

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4372258号  
(P4372258)

(45) 発行日 平成21年11月25日 (2009.11.25)

(24) 登録日 平成21年9月11日 (2009.9.11)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 F 17/00 (2006.01)

C O 7 F 17/00 C S P

C O 8 F 4/64 (2006.01)

C O 8 F 4/64

C O 8 F 10/00 (2006.01)

C O 8 F 10/00

C O 8 F 10/04 (2006.01)

C O 8 F 10/04

C O 7 F 7/00 (2006.01)

C O 7 F 7/00 A

請求項の数 12 外国語出願 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-63653

(22) 出願日 平成11年3月10日 (1999.3.10)

(65) 公開番号 特開2000-38409 (P2000-38409A)

(43) 公開日 平成12年2月8日 (2000.2.8)

審査請求日 平成18年3月7日 (2006.3.7)

(31) 優先権主張番号 M198A000479

(32) 優先日 平成10年3月10日 (1998.3.10)

(33) 優先権主張国 イタリア (IT)

(73) 特許権者 592174844

シンディアル、ソシエタ、ベル、アチオニ

S y n d i a l S . p . A .

イタリア国ミラノ、ピアーザ、ボルディー

ニ、1、サン、ドナート、ミラネーゼ

(74) 代理人 100064285

弁理士 佐藤 一雄

(74) 代理人 100067079

弁理士 小野寺 捷洋

(74) 代理人 100091487

弁理士 中村 行孝

(72) 発明者 ロベルト、サンティ

イタリア国ノバーラ、ピアーレ、ピアッツ

ァ、ダルミ、24/エッフェ

最終頁に続く

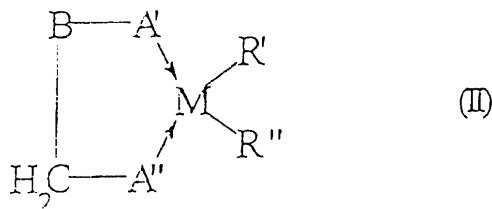
(54) 【発明の名称】 オレフィンの (共) 重合用の架橋メタロセン錯体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンと - オレフィンの (共) 重合用の触媒の形成に用いることのできる、以下の式 (II) をもつメタロセン錯体：

【化 1】



[ 式中、M は、チタン、ジルコニウム、もしくはハフニウムから選ばれる金属を示し、

A ' と A '' はそれぞれ独立して、金属 M に配位している、アニオン性の <sup>5</sup> - シクロペンタジエニル環を含む有機基を示し、

R ' と R '' はそれぞれ独立して、金属 M と 結合しているアニオン性の基を示し、

B は、不飽和原子により、A ' 基の環、及び - C H <sub>2</sub> - メチレン基とそれぞれ結合している、炭素数が 1 ~ 3 0 の二価の不飽和有機残基を示す ]。

【請求項 2】

該二価の有機残基「B」が、炭素数が 6 ~ 2 0 のオルト - フェニレン基、もしくは炭素

数が 10 ~ 20 のペリ - ナフタリン基から選ばれるものである、請求項 1 に記載の錯体。

【請求項 3】

式 (I I) の R' 基と R'' 基のそれぞれが独立して、水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキルもしくはアルキルアリール基、C<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキルシリル基、C<sub>5</sub> ~ C<sub>20</sub> シクロアルキル基、C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> アリールもしくはアリールアルキル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルコキシルもしくはチオアルコキシル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> カルボキシレートもしくはカルバメート基、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> ジアルキルアミド基、及び C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキルシリルアミド基から選ばれるものである、請求項 1 または 2 に記載の錯体。

【請求項 4】

互いに接触している少なくとも以下の二つの成分からなる、エチレンと他の - オレフィン (共) 重合用の触媒： 10

- (i) 請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の、少なくとも一種のメタロセン錯体、及び  
(ii) 周期表の第 2 族、第 3 族、もしくは第 4 族の元素から選ばれる、炭素ではない元素 M' の少なくとも一種の有機化合物からなる助触媒。

【請求項 5】

成分 (ii) 中の該元素 M' が、硼素、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、及び錫ら選ばれるものである、請求項 4 に記載の触媒。

【請求項 6】

該成分 (ii) が高分子量のアルミノキサンであって、式 (I I) をもつ錯体中の金属 M とアルミノキサン中の Al の原子比が 100 ~ 5,000 である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の触媒。 20

【請求項 7】

該成分 (ii) が、式 (I I) をもつ錯体と反応して、この錯体から - 結合している R' 基、もしくは R'' 基を引き抜いて、一方で少なくとも一種の中性の化合物を生成し、他方で、金属 M を含むメタロセンカチオンと、金属 M' を含む非配位有機アニオンとからなるイオン化合物 (負の電荷は多中心構造上に非局在化している) を生成することができる、M' の少なくとも一種の有機金属化合物、もしくはその混合物からなるものである、請求項 4 または 5 に記載の触媒。

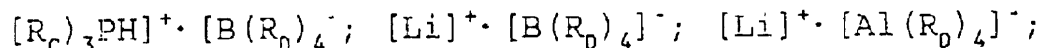
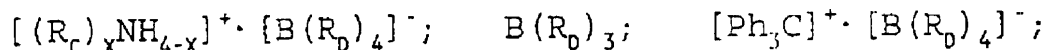
【請求項 8】

成分 (ii) 中の金属 M' と成分 (i) 中の金属 M の原子比が 1 ~ 6 である、請求項 7 に記載の触媒。 30

【請求項 9】

該成分 (ii) が、以下の式の内の一つをもつ化合物の群から選ばれるイオン電離化合物からなるものである、請求項 7 または 8 に記載の触媒。

【化 2】



40

式中、下付文字「x」は 0 ~ 3 の整数であり、

R<sub>C</sub> 基はそれぞれ独立して、炭素数が 1 ~ 10 のアルキル基、もしくはアリール基を示し、また

R<sub>D</sub> 基はそれぞれ独立して、炭素数が 6 ~ 20 の、部分的に、もしくは全体的にフッ素化されたアリール基を示す。

【請求項 10】

低圧 (0.1 ~ 1.0 MPa)、中圧 (1.0 ~ 10 MPa)、もしくは高圧 (10 ~ 150 MPa) で、20 ~ 240 の温度で、必要に応じて不活性希釈剤の存在下で、一つ、もしくはそれ以上の工程で、連続的に、またバッチでエチレン、もしくは - オレフィンを (共) 重合させる方法であって、少なくともエチレン、もしくは少なくとも一種の 50

- オレフィンを、上記の内の一つの条件下で、請求項 4 ~ 9 のいずれか一項に記載の触媒と接触させることを特徴とする方法。

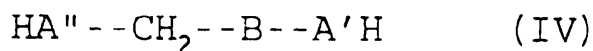
【請求項 1 1】

エチレンを、炭素数が 3 ~ 10 の少なくとも一種の - オレフィンと共重合させる、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 に於ける式 ( I I ) をもつ錯体の形成にリガンドとして用いることのできる、以下の一般式 ( I V ) をもつビス - シクロペンタジエニル化合物：

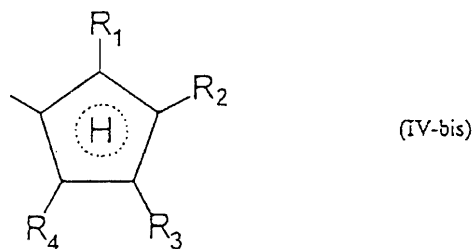
【化 3】



10

[ 式中、B は、不飽和原子により、A' 基の環、及び - CH<sub>2</sub> - メチレン基とそれぞれ結合している、炭素数が 1 ~ 30 の二価の不飽和有機残基を示し、また A' H 基と A'' H 基はそれぞれ独立して、以下の式 ( I V - 2 (bis) ) により表すことのできるシクロペンタジエニル環を含む中性の有機基を示す ]、

【化 4】



20

[ 式中、置換基 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及び R<sub>4</sub> は、それぞれ独立して、水素；ハロゲン；又は炭素及び水素とは異なる一種もしくはそれ以上のヘテロ原子を必要に応じて含む脂肪族もしくは芳香族 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> ヒドロカルビル基を示すか、或いは

置換基 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及び R<sub>4</sub> は、互いに隣り合ういずれか少なくとも二つが互いに結合して、シクロペンタジエニル環の結合を含む飽和もしくは不飽和 C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub> 環状構造を形成していて、該構造が炭素及び水素とは異なるヘテロ原子の内の一つ、もしくはそれ以上を必要に応じて含み、

30

環の中心に示されている水素原子は、シクロペンタジエニル環のどの炭素原子とも同じように結合しており、また

点で描かれた円は、シクロペンタジエニル環の残りの四つの原子上の二つの共役二重結合を図式的に示す ]。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

40

本発明は、オレフィンの ( 共 ) 重合に用いることのできる架橋メタロセン錯体、に関するものである。

より具体的には、本発明は、遷移金属の特定の架橋メタロセン錯体、及び該錯体を含んでいるか、もしくは該錯体から生成される、必要に応じて適切な助触媒と共に用いる、エチレンと他の - オレフィンの重合もしくは共重合に適した触媒、に関するものである。本発明はまた、該メタロセン錯体、及び対応するリガンドの製造法その他、これを用いたオレフィンの重合法、に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

通常、エチレンもしくは - オレフィンは、チーグラ- ナッタタイプの触媒として一般

50

的に知られている遷移金属をベースとする触媒を用いて、低圧、中圧、もしくは高圧での方法により、重合もしくは共重合させることができるということが、当該技術分野に於いて一般的に知られている。オレフィンの重合に於いて有効な触媒の特定のグループは、アルミニウムの有機オキシ誘導体（特に、高分子量のメチルアルミノキサンもしくはMAO）と、元素の周期表（IUPACにより承認された形のもので、1989年に「CRCプレス社」により発行されたもの）の第3～6族の遷移金属の<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル誘導体（メタロセン）との組み合わせからなるものである。特に、第4族のメタロセンをベースとする触媒、すなわち、それらのより一般的な形のものを以下の式（I）で明示することのできる触媒により、興味深い結果が得られている。

【0003】

【化8】



【0004】

式中、Mは第4族の金属を表し、 $\text{R}_A$ はそれぞれ独立して、例えば水素化合物、ハロゲン化合物、ホスホネートアニオン、スルホネートアニオン、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミド基、シリル基等のようなアニオン性の基を示し、「w」は、Mの原子価が3であるか4であるかによって、整数1、もしくは2であってよい指数であり、Cpは<sup>5</sup>-シクロペンタジエニルタイプのリガンドを示し、一般的には、<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル基、<sup>5</sup>-インデニル基、<sup>5</sup>-フルオレニル基、もしくはこれらの置換誘導体から選ばれるものであり、 $\text{R}_B$ は、他の置換基の性質とは無関係に、Cpリガンドと $\text{R}_A$ 基のどちらか一方の定義をもつものである。同一の、もしくは異なる二つのCp基が金属Mに配位していて、しかも二価の有機基によって互いに共有結合している、いわゆる「架橋」メタロセンも、公知技術に於いて特に興味の持たれるものであることが分かっている。上記の化合物の公知の製造法については、H. Sinn と W. Kaminskyによる「Adv. Organomet. Chem.」、第18巻（1980年）、99頁の記述や、米国特許第4,542,199号明細書を参照するのが良い。

【0005】

これらの触媒は、特定の性質をもつポリオレフィンの製造に用いた場合、特にプロピレンのような<sup>5</sup>-オレフィンの重合に於ける立体化学的なコントロールに関して、通常、高い触媒活性度と、或る種の多用性を示すものである。

特に、「架橋」基を導入することにより、シクロペンタジエニルリガンドの二つのペンタハプト-配位環（<sup>5</sup>）が、ブリッジがない場合よりも厳密に逆の位置に保たれる。この変性により、触媒組成物や重合させようとするオレフィンにもよるが、非架橋メタロセンでは得ることのできない特定の性質をもつポリマーの製造が可能になる。

【0006】

或る種の「架橋」メタロセン触媒は<sup>5</sup>-オレフィンを重合させることができ、その結果、高い立体特異性が得られるということが分かっている。（Ind）<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>錯体がアイソタクチック指数の低いポリプロピレンをもたらす〔L. Resconi等、「Macromolecules」、第25巻、6814～6817頁（1992年）〕のに対して、エチリデンブリッジ、及びジメチルシリルブリッジを（ラセミ異性体の形で）もつ対応する触媒は、例えばドイツ特許第3,743,321号や、ドイツ特許第3,443,087号の各明細書に記載されているように、アイソタクチシティがそれぞれ99%、及び97%のポリプロピレンをもたらす。

【0007】

10

20

30

40

50

ヨーロッパ特許出願第 A 3 1 0 , 7 3 4 号明細書では、式 ( I ) をもつ上の錯体の内の少なくとも二つを互いに混合して、分子量分布が大きく ( $MWD > 3$ )、従って、押出機でより容易に加工できるポリマーを得ている。「Makromolekulare Chemie」、第 1 9 4 巻 ( 1 9 9 3 年 )、1 7 4 5 ~ 1 7 5 5 頁には、無機の支持体 ( $Al_2O_3$ 、 $MgCl_2$ ) 上に支持された「架橋」錯体が記載されており、またそれが、プロピレンの重合に於いて、MAOではなくトリアルキルアルミニウム  $AlR_3$  の存在下で用いられている。一方、ヨーロッパ特許出願第 A 4 1 8 , 0 4 4 号明細書では、重合に於いて MAO がなくても有効なカチオン「架橋」錯体が用いられている。

#### 【 0 0 0 8 】

「架橋」触媒についての特許や科学文献は、非常に多様である。検討され、またクレイムされている数多くの構造は、好ましくは Zr や Hf をベースとするものであって、触媒、及び得られるポリマーの性能を改良する為に、必要に応じて分子骨格の所定の位置で適切な基により置換されているシクロペンタジエニル ( Cp ) 環、インデニル ( Ind ) 環、もしくはフルオレニル ( Flu ) 環を、ペンタハプト - 配位リガンドとして含むものである。例えば、W. Spaleck 等の「Angewandte Chemie, Int. Ed. Eng.」、第 3 1 巻 ( 1 9 9 2 年 )、1 3 4 7 ~ 1 3 4 9 頁には、 $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$  触媒をインデニル環の 2 位でメチル置換すれば、より分子量の高いポリプロピレンの製造が可能になるということが述べられている。一方、「Organometallics」、第 1 3 巻 ( 1 9 9 4 年 )、9 5 4 ~ 9 6 3 頁によれば、4 位をナフトエ基で更に置換することによっても、ポリマーの収率、及びタクチック指数が高くなる。

#### 【 0 0 0 9 】

その他の数多くの例が、特許文献、例えばヨーロッパ特許出願第 A 5 8 2 , 1 9 4 号、ヨーロッパ特許出願第 A 5 3 7 , 1 3 0 号、ヨーロッパ特許出願第 A 5 7 4 , 3 7 0 号、及びヨーロッパ特許出願第 A 5 8 1 , 7 5 4 号の各明細書に挙げられている。

#### 【 0 0 1 0 】

本質的に不均質で多中心性のある、いわゆる「古典的な」チーグラ - ナッタ触媒により代表される公知の先行技術に関する多くの利点にもかかわらず、メタロセンをベースとする触媒には、例えば、特に高温での重合プロセスでは、平均分子量が依然として不十分なポリマーが製造されるといった様々な欠点もある。それに加えて、メタロセンの場合でも、約 1 5 0 ~ 2 5 0 、及び 5 0 ~ 1 0 0 MPa の高温、高圧のプロセスでの - オレフィンの重合に於ける立体選択性を更に改良するのが望ましい。反応器中の滞留時間が短いということの特徴とするプロセスに於いて、触媒系によりもたらされる活性化・重合速度を更に改良するのも好ましい。

#### 【 0 0 1 1 】

上の触媒のもう一つのやや満足のゆかない点は、ここでも、数多くの工業的用途に適する十分に高い分子量をもつコポリマーを得るのが難しいということに於いて、低密度ポリエチレンもしくはオレフィンエラストマーを製造する為のエチレンの共重合に於ける、それら触媒の挙動に関係するものである。実際、コポリマーに所望量のモノマーを挿入するには相当な量のモノマーを用いて作業する必要がある、その結果、重合と競合する連鎖移動反応の速度が増して、分子量が不十分になることが知られている。この欠点は、モノマーがなくても連鎖移動反応が既にならある高温の重合プロセスで作業する場合には、更に重大になる。この点で、モノマーブロック配列の形成に注目すれば、挿入するモノマーの量や、挿入する為の「手段」は、より望ましい統計的な分布にまさるとも劣らず重要である。

#### 【 0 0 1 2 】

上記の欠点を克服し、また特定の用途に従って特性を改良する為に、公知技術分野に於いて、種々のタイプの様々に置換された<sup>5</sup> - シクロペンタジエニルリガンドが検討されてきたが、これらのリガンド間に「ブリッジ」を形成する基であって、実際には -  $CH_2$  -  $CH_2$  - 基、-  $CMe_2$  - 基、及び -  $Si(R_C R_D)$  - 基 ( $R_C$  と  $R_D$  はアルキル基、もしくはアリール基) に基本的に限定される基の、重合プロセスに於ける影響

についての出版物は殆ど存在していない。

【 0 0 1 3 】

「Makromolekulare Chemie, Rapid Comm.」、第 1 4 巻 ( 1 9 9 3 年 )、6 3 3 ~ 6 3 6 頁には、二つのリガンドの間に 1, 3 - フェニレンジメチレン基からなるブリッジをもつビス (  $\eta^5$  - シクロペンタジエニル ) 錯体をベースとする、特定の重合触媒が記載されている。これらの錯体は、M A O の存在下でエチレンを重合させることができるものの、芳香族及び / 又は脂肪族炭化水素に対する溶解性が低く、また、例えば (  $\eta^5$  - C<sub>5</sub> H<sub>5</sub> )<sub>2</sub> Z r C l<sub>2</sub> のような、より一般的なメタロセン錯体よりも活性度がずっと低い。

【 0 0 1 4 】

「Acta Chimica Sinica」、第 4 8 巻 ( 1 9 9 0 年 )、2 9 8 ~ 3 0 1 頁には、二つのシクロペンタジエニルリガンドの間にフェニレンジメチレンブリッジをもつ、幾つかのジルコニウム及びチタンビス - シクロペンタジエニル錯体の製造について記載されている。しかしながら、この出版物には、これらの錯体の、オレフィンの重合への考えられる使用については述べられていない。

【 0 0 1 5 】

本出願人により出願されたヨーロッパ特許出願第 A 7 5 2 , 4 2 8 号明細書には、二つの  $\eta^5$  - シクロペンタジエニル基が、式 - C H<sub>2</sub> - ( A ) - C H<sub>2</sub> - ( A は二価の不飽和炭化水素基 ) をもつ二価の基によって橋かけ結合されている架橋メタロセン錯体が開示されている。これらの錯体により、オレフィン系のホモポリマーやコポリマーの形成に於いて適度な反応速度が得られるが、エチレンの共重合でのコモノマーを組み入れる能力は、依然として不十分である。

【 0 0 1 6 】

【 発明が解決しようとする課題 】

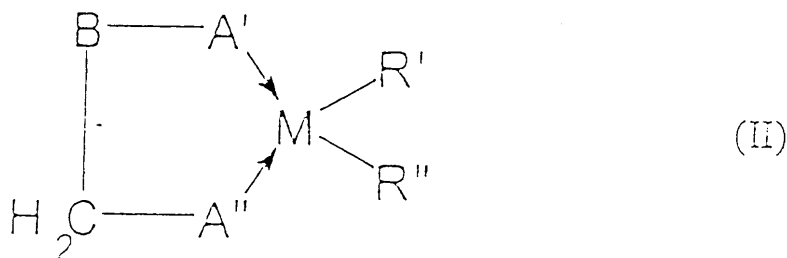
今回、出願人は、適切な助触媒の存在下で、上記の欠点を示すことなく - オレフィンの ( 共 ) 重合に触媒作用を及ぼすことができ、高分子量のポリマーを高収率で生成させることができる、特定の「架橋」基を含むメタロセン錯体の新たな一群を発見した。

【 0 0 1 7 】

【 課題を解決する為の手段 】

従って、本発明の第一の目的は、以下の式 ( I I ) をもつメタロセン錯体に関するものである。

【 化 9 】



式中、Mは、チタン、ジルコニウム、もしくはハフニウムから選ばれる金属を示し、A' と A'' はそれぞれ独立して、金属Mに配位している、アニオン性の

$\eta^5$  - シクロペンタジエニル環を含む有機基を示し、

R' と R'' はそれぞれ独立して、金属Mと結合しているアニオン性の基を示し、好ましくは水素化合物、ハロゲン化物、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキルもしくはアルキルアリール基、C<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub> アルキルシリル基、C<sub>5</sub> ~ C<sub>20</sub> シクロアルキル基、C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub> アリールもしくはアリールアルキル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> アルコキシルもしくはチオアルコキシル基、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> カルボキシレートもしくはカルバメート基、C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub> ジアルキ

10

20

30

40

50

ルアミド基、及び  $C_4 \sim C_{20}$  アルキルシリルアミド基から選ばれるものであり、  
B は、水素とは異なる不飽和原子により、A' 基のシクロペンタジエニル環、及び  $-CH_2-$  メチレン基とそれぞれ結合している、炭素数が 1 ~ 30 の二価の不飽和有機基を示す。

【0018】

本発明の第二の目的は、上記のメタロセン錯体と、当該技術分野で公知のものから選ばれる適切な活性剤（もしくは助触媒）、特に硼素、アルミニウム、ガリウム、及び錫から選ばれる金属 M' の有機化合物、もしくはそれらの化合物を組み合わせたものとの組み合わせ（接触、及び反応）により得られる触媒の存在下、圧と温度の適切な条件下で、エチレン、及び / 又は一種もしくはそれ以上の  $\alpha$ -オレフィンと重合もしくは共重合させること

10

【0019】

本発明のその他の考えられる目的は、以下の説明、及び実施例から明らかになるであろう。

【0020】

本発明、及び特許請求の範囲に於いて用いられる「不飽和原子」という語は、他の少なくとも一つの原子と共に、オレフィンタイプ、もしくは芳香族タイプの二重結合を形成する、有機化合物もしくは有機金属化合物の原子を指す。

本発明の触媒中の式 (II) をもつ錯体に於いては、 $-B-CH_2-$  基によって二つのシクロペンタジエニル基 A' と A'' が橋かけ結合されて、分子構造が、この「ブリッジ」固有の非対称性により生じる特定の幾何学的形状となり、またこの B 基は、不飽和結合と隣り合う結合によって、式 (II) をもつ構造の他の部分と結合している。これは通常、炭素数が 1 ~ 30 の環状もしくは非環状の不飽和有機基からなるものであるが、元素の周期表の第 4 ~ 7 族に含まれる、好ましくは Si、N、O、S、P、Cl、Br、及び F から、より好ましくは Si、N、O、及び F から選ばれる、一種、もしくはそれ以上の非金属ヘテロ原子も含むことができる。特定の態様に於いては、B 基は、ヘテロ原子を含んでいない  $C_2 \sim C_{20}$  不飽和ヒドロカルビル基である。

20

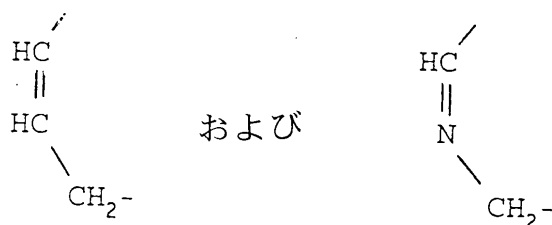
【0021】

この不飽和の B 基は、例えば、ヘテロ原子を含む  $-C=C-$  ビニリデン基、もしくは  $-C=N-$  基のような二重結合により特徴付けられる、オレフィン性不飽和基であってよい。このオレフィン性不飽和基は、例えば以下の「架橋」基のように、式 (II) をもつ錯体の  $-A'-$  基、及び  $-CH_2-A''-$  基と、二重結合の端にある二つの原子によって「Z」状にそれぞれ結合してよい。

30

【0022】

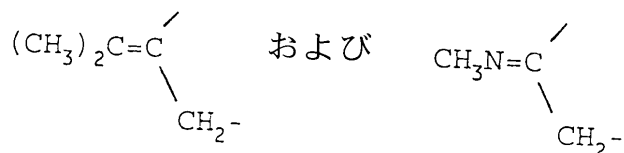
【化 10】



40

或いは、オレフィン性不飽和基は、例えば以下の式をもつ B 基の場合のように、上記の基の両方に結合している単一の炭素原子を含んでいてよい。

【化 11】



## 【0023】

本発明のB基はまた、フェニレン基、好ましくは、必要に応じて環の残りの位置のいずれかで置換されているオルト-フェニレンからなっているもよい。典型的な置換基は、式(I I)をもつ錯体をオレフィンの重合触媒に用いることと矛盾しないもの、すなわち、以下に定義する助触媒と反応することのない基である。これらの置換基の例は、フッ素、塩素、もしくは臭素のようなハロゲン、例えばメチル、エチル、ブチル、イソプロピル、イソアミル、オクチル、ベンジルのような $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基、例えばトリメチルシリル、トリエチルシリル、もしくはトリブチルシリルのような $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ アルキルシリル基、シクロペンチルやシクロヘキシルのようなシクロアルキル基、フェニルやトルエンのような $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリール基、例えばメトキシ、エトキシ、イソブトキシル、もしくはsec-ブトキシルのような $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルコキシル基、又は主環と共に付加的な飽和もしくは不飽和縮合環を形成する基である。フェニレンB基の具体的ではあるが非限定的な例は、o-フェニレン、2,5-ジメチル-o-フェニレン、3,4-ジメチル-o-フェニレン、3-エチル-o-フェニレン、3-オクチル-o-フェニレン、3,4-ジフルオロ-o-フェニレン、2-メトキシ-o-フェニレン、m-フェニレン、4,6-ジメチル-m-フェニレン、5-フェニル-m-フェニレン、1,2-ナフタリン、2,3-ナフタリン、1,3-ナフタリン、2,3-フェナントリレン等である。

## 【0024】

本発明の範囲に含まれる別の種類の二価のB基は、式(I I)の-A'-基と-CH<sub>2</sub>-A''-基の二つの基と結合している原子が隣り合った二つの芳香族環の「ペリ」の位置にある、縮合芳香族基からなるものである。この種類に属する基は、例えば、1,8-ナフタリン、4,5-ジメチル-1,8-ナフタリン、5,6-アセナフチレン等である。

## 【0025】

本発明によれば、式(I I)のR'基とR''基はそれぞれ独立して、金属Mと結合しているアニオン性の基を示す。R'とR''の典型的な例は、水素化合物、ハロゲン化物、好ましくは塩化物や臭化物、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、イソアミル、オクチル、デシル、ベンジルのような線状もしくは枝分かれたアルキル基、例えばトリメチルシリル、トリエチルシリル、もしくはトリブチルシリルのようなアルキルシリル基、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシルのようなシクロアルキル基、フェニルやトルエンのようなアリール基、メトキシ、エトキシ、イソブトキシル、sec-ブトキシル、エチルスルフィドのようなアルコキシル基、アセテート、トリフルオロアセテート、プロピオネート、ブチレート、ピバレート、ステアレート、ベンゾエートのようなカルボキシレート、ジエチルアミドやジブチルアミドのようなジアルキルアミド基、又はビス(トリメチルシリル)アミドやエチルトリメチルシリルアミドのようなアルキルシリルアミド基である。これらの二つの基R'とR''は互いに化学的に結合して、水素とは異なる4~7個の原子をもった、金属Mも含む環を形成していてもよい。この態様の典型的な例は、トリメチレン基、テトラメチレン基、もしくはエチレンジオキシ基のような、二価のアニオン基である。R'基とR''基の有効性、及びそれらの基を含む錯体の調製の容易さから特に好ましいR'基とR''基は、塩化メチルと塩化エチルである。

## 【0026】

本発明によれば、式(I I)中のアニオン性のA'基とA''基はそれぞれ、形式的には、H<sup>+</sup>イオンを抜き取ることにより置換もしくは非置換シクロペンタジエニル分子から得られる、金属Mに配位している<sup>5-</sup>シクロペンタジエニル環を含んでいる。<sup>5-</sup>シ

10

20

30

40

50

クロペンタジエニル基を通常二つ含む、チタン、ジルコニウム、もしくはハフニウムのメタロセン錯体の分子構造、及び典型的な電子配置や配位の形態は文献に広く記載されており、また当業者には知られている。

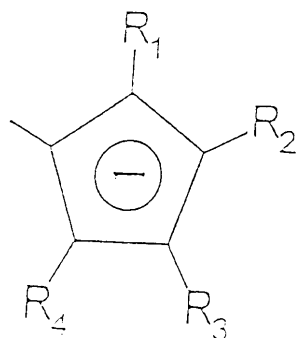
【 0 0 2 7 】

本発明のより一般的な態様に於いては、式 ( I I ) 中の - B - C H <sub>2</sub> - 「ブリッジ」は、(もし結合原子価があるならば) A ' 基、及び A " 基のそれぞれのシクロペンタジエニル環のいずれの炭素原子と結合していてもよく、A ' 及び / 又は A " が、例えばインデニルやテトラヒドロインデニルのような縮合二環式基からなっている場合には、1 位、もしくは 3 位の炭素原子と結合しているのが好ましい。

【 0 0 2 8 】

上の好ましい錯体の A ' 基と A " 基はそれぞれ、典型的には、以下の式 ( I I I ) により表されるものである。

【 化 1 2 】



(III)

【 0 0 2 9 】

式中、置換基 R <sub>1</sub> 、R <sub>2</sub> 、R <sub>3</sub> 、及び R <sub>4</sub> は、それぞれ独立して、水素；ハロゲン、好ましくは F 、C l、もしくは B r ；又は炭素、及び水素とは異なる一つ、もしくはそれ以上のヘテロ原子、特に F 、C l、O 、S、もしくは S i を必要に応じて含む脂肪族もしくは芳香族 C <sub>1</sub> ~ C <sub>20</sub> ヒドロカルビル基を示すか、或いは置換基 R <sub>1</sub> 、R <sub>2</sub> 、R <sub>3</sub> 、及び R <sub>4</sub> は、互いに隣り合ういずれか少なくとも二つが互いに結合して、シクロペンタジエニル環の結合を含む飽和もしくは不飽和 C <sub>4</sub> ~ C <sub>20</sub> 環状構造を形成していて、該構造が、上で具体的に述べたヘテロ原子の内の一つ、もしくはそれ以上を必要に応じて含んでいる。

【 0 0 3 0 】

好ましい A ' 基、もしくは A " 基である上式 ( I I I ) に含まれるのは、(シクロペンタジエニル基のある、もしくはない) 分子骨格中の一つ、もしくはそれ以上の炭素原子が、ハロゲン、好ましくは塩素や臭素、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、イソアミル、オクチル、デシル、ベンジルのような線状もしくは枝分かかれたアルキル基、例えばトリメチルシリル、トリエチルシリル、もしくはトチブチルシリルのようなアルキルシリル基、シクロペンチル、シクロヘキシル、4 - メチルシクロヘキシルのようなシクロアルキル基、フェニルやトルエンのようなアリール基、メトキシ、エトキシ、イソブトキシル、s e c - ブトキシル、エチルスルフィドのようなアルコキシルもしくはチオアルコキシル基、ジエチルアミドやジブチルアミドのようなジアルキルアミド基、又はビス(トリメチルシリル)アミドやエチルトリメチルシリルアミドのようなアルキルシリルアミド基で置換されている、公知のシクロペンタジエニル基、インデニル基、もしくはフルオレニル基、及びそれらの同族体である。これらの A ' 基、もしくは A " 基は、例えば 4 , 5 - ベンゾインデニルの場合のように、縮合芳香族環も幾つか含んでいてよい。特に好ましい A ' 基、もしくは A " 基は、シクロペンタジエニル基、インデニル基、4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、及び対応するメチル置換された基である。

【 0 0 3 1 】

本発明の目的に適する式 ( I I ) をもつ錯体の典型的な例は、以下の化合物である。しかしながら、これらの化合物は、本発明全体の範囲を何等限定するものではない。

1, 3 - プロペニリデン - ( 1 - Ind )<sub>2</sub> ZrCl<sub>2</sub> 、  
 1, 3 - プロペニリデン - ( 1 - Ind )<sub>2</sub> TiCl<sub>2</sub> 、  
 1, 8 - ナフト - ( 1 - Ind )<sub>2</sub> ZrCl<sub>2</sub> 、  
 1, 8 - ナフト - ( 1 - Ind )<sub>2</sub> Zr ( NMe<sub>2</sub> )<sub>2</sub> 、  
 o - ベンジリデン - [ 1 ( 3 - メチル ) Ind ]<sub>2</sub> HfCl<sub>2</sub> 、  
 o - ベンジリデン - ( 1 - Ind )<sub>2</sub> ZrCl<sub>2</sub> 、  
 o - ベンジリデン - ( Flu )<sub>2</sub> HfCl<sub>2</sub> 、  
 o - ベンジリデン - ( 1 - Ind )<sub>2</sub> TiCl<sub>2</sub> 、  
 o - ベンジリデン - ( Flu )<sub>2</sub> ZrBz<sub>2</sub> 、  
 o - ベンジリデン - ( C<sub>5</sub> H<sub>4</sub> )<sub>2</sub> Zr ( OCOCMe<sub>3</sub> )<sub>2</sub> 、  
 o - ベンジリデン - ( 1 - Ind )<sub>2</sub> Zr ( OCO - CF<sub>3</sub> )<sub>2</sub> 、  
 o - ベンジリデン - [ ( 5, 6 - ジメチル ) Ind ]<sub>2</sub> ZrCl<sub>2</sub> 、  
 o - ベンジリデン - [ 1 - ( 4, 7 - ジメチル ) Ind ]<sub>2</sub> TiBr<sub>2</sub> 、  
 o - ベンジリデン - [ 1 - ( 4, 7 - ジフェニル ) Ind ]<sub>2</sub> ZrMe<sub>2</sub> 、  
 o - ベンジリデン - [ 1 - ( 4, 5, 6, 7 - THInd )<sub>2</sub> TiCl<sub>2</sub> 、  
 o - ベンジリデン - [ 1 - ( 3 - メチル ) Ind ]<sub>2</sub> TiCl<sub>2</sub> 、  
 o - ベンジリデン - [ 1 - ( 3, 4, 7 - トリメチル ) Ind ]<sub>2</sub> ZrCl<sub>2</sub> 、 o - ベ  
 ンジリデン - [ 3 - ( 5, 1 - ジメチル ) Ind ]<sub>2</sub> ZrMe<sub>2</sub> 、  
 ( Flu - o - ベンジリデン - Cp\* ) Ti ( NMe<sub>2</sub> )<sub>2</sub> 、  
 o - ベンジリデン - [ 1 - ( 4, 7 - ジメチル ) Ind ]<sub>2</sub> TiBz<sub>2</sub> 、  
 o - ベンジリデン - ( 1 - Ind )<sub>2</sub> Zr ( OCO - n - C<sub>3</sub> H<sub>7</sub> )<sub>2</sub> 。

#### 【 0 0 3 2 】

上の式に於いて、以下の略語を用いた。1, 8 - ナフト = 1, 8 - ナフタリデンメチリデン、Me = メチル、Bz = ベンジル、Ind = インデニル、Flu = フルオレニル、THInd = 4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデニル、Cp\* = テトラメチルシクロペンタジエニル。

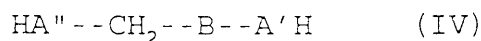
#### 【 0 0 3 3 】

式 ( I I ) をもつ上の錯体の製造は、文献に記載されている、遷移金属の「架橋」ビス - シクロペンタジエニル錯体を製造する為の公知の方法の内の一つにより ( 所望の錯体の製造に合うようにそれらの方法を修正するということは明白であるが ) 行うことができる。

#### 【 0 0 3 4 】

最も普通に用いられる方法は、金属 M の塩 ( 好ましくは塩化物 ) を、所望の構造をもつビス - シクロペンタジエニルリガンドのジアニオンをもつアルカリ金属の塩と反応させることからなるものである。より一般的な場合に於いては、このリガンドは以下の一般式 ( I V ) をもつものである。

#### 【 化 1 3 】



#### 【 0 0 3 5 】

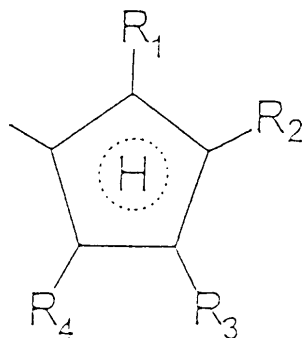
式中、A'、A''、及び B は全て、式 ( I I ) により表される錯体に関して前に明記した一般的な意味をもっているが、明らかな違いは、この場合には、各シクロペンタジエニル基 A' と A'' が金属 M と <sup>5</sup> - 配位しておらず、また芳香族性ではなくて、式 ( I V ) に示されているように、隣り合った水素原子をもつ中性の基であるという点である。

#### 【 0 0 3 6 】

上の - A' H 基と H A'' - 基は、以下の式 ( I V - 2 (bis) ) により図式的に表すことの

できる構造をもっているのが好ましい。

【化 1 4】



(IV-bis)

10

【0037】

式中、各置換基  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び  $R_4$  は、式 (III) に於ける対応する基  $R_i$  ( $i = 1, 2, 3$ , もしくは  $4$ ) と同じ意味、及び同じ優先基準をもち、環の中心に示されている水素原子は、シクロペンタジエニル環のどの炭素原子とも同じように結合しており、また、

点で描かれた円は、シクロペンタジエニル環の残りの四つの原子上の二つの共役二重結合を図式的に示す。

20

【0038】

本発明による式 (IV) をもつ化合物の典型的ではあるが非限定的な例は、1 - (1 - インデニル) - 2 - (1 - インデニル) メチルベンゼン、1 - [1 - (4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ) インデニル] - 2 - (1 - インデニル) メチルベンゼン、1 - [1 - (4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ) インデニル] - 2 - [1 - (4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ) インデニル] メチルベンゼン、1 - (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) - 2 - (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) メチルベンゼン、1 - (シクロペンタジエニル) - 2 - (シクロペンタジエニル) メチルベンゼン、1 - (1 - インデニル) - 8 - (1 - インデニル) メチルナフタリンである。

30

【0039】

式 (II) をもつ錯体の製造は、通常、二つの工程からなっている。第一の工程では、式 (IV) をもつリガンドを、好ましくは芳香族炭化水素、もしくはエーテル、特にテトラヒドロフラン、もしくはエチルエーテルからなる不活性溶剤中で、メチルリチウムやブチルリチウムのようなアルキルリチウム、もしくは対応するマグネシウム誘導体と反応させる。二次的な反応が起きるのを防ぐ為に、反応中、温度は室温以下に保つのが好ましい。反応の終わりに、シクロペンタジエニルジアニオンの対応するリチウム塩が得られる。

【0040】

第二の工程では、このシクロペンタジエニルジアニオンの塩を、遷移金属 M の塩、好ましくは塩化物と、ここでも不活性有機溶剤中で、好ましくは室温以下の温度、通常、 $-50 \sim 0$  の温度で反応させる。この反応後に、このようにして得た式 (II) をもつ錯体を、有機金属化学の公知の方法に従って分離、精製する。当業者に知られているように、上の作業は空気の下では不安定なので、不活性な雰囲気中で、好ましくは窒素、もしくはアルゴン中で実施しなければならない。

40

【0041】

一般的なものも特殊なものも含めて、基本的には上記の方法と類似した数多くの方法が、例えば D.J. Cardin 著、「Chemistry of Organo Zr and Hf Compounds」、J. Wiley and Sons 発行、ニューヨーク (1986 年)；R. Halterman 著、「Chemical Review」、第 92 巻 (1992 年)、965 ~ 994 頁；R.O. Duthaler 及び A. Hafner 著、「Chemical Review」、第 92 巻 (1992 年)、807 ~ 832 頁のような文献に記載さ

50

れている。

【 0 0 4 2 】

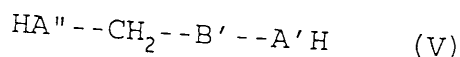
本出願人はまた、「ブリッジ」Bがオルト-フェニレン基からなっていて、またA'基がフルオレンもしくは置換フルオレンとは異なる、式(IV)に含まれる、特定の群のビス-シクロペンタジエニルリガンドを作る為の独創的な合成方法を発見した。本発明のもう一つの目的であるこの方法によって、上のリガンドが十分な収率、及び高い純度で得られ、またA'基とA''基が異なった(非対称的な)構造をもつリガンドが容易に得られるようになる。

【 0 0 4 3 】

上で具体的に述べた事柄によれば、本発明の更なる目的は、以下の式(V)をもつ化合物

10

【化15】



(式中、-A'H基とA''H-基はそれぞれ独立して、前式(IV-2)に含まれるシクロペンタジエニル基を示し(但し、A'Hはフルオレニル、もしくは置換フルオレニルではない)、また

Bは、炭素数が6~30で、ベンゼン芳香族環を一つ含む二価の有機基であって、その二つの原子価が該芳香族環上のオルトの位置(互いに隣り合っている)にあるものを示す。)

20

の製造法であって、以下の連続した工程からなることを特徴とする方法に関するものである。

【 0 0 4 4 】

a) 式 $\text{HO---CH}_2\text{---B}'\text{---Br}$ (B'は上記の通り)をもつo-プロモベンジルアルコールのアルコール基を、触媒量の非プロトン性リユイス酸、好ましくは $\text{POCl}_3$ の存在下での、炭素数が3~10のエノールアルキルエーテル $\text{R}^6\text{---O---CR}^7\text{---CH}_2$ ( $\text{R}^6 = \text{C}_1 \sim \text{C}_6$  アルキル、 $\text{R}^7 = \text{水素}$ 、もしくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  アルキル)との反応で、対応するgem-ジエーテル $\text{Br---B}'\text{---CH}_2\text{---O---CR}^7(\text{CH}_3)\text{---O---R}^6$ を生成させることにより保護する工程。

30

【 0 0 4 5 】

b) 工程(a)に従って得たgem-ジエーテルを、炭素数が1~10のリチウムもしくはマグネシウムのアルキル化合物、例えばブチルリチウム、もしくはジエチルマグネシウムを用い、非極性溶剤中で0~30の温度で金属化して、臭素原子の置換により、対応するリチウムもしくはマグネシウム塩である $\text{Li}$ もしくは $\text{Mg}$ - $\text{B}'\text{---CH}_2\text{---O---CR}^7(\text{CH}_3)\text{---O---R}^6$ を得る工程。

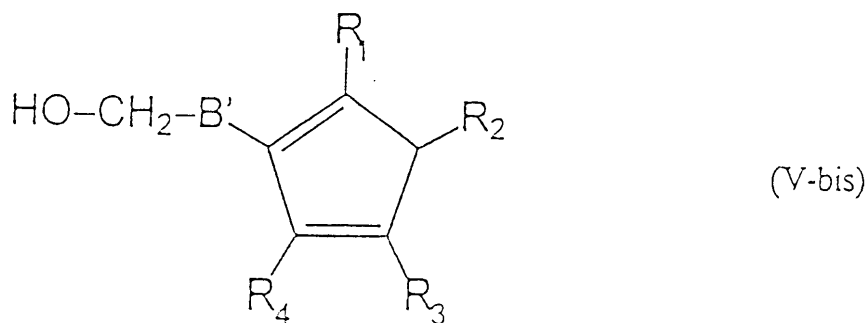
【 0 0 4 6 】

c) このようにして得た塩と、対応する構造をもつシクロペンテノン(カルボニル酸素は、該マグネシウムもしくはリチウム塩と結合させなければならない環位置の炭素上にある)からなる-A'H基の前駆体、例えば1-インダノン、もしくは2-インダノンとを、THF中で、-30未満、好ましくは-50~-100の温度で縮合させ、その後、反応混合物を加水分解し、水を除去して以下の式(V-2(bis))をもつ化合物を得るか、もしくは、好ましくは、B'に対してアルファの位置にある二重結合に-OH基を付加することにより、対応する二環式スピロ誘導体を得る工程。

40

【 0 0 4 7 】

【化16】



10

式中、様々な記号  $B'$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び  $R_4$  は、全て上で定義した通りである。

【0048】

d) 工程(c)で得た式(V-2)をもつ化合物、もしくは対応するスピロ誘導体を、50～130の温度、好ましくは混合物の還流温度で、過剰の塩酸もしくは臭素酸の水溶液、好ましくは濃HBr液(>25重量%)と反応させて、式(V-2)をもつ化合物と同じ構造(但し、-OH基が対応する-Clもしくは-Brハロゲン化物で、好ましくはBrハロゲン化物で置換されている)をもつハロゲン化オルト-シクロペンタジエニルベンジルを生成させる工程。

20

【0049】

e) 工程(d)で得たハロゲン化シクロペンタジエニルベンジルを、式HA<sup>8</sup>(LiもしくはMgR<sup>8</sup>)(A<sup>8</sup>は前式(V)の通りであり、R<sup>8</sup>はCl、Br、もしくはA<sup>8</sup>から選ばれるものである)をもつリチウムもしくはマグネシウムの有機金属化合物、例えばインデニルリチウム、フルオレニルリチウム、もしくはシクロペンタジエニルリチウムそのもの、又はそれらを様々な置換したものと、適切な溶剤、好ましくはTHFとヘキサン混合物中で、10～40の温度で接触させ、反応させて所望のリガンドを形成する工程。

【0050】

従って、本発明の更なる態様は、エチレンと他の-オレフィンの(共)重合用、すなわちエチレン、及び他の-オレフィンの単独重合用、エチレンと、例えば-オレフィン、共役もしくは非共役ジオレフィン、スチレンの誘導体等のような共重合可能な一種、もしくはそれ以上の他のモノマーとの共重合用、-オレフィン同士、もしくは-オレフィンとそれらと共重合可能な他のモノマーとの共重合用の触媒に関するものである。この触媒は、少なくとも以下の二つの成分からなるものであるか、もしくはそれらを接触させ、反応させることにより得られるものである。

30

(i) 式(II)をもつ、少なくとも一種のメタロセン錯体、及び

(ii) 前に明示した周期表の第2族、第3族、もしくは第4族の元素から選ばれる、炭素ではない元素M'の少なくとも一種の有機化合物からなる助触媒。

【0051】

特に、本発明によれば、該元素M'は、硼素、アルミニウム、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、及び錫から、より特に硼素、及びアルミニウムから選ばれるものである。

40

本発明の好ましい態様に於いては、成分(ii)は、アルミニウム、ガリウム、もしくは錫の有機酸化誘導体である。これは、M'が少なくとも一つの酸素原子、及び炭素数が1～6のアルキル基、好ましくはメチルからなる少なくとも一つの有機基と結合しているM'の有機化合物と定義できるものである。

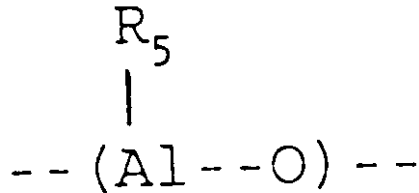
【0052】

本発明のこの態様によれば、成分(ii)は、より好ましくはアルミノキサンである。知られているように、アルミノキサンは様々なO/Al比でAl-O-Al結合を含む化合物であり、当該技術分野に於いては、コントロールされた条件下での、アルキルアルミニ

50

ウムもしくはハロゲン化アルキルアルミニウムと、水、もしくは有効な水を所定量含むその他の化合物との反応、例えば、トリメチルアルミニウムと硫酸アルミニウム六水和物、硫酸銅五水和物、もしくは硫酸鉄五水和物との反応により得ることができる。本発明の重合触媒の形成に好ましく用いられるアルミノキサンは、以下の式をもつ繰り返し単位が存在していることを特徴とする、環状及び／又は線状のオリゴマーもしくはポリマー化合物である。

【化 17】



式中、 $R_5$  は  $C_1 \sim C_6$  アルキル基であって、好ましくはメチルである。  
各アルミノキサン分子は、異なった  $R_5$  基を含んでいてもよい、必ずしも同じではない繰り返し単位を、4 ~ 70 個含んでいるのが好ましい。

【0053】

これらのアルミノキサン、特にメチルアルミノキサンは、有機金属化学の公知の方法を用いて、例えば、トリメチルアルミニウムを硫酸アルミニウム水和物のヘキサン懸濁液に添加することにより、得ることができる。

アルミノキサンを本発明の重合触媒の形成に用いる場合、アルミノキサンを式 (II) をもつ錯体に、Al と金属 M の原子比が 10 ~ 10,000、好ましくは 100 ~ 5,000 となるような割合で接触させる。錯体 (i) とアルミノキサン (ii) を互いに接触させる順序は、重要ではない。

【0054】

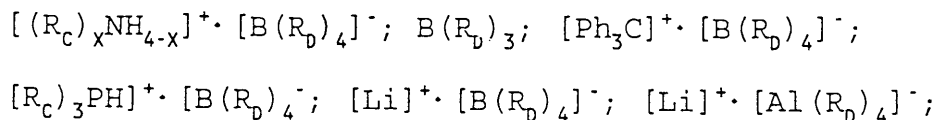
上記のアルミノキサンの他に、(上式中で、アルミニウムの代わりにガリウムが存在している) ガロキサン、及びスタノキサンも、本発明の成分 (ii) の定義に含まれる。メタロセン錯体の存在下でのオレフィンの共重合に於いて、それらを助触媒として用いることが、例えば米国特許第 5,128,295 号、及び米国特許第 5,258,475 号の各明細書に開示されている。

本発明の他の好ましい態様によれば、該触媒は、少なくとも一種の式 (II) をもつ錯体からなる成分 (i) を、式 (II) をもつ錯体と反応して、この錯体から - 結合している  $R'$  基もしくは  $R''$  基を抜き抜いて、一方で少なくとも一種の中性の化合物を形成し、他方で、金属 M を含むメタロセンカチオンと、金属  $M'$  を含む非配位有機アニオンとからなるイオン化合物 (負の電荷は多中心構造上に非局在化している) を形成することのできる、 $M'$  の少なくとも一種の有機金属化合物、もしくはその混合物からなる成分 (ii) と接触させることにより得ることができる。

【0055】

上記のタイプのイオン化系として適切な成分 (ii) は、例えば以下の一般式により表されるもののような、硼素、及びアルミニウムの嵩のある有機化合物から選ぶのが好ましい。

【化 18】



## 【 0 0 5 6 】

式中、下付文字「x」は0～3の整数であり、 $R_C$  基はそれぞれ独立して、炭素数が1～10のアルキル基、もしくはアリール基を示し、また $R_D$  基はそれぞれ独立して、炭素数が6～20の、部分的に、もしくは全体的（この方が良い）にフッ素化されたアリール基を示す。

これらの化合物は一般的には、成分（ii）中の原子M'と、メタロセン錯体中の原子Mの比が0.1～15、好ましくは0.5～10、より好ましくは1～6の範囲に入るような量で用いる。

## 【 0 0 5 7 】

成分（ii）は、単一の化合物、通常、イオン化合物、又はこの化合物とMAO、もしくは好ましくは、例えば $AlMe_3$ 、 $AlEt_3$ 、 $Al(i-Bu)_3$ のような、各アルキル残基の炭素数が1～8であるトリアルキルアルミニウムとの組み合わせからなっていてよい。

## 【 0 0 5 8 】

通常、本発明のイオンを含むメタロセン触媒の形成は、不活性な液状媒体中、より好ましくは炭化水素中で行うのが好ましい。組み合わせるのが好ましい成分（i）と成分（ii）の選択、及び用いる特定の方法は、分子構造や、所望の結果に合わせて、当業者が入手することのできる具体的な文献に十分に記載されている内容に従って変更することができる。

## 【 0 0 5 9 】

これらの方法の例を、以下のリストに定性的に系統立てて配列する。しかしながら、それらは本発明の範囲を何等限定するものではない。

## 【 0 0 6 0 】

（ $m_1$ ）置換基 $R'$ と $R''$ の少なくとも一方、好ましくは両方が水素、もしくはアルキル基である上式（II）をもつメタロセンを、カチオンが該置換基の一つと反応して中性の化合物を生成することができ、またアニオンが嵩高く、非配位性であって負の電荷を非局在化させることのできるイオン化合物と接触させることによる方法。

## 【 0 0 6 1 】

（ $m_2$ ）上式（II）をもつメタロセンを、10/1～300/1の過剰なモル量のアルキル化剤、好ましくはトリアルキルアルミニウムと反応させた後、実際には理論量の、もしくは金属Mに関してやや過剰な量の、例えばトリス（ペンタフルオロフェニル）硼素のような強リユイス酸と反応させることによる方法。

## 【 0 0 6 2 】

（ $m_3$ ）上式（II）をもつメタロセンを、10/1～1,000/1、好ましくは10/1～500/1の過剰なモル量の、式 $AlR_mX_{3-m}$ （Rは線状もしくは枝分かれた $C_1 \sim C_8$ アルキル基、もしくはその混合物であり、Xはハロゲン、好ましくは塩素、もしくは臭素であり、「m」は1～3の小数である）で表すことのできるトリアルキルアルミニウムもしくはハロゲン化アルキルアルミニウムと接触させて反応させ、その後、このようにして得た組成物に、前に具体的に述べたタイプの少なくとも一種のイオン化合物を、BもしくはAlとメタロセン錯体中の原子Mの比が0.1～15、好ましくは1～6になるように添加することによる方法。

## 【 0 0 6 3 】

本発明のメタロセン錯体との反応によりイオンを含む触媒系を形成することのできる電離

10

20

30

40

50

イオン化合物もしくは多成分反応系の例は、以下の特許公報中に記載されている。それらの内容は、参考として本明細書に記載するものである。

【 0 0 6 4 】

- - ヨーロッパ特許出願公開第 A 2 7 7 , 0 0 3 号、第 A 2 7 7 , 0 0 4 号、第 A 5 2 2 , 5 8 1 号、第 A 4 9 5 , 3 7 5 号、第 A 5 2 0 , 7 3 2 号、第 A 4 7 8 , 9 1 3 号、第 A 4 6 8 , 6 5 1 号、第 A 4 2 7 , 6 9 7 号、第 A 4 2 1 , 6 5 9 号、第 A 4 1 8 , 0 4 4 号。

- - 国際特許出願公開第 W O 9 2 / 0 0 3 3 3 号、第 W O 9 2 / 0 5 2 0 8 号、第 W O 9 1 / 0 9 8 8 2 号。

- - 米国特許第 5 , 0 6 4 , 8 0 2 号、第 2 , 8 2 7 , 4 4 6 号、第 5 , 0 6 6 , 7 3 9 号。

10

【 0 0 6 5 】

本発明のイオンを含む触媒系の製造に適した錯体 - 助触媒の組み合わせの非限定的な例を、それらを組み合わせによって得ることのできるそれぞれの前駆体を基準として、以下の表 ( 1 ) に組織的に配列する。各欄の化合物はいずれも、必要ならば示した方法に従って、他の欄のどの化合物とも組み合わせることができる。

【 0 0 6 6 】

表 1

方法	メタロセン (i)	助触媒 (i i)	
	$\text{o-BZD-[3-(5,1-ジメチル)Ind]}_2 \text{ ZrMe}_2$		
	$\text{o-BZD-[1-(4,5,6,7-THInd)}_2 \text{ TiCl}_2$		
	$\text{o-BZD-[1-(4,5,6,7-THInd)}_2 \text{ ZrCl}_2$	$[\text{Ph}_3]^+ \text{x} [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	
	$\text{o-BZD-[1(3-メチル)Ind]}_2 \text{ HfH}_2$ 、		10
(m <sub>1</sub> )	$\text{o-BZD-(1-Ind)}_2 \text{ ZrMe}_2$	$[\text{Bu}_3\text{NH}]^+ \text{x} [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	
	$\text{o-BZD-(1-Ind)}_2 \text{ TiPr}^i_2$		
	$\text{o-BZD-[1-(3,4,7-トリメチル)Ind]}_2 \text{ ZrH}_2$	$[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+ \text{x} [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	
—			
	$\text{o-BZD-[1-(4,7-ジメチル)Ind]}_2 \text{ TiBz}_2$		
	$\text{o-BZD-(Cp}^*)_2 \text{ ZrMe}_2$		
	$\text{o-BZD-[1-(5,6-ジメチル)Ind]}_2 \text{ ZrCl}_2$		20
	$\text{o-BZD-[1-(4,7-ジフェニル)Ind]}_2 \text{ TiBr}_2$		
	$1,8\text{-ナフト-(1-Ind)}_2 \text{ ZrCl}_2$	$[\text{Ph}_3]^+ \text{x} [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	
	$1,8\text{-ナフト-(1-Ind)}_2 \text{ Zr(NMe}_2)_2$		
	$\text{o-BZD-(Flu)}_2 \text{ ZrCl}_2$	$\text{AlEt}_3$	
	$\text{o-BZD-[1-(3-メチル)Ind]}_2 \text{ HfCl}_2$		
(m <sub>3</sub> )	$\text{o-BZD-[1-(3-メチル)Ind]}_2 \text{ TiCl}_2$	$[\text{PhNMe}_2\text{H}]^+ \text{x} [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$	30
	$\text{o-BZD-(1-Ind)}_2 \text{ ZrCl}_2$		
	$\text{o-BZD-(Flu)}_2 \text{ HfCl}$	$\text{AlBu}_3$	
	$\text{o-BZD-(1-Ind)}_2 \text{ Ti(OCOCHEtBu)Cl}$		
	$(\text{Flu-o-BZD-Cp}^*) \text{ Ti(NMe}_2)_2$	$[\text{Bu}_3\text{NH}]^+ \text{x} [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	
—			
	$\text{o-BZD-[1-(4,5,6,7-THInd)}_2 \text{ TiCl}_2$		
	$\text{o-BZD-[1-(4,7-ジフェニル)Ind]}_2 \text{ TiCl}_2$		40
	$\text{o-BZD-(1-Ind)}_2 \text{ Zr(OCO(CH}_2)_5\text{C(Me)}_3)_2$		

【 0 0 6 7 】

略号：Me = メチル、Et = エチル、Bu = n - ブチル、Bu<sup>i</sup> = イソ - ブチル、Ph = フェニル、Bz = ベンジル、Pr<sup>i</sup> = イソプロピル、Ind = インデニル、THInd = 4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデニル、Flu = フルオレニル、o - BZD = o - ベンジリデン

## 【0068】

本発明の範囲には、混合された二種、もしくはそれ以上の式(I)をもつ錯体を含む触媒も含まれる。触媒活性度の異なる錯体の混合物をベースとする本発明の触媒は、得られるポリオレフィンがより広い分子量分布をもつことを望む場合に、都合良く重合に用いることができる。

## 【0069】

本発明の他の態様によれば、オレフィンの重合触媒を形成する為の固体成分を得る為に、好ましくは、例えばシリカ、アルミナ、もしくはシリコ-アルミネートのような、Si及び/又はAlの酸化物からなる不活性な固体上に、上記の錯体を支持させてもよい。これらの触媒を支持させる為には、場合によっては200以上の温度に加熱して活性化させてもよいキャリアと、本発明の触媒の成分(i)と成分(ii)の一方、もしくは両方とを、適切な不活性な液状媒体中で接触させることを一般的に含む、公知の支持手法を用いることができる。本発明の目的には両方の成分を支持させる必要はなく、式(II)をもつ錯体単独か、上で定義したB、Al、Ga、もしくはSnの有機化合物のいずれかを、キャリアの表面上に存在させればよい。後者の場合には、有効な重合触媒を形成する際に、表面上に存在していない成分を、支持されている成分に接触させる。

## 【0070】

本発明の範囲には、錯体、及び固体を機能化させ、また固体と前式(II)に含まれるメタロセン錯体との間に共有結合を形成させることにより固体上に支持させた、錯体をベースとする触媒系も含まれる。

本発明による支持触媒を形成する為の特定の方法には、触媒の存在下で、モノマー、もしくはモノマーの混合物を比較的少し、それを固体の微小粒子中に組み込む為に予備重合させ、その後、反応機に供給して、付加的な-オレフィンの存在下でのプロセスを完了させることが含まれる。これにより、得られる高分子粒子の形態、及び寸法をより良くコントロールすることができる。

## 【0071】

特定の要件を満たすのに適した触媒系を得る為に、本発明の触媒には、成分(i)と(ii)の二つの成分の他に、一種、もしくはそれ以上の他の添加剤、もしくは成分を必要に応じて添加することができる。このようにして得られる触媒系は、本発明の範囲に入る。本発明の触媒の製造及び/又は形成に用いることのできる添加剤、もしくは成分は、例えば脂肪族及び/又は芳香族炭化水素、脂肪族及び芳香族エーテルのような不活性溶剤、例えば非重合性オレフィン、エーテル、第三アミン、及びアルコール類から選ばれる弱く配位している添加剤(リュイス塩基)、ハロゲン化珪素、ハロゲン化炭化水素、好ましくは塩素化されたもののようなハロゲン化剤等、またこれらの他に、当該技術に於いて、エチレンと-オレフィンの(共)重合用のメタロセンタイプの伝統的な均質触媒の製造に通常用いることのできる他のあらゆる考えられる成分である。

成分(i)と成分(ii)を、好ましくは室温~60の温度で、10秒~1時間、好ましくは30秒~10分間、互いに接触させることにより、本発明の触媒が形成される。

## 【0072】

本発明の触媒は、例えば低圧(0.1~1.0MPa)、中圧(1.0~10MPa)、もしくは高圧(10~150MPa)下、20~240の温度で、必要に応じて不活性な希釈剤を存在させて実施する方法のような、一つ、もしくはそれ以上の工程での連続式、及びバッチ式の、事実上あらゆる公知の-オレフィンの(共)重合法に用いることができ、良好な結果が得られる。分子量調節剤として、水素を都合良く用いることができる。

これらの方法は、一般的には、炭素数が3~8の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素からなる液状希釈剤であるが、例えば、液状のプロピレン中でのエチレンとプロピレンの公知の共重合法に於けるように、モノマーからなっているもよい液状希釈剤を用いて調製した溶液、もしくは懸濁液中で実施することができる。重合混合物に導入する触媒の量は、金属Mの濃度が $10^{-5}$ ~ $10^{-8}$ モル/リットルとなるように選ぶのが好ましい。

或いは、この重合を、気相中、例えば流動床反応器中で、通常 0.5 ~ 5 MPa の圧下、50 ~ 150 の温度で行うことができる。

#### 【0073】

本発明の特定の態様によれば、エチレンと  $\alpha$ -オレフィンの(共)重合用の触媒は、成分(i)と成分(ii)とを接触させ、その後で重合環境中に導入することにより、別に調製(予備形成)する。この触媒を先ず重合反応器に導入し、次いで、重合させようとするオレフィン、もしくはオレフィンの混合物を含む試剤混合物を導入してもよいし、この試剤混合物が既に入っている反応器に触媒を導入してもよいし、試剤と触媒を同時に反応器に供給してもよい。

#### 【0074】

本発明の他の態様によれば、例えば成分(i)と成分(ii)を、前もって選んだオレフィンモノマーの入っている重合反応器に別々に導入することにより、触媒をin situ で形成する。

本発明の触媒は、線状ポリエチレンを得る為のエチレンの重合に用いて、また具体的な重合条件、及び  $\alpha$ -オレフィンそのものの量や構造に関して様々な特性をもつコポリマーを得る為の、エチレンとプロピレン、もしくは好ましくは炭素数が4 ~ 10のより高級な  $\alpha$ -オレフィンの共重合に用いて、良好な結果を得ることができる。線状ポリエチレンは、例えば0.880 ~ 0.940の密度で、また10,000 ~ 2,000,000の分子量で得ることができる。(密度によりULDPE、VLDPE、及びLLDPEという略号で知られている)低密度もしくは中密度線状ポリエチレンの製造に、エチレンのコモノマーとして好ましく用いられる  $\alpha$ -オレフィン、1-ブテン、1-ヘキセン、及び1-オクテンである。

#### 【0075】

本発明の触媒はまた、過酸化物で加硫することができ、しかも非常に優れた耐老化性、及び耐分解性をもつ飽和エラストマーコポリマーを生成させる為の、エチレンとプロピレンの共重合プロセスに、もしくはEPDMタイプの加硫可能なゴムを得る為の、エチレン、プロピレン、及び炭素数が5 ~ 20の非共役ジエンの三元共重合に都合良く用いることができる。これら後者のプロセスの場合には、本発明の触媒により、特に高いジエン含有率と平均分子量をもつポリマーを重合条件下で製造できることが確認された。

#### 【0076】

EPDMの製造に対しては、これらのターポリマーの製造に用いることのできるジエンを、以下のものから選ぶのが好ましい。

#### 【0077】

- 1, 4-ヘキサジエンや1, 6-オクタジエンのような線状鎖をもつジエン。
- 5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 7-ジメチル-1, 6-オクタジエン、及び3, 7-ジメチル-1, 7-オクタジエンのような枝分かれしたジエン。
- 1, 4-シクロヘキサジエン、1, 5-シクロオクタジエン、1, 5-シクロドデカジエンのような、環を一つ有するジエン。
- ジシクロペンタジエン；ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2, 5-ジエン；5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)、5-プロペニル-2-ノルボルネンのようなアルケニルノルボルネン、アルキリデンノルボルネン、シクロアルケニルノルボルネン、及びシクロアルキリデンノルボルネンのような、架橋縮合環をもつジエン。

#### 【0078】

これらのコポリマーの製造に典型的に用いられる非共役ジエンの中でも、張力環中に二重結合を少なくとも一つ含むジエンが好ましく、より好ましいのは5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)、及び1, 4-ヘキサジエンや1, 6-オクタジエンである。

EPDMターポリマーの場合、ジエンモノマーの量は15重量%を越えることはなく、好ましくは2 ~ 10重量%である。一方、プロピレン含有率は、20 ~ 50重量%であるのが都合良い。

## 【 0 0 7 9 】

本発明の触媒はまた、公知技術の - オレフィンの単独重合法や、共重合法に用いて、式 ( I I ) をもつメタロセン錯体の構造や幾何学的形状にもよるが、アタクチックポリマー、アイソタクチックポリマー、もしくはシンジオタクチックポリマーを良好な収率で生成させることができる。この目的に適した - オレフィンは、例えばプロピレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - デセン、及びスチレンのような、炭素数が3 ~ 20であって、必要に応じてハロゲン、もしくは芳香核も含んでいるものである。

## 【 0 0 8 0 】

本発明を、以下の実施例により更に説明する。しかしながら、これらの実施例は、単に説明の為だけであって、本発明そのものの範囲を何等限定するものではない。

## 【 0 0 8 1 】

## 【実施例】

この後に列挙し、また簡単に説明する分析手法及び方法を、以下の実施例で用いた。

以下の実施例で述べる  $^1\text{H}$  - NMR分光分析法による特性決定は、各サンプルについて、 $\text{CDCl}_3$  を溶剤として用いて、Bruker - MSL - 300型核磁気共鳴分光分析器で行った。

オレフィンポリマーの分子量の測定は、ゲル透過型クロマトグラフィー (GPC) により行った。サンプルの分析は、検出器としてウォーターズの示差屈折計を用いたWATER S 150 - CVクロマトグラフを用い、(サントノックスで安定化した) 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン中で135で行った。

三本のカラムの細孔の寸法がそれぞれ $10^3$ 、 $10^4$ 、 $10^5$  オングストロームであり、二本のカラムの細孔の寸法が $10^6$  オングストロームである一組の $\mu$  - Styragel HTカラム (ウォーターズ) を用い、溶離剤の流速を1 ml / 分として、クロマトグラフィーによる分離を行った。

データを集めて、Maxima 820、バージョン3.30 (ミリボア) というソフトウェアを用いて処理した。数平均分子量 (Mn)、及び重量平均分子量 (Mw) の計算は、検量用に6, 500, 000 ~ 2, 000の範囲の分子量をもつ標準ポリスチレンを選んで、一般的な検量を行うことにより行った。

本発明の新しい錯体のX線による構造の決定は、ジーメンズのAED屈折計で行った。

## 【 0 0 8 2 】

生成物の機械的特性は、コポリマーを加硫して測定した。これらの全ての分析に用いた対応する方法を、技術文献に明記されている手法 (もしあれば) と共に以下に示す。

プロピレン、及び場合によってはジエンに由来する単位のポリマー中の含有率の測定は、厚さ0.2 mmのフィルムとしたポリマーについて、FTIRパーキン - エルマー分光光度計1760型を用いて、IRにより (本出願人の方法に従って) 行う。 $4255\text{ cm}^{-1}$ にあるピークを基準として、 $4390\text{ cm}^{-1}$ にあるプロピレンと $1688\text{ cm}^{-1}$ にあるENBのそれぞれの固有ピークの強度を、標準検量線を用いて得られる量と共に測定する。

ポリマーのフローインデックス (メルトフローインデックス、MFI) は、ASTM D - 1238 Dの規定に従って測定する。

ムーニー粘度 (1 + 4) は、モンサントの「1500S」粘度計を用い、ASTM 1646 / 68の方法に従って、100で測定する。

## 【 0 0 8 3 】

機械的特性に関する限り、これらの分析は、加硫ポリマーについて行った。加硫レシピ (A)、及び本明細書に示す方法に従って実施する動的機械的測定 (B) を、以下に具体的に述べる。

## 【 0 0 8 4 】

A) 加硫

加硫混合物を、下の表2に示す配合を用いて調製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

表 2

成分	重量部	
EPDMポリマー	100	
「高耐摩耗性ファーンレス低構造」タイプのカーボン ブラック F E F (商品名) (キャボット)	55	10
酸化亜鉛	5	
硫黄	1.5	
テトラメチルチウラムジスルフィド	1.5	
メルカプトベンゾチアゾール	0.75	
パラフィンオイル E I L 5 7 0 (商品名)、 密度 0.88 g/cc (エクソン)	30	
ロールミキサーで均質化した混合物を、プレス板の間に 18 MPa の圧をかけ、165 分に 40 分間保って加硫する。		
【 0 0 8 6 】		
B) 機械的特性決定		
加硫コポリマーの機械的な特性を、加硫した薄層から得たダンベルテスト用サンプルについて測定した。		
極限引張強度の測定は ASTM D 412 - 68 の方法に従って、破断点伸びは ASTM D 412 - 68 の方法に従って、ショアー A 硬度は ASTM D 2240 - 68 の方法に従って実施した。		
【 0 0 8 7 】		
実施例では、以下に列挙する市販の試薬を用いた。		30
メチルリチウム (MeLi) の		
1.6 M ジエチルエーテル溶液	アルドリッチ	
ブチルリチウム (BuLi) の		
2.5 M ヘキサン溶液	アルドリッチ	
四塩化ジルコニウム (ZrCl <sub>4</sub> )	フルカ	
インデン	フルカ	
メチルアルモキサン (MAO) (Eurecene 5100 10T)		
(トルエン中の Al は 10 重量 / 容積 %)	ウィトコ	
o - プロモベンジルアルコール	アルドリッチ	
2 - メトキシプロペン	アルドリッチ	40
1 - インダノン	アルドリッチ	
使用はしたが上には示していない試薬及び / 又は溶剤は、一般的に用いられているものであって、当該分野での専門的な商業生産者が容易に入手できるものである。		
【 0 0 8 8 】		
実施例 1 : 二塩化 o - ベンジリデンビス - ( 5 - 1 - インデニル ) ジルコニウムの合成		
1) 1 - ( 1 - インデニル ) - 2 - メチレン - ( 1 - インデニル ) ベンゼン (式 VI) の合成		
o - プロモベンジルアルコール 1.4 g (7.5 ミリモル) と 2 - メトキシプロペン 7.2 ml (7.5 ミリモル) の混合物に、触媒として作用するオキシ塩化磷 (POCl <sub>3</sub> ) を 0.		50

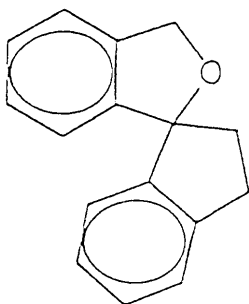
4 m l 添加する。アルコールがゆっくり溶解する。この混合物を、室温で二時間攪拌する。それをトリエチルアミンで中和して乾燥させると、実質的に 2 - メトキシ - 2 - ( o - プロモベンジルオキシ ) プロパンからなる油状の残留物が、約 2 0 g 得られる。この残留物を 1 5 0 m l のヘキサンで希釈して、B u L i の 2 . 5 M ヘキサン溶液を 3 0 m l 添加する。沈殿物が生成する。この混合物を 2 時間静置した後、濾過してヘキサンで洗浄すると、最後に 2 - [ ( 1 - メチル - 1 - メトキシ ) エチルオキシメチル ] フェニルリチウム塩が得られる。

【 0 0 8 9 】

このリチウム塩を 1 0 0 m l の T H F に溶かしたものに、1 0 g ( 7 5 ミリモル ) の 1 - インダノン を 5 0 m l の T H F に溶かしたものを添加して、- 7 0 に冷却する。この混合物を、一晩かけて室温にする。その後、それを水に注ぎ入れ、H C l の水溶液 ( 1 : 1 ) を 5 0 m l 添加し、混合物を 2 時間攪拌する。その後、エーテルで抽出し、中性になる迄、抽出物を重炭酸塩で洗浄する。溶剤を蒸発させ、酢酸エチルを 1 0 % 含む石油エーテルを用いてシリカゲルカラム上で溶離すると、以下の構造式 ( V I ) をもつスピロベンゾフラン誘導体が 7 . 6 g 得られる。

【 0 0 9 0 】

【 化 1 9 】



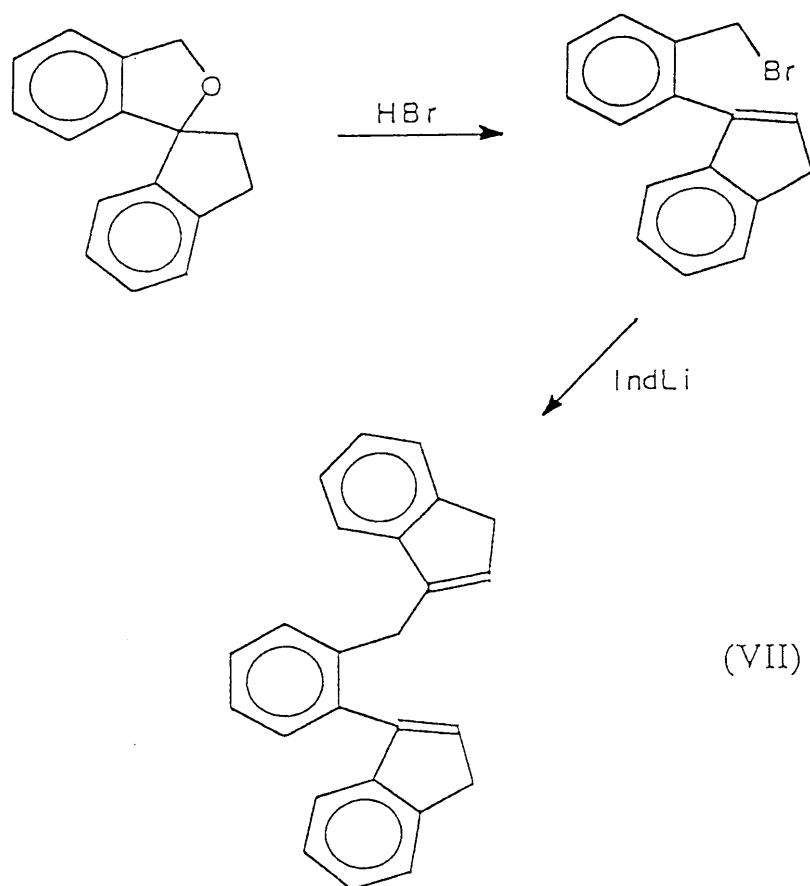
(VI)

【 0 0 9 1 】

以下の反応スキーム ( I ) に従って、H B r の 4 8 重量 % 水溶液 5 0 m l 中にスピロフラン誘導体 ( V ) を 6 . 5 g ( 2 9 ミリモル ) 懸濁させ、このようにして形成した混合物を、室温で 5 0 時間攪拌する。その後、それを 1 0 m l の水で希釈し、エチルエーテルで抽出する。有機相を分離して中和し、エーテルを蒸発させて乾燥させる。半固体の残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、石油エーテル - 塩化メチレンの 9 : 1 混合物で溶出させて精製する。溶離剤を蒸発させると最後に、臭化 o - ( 1 - インデニル ) - ベンジルが 6 . 1 g ( 2 1 ミリモル ) 単離される。

【 0 0 9 2 】

【 化 2 0 】



10

20

### 反応スキーム ( I )

#### 【 0 0 9 3 】

THF 100 ml とヘキサン 30 ml からなる混合物にインデンを 4 g ( 34 ミリモル ) 溶かして得た溶液中に、室温で、ブチルリチウムの 2 . 5 M ヘキサン溶液を 8 ml ( 20 ミリモル ) 添加する。この混合物を 4 時間攪拌した後、 $-80^{\circ}\text{C}$  に冷却する。その後、この混合物に、上記のようにして得た臭化 o - ( 1 - インデニル ) - ベンジルを 5 . 7 g ( 20 ミリモル ) 添加し、約 2 時間かけて温度を室温に上げる。このようにして得た混合物を加水分解し、エチルエーテルで抽出する。中和後に有機相を乾燥させ、エーテルを蒸発させて残留物を得、それをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、石油エーテルで溶出させて精製する。溶離剤を蒸発させると、最後に白色の固体が 5 . 7 g 得られる。この固体は、分光器による特性決定により、式 ( V I I ) をもつ所望の生成物 ( 17 ミリモル ) であることが分かる。

30

#### 【 0 0 9 4 】

#### 2 ) ジルコニウム錯体 ( 式 V I I I ) の合成

上記のようにして得た式 ( V I I ) をもつ化合物 1 . 74 グラム ( 5 . 44 ミリモル ) を無水エチルエーテル 50 ml に溶かしたものを、電磁攪拌機を取り付けた 100 ml の有底試験管に、アルゴン雰囲気中で仕込む。この淡黄色の溶液に、ブチルリチウムの 1 . 6 M ヘキサン溶液を 8 ml ( 12 . 8 ミリモル ) 室温で滴下し、混合物を約 10 時間攪拌する。最後に、反応混合物は黒赤色の溶液の形をとる。この溶液の体積を 10 ml に減じた後、無水 n - ヘキサンを 30 ml 添加する。懸濁液が直ちに形成される。それを濾過して固体を集め、一回に 10 ml の n - ヘキサンを用いて、三回洗浄する。このようにして得た化合物 ( V I I ) のリチウム誘導体を真空下 ( 約 10 Pa ) で乾燥させ、トルエンを 50 ml 入れた 100 ml の有底試験管にアルゴン雰囲気中で移して懸濁液を得る。それ

40

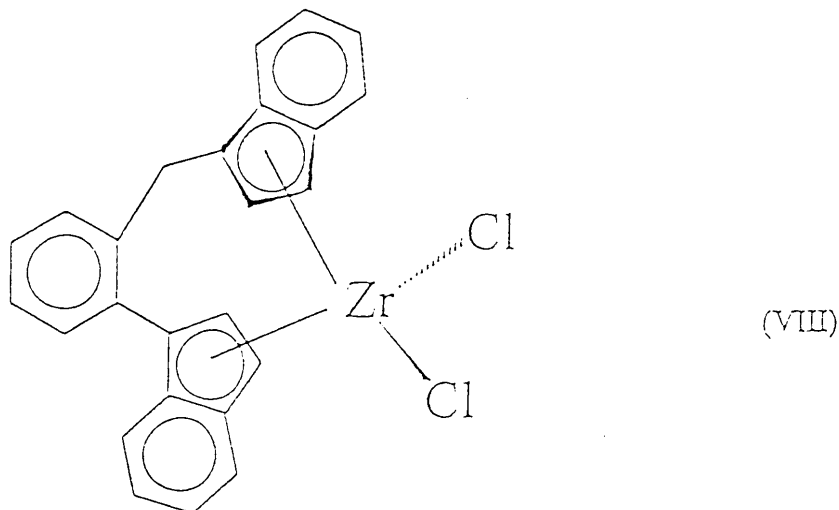
50

を 0 に冷却する。別に  $ZrCl_4$  を 1.5 グラム (6.44 ミリモル) 計り、アルゴン中でトルエン懸濁液に導入する。0 で約 1 時間攪拌した後、温度を室温に上げる。更に 30 分間攪拌を続けた後、混合物を多孔質の隔膜で濾過して所望の錯体を含む母液を集める。残留物を再びトルエンで洗浄し ( $3 \times 10 \text{ ml}$ )、洗浄水を母液と合わせる。このようにして得た透明なトルエン溶液を室温で約二日間静置すると、オレンジ色の結晶が形成される。これらの結晶を濾過により分離し、少量のトルエンで洗浄し、NMR と X 線により特性決定を行う。初めのリガンドの量に対する収率 31% で、所望の錯体 (式 VII I) が 0.82 g 得られる。

【0095】

【化 2 1】

10



20

式 (VII I) をもつ錯体の X 線構造、及び  $^1\text{NMR}$  スペクトル ( $C_2D_2Cl_4$ 、TMS に対する ppm) を、図 1、及び図 2 にそれぞれ示す。

【0096】

実施例 2 : 二塩化 o - ベンジリデンビス - (5, 6 - ジメチル - 5 - 1 - インデニル) ジルコニウムの合成

30

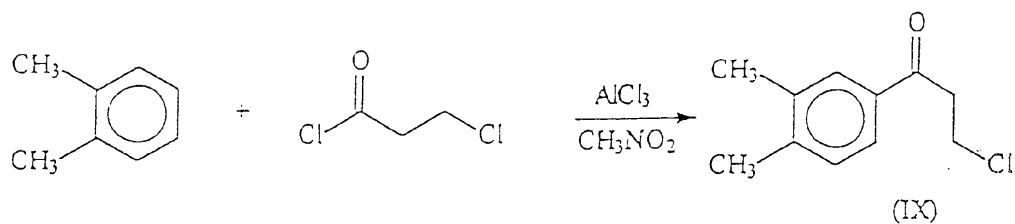
1) 5, 6 - ジメチル - 1 - インダノン (X a)、及び 5, 6 - ジメチル - インデン (X I a) の合成

ニトロメタン 500 ml に  $AlCl_3$  を 164 g (1.23 モル) 溶かして得た溶液をアルゴン中に保持し、それに、塩化 3 - クロロプロピオニル 69 g (0.543 モル) と o - キシレン 58 g (0.547 モル) の混合物を、水浴を用いて冷却しながら (25)、1 時間かけて添加する。添加後、混合物を 5 時間攪拌する。その後、この反応塊を、濃 HCl を 100 ml 含んだ氷 500 g に注ぎ入れる。それをエチルエーテルで抽出する。中性になる迄、エーテル抽出物を 2 N の HCl で、次いで NaCl の飽和水溶液で洗浄する。その後、硫酸ナトリウムを用いて無水化し、溶剤を蒸発させると、化合物 (IX) が 106.3 g 得られる (収率 98%)。

40

【0097】

【化 2 2】



10

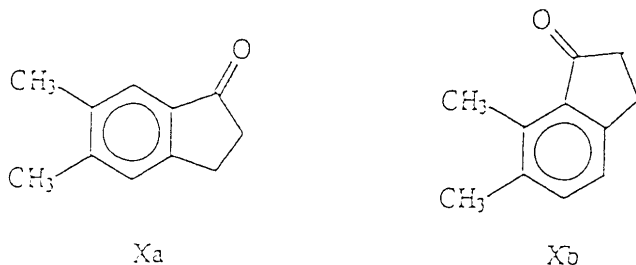
## 【 0 0 9 8 】

420 ml の濃硫酸に、化合物 (IX) を 106.3 g ゆっくり添加する。添加後、混合物を 90 にし、この温度を 3 時間保った後、氷に注ぎ入れる。それを、エーテルで抽出する。有機性の抽出物を  $\text{NaHCO}_3$  の飽和溶液で、最後に  $\text{NaCl}$  の飽和溶液で、中性になる迄洗浄する。その後、この溶液を活性炭で処理して濾過し、硫酸ナトリウム上で乾燥させる。溶剤を蒸発させた後に得られる残留物を石油エーテルで再結晶させると、5,6-ジメチル-1-インダノン Xa と 6,7-ジメチル-1-インダノン Xb の 1:1 混合物が、25 g (156 ミリモル) 生成する (収率 29%)。

## 【 0 0 9 9 】

## 【 化 2 3 】

20



## 【 0 1 0 0 】

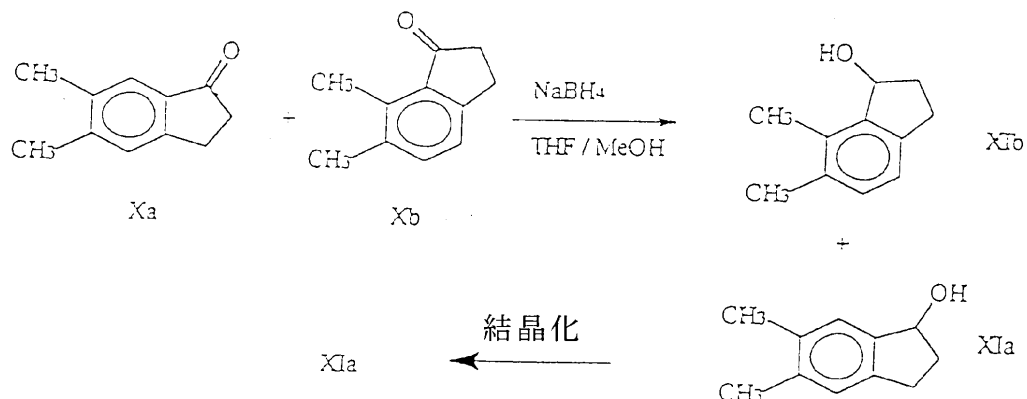
30

上記のようにして得た 1-インダノン Xa と Xb の混合物 25 g (156 ミリモル) を THF に溶かして得た溶液を不活性な雰囲気中で 10 に保ち、それに、硼水素化ナトリウム 3.8 g (101 ミリモル) を分割して添加する。添加後、温度を室温に上げて、混合物を 1 時間攪拌する。その後、反応混合物を水と氷に注ぎ入れ、エチルエーテルで抽出する。以下のスキームに示す還元生成物 XIa と XIb の両方を含む混合物が得られる。中性になる迄、エーテル抽出物を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で無水化する。溶剤を蒸発させて得られる残留物を石油エーテルで再結晶させると、単一の異性体である 5,6-ジメチル-1-インダノール (XIa) が 6.5 g 生成する (収率 26%)。

## 【 0 1 0 1 】

## 【 化 2 4 】

40



10

## 【0102】

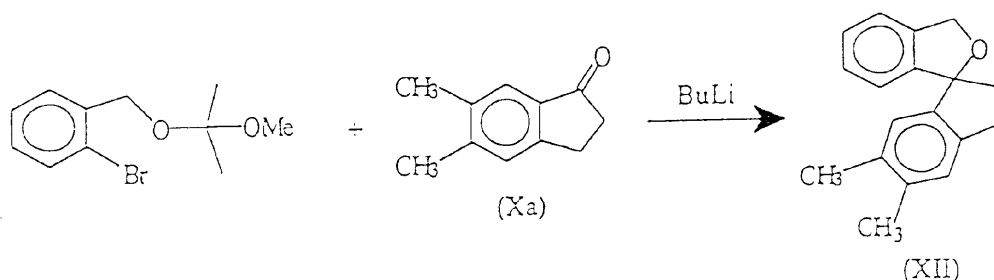
5,6-ジメチル-1-インダノール (XIa) 6.5 g (0.401 モル)、シリカ (メルク) 10 g、トルエン 70 ml、及びヘプタン 70 ml をマークソン装置に仕込んで混合し、加熱して還流させ、生成する水を共沸により除去する。16 時間後に、反応が完了する。この混合物を濾過し、エチルエーテルで希釈して水で洗浄し、有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥させる。溶剤を蒸発させた後に、5,6-ジメチル-1-インデンが 5.2 g 得られる (収率 90%)。

20

2) 1-(5,6-ジメチル-1-インデニル)-2-(5,6-ジメチル-1-インデニル)メチルベンゼン (XIV) の合成

## 【0103】

## 【化25】



30

## 反応スキーム (II)

## 【0104】

120 ml のヘキサンに上記の実施例 1 のパラグラフ 1 で得た 2-メトキシ-2-(o-プロモベンジルオキシ)プロパン 18.2 g (0.07 モル) を溶かして得た溶液に、n-BuLi の 2.5 M ヘキサン溶液を 27 ml (0.067 モル) 添加する。この混合物を 2 時間攪拌した後、ヘキサン溶液をデカントする。固体の残留物を再度、デカントによりヘキサンで洗浄し、その後、THF に溶かす。

40

## 【0105】

この混合物を -80 に冷却し、30 ml の THF に 4,7-ジメチル-1-インダノン (式 Xa) を 11.0 g (0.068 モル) 溶かして得た溶液を添加する。温度を一晩かけて室温に上げた後、混合物を水と氷に注ぎ入れ、それに HCl 水溶液 (1:1) を 50 ml 添加する。この混合物を、0 で 2 時間攪拌する。それをエチルエーテルで抽出した後、中性になる迄、先ず NaHCO<sub>3</sub> の飽和溶液で、次に水で洗浄する。有機相を硫酸ナトリウム上で無水化した後、溶剤を蒸発させる。残留物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、ヘキサンと酢酸エチルの 9:1 混合物で溶出させて精製する。溶離剤

50

を蒸発させると、式(XII)をもつスピロフラン誘導体が7.0g(0.028mol)集まる(スキームIIを参照のこと、収率42%)。

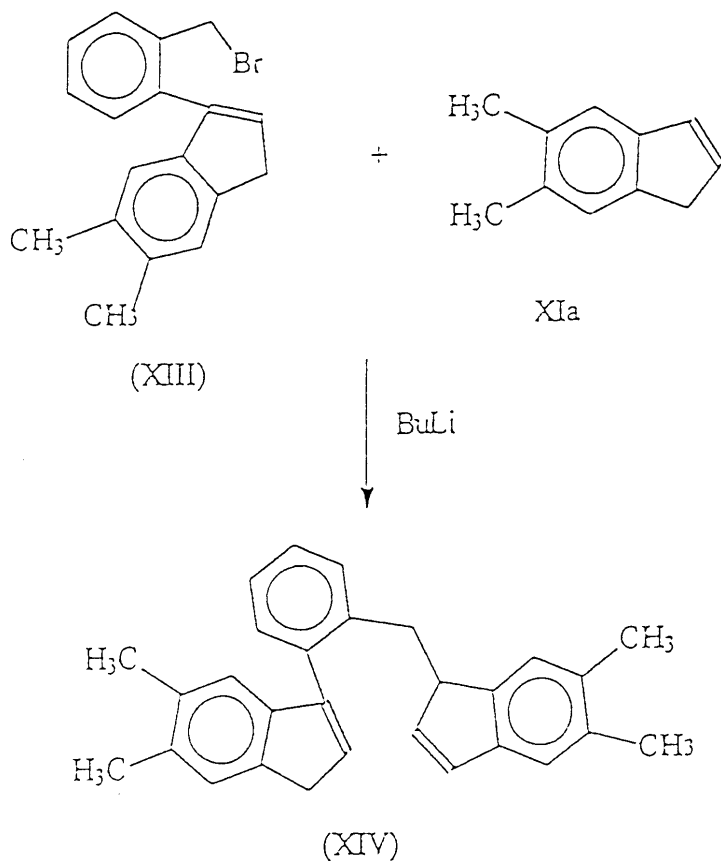
上記のスピロフラン誘導体を48mlの48% HBrに入れ、反応塊を還流温度に16時間保つ。最後に、水で希釈してからエチルエーテルで抽出し、中性になる迄、エーテル相を重炭酸ナトリウムの飽和溶液で、次いで水で洗浄する。有機相を硫酸ナトリウム上で無水化した後、溶剤を蒸発させ、得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、ヘキサンと酢酸エチルの9:1混合物で溶出させて精製する。このようにして、臭化o-[1-(5,6-ジメチル)-インデニル]-ベンジルが5.3g(0.0168mol)得られる(式XIII、スキームIII、収率60%)。

【0106】

THF 100mlとヘキサン50mlの混合物に、上記のようにして得た5,6-ジメチル-インデン(式XIa)を5.2g(0.0388mol)溶かしたものに、n-BuLiの2.5Mヘキサン溶液を14.4ml(36.1ミリモル)添加する。添加が終了してから2時間後に混合物を-70℃に冷却し、50mlのTHFに臭化o-[1-(5,6-ジメチル)-インデニル]-ベンジル(式XIII)を5.3g(0.0168mol)溶かしたものを添加する。添加後、混合物を室温にして3時間攪拌する。それを、HClでやや酸性にした水に注ぎ入れ、その後、エチルエーテルで抽出する。有機相を水で洗浄して中和し、硫酸ナトリウム上で無水化してから溶剤を蒸発させる。溶離剤として石油エーテルを用いてシリカゲルカラム上で残留物を精製すると、固体が60g得られる。分光器による特性決定により、この固体が所望のリガンド、すなわち1-(5,6-ジメチル-1-インデニル)-2-(5,6-ジメチル-1-インデニル)メチルベンゼン(XIV)であることが分かる。

【0107】

【化26】



## 反応スキーム ( I I I )

【 0 1 0 8 】

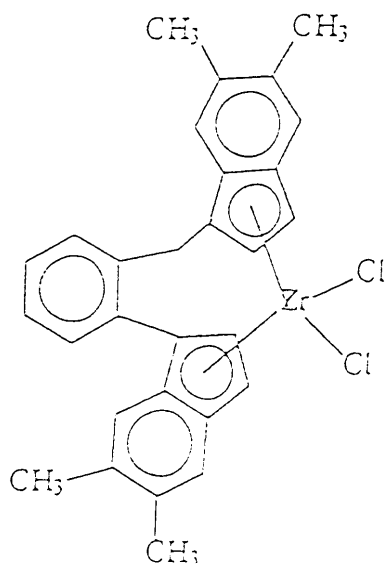
## 3) ジルコニウム錯体の合成

実施例 1 のパラグラフ 2 に記載されているのと同じ手順を用いて、同じモル量のビス - インデニルリガンドと四塩化ジルコニウムとを、同じプロセス条件下で反応させる。従って、式 ( X I V ) をもつ化合物 1 . 9 5 グラム ( 5 . 2 ミリモル ) を、7 . 5 m l のブチルリチウム溶液と、その後、1 . 4 5 g の  $ZrCl_4$  と反応させて、最終的に以下の式 ( X V ) をもつ所望の錯体を 0 . 8 g 得る。

【 0 1 0 9 】

【 化 2 7 】

10



(XV)

20

図 3 は、式 ( X V ) をもつ錯体の  $^1H$  - NMR スペクトル (  $C_2D_2Cl_4$  、 TMS に対する ppm ) を示すものである。

30

【 0 1 1 0 】

実施例 3 : 二塩化 o - ベンジリデンビス - ( 4 , 7 - ジメチル - 5 - 1 - インデニル ) ジルコニウムの合成

1) 4 , 7 - ジメチル - 1 - インダノン ( X V I I ) 、及び 4 , 7 - ジメチル - - インデン ( X V I I I ) の合成

スキーム ( I V ) に示す手順に従う。70 m l の塩化メチレンに  $AlCl_3$  を 16 g ( 0 . 1 2 0 モル ) 入れた懸濁液を不活性な雰囲気中で 0 に保ち、それに、塩化 3 - クロロプロピオニル 10 m l を p - キシレン 14 . 5 g ( 0 . 1 3 6 モル ) に溶かして得た溶液を約 1 時間かけて滴下する。滴下後、温度を 10 に上げ、10 ~ 20 に約 2 時間保つ。この反応混合物を氷に注ぎ入れ、塩化メチレンで抽出する。中性になる迄、有機抽出物を水で洗浄し、有機相を分離して硫酸ナトリウム上で無水化する。溶剤を蒸発させると、以下のスキーム ( I V ) に示す式 ( X V I ) をもつ化合物から実質的になる残留物が得られる。

40

【 0 1 1 1 】

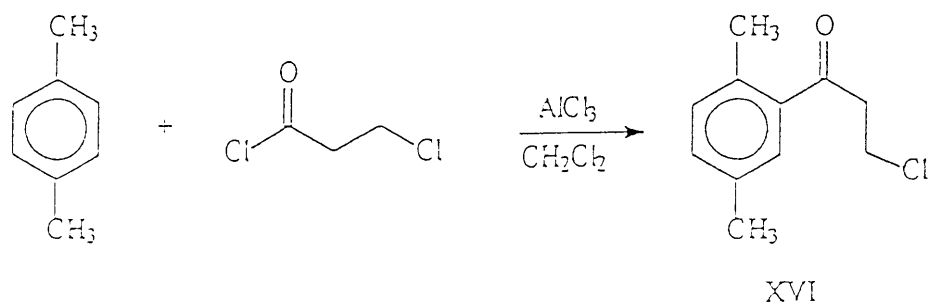
上記の残留物を、温度が 20 ~ 30 に保たれるような速度で濃硫酸 90 m l に添加する。添加後、温度を 80 に上げて混合物を 2 時間攪拌する。その後、それを氷に注ぎ入れ、エチルエーテルで抽出する。このエーテル溶液を、中性になる迄、重炭酸ナトリウムの飽和溶液で、その後、水で洗浄し、最後に硫酸ナトリウム上で無水化する。エーテルを蒸発させて得られる固体を、石油エーテルで洗浄して乾燥させる。このようにして、4 , 7

50

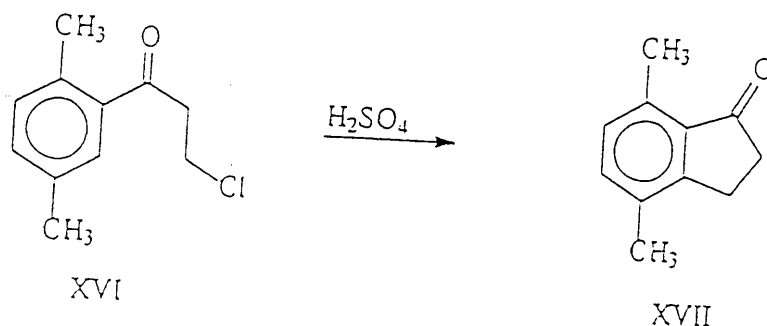
- ジメチル - 1 - インダノン (以下のスキーム I V 中の式 X V I I) が 20 g 得られる (二つの反応に於ける収率 91%)。

【0112】

【化28】



10



20

#### 反応スキーム (I V)

【0113】

30 ml のエチルエーテルに  $\text{LiAlH}_4$  を 0.350 g (0.0692 モル) 入れて得た懸濁液を不活性な雰囲気中で  $-30^\circ\text{C}$  に保ち、それに、上記のようにして得た 4,7 - ジメチル - 1 - インダノン (式 X V I I) を 2.9 g (0.0181 モル)、ゆっくりと添加する。30 分後に反応が終了する。酸性化する迄、氷と 2 N の  $\text{HCl}$  を注意深く添加した後、混合物をエチルエーテルで抽出する。その後、有機相を分離して、中性になる迄洗浄する。それを硫酸ナトリウム上で無水化して蒸発させ、実質的に 4,7 - ジメチル - 1 - インダノールからなる残留物を得る。この残留物を 10 ml の THF に溶解し、p - トルエンスルホン酸を一つまみ添加し、混合物を還流温度に 1 時間保つ。その後、固体の  $\text{NaHCO}_3$  と  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を添加する。この混合物を濾過し、溶剤を蒸発させると、4,7 - ジメチル - 1 - インデン (X V I I I) が 2.4 g (収率 91%) 得られる。

30

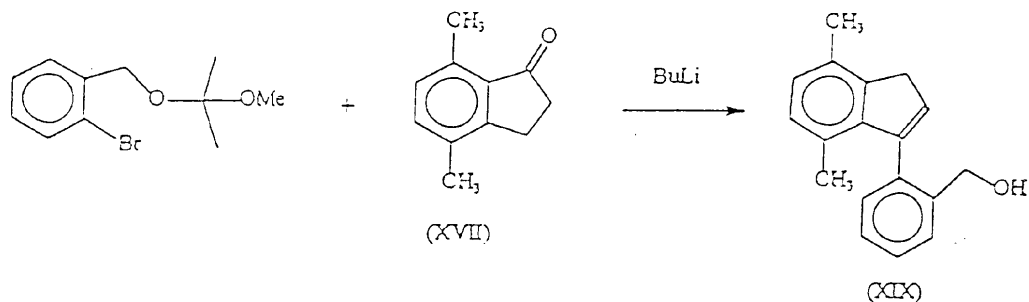
【0114】

2) 1 - (4,7 - ジメチル - 1 - インデニル) - 2 - (4,7 - ジメチル - 1 - インデニル) メチルベンゼン (X X I) の合成

40

【0115】

【化29】



10

### 反応スキーム (V)

#### 【0116】

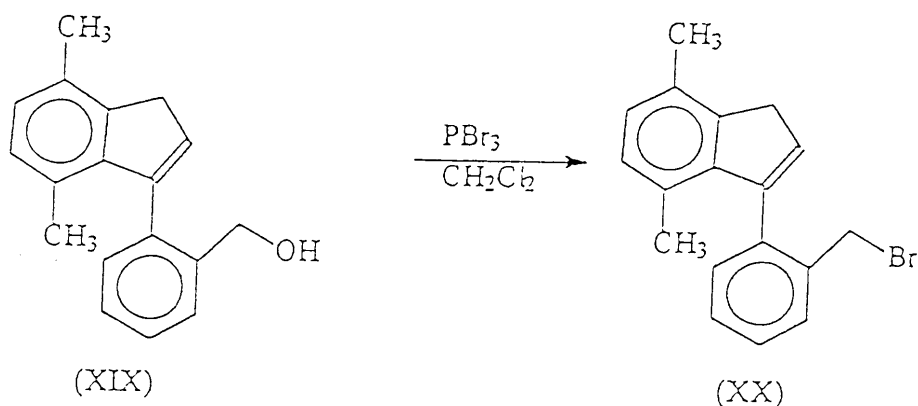
実施例 1. 1 のようにして得た 2 - メトキシ - 2 - ( o - ブロモベンジルオキシ ) プロパン 20 g ( 77.22 ミリモル ) をヘキサン 150 ml に溶かして得た溶液に、n - BuLi の 2.5 M ヘキサン溶液を 30 ml ( 75 ミリモル ) 添加する。添加後、混合物を 2 時間攪拌する。前に実施例 1 で記載したように、対応するリチウム塩の沈殿が生じる。ヘキサンをデカントして、固体を再度ヘキサンで洗浄し、その後、100 ml の THF に溶かす。混合物を - 70 に冷却した後、上記のようにして得た 4,7 - ジメチル - 1 - イ

20

#### 【0117】

#### 【化 30】

30



40

### 反応スキーム (VI)

#### 【0118】

式 (XIX) をもつアルコール 6.0 g ( 24 ミリモル ) を塩化メチレン 50 ml に溶解して得た溶液を 0 に保ち、これに PBr<sub>3</sub> を少量添加する。反応の動向を、アルコールが消失する迄、薄層クロマトグラフィー ( TLC ) により管理する。最後に、NaHCO<sub>3</sub> の飽和溶液を 0 で滴下する。その後、混合物を 100 ml の塩化メチレンで抽出

50

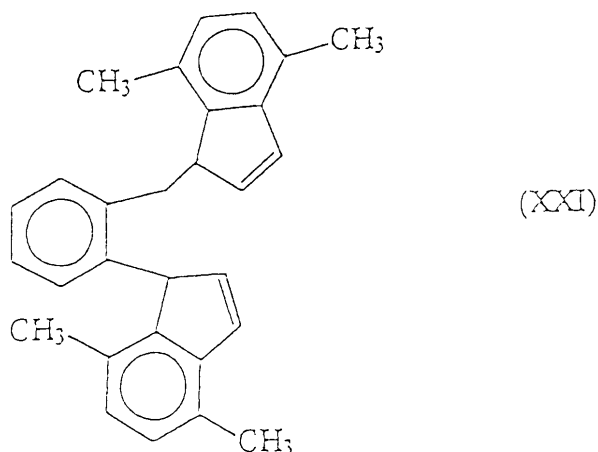
し、中性になる迄、抽出物を洗浄する。無水化させ、溶剤を蒸発させた後に得られる残留物を、シリカゲルクロマトグラフィーにより、ヘキサン/酢酸エチルの9：1混合物で溶出させて精製する。溶離剤を蒸発させると、スキーム(VI)中の式(XX)をもつ臭素化化合物が4.0 g得られる。(収率52%)。

【0119】

THF-ヘキサンの2/1混合物55 mlに4,7-ジメチルインデン(XVII)を1.48 g(10.3ミリモル、上記のようにして得たもの)溶かして得た溶液に、n-BuLiの2.5 Mヘキサン溶液を4.12 ml(10.3ミリモル)添加する。添加後、混合物を1時間攪拌する。その後、-70℃に冷却し、THF/ヘキサンに式(XX)をもつ臭素化化合物を2.3 g(7.37ミリモル)溶かして得た溶液を滴下する。この混合物の温度を室温に上げて、6時間静置する。それを水に注ぎ入れ、エチルエーテルで抽出する。中性になる迄有機相を洗浄して、硫酸ナトリウム上で脱水する。溶剤を蒸発させて得られる残留物を、シリカゲルクロマトグラフィーにより、石油エーテルで溶出させて精製する。溶離剤を蒸発させると、以下に示す式(XXI)をもつビス-インデニルリガンドが2.0 g得られる。(収率72%)。

【0120】

【化31】



【0121】

3) ジルコニウム錯体(式XXII)の合成

実施例1の paragraph 2に記載されているのと同じ手順を用いて、同じモル量のビス-インデニルリガンドと四塩化ジルコニウムとを、同じプロセス条件下で反応させる。従って、式(XXI)をもつ化合物1.95 g(5.2ミリモル)を、7.5 mlのブチルリチウム溶液と、その後、1.45 gのZrCl<sub>4</sub>と反応させて、最終的に、以下の式(XXII)をもつ所望の錯体を0.9 g得る。

【0122】

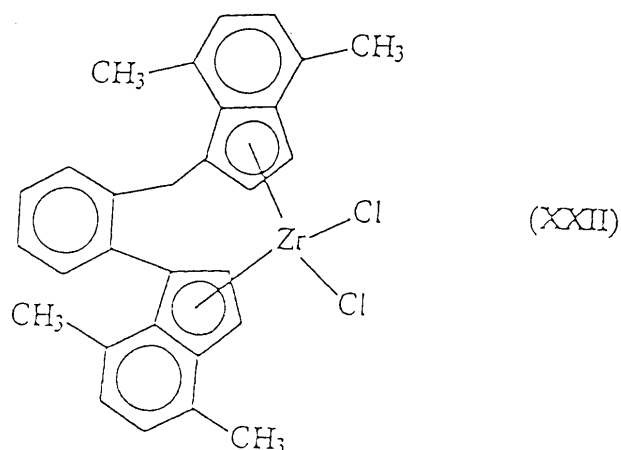
【化32】

10

20

30

40



10

図4は、式(XXII)をもつ錯体の $^1\text{H}$ -NMRスペクトル( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ 、TMSに対するppm)を示すものである。

【0123】

#### 実施例4～9：エチレン／プロピレン／エチリデンノルボルネンの三元共重合

実施例4～9は、一方で、前に実施例1に記載したようにして得た二塩化o-ベンジリデンビス-( $^5$ -1-インデニル)ジルコニウムメタロセン錯体を、他方で、助触媒としてメチルアルミノキサン(MAO)を含む予め形成した触媒系を用いて行う、エチレン／プロピレン／エチリデンノルボルネンをベースとするEPDMタイプのエラストマーコポリマーの製造についての、一連の三元共重合テストに関するものである。各実施例の具体的な重合条件、及び得られた結果を、以下の表3に示す。この表には順に、実施例の参照番号、ジルコニウムの使用量、MAO中のアルミニウムとジルコニウムの原子比、重合圧、液状プロピレン中のエチリデンノルボルネン(ENB)の初期モル濃度、ジルコニウムに基づく触媒系の活性度、ポリマー中の $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_3$ モノマー単位、及びENBの重量に基づく相対的な量、重量平均分子量 $M_w$ 、並びに $M_w/M_n$ 分子量分布が示されている。

20

【0124】

重合は、サーモスタット制御された、磁気抵抗攪拌機の取り付けられた0.5リットルの加圧反応器中で実施する。MAOのトルエン希釈溶液(A1は約0.1M)で洗浄して、真空下で(0.1パスカルで数時間)乾燥させる一般的なやり方で、予め反応器をフラッシュする。

30

「重合等級」の液状プロピレンを120g、所望の濃度とするのに必要な量のENBと共に、室温で反応器に仕込む。その後、反応器を40の重合温度とし、軽く攪拌している液体混合物の平衡圧が所望の圧(22～28atm)に達する迄、投げ込み管を用いて気体のエチレンを導入する。これらの条件下では、液相中のエチレンのモル濃度は、系の全体の圧により異なるが、適切な気-液平衡表を用いて簡単に計算できるように、12～24%である。

40

【0125】

窒素中に保持した適切な有底試験管にトルエンを10ml仕込み、成分(i)と成分(ii)を、所望の触媒組成物を得るのに適した量、添加する。特に、所望の量の上記のメタロセン錯体を、約 $1 \times 10^{-3}$ モルのトルエン溶液として導入し、その後、MAOを1.5モル(A1として)のトルエン溶液(ウイトコの市販品Eurecene 5100 10T)として、表3に示すように、得られる触媒混合物中のアルミニウム／ジルコニウムのモル比が3,700～4,000となるような量で添加する。このようにして形成された触媒溶液を室温で数時間保持した後、不活性ガスの流れの中で、金属の容器中に注ぎ入れる。その容器から、窒素の過剰な圧を用いて、触媒溶液を反応器に移す。

【0126】

50

反応した部分を補う為にエチレンを連続的に供給して圧を一定に保つよう配慮しながら、重合反応を 40 で行う。5 分後にエチレンの供給を中断してモノマーを抜き、依然として存在しているモノマーを真空（約 1 , 0 0 0 P a ）下、60 で脱蔵した後、ポリマーを回収する。このようにして得た固体の重量を測定し、1 時間についての金属ジルコニウム 1 グラムに対するポリマーのキログラム（ $K g_{p o l} / g_{z r} \cdot h$ ）として、触媒の活性度を計算する。乾燥させて均質化した固体について、重量平均分子量  $M_w$  と数平均分子量  $M_n$  を測定し、また様々な  $C_3$  モノマー単位（プロピレン）、及び E N B の含有率を、I R 分光分析法に基づく公知の方法を用いて測定する。結果を、表 3 に示す。

【 0 1 2 7 】

【表 1】

表 3 - エチレン／プロピレン／エチリデンノルボルネン共重合

例 Nr.	触媒		P <sub>total</sub> (MPa)	ENB <sub>feed</sub> (moles %)	活性度 (kg <sub>pol</sub> /g <sub>Zr</sub> × h)	C3 <sub>pol</sub> (重量%)	ENB <sub>feed</sub> (重量%)	Mw	Mw/Mn
4	Zr mol. × 10 <sup>6</sup>	Al/Zr	25	0.4	4850	38.3	2.7	380.000	2.6
5	0.6	3850	25	0.8	3310	36.5	4.1	260.000	3.0
6	1.2	3850	25	1.6	1770	37.6	7.4	262.000	2.8
7	0.7	3750	25	1.6	2180	34.5	7.3	344.000	2.4
8	1.2	3900	22	1.6	1300	48.3	10.1	235.000	2.4
9	0.6	3750	28	1.6	2680	33.9	6.5	572.000	3.7

## 【 0 1 2 8 】

## 実施例 10 ~ 14 : エチレン／プロピレンの共重合、及び ENB との三元共重合

前の実施例 4 ~ 9 と同じ予め形成した触媒系を用いて、エチレン／プロピレンの共重合テスト、及び ENB との三元共重合テストを行った。各実施例の具体的な重合条件、及び得られた結果を下の表 4 に示す。この表には順に、実施例の参照番号、ジルコニウムの使用量、MAO 中のアルミニウムとジルコニウムの原子比、重合圧、液状プロピレン中のエチリデンノルボルネン (ENB) の初期モル濃度、初めに導入した水素の量、ジルコニウム

10

20

30

40

50

に基づく触媒系の活性度、ポリマー中の $C_2$ 、 $C_3$ モノマー単位、及びENBのモルに基づく相対的な量、100で測定したポリマーのムーニー粘度、加硫後のポリマー（EPDMについてのみ）の機械的特性（極限引張強度C.R.、破断点伸びA.R.、160でのショアーA硬度）が示されている。

#### 【0129】

重合は、サーモスタット制御された、磁気抵抗攪拌機の取り付けられた3リットルの加圧反応器中で実施する。反応器を、トリイソブチルアルミニウム（TIBA）を約2g含む液状プロピレン約500gで洗浄してフラッシュする。この混合物を放出し、新たなプロピレンを少量用いて反応器を再度洗浄してから空にする。

「重合等級」の液状プロピレンを約800g、所望の濃度とするのに必要な量のENBと共に反応器に仕込んでから、スクャベンジャーとしてのみ作用するTIBAの0.3モルヘキサン溶液を約1ml導入する。分子量調節剤として、少量の水素を必要に応じて添加する。反応器を45の重合温度とし、軽く攪拌している液体混合物の平衡圧が所望の圧（22～28atm）に達する迄、投げ込み管を用いて気体のエチレンを導入する。これらの条件下では、液相中のエチレンのモル濃度は、系の全体の圧により異なるが、約12～20%である。

#### 【0130】

窒素中に保持した適切な有底試験管にトルエンを10ml仕込み、成分(i)と成分(ii)を、所望の触媒組成物を得るのに適した量、添加する。特に、実施例1に記載したようにして得た上記のメタロセン錯体を、約 $1 \times 10^{-3}$ モルのトルエン溶液として所望量、導入し、その後、MAOを、表4に示すように、得られる触媒混合物中のアルミニウム/ジルコニウムのモル比が6,000～7,000となるような量で添加する。このようにして形成した触媒溶液を室温で数分間保持し、その後、不活性ガスの流れの中で、金属の容器中に注ぎ入れる。その容器から、窒素の過剰な圧を用いて、触媒溶液を反応器に移す。

#### 【0131】

反応した部分を補う為にエチレンを連続的に供給して圧を一定に保つよう配慮しながら、重合反応を45で行う。1時間後にエチレンの供給を中断し、残存しているモノマーを抜き、オートクレーブを急激に室温に冷却する。ポリマーを回収し、約80でカレンダー圧延することにより、モノマーの脱蔵を完了させる。このようにして得た固体ポリマーの重量を測定し、1時間についての金属ジルコニウム1グラムに対するポリマーのキログラム（ $Kg_{pol.} / g_{Zr \cdot h}$ ）として、触媒の活性度を計算する。

IR分光分析法で測定したモノマー単位の含有率、及び加硫後に上記の方法で測定した様々な機械的特性により、これらのコポリマーの特性決定を行う。この特性決定の結果、及び重合条件を、以下の表4に示す。

これらの実施例により、本発明のメタロセン錯体から出発して得られる触媒系が、エチレン-プロピレンエラストマーコポリマー、及び高いムーニー粘度をもつエチレン-プロピレン-ジエンターポリマーの製造に有効であることが実証される。

#### 【0132】

##### 実施例15（比較例）

前の実施例10と同じ装置、及び手順を用いて、但し触媒系の一成分として、本発明の二塩化o-ベンジリデンビス-（<sup>5</sup>-1-インデニル）ジルコニウム錯体の代わりに、二塩化1,2-エチレンビス（<sup>5</sup>-1-インデニル）ジルコニウム錯体（ウィトコの市販品）を用い、下の表4に具体的に示すプロセス条件下で重合テストを行った。このようにして得たコポリマーについて、上記のように特性決定を行った。得られた結果を、下の表4にまとめる。

#### 【0133】

##### 【表2】

10

20

30

40

表4 エチレン共重合および三元共重合

例 Nr.	Zr mol. x 10 <sup>6</sup>	触媒 Al/Zr	P <sub>total</sub> (MPa)	ENB <sub>feed</sub> (moles %)	Total H <sub>2</sub> (mmoles)	活性度 (kg <sub>pol</sub> /g <sub>Zr</sub> x h)	C <sub>3<sub>pol</sub></sub> (重量%)	ENB <sub>feed</sub> (重量%)	ムーニー (ML 4+100)	C.R. (kg/cm <sup>2</sup> )	A.R. (%)	シヨアーA (分)
10	0.13	7200	24	--	0.45	7700	45	--	65 <sup>(1)</sup>	--	--	--
11	0.21	6900	24	0.4	0.45	5760	45	3.0	85	101	380	59
12	0.24	6700	24	0.5	0.45	5560	42	3.0	95	n.m.	n.m.	n.m.
13	0.43	6100	24	0.8	0.45	3270	43	4.0	84	104	325	60
14 <sup>(1)</sup>	0.70	6000	22	1.1	1.1	1600	28	8.5	92	n.m.	n.m.	n.m.
15 <sup>(1,2)</sup>	0.48	9000	23	--	--	2800	52	--	< 10	--	--	--

注：(1)＝比較例、(2)＝温度40℃、(3)＝125℃で測定、

(4)＝供給：プロピレン250およびプロパン550g、n.m.＝測定せず

## 【0134】

実施例16～19：エチレン/プロピレンの共重合、及びENBとの三元共重合一連のエチレン/プロピレン/ENBの共重合及び三元共重合テストを、サーモスタット制御された水循環ジャケット、機械的攪拌機、及び得られたポリマーを脱蔵する為の600リットルのストリッパーと底の部分でバルブにより接続されているモノマー連続供給系の取り付けられた、60リットルの反応器中で実施する。より効果的に温度を調節する為に、気相

10

20

30

40

50

の一部を連続的に抜き取る為の特別な部分を、反応器に付加的に設ける。抜き取った気相は、濃縮して、液体として反応器に再び導入する。

気 - 液平衡に保たれている反応混合物の組成を、クロモソルブ 102 60 / 80 カラムを取り付けた COMBUSTION ENGINEERING プロセス・ガスクロマトグラフ 3100 型気相自動分析装置で、6 分毎に測定する。

#### 【0135】

モノマーとプロパンを、液体の体積が 35 リットルになる迄、45 にサーモスタット制御された反応器に導入する。モノマーとプロパンのそれぞれの量は、気相の組成が下の表 5 に示されている組成と一致するように調節する。これらの条件下では、全体の圧は通常、1.5 ~ 2.0 MPa である。

表 5 に示す割合を守って、所望量の MAO (10 重量%トルエン溶液で) と、二塩化 o - ベンジリデンビス (5 - 1 - インデニル) ジルコニウム錯体 (0.1 重量 / 容積%トルエン溶液で) とを混合することにより、触媒をトルエン溶液として別個に調製する。

#### 【0136】

トリイソブチルアルミニウム約 4.3 g (28 ミリモル) のヘキサン溶液 (13 重量 / 容積%) を反応器に導入して、スクャベンジャーとして作用させる。この混合物を数分間攪拌した後、反応器に接続した、無水窒素で加圧した特別の容器を用いて、触媒溶液を導入する。

その後、温度を 45 に一定に保ちつつ、また液体と平衡状態にある気相の組成が、表 5 に示す値で一定となるようにモノマーを更に連続的に供給しつつ、重合を 1 時間行う。最後に、反応器の内容物を、水が約 300 リットル入っているストリッパー中に室温で放出し、残存しているモノマーとプロパンを蒸発させて除去する。残った水性懸濁液を濾過し、得られたポリマーをカレンダー中で乾燥させて特性決定を行う。結果を表 5 に示す。

#### 【0137】

表 5 - エチレンの共重合、及び三元共重合

実施例番号	16	17	18	19
触媒 Zr ミリモル	0.004	0.02	0.01	0.01
Al / Zr	5000	6000	6000	6000
エチレン (モル%)	33.0	30.1	28.3	29.5
プロピレン (モル%)	16.0	16.6	15.4	18.5
プロパン (モル%)	51.0	53.2	54.0	47.1
ENB (初期) (ml)	-	150	150	250
H <sub>2</sub> (初期) (ミリモル)	0.07	0.15	0.08	0.17
活性度 (kg <sub>p o l</sub> / g <sub>z r</sub> · h)	1900	1000	1515	700
C <sub>3 p o l</sub> (重量%)	27	31	29	27
ENB <sub>p o l</sub> (重量%)	-	3.7	3.5	7.6
固有粘度 (dl / g)	1.6	1.4	2.0	-
ムーニー粘度 (ML 1 + 4)	57	40	82 (1)	31

(1): 125 で測定

#### 【0138】

#### 実施例 20: エチレン / 1 - ヘキセンの共重合

##### I) 触媒の調製

前の実施例 1 に従って調製した式 (VII) をもつ錯体 23 mg (0.048 ミリモル) を 50 ml の無水トルエンに溶解し、この混合物に、MAO の 10 重量%トルエン溶液 (Al の力価 = 1.57 M) を 3 ml、Al / Zr 原子比が大体 100 となるように室温で添加することにより、本発明の重合触媒の溶液を別個に調製する。この溶液を、重合混合物に導入する前に、室温で 30 分間攪拌して熟成させる。

#### 【0139】

##### II) 重合

トルエン 900 ml (金属ナトリウム上で予め蒸留したもの)、1-ヘキサン 60 ml (水素化カルシウム  $\text{CaH}_2$  上で予め蒸留したもの)、及び上記のMAOの10%トルエン溶液を、プロペラ攪拌機、及びサーモスタット制御されたジャケットの取り付けられた、2リットルのガラス製反応器をもつBUCHIオートクレーブに仕込み、真空下で少なくとも2時間保持する。その間に、窒素を用いて三回洗浄を行う。オートクレーブをエチレンで0.2 MPaに加圧し、40 に加熱する。

#### 【0140】

オートクレーブを減圧し、上記のようにして調製した触媒溶液を1.1 ml、錯体中のジルコニウムとMAO中に含まれる全アルミニウム(触媒溶液と共に導入されるアルミニウムと、オートクレーブに直接導入されたアルミニウムとの合計)の原子比が2,500となるように、エチレン気流中で導入する。オートクレーブを再度、エチレンを用いて2 at eの圧とし、温度を40 にサーモスタット制御しながら、またテスト中ずっと圧を一定に保つ為にエチレンを連続的に供給しながら、重合を30分間行う。最後に、酸性化したメタノールを5 ml添加して反応を中断させ、オートクレーブを減圧し、酸性化したメタノールを3リットル用いて沈殿させてポリマーを回収し、アセトンで洗浄する。乾燥後に、以下の特性をもつエチレン/1-ヘキセンコポリマー(LLDPE)が15 g得られる。

数平均分子量( $M_n$ ): 122,000、

重量平均分子量( $M_w$ ): 327,000、

分子量分布( $MWD = M_w / M_n$ ): 2.7

1-ヘキセン由来のモノマー単位

(1-ヘキセンの挿入されたもの): 8%

モノマーの反応性比( $r_1 \cdot r_2$ ): 0.64

収量: 330 kg pol / (g zr · h)

#### 【0141】

#### 実施例21: エチレン/1-オクテンの共重合

前の実施例20と全く同じ手順、及び物質を用いて、但し、60 mlの1-ヘキセンの代わりに75 mlの1-オクテンを用いて、エチレン/1-オクテンの共重合テストを行う。

乾燥させた後、最後に、以下の特性をもつエチレン/1-オクテンコポリマー(LLDPE)が11 g得られる。

数平均分子量( $M_n$ ): 164,000、

重量平均分子量( $M_w$ ): 362,000、

分子量分布( $MWD = M_w / M_n$ ): 2.2

1-オクテン由来のモノマー単位

(1-オクテンの挿入されたもの): 7.3%

モノマーの反応性比( $r_1 \cdot r_2$ ): 0.45

収量: 242 kg pol / (g zr · h)

#### 【0142】

#### 実施例22: 高温重合

約100 MPa迄の圧、及び160~220 の温度で運転できる1リットルのスチール製断熱反応器中で、重合テストを行う。

モノマーと触媒溶液をそれぞれ含む二つの流れを、反応器に供給する。流量は、滞留時間が約40秒となるような値に保持する。一回通す毎の転化率、従って温度を、ポリマーの生成が3~4 kg/hの範囲に保たれるよう、触媒溶液の流量によりコントロールして調節する。

90 mlのトルエンに、上の実施例1に従って調製した二塩化o-ベンジリデンビス-(<sup>5</sup>-1-インデニル)ジルコニウム錯体を550 mg(1.14ミリモル)溶解し、MAOのトルエン溶液(Al力価=4.5 M)を150 ml添加して触媒溶液を調製する(Al/Zr比=600)。この溶液を室温で約1時間攪拌した後、反応器に導入する前

10

20

30

40

50

に、アイソパー-Lを1,800ml添加して希釈する。供給する溶液中のZrの濃度は、0.507mMである。モノマーを含んでいる気流は、エチレン64容量%と1-ブテン46容量%とからなるものである。重合温度は約160の一定の値に保ち、また圧は80MPaに設定する。

#### 【0143】

これらの条件下で、以下の特性をもつエチレン-ブテンコポリマー(LLDPE)が得られる。

$M_n = 42,000$ 、 $M_w = 115,000$ 、 $MWD = 2.7$ 、  
(MFI) = 0.42g/10分、密度 = 0.9218g/cm<sup>3</sup>、  
短い枝分かれ鎖の数 = 8.3(1000C)、  
融点 = 120.1  
触媒活性度は9,200kgポリマー/g<sub>Zr</sub>であることが分かった。

10

#### 【0144】

#### 実施例23：イオン型の触媒

馬蹄形攪拌機、及びサーモスタット制御された液体循環ジャケットが取り付けられた、2リットルのスチール製の反応器をもつ、予めフラッシュして少なくとも2時間、真空(0.1Pa)下で乾燥させたBUCHIタイプのオートクレーブに、ヘプタン1リットルとプロピレン250gを順に導入する。この混合物を50に加熱し、全体の圧が1.3MPaに達する迄、攪拌しながら、投げ込み管を用いてエチレンを導入する。

#### 【0145】

トリイソブチルアルミニウムの1.2Mトルエン溶液を1.0mlと、上の実施例1に従って得た二塩化o-ベンジリデンビス(5-1-インデニル)ジルコニウムの7.5×10<sup>-4</sup>M溶液を4ml、窒素中に保持した適切な有底試験管に別々に導入する。溶液を室温で15分間攪拌した後、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート[Ph<sub>3</sub>C]<sup>+</sup>・[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>の1.8×10<sup>-3</sup>Mトルエン溶液を3ml添加し、得られた溶液を直ちに、オートクレーブの上に置いた適切な容器に移す。その容器から、溶液を窒素で加圧して反応器中に押し込む。殆ど即座に重合が始まり、30分間続く。温度は50に、また圧は、エチレンを連続的に供給することで1.3MPaに保つ。最後に、残っているモノマーを抜き取ってから、メタノールを1リットル添加して凝固させてポリマーを回収し、濾過して乾燥させる。このようにして、プロピレン単位の含有率が26.9重量%、数平均分子量(M<sub>n</sub>)が100,000、分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が1.8のエチレン/プロピレンコポリマーが90.5g得られる。触媒の活性度は、332kgポリマー/g<sub>Zr</sub>・hであった。

20

30

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1における、式(VIII)をもつ錯体のX線構造を示す。

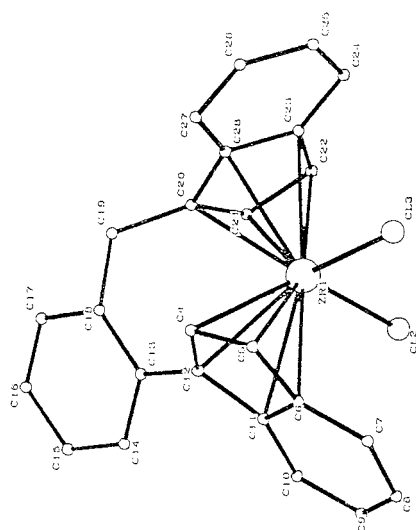
【図2】 実施例1における、式(VIII)をもつ錯体の<sup>1</sup>NMRスペクトル(C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>、TMSに対するppm)を示す。

【図3】 実施例2における、式(XV)をもつ錯体の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>、TMSに対するppm)を示す。

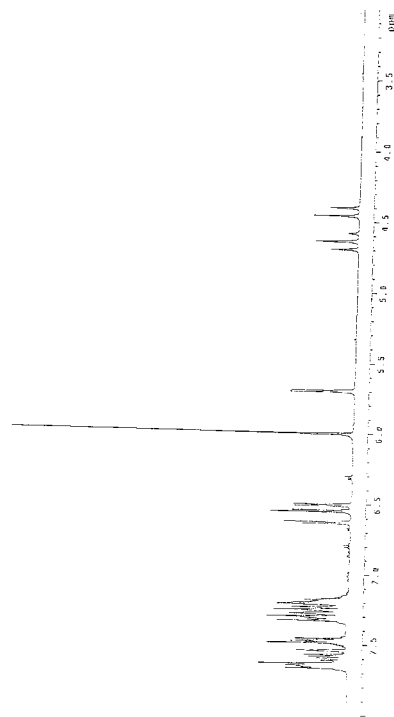
【図4】 実施例3における、式(XXII)をもつ錯体の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>、TMSに対するppm)を示す。

40

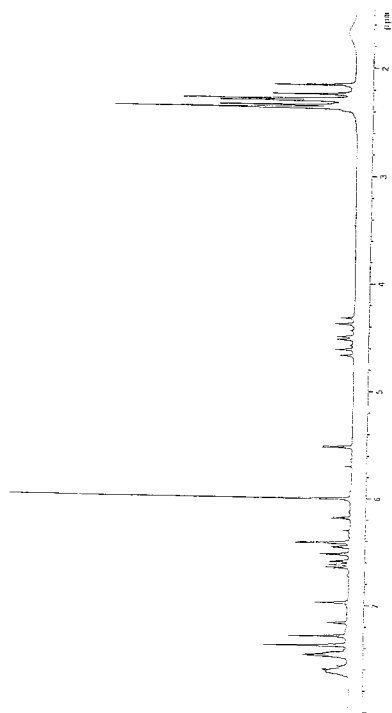
【図 1】



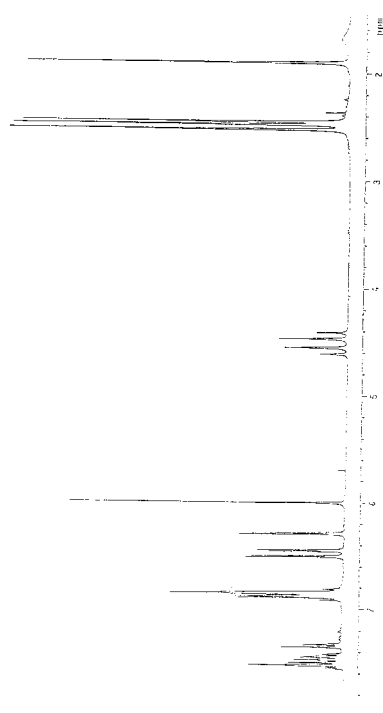
【図 2】



【図 3】



【図 4】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 C 0 7 F 7/28 (2006.01) C 0 7 F 7/00 Z  
 C 0 7 F 7/28 F

- (72)発明者 ジャンピエトロ、ボルソッティ  
 イタリア国ノバーラ、ピア、パストーレ、14
- (72)発明者 ジャンフランコ、ロンギーニ  
 イタリア国ベルチェッリ、コルソ、マリオ、アッピアーテ、134
- (72)発明者 パオーロ、ピアジーニ  
 イタリア国ノバーラ、トレカーテ、ピア、グランスチ、73
- (72)発明者 アントニオ、プロート  
 イタリア国ノバーラ、ピア、ファーラ、59
- (72)発明者 フランチェスコ、マーシ  
 イタリア国ローディ、サントアンジェロ、ロディジアーノ、ピア、ガルバーニ、7ノディ
- (72)発明者 ビビアーノ、バンツィ  
 イタリア国フェルラーラ、ピガラーノ、マイナルダ、ピア、サン、ペルティエーニ、13

審査官 本堂 裕司

- (56)参考文献 欧州特許出願公開第00806436(E P, A1)  
 特開平09-286812(J P, A)  
 APPLEBAUM, M. N. et al., Dehydro-1,1'-trimethyleneferrocene, Journal of Organic Chemistry, 1964年, 29(8), 2452-3

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C07F 17/00  
 C08F 4/64  
 C08F 10/00  
 C08F 10/04  
 C07F 7/00  
 C07F 7/28  
 CA/REGISTRY(STN)