

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-514685

(P2007-514685A)

(43) 公表日 平成19年6月7日(2007.6.7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 17/00 (2006.01)	C O 7 F 17/00	4 H O 4 9
C08F 4/69 (2006.01)	C O 8 F 4/69	4 H O 5 0
C08F 10/00 (2006.01)	C O 8 F 10/00 5 1 O	4 J 1 2 8
C07F 19/00 (2006.01)	C O 7 F 19/00 C S P	
C07F 11/00 (2006.01)	C O 7 F 11/00 A	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 66 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-544322 (P2006-544322)	(71) 出願人	500585878
(86) (22) 出願日	平成16年12月15日 (2004.12.15)		バーゼル、ポリオレフィン、ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツング
(85) 翻訳文提出日	平成18年8月18日 (2006.8.18)		ドイツ国、D-50389、ヴェセリング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/014253		、ブリュラー、シュトラッセ、60
(87) 国際公開番号	W02005/058983	(74) 代理人	100100354
(87) 国際公開日	平成17年6月30日 (2005.6.30)		弁理士 江藤 聡明
(31) 優先権主張番号	10360059.0	(72) 発明者	ミハン、シャーラム
(32) 優先日	平成15年12月19日 (2003.12.19)		ドイツ、65812、バート、ゾーデン、
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		アム、アイヒヴァルト、18
(31) 優先権主張番号	60/543,447	(72) 発明者	エンデルス、マルクス
(32) 優先日	平成16年2月10日 (2004.2.10)		ドイツ、69120、ハイデルベルク、ヴ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アルトホーファー、シュトラッセ、52
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 モノシクロペンタジエニル錯体

(57) 【要約】

【課題】簡単かつ高収率で製造することができ、オレフィンの重合に好適な、架橋ドナーを有するシクロペンタジエニル配位子を基礎とする遷移金属錯体を提供する。

【解決手段】本発明は、シクロペンタジエニル基が元素周期律表の第14族に属する少なくとも1個の原子と元素周期律表の第15族又は第16族に属する少なくとも1個の原子とを含む少なくとも1種の架橋ドナーで置換されているモノシクロペンタジエニル錯体、及び少なくとも1種のこのようなモノシクロペンタジエニル錯体を含む触媒組成物、この触媒組成物の製造方法、この触媒組成物をオレフィンの重合又は共重合に使用する方法、及びこの触媒組成物の存在下にオレフィンを重合又は共重合することによりポリオレフィンを製造する方法、さらに上述のようなシクロペンタジエニル基の製造方法に関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) :

{ 但し、 C_p がシクロペンタジエニル基を表し、 A が元素周期律表の第 15 族又は第 16 族に属する少なくとも 1 個の原子を含む非電荷ドナーを表し、 Z が、元素周期律表の第 14 族に属する少なくとも 1 個の原子と元素周期律表の第 15 族又は第 16 族に属する少なくとも 1 個の原子とを含む、 A と C_p との間の架橋基を表し、 M^A がチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン又はタングステン、又は元素周期律表の第 3 族及びランタニドに属する元素を表し、 m が 1、2 又は 3 を表す。}

で表される構造的特徴を含むモノシクロペンタジエニル錯体。

【請求項 2】

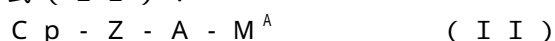
式 (V) :

{ 但し、 C_p がシクロペンタジエニル基を表し、 A が元素周期律表の第 15 族又は第 16 族に属する少なくとも 1 個の原子を含む非電荷ドナーを表し、 Z が、元素周期律表の第 14 族に属する少なくとも 1 個の原子と元素周期律表の第 15 族又は第 16 族に属する少なくとも 1 個の原子とを含む、 A と C_p との間の架橋基を表し、 M^A がチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン又はタングステン、又は元素周期律表の第 3 族及びランタニドに属する元素を表し、 m が 1、2 又は 3 を表し、 X^{1A} が、それぞれ相互に独立して、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、 $NR^{18A}R^{19A}$ 、 OR^{18A} 、 SR^{18A} 、 SO_3R^{18A} 、 $OC(O)R^{18A}$ 、 CN 、 SCN 、 $-$ ジケトナート、 CO 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、又は嵩高い非配位アニオンを表し、又は、2 個の基 X^{1A} が置換又は非置換のジエン配位子、特に 1, 3 - ジエン配位子を形成しても良く、基 X^{1A} が互いに連結していても良く、 R^{1B} 、 R^{19A} が、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、又は SiR^{20A}_3 を表し、当該有機基 R^{1B} 、 R^{19A} がハロゲン又は窒素含有基又は酸素含有基で置換されていても良く、2 個の基 R^{1B} 、 R^{19A} が連結して 5 員又は 6 員の環を形成しても良く、 R^{20A} が、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキルを表し、2 個の基 R^{20A} が連結して 5 員又は 6 員の環を形成しても良く、 n が 1、2 又は 3 を表す。}

で表される請求項 1 に記載のモノシクロペンタジエニル錯体。

【請求項 3】

式 (II) :

{ 但し、 $C_p - Z - A$ が

10

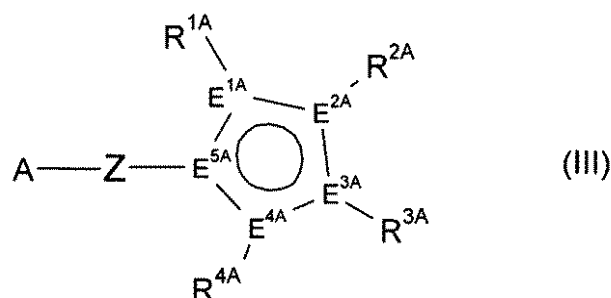
20

30

40

50

【化 1】



10

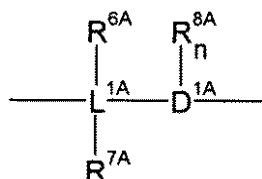
{ 式中、 $E^{1A} \sim E^{5A}$ が、それぞれ炭素を表すか、1 個以下の $E^{1A} \sim E^{5A}$ がリンを表し、 $R^{1A} \sim R^{4A}$ が、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{22}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{22}$ アリール、アルキル部分に 1 ～ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ～ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、 NR^{5A}_2 、 $N(SiR^{5A}_3)_2$ 、 OR^{5A} 、 $OSiR^{5A}_3$ 、 SiR^{5A}_3 、 BR^{5A}_2 を表し、当該有機基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ がハロゲンで置換されていても良く、2 個のビシナル基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ が連結して 5 員、6 員又は 7 員の環を形成しても良く、及び / 又は、2 個のビシナル基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ が連結して N、P、O 及び S から成る群から選択される少なくとも 1 個の原子を有する 5 員、6 員又は 7 員のヘテロ環を形成し、

20

基 R^{5A} が、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1 ～ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ～ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキルを表し、2 個のジェミナル基 R^{5A} が連結して 5 員又は 6 員の環を形成しても良く、

Z が、下記式：

【化 2】



30

(但し、 L^{1A} が炭素、ケイ素又はゲルマニウム、特にケイ素を表し、

D^{1A} が元素周期律表の第 15 族又は第 16 族に属する原子、特に酸素、イオウ、窒素、又はリンを表し、

n が、 D^{1A} が元素周期律表の第 16 族に属する原子である場合には 0 を、 D^{1A} が元素周期律表の第 15 族に属する原子である場合には 1 を表し、

$R^{6A} \sim R^{8A}$ が、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1 ～ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ～ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、又は SiR^{9A}_3 を表し、当該有機基 $R^{6A} \sim R^{8A}$ がハロゲンで置換されていても良く、2 個のジェミナル基又はビシナル基 $R^{6A} \sim R^{8A}$ が連結して 5 員又は 6 員の環を形成しても良く、

40

R^{9A} が、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1 ～ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ～ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、又は $C_6 \sim C_{10}$ アルールオキシを表し、2 個の基 R^{9A} が連結して 5 員又は 6 員の環を形成しても良い。)、

で表される、A と Cp との間の 2 価の架橋基を表し、

A が元素周期律表の第 15 族及び / 又は第 16 族に属する少なくとも 1 個の原子を含む非電荷ドナー又はカルベン、好ましくは非置換、置換又は縮合ヘテロ芳香族環を表す。 }

50

で表される基を表し、

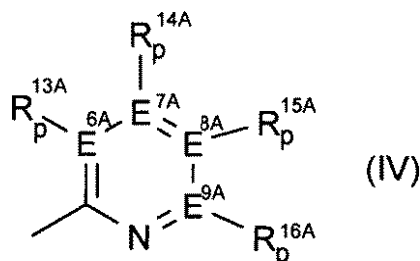
M^A が酸化状態3価のチタン、バナジウム、クロム、モリブデン及びタングステンから成る群から選択された金属を表す。】、

で表される構造部分を含む請求項1又は2に記載のモノシクロペンタジエニル錯体。

【請求項4】

Aが、下記式(IV)：

【化3】



10

{ 但し、 $E^{6A} \sim E^{9A}$ が、それぞれ相互に独立して、炭素又は窒素を表し、

$R^{13A} \sim R^{16A}$ が、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子を有し、アリール部分に6～20個の炭素原子を有するアリールアルキル、又は SiR^{17A}_3 を表し、当該有機基 $R^{13A} \sim R^{16A}$ がハロゲン又は窒素で置換されていても良く、或いはさらに $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子を有し、アリール部分に6～20個の炭素原子を有するアリールアルキル又は SiR^{17A}_3 で置換されていても良く、2個のビシナル基 $R^{13A} \sim R^{16A}$ 又は R^{13A} とZとが連結して5員又は6員の環を形成しても良く、

20

R^{17A} が、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子を有し、アリール部分に6～20個の炭素原子を有するアリールアルキルを表し、2個の基 R^{17A} が連結して5員又は6員の環を形成しても良く、

pが、 $E^{6A} \sim E^{9A}$ が窒素の場合は0を表し、 $E^{6A} \sim E^{9A}$ が炭素の場合は1を表す。}、

30

で表される請求項1～3のいずれか1項に記載のモノシクロペンタジエニル錯体。

【請求項5】

- Z - が - $SiR^{6A}R^{7A}$ - O - を表す請求項3又は4に記載のモノシクロペンタジエニル錯体。

【請求項6】

A) 少なくとも1種の、請求項1～5のいずれか1項に記載のモノシクロペンタジエニル錯体、

B) 任意に、有機又は無機の担体、

C) 任意に、1種以上の活性化化合物、

D) 任意に、オレフィン重合に好適な他の触媒、及び、

40

E) 任意に、元素周期律表の第1、2又は13族に属する金属を含有する1種以上の金属化合物、

を含むオレフィン重合用触媒組成物。

【請求項7】

請求項6に記載の触媒組成物、及び該触媒組成物に対して1:0.1～1:1000の質量比でこの触媒組成物上に重合した1種以上の直鎖の $C_2 \sim C_{10}$ -1-アルケンを含む予備重合触媒組成物。

【請求項8】

請求項6又は7に記載の触媒組成物をオレフィンの重合又は共重合に使用する方法。

【請求項9】

50

請求項 6 又は 7 に記載の触媒組成物の存在下にオレフィンを重合又は共重合することによりポリオレフィンを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シクロペンタジエニル基が元素周期律表の第 14 族に属する少なくとも 1 個の原子と元素周期律表の第 15 族又は第 16 族に属する少なくとも 1 個の原子とを含む少なくとも 1 種の架橋ドナーで置換されているモノシクロペンタジエニル錯体、及び少なくとも 1 種のこのようなモノシクロペンタジエニル錯体を含む触媒組成物、及びこの触媒組成物の製造方法に関する。

10

【0002】

さらに本発明は、この触媒組成物をオレフィンの重合又は共重合に使用する方法、及びこの触媒組成物の存在下にオレフィンを重合又は共重合することによりポリオレフィンを製造する方法、さらにこの方法による得ることができるポリマーに関する。

【背景技術】

【0003】

- オレフィンの重合に使用される多くの触媒は、固定された酸化クロムを基礎とするものである（例えば、Kirk-Othmerによる“Encyclopedia of Chemical Technology, 1981, Vol. 16, p.402”（非特許文献 1）参照）。これらを用いることにより、一般に高分子量のエチレン単独重合体及び共重合体を得られるが、これらは水素に比較的鈍感で、簡単な操作で分子量を制御することはできない。一方、無機酸化物担体に施されたビス（シクロペンタジエニル）クロム（US 3709853 号公報（特許文献 1））、ビス（インデニル）クロム又はビス（フルオレニル）クロム（US 4015059 号公報（特許文献 2））を使用すると、ポリエチレンの分子量を水素添加の簡単な操作で制御することができる。

20

【0004】

チーグラ-ナッタ組成物の場合のように、単一の活性中心を有する、即ちシングルサイト触媒に該当する触媒組成物もまた、最近クロム化合物に関して検討されている。触媒の活性挙動及び共重合挙動、及びこの触媒により得られるポリマーの性質は、配位子骨格を目的に応じて変更することにより簡単に変えることができるはずである。

30

【0005】

DE 19710615 号公報（特許文献 3）には、ドナー配位子で置換されたモノシクロペンタジエニルクロム化合物、及びこの化合物によりエテンとプロペンを重合することができる旨記載されている。このドナーは第 15 族から得られ、非電荷である。ドナーは、 $(ZR_2)_n$ フラグメント { 但し、R は水素、アルキル又はアリールを、Z は第 14 族の原子を表し、 $n = 1$ である } を介してシクロペンタジエニル環に結合している。DE 19630580 号公報（特許文献 4）には、上記 Z が炭素で、アミンドナーと組合せられたものが、特に特許請求の範囲に記載されている。

【0006】

WO 96/13529 号パンフレット（特許文献 5）には、多座配位のモノアニオン性配位子を有する還元された元素周期律表第 4 ~ 6 族の金属の遷移金属錯体が記載されている。これらには、ドナー官能基含有シクロペンタジエニル配位子が含まれる。実施例はチタン化合物に限定されている。

40

【0007】

WO 01/12641 号パンフレット（特許文献 6）には、特にキノリル又はピリジルドナーを有するクロム、モリブデン及びタングステンのモノシクロペンタジエニル錯体が開示されている。キノリル又はピリジルドナーは、シクロペンタジエニル基に直接又は C₁ 又は Si 架橋基を介して結合している。

【0008】

50

W O 0 1 / 9 2 3 4 6 号パンフレット（特許文献 7）には、元素周期律表の第 4 ～ 6 族の元素のシクロペンタジエニル錯体が開示されており、この錯体では、ジヒドロカルビル - Y 基（但し、Y は、元素周期律表第 1 4 族の元素であり、特別なルイス塩基を有するものである）がシクロペンタジエニル基に結合している。

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】U S 3 7 0 9 8 5 3 号公報

【特許文献 2】U S 4 0 1 5 0 5 9 号公報

【特許文献 3】D E 1 9 7 1 0 6 1 5 号公報

【特許文献 4】D E 1 9 6 3 0 5 8 0 号公報

【特許文献 5】W O 9 6 / 1 3 5 2 9 号パンフレット

10

【特許文献 6】W O 9 6 / 1 2 6 4 1 号パンフレット

【特許文献 7】W O 0 1 / 9 2 3 4 6 号パンフレット

【非特許文献 1】"Encyclopedia of Chemical Technology", 1981, Vol. 16, p.402

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

上述の先行技術における触媒組成物の活性は、未だ最適化されていない。さらに、形成される重合体及び共重合体の分子量は、一般に極めて大きい。

【 0 0 1 1 】

そこで、本発明の目的は、簡単かつ高収率で製造することができる、オレフィンの重合に好適な架橋ドナーを有するシクロペンタジエニル配位子を基礎とする別の遷移金属錯体を見いだすことにある。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明者らは、上記目的が、式（ I ）：



{ 但し、Cp がシクロペンタジエニル基を表し、

A が元素周期律表の第 1 5 族又は第 1 6 族に属する少なくとも 1 個の原子を含む非電荷ドナーを表し、

Z が、元素周期律表の第 1 4 族に属する少なくとも 1 個の原子と元素周期律表の第 1 5 族又は第 1 6 族に属する少なくとも 1 個の原子とを含む、A と Cp との間の架橋基を表し、

30

M^A がチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン又はタングステン、又は元素周期律表の第 3 族及びランタニドに属する元素を表し、

m が 1、2 又は 3 を表す。 }

で表される構造的特徴を含むモノシクロペンタジエニル錯体により達成されることを見いだした。

【 0 0 1 3 】

さらに、本発明者らは、本発明のモノシクロペンタジエニル錯体を含む触媒組成物、このモノシクロペンタジエニル錯体又はその触媒組成物をオレフィンの重合又は共重合に使用する方法、及びこのモノシクロペンタジエニル錯体又は触媒組成物の存在下にオレフィンを重合又は共重合することによりポリオレフィンを製造する方法、及びこの方法により得られるポリマーも見いだした。さらに、この方法における中間体及びその製造方法も見出した。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 4 】

本発明のモノシクロペンタジエニル錯体は、式 Cp - (Z - A)_m M^A (I) [記号は上述したのと同じ意味を表す。] で表される構造部分を含んでいる。従って、他の配位子が金属原子 M^A に結合することができる。他の配位子の数は、例えば金属原子の酸化状態に

50

依存している。しかしながら、使用可能な他の配位子が別のシクロペンタジエニル基を含むことはない。好適な他の配位子には、例えば、Xについて記載されるようなモノアニオン性及びジアニオン性配位子が含まれる。さらに、アミン、エーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、スルフィド又はホスフィン等のルイス塩基を金属中心Mに結合させることもできる。モノシクロペンタジエニル錯体は、モノマー状でもダイマー状でもオリゴマー状でも良い。モノシクロペンタジエニル錯体は、モノマー状であるのが好ましい。

【0015】

M^Aは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン及びタングステンから成る群から選択された金属である。触媒活性錯体における遷移金属M^Aの酸化状態は、一般的に当業者に公知である。クロム、モリブデン、及びタングステンは、酸化状態3価で存在していることが極めて多く、チタン、ジルコニウム、ハフニウム及びバナジウムは酸化状態4価で存在していることが多いが、チタンとバナジウムは酸化状態3価でも存在しうる。しかしながら、酸化状態が活性触媒の酸化状態に対応していない錯体を使用することもできる。このような錯体は、適当な活性化剤により適当に還元又は還元することができる。M^Aは、チタン、バナジウム、クロム、モリブデン又はタングステンであるのが好ましい。特に好ましいのは、酸化状態が2、3、及び4価、特に3価のクロムである。

10

【0016】

mは1、2又は3であることができ、すなわち、1個、2個又は3個の基-Z-AがC_pに結合することができる。2個又は3個の基が存在する場合には、それらは同一であっても異なっても良い。1個のみの基-Z-AがC_pに結合しているのが好ましい(m=1)。

20

【0017】

非電荷のドナーAは、元素周期律表の第15族又は第16族に属する少なくとも1個の原子を含む非電荷の官能基又はカルベン、例えば、アミン、イミン、カルボキシアミド、カルボン酸エステル、ケトン(オキソ)、エーテル、チオケトン、ホスフィン、ホスフィット、ホスフィンオキシド、スルホニル、スルホンアミド、カルベン、例えば、N-置換イミダゾル-2-イリデン、又は、非置換の又は置換された又は縮合した部分的に不飽和のヘテロ環又はヘテロ芳香族環である。ドナーAは、遷移金属M^Aに分子間で結合しても良く、遷移金属M^Aに分子内で結合しても良く、遷移金属に結合していなくても良い。ドナーAは金属中心M^Aに分子間で結合しているのが好ましい。式C_p-Z-A-M^Aの構造部分を含むモノシクロペンタジエニル錯体が特に好ましい。

30

【0018】

Zは、元素周期律表の第14族に属する少なくとも1個の原子、特に炭素又はケイ素と、元素周期律表の第15族又は第16族に属する少なくとも1個の原子、特に酸素、イオウ、窒素、又はリンとを含む、AとC_pとの間の架橋基である。元素周期律表の第14族に属する少なくとも1個の原子と、元素周期律表の第15族又は第16族に属する少なくとも1個の原子は、AとC_pとの間を直接連結する成分である。直接連結部-原子(第14族)-原子(第15族又は第16族)-は、Zの最短成分である。Zは元素周期律表の第14族の原子又は第15族又は第16族の原子を介してC_pと結合することができる。Zは第14族の原子を介してC_pと結合しているのが好ましい。

40

【0019】

C_pは、所望の置換パターンを有していても良く、及び/又は1個以上の芳香族環、脂肪族環、ヘテロ環又はヘテロ芳香族環と縮合していても良いシクロペンタジエニル基であり、且つ1、2又は3個の置換基、好ましくは1個の置換基は基-Z-Aであり、及び/又は、1、2又は3個の置換基、好ましくは1個の置換基は基-Z-Aで置換されており、及び/又は、上記芳香族環、脂肪族環、ヘテロ環又はヘテロ芳香族環が縮合した環が1、2又は3個の置換基-Z-A、好ましくは1個の置換基-Z-Aを有している。シクロペンタジエニル骨格自体は、6個の電子を有するC₅環であり、この環では、炭素原子の1個が窒素又はリン、好ましくはリンで置換されていても良い。ヘテロ原子で置換され

50

ていない C_5 環を使用するのが好ましい。N、P、O 及び S から成る群から選択された少なくとも 1 個の原子を含むヘテロ芳香族環又は芳香族環をシクロペンタジエニル骨格に縮合させることができる。ここで、“縮合する”とは、ヘテロ環及びシクロペンタジエニル骨格が、2 個の原子、好ましくは 2 個の炭素原子を共有することを意味する。シクロペンタジエニル基は M^A に結合している。

【0020】

式 $Cp - Z - A - M^A$ (II) で表されるモノシクロペンタジエニル錯体が特に有用である。

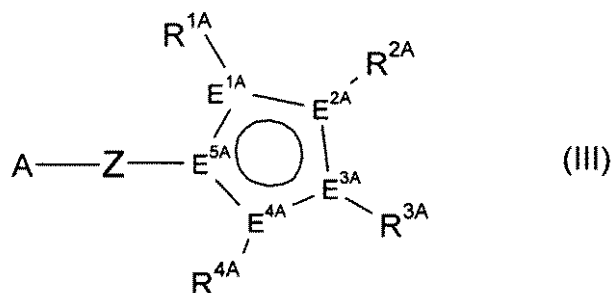
【0021】

但し、上式において、 $Cp - Z - A$ が

10

【0022】

【化1】



20

【0023】

{ 式中、 $E^{1A} \sim E^{5A}$ が、それぞれ炭素を表すか、1 個以下の $E^{1A} \sim E^{5A}$ がリンを表し、 $R^{1A} \sim R^{4A}$ が、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{22}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{22}$ アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、 NR^{5A}_2 、 $N(SiR^{5A}_3)_2$ 、 OR^{5A} 、 $OSiR^{5A}_3$ 、 SiR^{5A}_3 、 BR^{5A}_2 を表し、当該有機基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ がハロゲンで置換されていても良く、及び 2 個のビシナル基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ が連結して 5 員、6 員又は 7 員の環を形成しても良く、及び / 又は 2 個のビシナル基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ が連結して N、P、O 及び S から成る群から選択される少なくとも 1 個の原子を有する 5 員、6 員又は 7 員のヘテロ環を形成し、

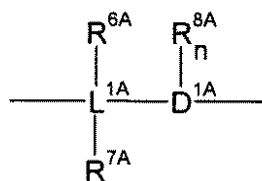
30

R^{5A} が、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキルを表し、及び 2 個のジェミナル基 R^{5A} が連結して 5 員又は 6 員の環を形成しても良く、

Z が、下記式：

【0024】

【化2】



40

【0025】

(但し、 L^{1A} が炭素、ケイ素又はゲルマニウム、特にケイ素を表し、

D^{1A} が元素周期律表の第 15 族又は第 16 族に属する原子、特に酸素、イオウ、窒素、又はリンを表し、

50

n が、 D^{1A} が元素周期律表の第 16 族に属する原子である場合には 0 を、 D^{1A} が元素周期律表の第 15 族に属する原子である場合には 1 を表し、

$R^{6A} \sim R^{8A}$ が、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、又は SiR^{9A}_3 を表し、当該有機基 $R^{6A} \sim R^{8A}$ がハロゲンで置換されていても良く、及び 2 個のジェミナル基又はビシナル基 $R^{6A} \sim R^{8A}$ が連結して 5 員又は 6 員の環を形成しても良く、

R^{9A} が、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、又は $C_6 \sim C_{10}$ アルールオキシを表し、2 個の基 R^{9A} が連結して 5 員又は 6 員の環を形成しても良い。)、
で表される、A と Cp との間の 2 価の架橋基を表し、

A が元素周期律表の第 15 族及び / 又は第 16 族に属する少なくとも 1 個の原子を含む非電荷ドナー又はカルベン、好ましくは非置換、置換又は縮合ヘテロ芳香族環を表す。} で表わされる基を表わし、

M^A が酸化状態 3 価のチタン、バナジウム、クロム、モリブデン及びタングステンから成る群から選択された金属を表す。

【0026】

好ましいシクロペンタジエニル基 Cp では、全ての $E^{1A} \sim E^{5A}$ が炭素である。

【0027】

金属錯体の重合挙動も、置換基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ を変更することによって調製することができる。置換基の数及び種類は、重合されるべきオレフィンが金属原子 M^A に接近する能力に影響を与えることができる。このことにより、様々なモノマー、特に嵩高いモノマーに対する触媒の活性及び選択性が変更させうる。置換基はまた成長ポリマー鎖の停止反応速度にも影響しうるから、形成されるポリマーの分子量もまた置換基の数及び種類により変わりうる。置換基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ の化学構造は、従って、所望の結果を達成し目的に応じた触媒組成物を得るために、広範囲に亘って変更しうる。考えられる有機炭素置換基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ としては、例えば、水素、直鎖状でも分枝状でもよい $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、又は n -ドデシル、置換基として $C_1 \sim C_{10}$ アルキル及び / 又は $C_6 \sim C_{10}$ アリールを有していても良い 5 ~ 7 員のシクロアルキル、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、又はシクロドデシル、直鎖状でも環状でも分枝状でもよく二重結合が鎖末端に存在しても鎖の途中に存在しても良い $C_2 \sim C_{22}$ アルケニル、例えばビニル、1-アリル、2-アリル、3-アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル、又はシクロオクタジエニル、さらにアルキル基によって置換されていても良い $C_6 \sim C_{22}$ アリール、例えばフェニル、ナフチル、ピフェニル、アントラニル、 o -、 m -、 p -メチルフェニル、2,3-, 2,4-, 2,5-又は2,6-ジメチルフェニル、2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6-又は3,4,5-トリメチルフェニル、又はさらにアルキル基によって置換されていても良いアリールアルキル、例えばベンジル、 o -、 m -、 p -メチルベンジル、1-又は2-エチルフェニルである。2 個の基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ が連結して 5 員、6 員又は 7 員の環を形成しても良く、及び / 又は、2 個のビシナル基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ が連結して N、P、O 及び S から成る群から選択される少なくとも 1 個の原子を有する 5 員、6 員又は 7 員のヘテロ環を形成してもよく、及び / 又は、有機基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ がフッ素、臭素又は塩素のようなハロゲンで置換されていても良い。さらに、基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ がアミノ NR^{5A}_2 又は $N(SiR^{5A}_3)_2$ 、アルコキシ又はアリールオキシ OR^{5A} 、例えば、ジメチルアミノ、 N -ピロリジニル、ピコリニル、メトキシ、エトキシ、又はイソプロポキシであることができる。有機ケイ素置換基 SiR^{5A}_3 では、基 R^{5A} は基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ に関してより詳細に記載したのと同じ有機炭素基であ

10

20

30

40

50

ることができ、2個の基 R^{5A} が連結して5員又は6員の環を形成しても良い。例としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、ブチルジメチルシリル、トリブチルシリル、トリ - t - ブチルシリル、トリアリルシリル、トリフェニルシリル、又はジメチルフェニルシリルが挙げられる。これらの基 SiR^{5A}_3 は、窒素又は酸素を介してシクロペンタジエニル骨格に結合してもよく、例としてはトリメチルシリルオキシ、トリエチルシリルオキシ、ブチルジメチルシリルオキシ、トリブチルシリルオキシ、又はトリ - t - ブチルシリルオキシが挙げられる。好ましい基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ は、水素、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、t - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、ビニル、アリル、ベンジル、フェニル、o - ジアルキル - 又は o - ジクロロ - 置換フェニル、トリアルキル - 又はトリクロロ - 置換フェニル、ナフチル、ピフェニル、及びアントラニルである。有機ケイ素置換基としては、アルキル基に1 ~ 10個の炭素原子を有するトリアルキルシリル基が特に好ましく、中でもトリメチルシリル基が極めて好ましい。

10

【0028】

2個のビシナル基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ が、これらと結合している $E^{1A} \sim E^{5A}$ と共に、窒素、リン、酸素及びイオウから選ばれる少なくとも1個の原子、特に好ましくは窒素及びイオウを含むヘテロ環、好ましくはヘテロ芳香族環を形成していても良く、且つ上記ヘテロ環又はヘテロ芳香族環に存在する基 $E^{1A} \sim E^{5A}$ が炭素であることが好ましい。ヘテロ環及びヘテロ芳香族環は5員又は6員の環であるのが好ましい。環の原子として炭素の他に1 ~ 4個の窒素原子及び/又は1個のイオウ又は酸素原子を有していても良い5員のヘテロ環の例として、1, 2 - ジヒドロフラン、フラン、チオフェン、ピロール、イソオキサゾール、3 - イソチアゾール、ピラゾール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾール、1, 2, 4 - オキサジアゾール、1, 2, 5 - オキサジアゾール、1, 3, 4 - オキサジアゾール、1, 2, 3 - トリアゾール及び1, 2, 4 - トリアゾールを挙げることができる。1 ~ 4個の窒素原子及び/又は1個のリン原子を有していても良い6員のヘテロアリアル基の例として、ピリジン、ホスファベンゼン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1, 3, 5 - トリアジン、1, 2, 4 - トリアジン及び1, 2, 3 - トリアジンを挙げることができる。5員又は6員のヘテロ環は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール、アルキル部分に1 ~ 10個の炭素原子を有し、アリール部分に6 ~ 10個の炭素原子を有するアリールアルキル、トリアルキルシリル、又はハロゲン、例えばフッ素、塩素又は臭素、ジアルキルアミド、アルキルアリールアミド、ジアリールアミド、アルコキシ、又はアリールオキシで置換されていても良く、或いは1個以上の芳香族環又はヘテロ芳香族環と縮合されていても良い。ベンゾ縮合5員環のヘテロアリアル基の例としては、インドール、インダゾール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール及びベンゾイミダゾールを挙げることができる。ベンゾ縮合6員環のヘテロアリアル基の例としては、クロマン、ベンゾピラン、キノリン、イソキノリン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、1, 10 - フェナントロリン及びキノリジンを挙げることができる。ヘテロ環の命名及び番号の付け方は、Lettauによる“Chemie der Heterocyclen, 1st edition, VEB, Weinheim 1979”を利用した。ヘテロ環/ヘテロ芳香族環は、ヘテロ環/ヘテロ芳香族環の炭素 - 炭素二重結合を介してシクロペンタジエニル骨格と縮合しているのが好ましい。1個のヘテロ原子を有するヘテロ環/ヘテロ芳香族環は、2, 3 - 又は b - 縮合であるのが好ましい。

20

30

40

【0029】

縮合ヘテロ環を有するシクロペンタジエニル基 C p の例としては、チアペンタレン、2 - メチルチアペンタレン、2 - エチルチアペンタレン、2 - イソプロピルチアペンタレン、2 - n - ブチルチアペンタレン、2 - t - ブチルチアペンタレン、2 - トリメチルシリルチアペンタレン、2 - フェニルチアペンタレン、2 - ナフチルチアペンタレン、3 - メチルチアペンタレン、4 - フェニル - 2, 6 - ジメチル - 1 - チアペンタレン、4 - フェニル - 2, 6 - ジエチル - 1 - チアペンタレン、4 - フェニル - 2, 6 - ジイソプロピル - 1 - チアペンタレン、4 - フェニル - 2, 6 - ジ - n - ブチル - 1 - チアペンタレン、

50

4 - フェニル - 2 , 6 - ジ - トリメチルシリル - 1 - チアペンタレン、アザペンタレン、
 2 - メチルアザペンタレン、2 - エチルアザペンタレン、2 - イソプロピルアザペンタレン、
 2 - n - ブチルアザペンタレン、2 - トリメチルシリルアザペンタレン、2 - フェニル
 アザペンタレン、2 - ナフチルアザペンタレン、1 - フェニル - 2 , 5 - ジメチル - 1
 - アザペンタレン、1 - フェニル - 2 , 5 - ジエチル - 1 - アザペンタレン、1 - フェニル
 - 2 , 5 - ジ - n - ブチル - 1 - アザペンタレン、1 - フェニル - 2 , 5 - ジ - t - ブ
 チル - 1 - アザペンタレン、1 - フェニル - 2 , 5 - ジ - トリメチルシリル - 1 - アザペ
 ンタレン、1 - t - ブチル - 2 , 5 - ジメチル - 1 - アザペンタレン、オキサペンタレン
 、ホスファペンタレン、1 - フェニル - 2 , 5 - ジメチル - 1 - ホスファペンタレン、1
 - フェニル - 2 , 5 - ジエチル - 1 - ホスファペンタレン、1 - フェニル - 2 , 5 - ジ -
 n - ブチル - 1 - ホスファペンタレン、1 - フェニル - 2 , 5 - ジ - t - ブチル - 1 - ホ
 スファペンタレン、1 - フェニル - 2 , 5 - ジ - トリメチルシリル - 1 - ホスファペンタ
 レン、1 - メチル - 2 , 5 - ジメチル - 1 - ホスファペンタレン、1 - t - ブチル - 2 ,
 5 - ジメチル - 1 - ホスファペンタレン、7 - シクロペンタ [1 , 2] チエニル [3 , 4
] シクロペンタジエン及び 7 - シクロペンタ [1 , 2] ピロリル [3 , 4] シクロペンタ
 ジエンを挙げることができる。

10

【 0 0 3 0 】

さらに好ましいシクロペンタジエニル基 C p では、基 $R^{1A} \sim R^{5A}$ の 4 個、即ち 2 対のピ
 シナル基が、2 個のヘテロ環、特にヘテロ芳香族環を形成している。ヘテロ環は、上で詳
 細に述べたものと同じである。2 個の縮合ヘテロ環を有するシクロペンタジエニル基 C p
 の例は、7 - シクロペンタジチオフェン、7 - シクロペンタジピロール及び 7 - シクロペ
 ンタジホスフォルである。

20

【 0 0 3 1 】

縮合ヘテロ環を有するこのようなシクロペンタジエニル基の合成は、例えば上述の W O
 9 8 / 2 2 4 8 6 号パンフレットに記載されている。“metalorganic catalysts for syn
 thesis and polymerization, Springer Verlag 1999, p.150ff”において、Ewenらがこれ
 らのシクロペンタジエニル基の別の合成を記載している。

【 0 0 3 2 】

特に好ましい基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ は、上述の有機炭素置換基及び環状の縮合環を形成する有機
 炭素置換基、すなわち、 $E^{1A} \sim E^{5A}$ 骨格と共に、好ましくは C_5 - シクロペンタジエニル
 骨格と共に例えば置換又は非置換のインデニル、ベンズインデニル、フェナントレニル又
 はテトラヒドロインデニル環をしている基である。

30

【 0 0 3 3 】

このようなシクロペンタジエニル基（好ましくは 1 位に存在する基 - Z - A が無い基）
 の例としては、3 - メチルシクロペンタジエニル、3 - エチルシクロペンタジエニル、3
 - イソプロピルシクロペンタジエニル、3 - t - ブチルシクロペンタジエニル、ジアルキ
 ルシクロペンタジエニル、例えば、テトラヒドロインデニル、2 , 4 - ジメチルシクロペ
 ンタジエニル又は 3 - メチル - 5 - t - ブチルシクロペンタジエニル、トリアルキルシク
 ロペンタジエニル、例えば、2 , 3 , 5 - トリメチルシクロペンタジエニル、及びテトラ
 アルキルシクロペンタジエニル、例えば、2 , 3 , 4 , 5 - テトラメチルシクロペンタジ
 エニル、及び、インデニル、2 - メチルインデニル、2 - エチルインデニル、2 - イソプ
 ロピルインデニル、3 - メチルインデニル、ベンズインデニル、及び 2 - メチルベンズイ
 ンデニルを挙げることができる。縮合環基は、さらに $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アル
 ケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部
 分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、 NR^{5A}_2 、 $N(SiR^{5A}_3)_2$ 、 OR^{5A} 、 $OSiR^{5A}_3$ 又は SiR^{5A}_3 を有しても良く、例えば 4 - メチルインデニル、4 - エ
 チルインデニル、4 - イソプロピルインデニル、5 - メチルインデニル、4 - フェニルイ
 ンデニル、5 - メチル - 4 - フェニルインデニル、2 - メチル - 4 - フェニルインデニル
 又は 4 - ナフチルインデニルである。

40

【 0 0 3 4 】

50

メタロセンのように、本発明のモノシクロペンタジエニル錯体は、キラルであり得る。従って、シクロペンタジエニル骨格上の置換基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ の 1 個が 1 個以上のキラル中心を有することができ、或いは、シクロペンタジエニル基 Cp 自体がエナンチオトピックでありうるため、シクロペンタジエニル基 Cp が金属錯体 M に結合したときにのみキラリティーが誘導される（シクロペンタジエニル化合物のキラリティーに関する形式については、R. Halterman, Chem. Rev. 92, (1992), 965-994 参照）。

【0035】

シクロペンタジエニル Cp と非電荷ドナー A の間の架橋基 Z は、好ましくは炭素又はケイ素と酸素 -、イオウ -、窒素 -、又はリン含有架橋員とから成る 2 価の有機架橋基である。シクロペンタジエニル及び A の間の連結部分の長さを変化させることにより、触媒の活性に影響を与えることができる。Z は L^{1A} を介して Cp に結合しているのが好ましい。

10

【0036】

架橋基 Z における炭素有機置換基 $R^{6A} \sim R^{8A}$ は、例えば下記のものを使用可能である。即ち、水素、直鎖でも分岐でも良い $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、例えばメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、t - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、n - ノニル、n - デシル又は n - ドデシル、置換基として $C_6 \sim C_{10}$ アリールを有していても良い 5 ~ 7 員のシクロアルキル、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル又はシクロドデシル、直鎖でも環式でも分岐でも良く、2 重結合が内部又は末端に存在し得る $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、例えばビニル、1 - アリル、2 - アリル、3 - アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル又はシクロオクタジエニル、置換基としてアルキル基を有していても良い $C_6 \sim C_{20}$ アリール、例えばフェニル、ナフチル、ピフェニル、アントラニル、o -、m -、p - メチルフェニル、2, 3 -、2, 4 -、2, 5 - 又は 2, 6 - ジメチルフェン - 1 - イル、2, 3, 4 -、2, 3, 5 -、2, 3, 6 -、2, 4, 5 -、2, 4, 6 - 又は 3, 4, 5 - トリメチルフェン - 1 - イル、又は置換基としてアルキル基を有しても良いアリールアルキル、例えばベンジル、o -、m -、p - メチルベンジル、1 - 又は 2 - エチルフェニルであり、さらに、基 $R^{6A} \sim R^{8A}$ の 2 個が互いに連結して 5 員又は 6 員の環、例えばシクロヘキサンを形成してもよく、有機基 $R^{6A} \sim R^{8A}$ がフッ素、塩素又は臭素のようなハロゲンで置換されていてもよく、例としてはペンタフルオロフェニル又はビス - 3, 5 - トリフルオロメチルフェン - 1 - イルが挙げられ、またアルキル又はアリールで置換されていてもよい。

20

30

【0037】

特に好ましい置換基 $R^{6A} \sim R^{7A}$ は、水素、直鎖でも分岐でも良い $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、例えばメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、t - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、n - ノニル、n - デシル又は n - ドデシル、置換基としてアルキル基を有していても良い $C_6 \sim C_{20}$ アリール、例えばフェニル、ナフチル、ピフェニル、アントラニル、o -、m -、p - メチルフェニル、2, 3 -、2, 4 -、2, 5 - 又は 2, 6 - ジメチルフェン - 1 - イル、2, 3, 4 -、2, 3, 5 -、2, 3, 6 -、2, 4, 5 -、2, 4, 6 - 又は 3, 4, 5 - トリメチルフェン - 1 - イル、又は置換基としてアルキル基を有しても良いアリールアルキル、例えばベンジル、o -、m -、p - メチルベンジル、1 - 又は 2 - エチルフェニルであり、さらに、基 $R^{6A} \sim R^{7A}$ の 2 個が互いに連結して 5 員又は 6 員の環、例えばシクロヘキサンを形成してもよく、有機基 $R^{6A} \sim R^{7A}$ がフッ素、塩素又は臭素、特にフッ素のようなハロゲンで置換されていてもよく、例としてはペンタフルオロフェニル又はビス - 3, 5 - トリフルオロメチルフェン - 1 - イルが挙げられ、アルキル又はアリールで置換されていてもよい。特に好ましい置換基 $R^{6A} \sim R^{7A}$ は、水素、メチル、エチル、1 - プロピル、2 - イソプロピル、1 - ブチル、2 - t - ブチル、ベンジル、フェニル及びペンタフルオロフェニルである。

40

【0038】

50

有機基 R^{8A} は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、ベンジル、フェニル、 o -ジアルキル - 又は o -ジクロロ - 置換フェニル、トリアルキル - 又はトリクロロ - 置換フェニル、ナフチル、ピフェニル及びアントラニルである。

【0039】

有機ケイ素置換基 SiR^{9A}_3 の R^{9A} としては、基 $R^{6A} \sim R^{8A}$ について上で詳細に記述した基と同じ基が使用可能であり、2個の基 R^{9A} は連結して5又は6員の環を形成しても良い。例としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、ブチルジメチルシリル、トリブチルシリル、トリ- t -ブチルシリル、トリアリルシリル、トリフェニルシリル及びジメチルフェニルシリルが挙げられる。

10

【0040】

Zは、 $-CR^{6A}R^{7A}-D^{1A}(R^{8A})_n$ - または $-SiR^{6A}R^{7A}-D^{1A}(R^{8A})_n$ - 基であるのが好ましく、 $-CR^{6A}R^{7A}-O-$ 、 $-CR^{6A}R^{7A}-NR^{8A}-$ 、 $-SiR^{6A}R^{7A}-O-$ 、 $-SiR^{6A}R^{7A}-NR^{8A}-$ であるのが特に好ましく、 $-SiR^{6A}R^{7A}-O-$ が極めて好ましい。基 $R^{6A} \sim R^{8A}$ に関して示した好ましい形態が、この場合も好ましく、 $-CR^{6A}R^{7A}-$ は好ましくは $-CHR^{6A}-$ 、 $-CH_2-$ - 又は $-C(CH_3)_2-$ 基である。 $-L^{1A}R^{6A}R^{7A}-D^{1A}(R^{8A})_n$ - における L^{1A} は、シクロペンタジエニル基またはAと結合することができる。 L^{1A} 又はその好ましい形態がシクロペンタジエニル基と結合しているのが好ましい。

【0041】

Aは、元素周期律表の第15族又は第16族に属する少なくとも1個の原子を含む非電荷ドナー又はカルベンを意味し、好ましくは酸素、イオウ、窒素、及びリンから成る群から選択された1個以上の原子、好ましくは窒素、リンを含む。Aにおけるドナー官能基は、金属Mに分子内でまたは分子間で結合することができる。Aにおけるドナー官能基は、金属Mに分子内で結合しているのが好ましい。考えられるドナーは、元素周期律表の第15族又は第16族に属する元素を含む非電荷の官能基、例えばアミン、イミン、カルボキシアミド、カルボン酸エステル、ケトン(オキソ)、エーテル、チオケトン、ホスフィン、ホスフィット、ホスフィンオキシド、スルホニル、スルホンアミド、カルベン、例えばN-置換イミダゾル-2-イリデン、または非置換、置換又は縮合ヘテロ環である。AがZとシクロペンタジエニル基とに結合している構成単位の合成は、WO 00/35928号パンフレットに記載しているのと類似の方法で実施することができる。

20

30

【0042】

Aは、 $-OR^{10A}$ 、 $-SR^{10A}$ 、 $-NR^{10A}R^{11A}$ 、 $-PR^{10A}R^{11A}$ 、 $-C=NR^{10A}$ 、及び非置換、置換又は縮合ヘテロ芳香族環であるのが好ましく、 $-NR^{10A}R^{11A}$ 、 $-C=NR^{10A}$ 、及び非置換、置換又は縮合ヘテロ芳香族環であるのが特に好ましい。

【0043】

R^{10A} 及び R^{11A} は、相互に独立してそれぞれ、水素、直鎖でも分岐でも良い $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル又は n -ドデシル、置換基として $C_6 \sim C_{10}$ アリールを有していても良い5~7員のシクロアルキル、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル又はシクロドデシル、直鎖でも環式でも分岐でも良く、2重結合が内部又は末端に存在し得る $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、例えばビニル、1-アリル、2-アリル、3-アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル又はシクロオクタジエニル、置換基としてアルキル基を有していても良い $C_6 \sim C_{20}$ アリール、例えばフェニル、ナフチル、ピフェニル、アントラニル、 o -、 m -、 p -メチルフェニル、2,3-, 2,4-, 2,5- 又は 2,6-ジメチルフェン-1-イル、2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- 又は 3,4,5-トリメチルフェン-1-イル、又は置換基としてアルキル基を有しても良く、アルキル部分に1~10個の炭素

40

50

原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、例えばベンジル、o - 、m - 、p - メチルベンジル、1 - 又は 2 - エチルフェニルであり、または SiR^{12A}_3 であり、有機基 $\text{R}^{10A} \sim \text{R}^{11A}$ がフッ素、塩素又は臭素のようなハロゲン、窒素含有基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルケニル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリール、又は、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、又は SiR^{12A}_3 で置換されていてもよく、2 個のビシナル基 R^{10A} 、 R^{11A} はまた連結して 5 員又は 6 員の環を形成してもよく、基 R^{12A} は、相互に独立してそれぞれ、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルケニル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリール、又は、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキルを表し、2 個の基 R^{12A} が連結して 5 員または 6 員の環を形成しても良い。

10

【0044】

$\text{NR}^{10A}\text{R}^{11A}$ は、アミド置換基である。2 級アミド、例えばジメチルアミド、N - エチルメチルアミド、ジエチルアミド、N - メチルプロピルアミド、N - メチルイソプロピルアミド、N - エチルイソプロピルアミド、ジプロピルアミド、ジイソプロピルアミド、N - メチルブチルアミド、N - エチルブチルアミド、N - メチル - t - ブチルアミド、N - t - ブチルイソブチルアミド、ジブチルアミド、ジ - s - ブチルアミド、ジイソブチルアミド、t - アミル - t - ブチルアミド、ジベンチルアミド、N - メチルヘキシルアミド、ジヘキシルアミド、t - アミル - t - オクチルアミド、ジオクチルアミド、ビス (2 - エチルヘキシル) アミド、ジデシルアミド、N - メチルオクタデシルアミド、N - メチルシクロヘキシルアミド、N - エチルシクロヘキシルアミド、N - イソプロピルシクロヘキシルアミド、N - t - ブチルシクロヘキシルアミド、ジシクロヘキシルアミド、ピロリドン、ペペリジン、ヘキサメチレンイミン、デカヒドロキノリン、ジフェニルアミン、N - メチルアニリド、及び N - エチルアニリドが好ましい。

20

【0045】

イミノ基 - $\text{C} = \text{NR}^{10A}$ では、 R^{10A} は置換基としてアルキル基を有していても良い $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリール、例えばフェニル、ナフチル、ピフェニル、アントラニル、o - 、m - 、p - メチルフェニル、2 , 3 - 、2 , 4 - 、2 , 5 - 又は 2 , 6 - ジメチルフェン - 1 - イル、2 , 3 , 4 - 、2 , 3 , 5 - 、2 , 3 , 6 - 、2 , 4 , 5 - 、2 , 4 , 6 - 又は 3 , 4 , 5 - トリメチルフェン - 1 - イルが好ましい。

30

【0046】

A は、環炭素に加えて、酸素、イオウ、窒素及びリンから成る群から選択されるヘテロ原子を含み得る、非置換、置換又は縮合ヘテロ芳香族環であるのが好ましい。環の原子として、炭素原子に加えて、1 ~ 4 個の窒素原子、又は 1 ~ 3 個の窒素原子及び / 又は 1 個のイオウ原子又は酸素原子を含むことができる 5 員のヘテロアリール基の例としては、2 - フリル、2 - チエニル、2 - ピロリル、3 - イソオキサゾリル、5 - イソオキサゾリル、3 - イソチアゾリル、5 - イソチアゾリル、1 - ピラゾリル、3 - ピラゾリル、5 - ピラゾリル、2 - オキサゾリル、4 - オキサゾリル、5 - オキサゾリル、2 - チアゾリル、4 - チアゾリル、5 - チアゾリル、2 - イミダゾリル、4 - イミダゾリル、5 - イミダゾリル、1 , 2 , 4 - オキサジアゾル - 3 - イル、1 , 2 , 4 - オキサジアゾル - 5 - イル、1 , 3 , 4 - オキサジアゾル - 2 - イル及び 1 , 2 , 4 - トリアゾル - 3 - イルを挙げることができる。1 ~ 4 個の窒素原子及び / 又は 1 個のリン原子を有していても良い 6 員のヘテロアリール基の例として、2 - ピリジニル、2 - ホスファベンゼニル、3 - ピリダジニル、2 - ピリミジニル、4 - ピリミジニル、2 - ピラジニル、1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル、1 , 2 , 4 - トリアジン - 3 - イル、1 , 2 , 4 - トリアジン - 5 - イル、1 , 2 , 4 - トリアジン - 6 - イルを挙げることができる。5 員又は 6 員のヘテロアリール基はまた、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 10 個の炭素原子を有するアリールアルキル、トリアルキルシリル又はハロゲン、例えばフッ素、塩素又は臭素、で置換されていても良く、或いは 1 個以上の芳香族環又はヘテロ芳香族環と縮合されていても良い。ベンゾ - 縮合 5 員

40

50

ヘテロアリール基の例としては、2 - インドリル、7 - インドリル、2 - クマロニル、7 - クマロニル、2 - チアナフテニル、7 - チアナフテニル、3 - インダゾリル、7 - インダゾリル、2 - ベンズイミダゾリル及び7 - ベンズイミダゾリルを挙げることができる。ベンゾ - 縮合 6 員ヘテロアリール基の例としては、2 - キノリル、8 - キノリル、3 - シンノリル、8 - シンノリル、1 - フタラジル、2 - キナゾリル、4 - キナゾリル、8 - キナゾリル、5 - キノキサリル、4 - アクリジル、1 - フェナントリジル、及び1 - フェナジンを挙げることができる。ヘテロ環の命名及び番号の付け方は、L. FieserとM. Fieserによる“Lehrbuch der organischen Chemie, 3rd revised edition, Verlag Chemie, Weinheim 1957”を利用した。

【0047】

10

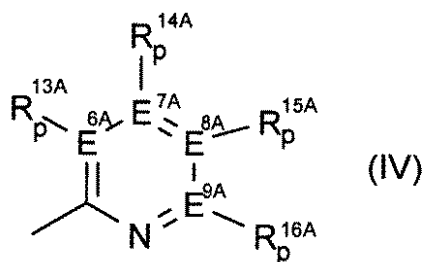
ヘテロ芳香族環 A の中は、ヘテロ芳香族単位に 1、2、3、4 又は 5 個の窒素原子を有する非置換、置換及び / 又は縮合 6 員ヘテロ芳香族環が特に好ましく、中でも置換又は非置換の 2 - ピリジル又は 2 - キノリルが好ましい。

【0048】

したがって、A は式 (IV) で表される基であるのが好ましい。

【0049】

【化 3】



20

【0050】

上式において、 $E^{6A} \sim E^{9A}$ が、それぞれ相互に独立して、炭素又は窒素を表し、 $R^{13A} \sim R^{16A}$ が、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、又は SiR^{17A}_3 を表し、当該有機基 $R^{13A} \sim R^{16A}$ が、ハロゲン又は窒素で置換されていても良く、或いはさらに $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル又は SiR^{17A}_3 で置換されていても良く、2 個のピシナル基 $R^{13A} \sim R^{16A}$ 又は R^{13A} と Z とが連結して 5 員又は 6 員の環を形成しても良く、

R^{17A} が、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキルを表し、2 個の基 R^{17A} が連結して 5 員又は 6 員の環を形成しても良く、

40

p が、 $E^{6A} \sim E^{9A}$ が窒素の場合は 0 を表し、 $E^{6A} \sim E^{9A}$ が炭素の場合は 1 を表す。

【0051】

特に、0 個又は 1 個の $E^{6A} \sim E^{9A}$ が窒素であり、他の基は炭素であるのが好ましい。A は、2 - ピリジル、6 - メチル - 2 - ピリジル、4 - メチル - 2 - ピリジル、5 - メチル - 2 - ピリジル、5 - エチル - 2 - ピリジル、4 , 6 - ジメチル - 2 - ピリジル、3 - ピリダジル、4 - ピリミジル、6 - メチル - 4 - ピリミジル、2 - ピラジニル、6 - メチル - 2 - ピラジニル、5 - メチル - 2 - ピラジニル、3 - メチル - 2 - ピラジニル、3 - エチルピラジニル、3 , 5 , 6 - トリメチル - 2 - ピラジニル、2 - キノリル、4 - メチル - 2 - キノリル、6 - メチル - 2 - キノリル、7 - メチル - 2 - キノリル、2 - キノキサリル又は 3 - メチル - 2 - キノキサリルが特に好ましい。

50

【0052】

製造の容易性を考慮すると、Zが $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ または $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{NR}^{8A}-$ であり、Aが非置換又は置換2-キノリル、又は、非置換又は置換2-ピリジルである化合物が好ましい。この場合に、Aは $-\text{O}-$ または $-\text{NR}^{8A}-$ に結合しているのが好ましい。上述した各基における好ましい形態は、この組み合わせにおいても好ましい。

【0053】

M^A は、酸化状態3価のチタン、バナジウム、クロム、モリブデン及びタングステンから成る群から選択される金属であり、酸化状態3価のチタン及びクロムが好ましい。特に、酸化状態2、3及び4価、特に3価のクロムが好ましい。金属錯体、特にクロム錯体は、対応する金属塩、例えば、金属の塩化物を配位子アニオンと反応させる簡単な方法（例、DE 1 971 061 5号公報の実施例と類似の方法）により得ることができる。

10

【0054】

好ましいモノシクロペンタジエニル錯体は、式 $\text{Cp}-\text{Y}_m\text{M}^A\text{X}^{1A}_n$ （V）で表され、上式において、Cp、Y、A、m及び M^A は上述したのと同義であり、それらの好ましい形態はここでも好ましく、そして

基 X^{1A} は、それぞれ相互に独立して、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、水素、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ アルキル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{10}$ アルケニル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子を有し、アリール部分に6～20個の炭素原子を有するアリールアルキル、 NR^{18A} 、 R^{19A} 、 OR^{18A} 、 SR^{18A} 、 $\text{SO}_3\text{R}^{18A}$ 、 $\text{OC}(\text{O})\text{R}^{18A}$ 、CN、SCN、 η^5 -ジケトナート、CO、 BF_4^- 、 PF_6^- 、又は嵩高い非配位イオンを表し、2個の基 X^{1A} が置換又は非置換のジエン配位子、特に1,3-ジエン配位子を形成してもよく、基 X^{1A} が互いに連結していてもよく、

20

R^{18A} 及び R^{19A} は、それぞれ相互に独立して、水素、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ アルケニル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子を有し、アリール部分に6～20個の炭素原子を有するアリールアルキル、 SiR^{20A}_3 を表し、当該有機基 R^{18A} 、 R^{19A} がハロゲン又は窒素-及び酸素-含有基で置換されていても良く、2個の基 R^{18A} 、 R^{19A} が連結して5員又は6員の環を形成しても良く、

基 R^{20A} は、それぞれ相互に独立して、水素、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルキル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ アルケニル、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子を有し、アリール部分に6～20個の炭素原子を有するアリールアルキルを表し、2個の基 R^{20A} が連結して5員又は6員の環を形成しても良く、

30

nは、1、2又は3である。

【0055】

上述のCp、Y、Z、A、m及び M^A の形態及び好ましい形態は、各々及び組み合わせて、これらの好ましいモノシクロペンタジエニル錯体に対して適用される。

【0056】

配位子 X^{1A} は、例えば、モノシクロペンタジエニル錯体の合成に使用される対応する出発金属化合物を選択することにより決定されうるが、後で変更することもできる。好適な配位子 X^{1A} は、特に、ハロゲン、例えばフッ素、塩素、臭素又はヨウ素、特に塩素である。アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ピニル、アリル、フェニル又はベンジルも、有利な配位子 X^{1A} である。さらに、制限的ではない例として挙げると、配位子 X^{1A} はさらに、トリフルオロアセタート、 BF_4^- 、 PF_6^- 、及び弱配位のアニオン又は配位していないアニオン（例えば、S. Straussによる“Chem. Rev. 1993, 93, 927-942”参照）、例えば $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ を挙げることができる。

40

【0057】

アミド、アルコキシド、スルホナート、カルボキシラート及び η^5 -ジケトナートも特に好適な配位子 X^{1A} である。基 R^{18A} 及び R^{19A} を変更することにより、例えば物理的性質、例えば溶解性、の細かい調整が可能になる。使用可能な有機炭素置換基 R^{18A} 及び R^{19A} の例として、下記のを挙げることができる。即ち、直鎖でも分岐でも良い $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ アルキル、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル

50

、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル又は*n*-ドデシル、置換基として $C_6 \sim C_{10}$ アリールを有していても良い5～7員のシクロアルキル、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル又はシクロドデシル、直鎖でも環式でも分岐でも良く、2重結合が内部又は末端に存在し得る $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、例えばビニル、1-アリル、2-アリル、3-アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル又はシクロオクタジエニル、置換基としてさらにアルキル基及び/又はN-又はO-含有基を有していても良い $C_6 \sim C_{20}$ アリール、例えばフェニル、ナフチル、ピフェニル、アントラニル、*o*-、*m*-、*p*-メチルフェニル、2,3-、2,4-、2,5-又は2,6-ジメチルフェニル、2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,5-、2,4,6-又は3,4,5-トリメチルフェニル、2-メトキシフェニル、2-N,N-ジメチルアミノフェニル、及び、置換基としてさらにアルキル基を有しても良いアリールアルキル、例えばベンジル、*o*-、*m*-、*p*-メチルベンジル、1-又は2-エチルフェニルが挙げられ、 R^{18A} は R^{19A} と結合して5又は6員の環を形成していても良く、及び有機基 R^{18A} 及び R^{19A} がハロゲン、例えばフッ素、塩素又は臭素、で置換されていても良い。有機ケイ素置換基 SiR^{20A}_3 における R^{20A} は、 R^{18A} と R^{19A} に対して上で詳細に記載されたものと同じ基であっても良く、2個の基 R^{20A} が連結して5又は6員の環を形成することが可能である。置換基 SiR^{20A}_3 の例としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、ブチルジメチルシリル、トリブチルシリル、トリアリルシリル、トリフェニルシリル、及びジメチルフェニルシリルが挙げられる。基 R^{18A} 及び R^{19A} として、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、及びビニル、アリル、ベンジル、フェニルを使用するのが好ましい。これらの置換された配位子 X^{1A} のいくつかを使用することが極めて好ましい。なぜならこれらは安価で入手し易い出発材料から得ることができるからである。このため、特に好ましい形態は、 X^{1A} がジメチルアミド、メトキシド、エトキシド、イソプロポキシド、フェノキシド、ナフトキシド、トリフラート、*p*-トルエンスルホナート、アセタート又はアセチルアセトナートであるものである。

【0058】

配位子 X^{1A} の数*n*は、遷移金属 M^A の酸化状態に依存して変わる。このため、数*n*は、一般的な数として表わすことはできない。触媒活性錯体の遷移金属 M^A の酸化状態は、当業者には通常知られている。クロム、モリブデン及びタングステンは、酸化状態3価で存在する確率が極めて高い。バナジウムは酸化状態3又は4価で存在する確率が極めて高い。しかしながら、酸化状態が活性触媒のそれと対応しない錯体を使用することも可能である。このような錯体は、その後適当な活性化剤で還元又は酸化することができる。酸化状態3価のクロム錯体及び酸化状態3価のチタン錯体を使用することが好ましい。

【0059】

この種類の好ましいモノシクロペンタジエニル錯体A)は、1-((2-メチルアミノ)ピリジン)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルクロム(III)ジクロリド、1-((2-オキシ-4-メチルピリジン)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルクロム(III)ジクロリド、1-((2-オキシキノリン)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルクロム(III)ジクロリド、1-((2-オキシ-4-メチルピリミジン)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルクロム(III)ジクロリド、1-((2-オキシピリジン)ジメチルシリル)-3-メチルシクロペンタジエニルクロム(III)ジクロリド、1-((2-オキシピリジン)ジメチルシリル)シクロペンタジエニルクロム(III)ジクロリド、1-((2-メチルアミノ)ピリジン)ジメチルシリル)インデニルクロム(III)ジクロリド、1-((2-オキシ-4-メチルピリジン)ジメチルシリル)インデニルクロム(III)ジクロリド、1-((2-オキシキノリン)ジメチルシリル)インデニルクロム(III)ジクロリド、1-((2-オキシ-4-メチルピリミジン)ジメチルシリル)インデニルクロム(III)ジクロリド、及び1-((2-オキシピ

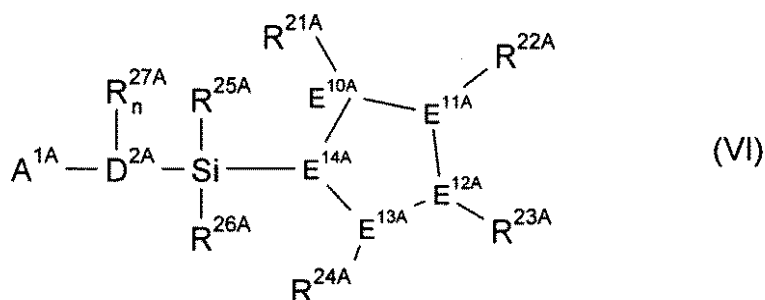
【 0 0 6 0 】

【 0 0 6 1 】

【 0 0 6 2 】

10

【化 4】



20

【 0 0 6 3 】

$R^{21A} \sim R^{24A}$ が、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、又は SiR^{28A}_3 を表し、当該有機基 $R^{21A} \sim R^{24A}$ が、ハロゲンで置換されていても良く、及び 2 個のビシナル基 $R^{21A} \sim R^{24A}$ が連結して 5 員又は 6 員の環を形成しても良く、及び / 又は 2 個のビシナル基 $R^{21A} \sim R^{24A}$ が連結して N、P、O 及び S から成る群から選択される少なくとも 1 個の原子を含むヘテロ環を形成し、

30

基 R^{28A} が、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキルを表し、2 個のジェミナル基 R^{28A} が連結して 5 員又は 6 員の環を形成しても良く、

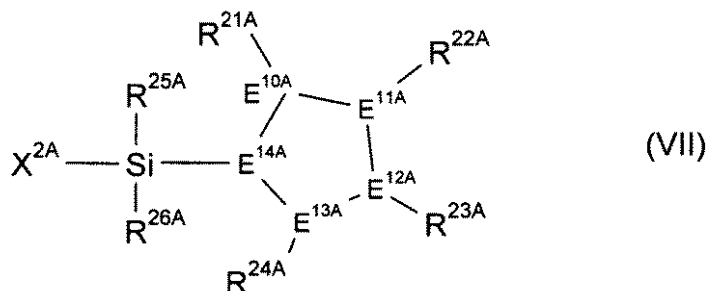
40

n は、D^{1A}が第16族の原子である場合には0を、D^{1A}が第15族の原子である場合には1を表す。}で表されるシクロペンタジエンを製造する方法であって、

a) 式 (VII)

【 0 0 6 4 】

【化 5】



10

【0065】

(式中、 X^{2A} は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、 OR^{29A} または SO_3R^{29A} を表し、 R^{29A} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子を有し、アリール部分に6～20個の炭素原子を有するアリールアルキル、又は SiR^{30A}_3 を表し、基 R^{29A} がハロゲンで置換されていても良く、

基 R^{30A} は、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子を有し、アリール部分に6～20個の炭素原子を有するアリールアルキルを表し、2個の基 R^{30A} が連結して5員又は6員の環を形成しても良い。)で表されるシクロペンタジエンを、式($A^{1A} - D^{2A} R^{27A}_n$) $_p X^{3A}$ 20

(式中、 X^{3A} は水素、 Li 、 Na 、 K 、 BeX^{4A}_o 、 MgX^{4A}_o 、 CaX^{4A}_o 、 SrX^{4A}_o 、 BaX^{4A}_o 、又は ZnX^{4A}_o を表し、

基 X^{4A} は、それぞれ相互に独立してフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、 OR^{31A} 、 SO_3R^{31A} を表し、

p は、 X^{3A} が水素、 Li 、 Na 又は K の場合には1を、 o が0の場合 R^{19A} は、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子を有し、アリール部分に6～20個の炭素原子を有するアリールアルキル、 SiR^{20A}_3 を表し、当該有機基 R^{18A} 、 R^{19A} がハロゲン又は窒素 - 及び酸素 - 含有基で置換されていても良く、2個の基 R^{18A} 、 R^{19A} が連結して5員又は6員の環を形成しても良く、 30

合には2を表し、

o は0又は1を表し、

R^{31A} は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子を有し、アリール部分に6～20個の炭素原子を有するアリールアルキル、又は SiR^{32A}_3 を表し、基 R^{31A} がハロゲンで置換されていても良く、

基 R^{32A} は、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子を有し、アリール部分に6～20個の炭素原子を有するアリールアルキルを表し、2個の基 R^{32A} が連結して5員又は6員の環を形成しても良い。)で表される化合物と反応させる工程a)を含むことを特徴とする方法を発見した。 40

【0066】

有機炭素置換基 $R^{21A} \sim R^{24A}$ としては、例えば以下のものを挙げることができる。即ち、直鎖でも分岐でも良い $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 t -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル又は n -ドデシル、置換基として $C_6 \sim C_{10}$ アリールを有していても良い5～7員のシクロアルキル、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル又はシクロドデシル、直鎖でも環式でも分岐でも良く、2重結合が内部又は末端に存在し得る $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、例えばビニル、1-アリル、2-アリル、3-ア 50

リル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル又はシクロオクタジエニル、置換基としてさらにアルキル基及び/又はN-又はO-含有基を有していても良い $C_6 \sim C_{20}$ アリール、例えばフェニル、ナフチル、ビフェニル、アントラニル、o-、m-、p-メチルフェニル、2,3-、2,4-、2,5-又は2,6-ジメチルフェニル、2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,5-、2,4,6-又は3,4,5-トリメチルフェニル、2-メトキシフェニル、2-N,N-ジメチルアミノフェニル、及び、置換基としてさらにアルキル基を有していても良いアリールアルキル、例えばベンジル、o-、m-、p-メチルベンジル、1-又は2-エチルフェニルが挙げられ、2個のビシナル基 $R^{21A} \sim R^{24A}$ が連結して5又は6員の環を形成しても良く、及び/又は、2個のビシナル基 $R^{21A} \sim R^{24A}$ が連結してN、P、O及びSから成る群から選択される少なくとも1個の原子を含むヘテロ環を形成し、有機基 $R^{21A} \sim R^{24A}$ がハロゲン、例えばフッ素、塩素又は臭素で置換されていても良い。基 $R^{21A} \sim R^{24A}$ としては、水素及び $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、例えばメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、及び、フェニル又はベンジルを使用するのが好ましい。特に好ましい置換基 $R^{21A} \sim R^{24A}$ は、環状の縮合環を形成するものであり、即ち、 $E^{10A} \sim E^{14A}$ と共に、好ましくは C_5 -シクロペンタジエニル骨格と共に、例えば非置換又は置換インデニル、ベンズインデニル、フェナントレニル、又はテトラヒドロインデニル環を形成するものである。

10

【0067】

有機炭素置換基 $R^{25A} \sim R^{27A}$ としては、例えば以下のものを挙げることができる。即ち、直鎖でも分岐でも良い $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル又はn-ドデシル、置換基として $C_6 \sim C_{10}$ アリールを有していても良い5～7員のシクロアルキル、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル又はシクロドデシル、直鎖でも環式でも分岐でも良く、2重結合が内部又は末端に存在し得る $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、例えばビニル、1-アリル、2-アリル、3-アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル又はシクロオクタジエニル、置換基としてさらにアルキル基及び/又はN-又はO-含有基を有していても良い $C_6 \sim C_{20}$ アリール、例えばフェニル、ナフチル、ビフェニル、アントラニル、o-、m-、p-メチルフェニル、2,3-、2,4-、2,5-又は2,6-ジメチルフェニル、2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,5-、2,4,6-又は3,4,5-トリメチルフェニル、2-メトキシフェニル、2-N,N-ジメチルアミノフェニル、及び、置換基としてさらにアルキル基を有していても良いアリールアルキル、例えばベンジル、o-、m-、p-メチルベンジル、1-又は2-エチルフェニルが挙げられ、2個のビシナル基 $R^{25A} \sim R^{27A}$ が連結して5又は6員の環を形成しても良く、有機基 $R^{25A} \sim R^{27A}$ がハロゲン、例えばフッ素、塩素又は臭素で置換されていても良い。基 $R^{25A} \sim R^{26A}$ としては、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、例えばメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、及び、フェニル又はベンジルを使用するのが好ましい。基 R^{27A} としては、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、例えばメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、及びフェニル、2,3-、2,4-、2,5-又は2,6-ジメチルフェニル、2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,5-、2,4,6-又は3,4,5-トリメチルフェニル、又はベンジルを使用するのが好ましい。

20

30

40

【0068】

有機ケイ素置換基 SiR^{28A}_3 の R^{28A} としては、基 $R^{21A} \sim R^{24A}$ について上で詳細に記述した基と同じ基が使用可能であり、2個の基 R^{28A} は連結して5又は6員の環を形成しても良い。例としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、ブチルジメチルシリル、トリブチルシリル、トリアリルシリル、トリフェニルシリル及びジメチルフェニルシリル

50

が挙げられる。

【0069】

A^{1A}は、元素周期律表の第15族及び/又は第16族に属する少なくとも1個の原子を含む非電荷ドナー又はカルベンを意味し、好ましくは酸素、イオウ、窒素、及びリンから成る群から選択された1個以上の原子、好ましくは窒素、リンを含む。例としては、アミン、イミン、カルボキシアミド、カルボン酸エステル、ケトン(オキソ)、エーテル、チオケトン、ホスフィン、ホスフィット、ホスフィンオキシド、スルホニル、スルホンアミド、カルベン、例えばN-置換イミダゾル-2-イリデン、または非置換、置換又は縮合ヘテロ環である。

【0070】

A^{1A}は、R²⁸-C(=O)-、R²⁸-C(=NR^{28A})-、及び、環の炭素の他に酸素、イオウ、窒素およびリンから成る群から選択されたヘテロ原子を含むことができる非置換、置換又は縮合ヘテロ芳香族環であるのが好ましい。環の原子として、炭素原子に加えて、1~4個の窒素原子、又は1~3個の窒素原子及び/又は1個のイオウ原子又は酸素原子を含むことができる5員のヘテロアリール基の例としては、2-フリル、2-チエニル、2-ピロリル、3-イソオキサゾリル、5-イソオキサゾリル、3-イソチアゾリル、5-イソチアゾリル、1-ピラゾリル、3-ピラゾリル、5-ピラゾリル、2-オキサゾリル、4-オキサゾリル、5-オキサゾリル、2-チアゾリル、4-チアゾリル、5-チアゾリル、2-イミダゾリル、4-イミダゾリル、5-イミダゾリル、1,2,4-オキサジアゾル-3-イル、1,2,4-オキサジアゾル-5-イル、1,3,4-オキサジアゾル-2-イル及び1,2,4-トリアゾル-3-イルを挙げることができる。1~4個の窒素原子及び/又は1個のリン原子を有していても良い6員のヘテロアリール基の例として、2-ピリジニル、2-ホスファベンゾイル、3-ピリダジニル、2-ピリミジニル、4-ピリミジニル、2-ピラジニル、1,3,5-トリアジン-2-イル、1,2,4-トリアジン-3-イル、1,2,4-トリアジン-5-イル、1,2,4-トリアジン-6-イルを挙げることができる。5員及び6員のヘテロアリール基はまた、C₁~C₁₀アルキル、C₆~C₁₀アリール、アルキル部分に1~10個の炭素原子を有し、アリール部分に6~10個の炭素原子を有するアリールアルキル、トリアルキルシリル又はハロゲン、例えばフッ素、塩素又は臭素、で置換されていても良く、或いは1個以上の芳香族環又はヘテロ芳香族環と縮合されていても良い。ベンゾ-縮合5員ヘテロアリール基の例としては、2-インドリル、7-インドリル、2-クマロニル、7-クマロニル、2-チアナフテニル、7-チアナフテニル、3-インダゾリル、7-インダゾリル、2-ベンズイミダゾリル及び7-ベンズイミダゾリルを挙げることができる。ベンゾ-縮合6員ヘテロアリール基の例としては、2-キノリル、8-キノリル、3-シンノリル、8-シンノリル、1-フタラジル、2-キナゾリル、4-キナゾリル、8-キナゾリル、5-キノキサリル、4-アクリジル、1-フェナントリジル、及び1-フェナジルを挙げることができる。ヘテロ環の命名及び番号の付け方は、L. FieserとM. Fieserによる“Lehrbuch der organischen Chemie, 3rd revised edition, Verlag Chemie, Weinheim 1957”を利用した。

【0071】

ヘテロ芳香族環A^{1A}の中は、ヘテロ芳香族部分に1、2、3、4又は5個の窒素原子を有する非置換、置換及び/又は縮合6員ヘテロ芳香族環が特に好ましく、中でも置換又は非置換の2-ピリジル又は2-キノリルが好ましい。A^{1A}は、したがって、式(VIII)で表される基が好ましい。

【0072】

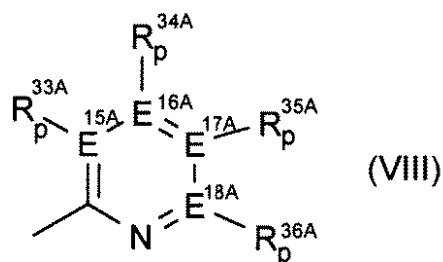
10

20

30

40

【化 6】



10

【0073】

式中、 $E^{15A} \sim E^{18A}$ は、それぞれ相互に独立して、炭素または窒素を表し、

$R^{33A} \sim R^{36A}$ は、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、又は SiR^{37A}_3 を表し、当該有機基 $R^{33A} \sim R^{36A}$ が、ハロゲン又は窒素、さらには $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、又は SiR^{37A}_3 で置換されていても良く、及び 2 個のビシナル基 $R^{33A} \sim R^{36A}$ 又は R^{33A} と R^{35A} が連結して 5 員又は 6 員の環を形成しても良く、

20

基 R^{37A} が、それぞれ相互に独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキルを表し、2 個の基 R^{37A} が連結して 5 員又は 6 員の環を形成しても良く、

p が、 $E^{15A} \sim E^{18A}$ が窒素の場合には 0 を、 $E^{15A} \sim E^{18A}$ が炭素の場合には 1 を表す。

【0074】

特に、0 個又は 1 個の $E^{15A} \sim E^{18A}$ が窒素であり、他のものが炭素であるのが好ましい。 A^{1A} は、2 - ピリジル、6 - メチル - 2 - ピリジル、4 - メチル - 2 - ピリジル、5 - メチル - 2 - ピリジル、5 - エチル - 2 - ピリジル、4 , 6 - ジメチル - 2 - ピリジル、3 - ピリダジル、4 - ピリミジル、6 - メチル - 4 - ピリミジル、2 - ピラジニル、6 - メチル - 2 - ピラジニル、5 - メチル - 2 - ピラジニル、3 - メチル - 2 - ピラジニル、3 - エチルピラジニル、3 , 5 , 6 - トリメチル - 2 - ピラジニル、2 - キノリル、4 - メチル - 2 - キノリル、6 - メチル - 2 - キノリル、7 - メチル - 2 - キノリル、2 - キノキサリル、3 - メチル - 2 - キノキサリル又は 8 - キノリルが特に好ましい。

30

【0075】

D^{2A} は、酸素又は窒素であるのが好ましく、酸素であるのが特に好ましい。

【0076】

有機炭素置換基 R^{29A} 及び R^{31A} としては、以下のものを挙げることができる。即ち、直鎖でも分岐でも良い $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、例えばメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、t - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、n - ノニル、n - デシル又は n - ドデシル、置換基として $C_6 \sim C_{10}$ アリールを有していても良い 5 ~ 7 員のシクロアルキル、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル又はシクロドデシル、直鎖でも環式でも分岐でも良く、2 重結合が内部又は末端に存在し得る $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、例えばビニル、1 - アリル、2 - アリル、3 - アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル又はシクロオクタジエニル、置換基としてさらにアルキル基及び / 又は N - 又は O - 含有基を有していても良い $C_6 \sim C_{20}$ アリール、例えばフェニル、ナフチル、ビフェニル、アントラニル、o - 、m - 、p - メチルフェニル、2 , 3 - 、2 , 4 - 、2 , 5 - 又は 2 , 6 - ジメチルフェニル、2 , 3 , 4 - 、2 , 3 , 5 - 、2 , 3 , 6 - 、2 , 4 ,

40

50

5 -、2, 4, 6 - 又は 3, 4, 5 - トリメチルフェニル、2 - メトキシフェニル、2 - N, N - ジメチルアミノフェニル、及び、置換基としてさらにアルキル基を有しても良いアリールアルキル、例えばベンジル、o -、m -、p - メチルベンジル、1 - 又は 2 - エチルフェニルが挙げられ、有機基 R^{29A} 及び R^{31A} がハロゲン、例えばフッ素、塩素又は臭素で置換されていても良い。基 R^{29A} としては、メチル、フェニル、p - メチルフェニル又はトリフルオロメチルを使用するのが好ましい。基 R^{31A} としては、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、例えばメチル、エチル、n - プロピル、n - ブチル、t - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、フェニル、p - メチルフェニル又はトリフルオロメチルを使用するのが特に好ましい。

【0077】

有機ケイ素置換基 SiR^{30A} 及び SiR^{32A} の R^{30A} 及び R^{32A} としては、基 R^{29A} について上で詳細に記述した基と同じ基が使用可能であり、2 個の基 R^{30A} 又は 2 個の基 R^{32A} は連結して 5 又は 6 員の環を形成しても良い。例としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、ブチルジメチルシリル、トリブチルシリル、トリアリルシリル、トリフェニルシリル及びジメチルフェニルシリルが挙げられる。

【0078】

好適な配位子 X^{2A} は、特に、ハロゲン、例えばフッ素、塩素、臭素又はヨウ素、特に塩素である。アルコキシ基およびスルホナートも特に有用な配位子 X^{2A} である。基 X^{2A} が置換される容易性および速度は、基 R^{29A} の変更によって影響を受けうる。したがって、基 X^{2A} が塩素、トリフラート、又は p - トルエンスルホナートである形態が特に好ましい。

【0079】

好適な配位子 X^{4A} は、特に、ハロゲン、例えばフッ素、塩素、臭素又はヨウ素、特に塩素である。アルコキシ基およびスルホナートも特に有用な配位子 X^{4A} である。基 X^{4A} が塩素、臭素、メトキシド、エトキシド、イソプロポキシド、フェノキシド、トリフラート、又は p - トルエンスルホナートであるのが特に好ましい。

【0080】

X^{3A} は、水素又は電荷が 1 価のカチオンである。マグネシウムのように電荷が 2 価のカチオンを使用することもでき、この場合には、2 番目の正電荷と他の基 ($A - D^{2A} R^{27A}_n$) 又は X^{4A} のような対イオンとが電気的に釣り合っている。その上、ジエチルエーテル又はテトラヒドロフランのようなルイス塩基が上述のカチオンに配位しうる。

【0081】

式 (V I I) における置換又は非置換のシクロペンタジエンは、例えば、置換又は非置換のシクロペンタジエニルアニオンと、式 $SiR^{25A} R^{26A} X^{2A}_2$ で表される化合物、例えば $(CH_3)_2 SiCl_2$ とを反応させることによって製造することができる。この種の反応は、例えば EP - 659757 号公報に記載されている。

【0082】

式 $(A^{1A} - D^{2A} R^{27A}_n)_p X^{3A}$ で表される化合物は、例えば、市販されており、例えば、2 - (メチルアミノ)ピリジン、3 - ヒドロキシイソキノリン、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルピリジン、2 - ヒドロキシ - 6 - メチルピリジン、2 - ヒドロキシ - 4 - メチルピリジン、2 - ヒドロキシピリジン、2 - ヒドロキシキノリンまたは 4 - ヒドロキシキノリンである。 D^{2A} における水素は、塩基による脱プロトン化によって X^{3A} (水素でない) で置換することができる。塩基としては、例えばリチウムアルキル、水素化ナトリウム、ナトリウムアミド、ナトリウムアルコキシド、ナトリウムアルキル、水素化カリウム、カリウムアミド、カリウムアルコキシド、カリウムアルキル、マグネシウムアルキル、アルキルマグネシウムハライド、又はこれらの混合物を用いることができる。塩基の $(A^{1A} - D^{2A} R^{27A}_n)_p X^{3A}$ に対するモル比は、通常 0.4 : 1 ~ 100 : 1 の範囲、好ましくは 0.9 : 1 ~ 10 : 1 の範囲、特に好ましくは 0.95 : 1 ~ 1.1 : 1 の範囲である。脱プロトン化工程での溶剤として、全ての非プロトン性溶剤、特に脂肪族及び芳香族炭化水素、例えば n - ペンタン、n - ヘキサン、イソヘキサン、n - ヘプタン、イソヘプタン、デカリン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン又はキシレン；エーテル類、例えばジ

10

20

30

40

50

エチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン又はジエチレングリコールジメチルエーテル；及びこれらの混合物を使用することができる。脱プロトン化反応は、 $-100 \sim +160$ 、特に $-80 \sim +100$ で行うことができる。 40 を超える温度では、溶剤として、エーテルを含まないか、少ない割合でしかエーテルを含まない芳香族又は脂肪族溶剤を使用するのが好ましい。

【0083】

化合物 $(A^{1A} - D^{2A} R^{27A}_n)_p H$ が使用される場合には、ルイス塩基、例えばアミンを所望によりさらに使用することができる。3個の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基を有するトリアルキルアミンを使用するのが好ましい。ルイス塩基の $(A^{1A} - D^{2A} R^{27A}_n)_p H$ に対する割合は、通常 $0.1 : 1 \sim 10 : 1$ の範囲、好ましくは $0.5 : 1 \sim 2 : 1$ の範囲である。

10

【0084】

工程a)の反応の溶媒として、全ての非プロトン性溶剤、特に脂肪族及び芳香族炭化水素、例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、n-ヘプタン、イソヘプタン、デカリン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン又はキシレン；エーテル類、例えばジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン又はジエチレングリコールジメチルエーテル；及びこれらの混合物を使用することができる。反応は、 $-100 \sim +160$ 、好ましくは $-80 \sim +100$ 、特に好ましくは $0 \sim 60$ で行うことができる。 40 を超える温度では、溶剤として、エーテルを含まないか、少ない割合でしかエーテルを含まない芳香族又は脂肪族溶剤を使用するのが好ましい。

【0085】

20

工程a)において形成される式(VI)のシクロペンタジエンは、次の工程b)において、例えば無機副生成物をろ過する工程及び/又は溶媒を蒸留除去する工程により分離することができる。非水状態の精製が好ましい。

【0086】

このようにして得られたシクロペンタジエン(VI)を、続いて、慣用的な方法、例えば水素化カリウム又はn-ブチルリチウムによって脱プロトン化し、さらに適当な遷移金属化合物、例えば三塩化クロム・三(テトラヒドロフラン)と反応させて、対応するモノシクロペンタジエニル錯体(A)を得ることができる。特に良好な収率は、脱プロトン化をt-ブチルリチウムで行った場合に得られ、これは、架橋基が1個より多い炭素原子を含む置換基で置換されている場合に、特に有効であることがわかっている。その上、シクロペンタジエン(VI)を、例えば、EP-A-742046号公報の反応に類似した方法を使用して、直接クロムアミドと反応させてモノシクロペンタジエニル錯体(A)を得ることができる。

30

【0087】

シクロペンタジエン(VI)を得るためのこの方法は、簡単な出発材料を使用して良好な収率が得られるため、特に有用である。

【0088】

本発明のモノシクロペンタジエニル錯体は、オレフィン重合用触媒組成物として、単独で、或いはさらなる成分と共に使用することができる。本発明者らは、さらに、

A)少なくとも1種の、本発明のモノシクロペンタジエニル錯体、

40

B)任意に、有機又は無機の担体、

C)任意に、1種以上の活性化化合物、

D)任意に、オレフィン重合に好適な1種以上の触媒、及び

E)任意に、元素周期律表の第1、2又は13族の金属を含有する1種以上の金属化合物

を含むオレフィン重合用触媒組成物を見いだした。

【0089】

従って、一種より多い本発明のモノシクロペンタジエニル錯体を、同時に、重合すべきオレフィン又は複数のオレフィンと接触させることができる。この方法は、広い範囲のポリマーをこのようにして製造することができるという利点を有する。例えば、二峰性生成

50

物をこのようにして製造することができる。

【0090】

気相又は懸濁液中での重合法に使用することができる本発明のモノシクロペンタジエニル錯体については、これらを固体の形態で使用する、即ちこれらを固体担体B)に施すことがしばしば有利である。さらに、担持されたモノシクロペンタジエニル錯体は高い生産性を有する。このため、本発明のモノシクロペンタジエニル錯体は、有機又は無機の担体B)に任意に固定することができ、重合において担持形態で使用する事ができる。これにより、例えば、反応器内の堆積物を避けることができ、及びポリマーの形態を制御することが可能となる。担持材料として、シリカゲル、塩化マグネシウム、酸化アルミニウム、メソ多孔性材料、アルミノケイ酸塩、ハイドロタルサイト、及び有機ポリマー、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン又は極性官能化ポリマー、例えばエチレンとアクリル酸エステル、アクロレイン又は酢酸ビニルとの共重合体、を使用するのが好ましい。

10

【0091】

本発明のモノシクロペンタジエニル錯体及び少なくとも1種の活性化化合物C)を含み、さらに担体成分B)を含む触媒組成物が特に好ましい。

【0092】

このような担持触媒組成物を得るために、非担持触媒組成物を担体成分B)と反応させることができる。担体成分B)、本発明のモノシクロペンタジエニル錯体A)及び活性化化合物C)を組み合わせる順序は、原則として重要でない。本発明のモノシクロペンタジエニル錯体A)及び活性化化合物C)は、それぞれ独立に、又は同時に担体に固定することができる。それぞれの工程の後に、固形物を適当な不活性溶剤、例えば脂肪族又は芳香族炭化水素、で洗浄することができる。

20

【0093】

担持触媒組成物の製造の好ましい方法においては、少なくとも1種の本発明のモノシクロペンタジエニル錯体を、適当な溶媒中で、好ましくは可溶性の反応生成物、付加物又は混合物を与える溶剤中で、少なくとも1種の活性化化合物C)と接触させる。その後、このようにして得られた製造物を、脱水又は不動態化した担体材料と混合し、溶剤を除去し、そして得られた担持モノシクロペンタジエニル錯体触媒組成物を全部の又はほとんどの溶剤が担体材料の孔から除去されるまで乾燥する。担持触媒は、易流動性粉末として得られる。上記方法の工業的実施の例は、WO96/00243号パンフレット、WO98/40419号パンフレット又はWO00/05277号パンフレットに記載されている。別の好ましい形態は、まず活性化成分C)を担体成分B)に施す段階、次いでこの担持化合物を本発明のモノシクロペンタジエニル錯体A)と接触させる段階を含む。

30

【0094】

担体成分B)として、有機又は無機の固体である微細粒子の担体を使用するのが好ましい。特に、担体成分B)は、多孔性担体、例えばタルク、板状ケイ酸塩、例えばモンモリロナイト又はマイカ、無機酸化物、或いは微細粒子のポリマー粉末(例、ポリオレフィン又は極性官能基を有するポリマー)である。

【0095】

好ましく使用される担体材料は、 $10 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積、 $0.1 \sim 5 \text{ mL/g}$ の細孔容積、及び $1 \sim 500 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する。 $50 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積、 $0.4 \sim 3.5 \text{ mL/g}$ の細孔容積及び $5 \sim 350 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する担体が好ましい。特に、 $200 \sim 550 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積、 $0.5 \sim 3.0 \text{ mL/g}$ の細孔容積及び $10 \sim 150 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する担体が好ましい。

40

【0096】

無機担体は、熱処理することができる。例えば吸着水を除去するために熱処理が行われる。このような乾燥処理は、一般に、 $80 \sim 300$ 、好ましくは $100 \sim 200$ で行われ、その際 $100 \sim 200$ の乾燥を、減圧下及び/又は不活性ガス(例、窒素)雰囲気下で行うことが好ましく、或いは無機担体を、所望の固体構造及び/又は所望の表面O

50

H 濃度に設定するために、200～1000 でか焼することができる。担体を、慣用の乾燥剤、例えば金属アルキル、好ましくはアルミニウムアルキル、クロロシラン又は SiCl_4 、或いはメチルアルミノキサン、を用いて化学的に処理することもできる。適当な処理方法は、例えば WO 00 / 31090 号パンフレットに記載されている。

【0097】

無機担体材料を化学的に変性することもできる。例えば、シリカゲルの NH_4SiF_6 又は他のフッ素化剤による処理により、シリカゲル表面のフッ素化が行われ、またシリカゲルの窒素 - 、フッ素 - 又はイオウ - 含有基を有するシランによる処理により、対応する変性されたシリカゲル表面が得られる。

【0098】

有機担体材料、例えば微細粒子ポリオレフィン粉末（例、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリスチレン）も使用することができる。この場合も、使用前の適当な精製及び乾燥処理により、吸着水分、残留溶剤又は他の不純物を同様に除去するのが好ましい。官能基、例えばアンモニウム基又はヒドロキシル基により少なくとも1種の触媒成分を固定することができるような官能化ポリマー担体、例えばポリスチレン、ポリエチレン又はポリプロピレンを基礎とする官能化ポリマー担体を使用することも可能である。

【0099】

担体成分 B) として適当な無機酸化物は、元素周期律表の 2、3、4、5、13、14、15 及び 16 族の元素の酸化物の中から見出すことができる。担体として好ましい酸化物の例としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、並びにカルシウム、アルミニウム、珪素、マグネシウム又はチタンの混合酸化物、さらに対応する酸化物の混合物が含まれる。単独で、又は上述の好ましい酸化物担体との組み合わせとして使用できる他の無機酸化物は、例えば、 MgO 、 CaO 、 AlPO_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 又は B_2O_3 又はこれらの混合物である。

【0100】

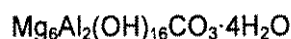
オレフィンの重合用触媒に用いられる固体の担体成分 B) として、シリカゲルを使用するのが好ましい。なぜなら、オレフィン重合用の担体として寸法及び構造が適当な粒子をこの材料から製造することができるからである。より小さな顆粒状の粒子、すなわち一次粒子の球形の凝集物を含む噴霧乾燥シリカゲルが特に有用であることが分かっている。シリカゲルを使用前に乾燥及び / 又はか焼することができる。

【0101】

他の好ましい担体 B) は、ハイドロタルサイト及びか焼されたハイドロタルサイトである。鉱物学において、ハイドロタルサイトは、以下の理想式：

【0102】

【化 7】



を有し、その構造がブルーサイト $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の構造から誘導される天然鉱物である。ブルーサイトは、最密充填されたヒドロキシルイオンの二つの層間の八面体の孔隙に金属イオンが配置されており、かつこの八面体の孔隙の第二層のみが全て占められているような板状構造に結晶化する。ハイドロタルサイトにおいて、マグネシウムイオンの一部がアルミニウムイオンに置き換えられると、層のパケットに正電荷がもたらされる。この正電荷は、結晶水と共に層間に配置されたアニオンによって補償される。

【0103】

上述の板状構造は、マグネシウム - アルミニウムの水酸化物の場合ばかりでなく、一般に、下記式で表される板状構造を有する混合金属水酸化物の場合にも見出される。

【0104】

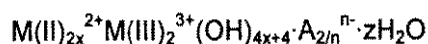
10

20

30

40

【化 8】



【0105】

上式において、M(II)が2価の金属、例えばMg、Zn、Cu、Ni、Co、Mn、Ca及び/又はFeを表し、M(III)が3価の金属、例えばAl、Fe、Co、Mn、La、Ce及び/又はCrを表し、Xが0.5間隔で0.5～1.0の数を表し、Aが侵入型のアニオンを表し、nが侵入型アニオンの電荷を表し、1～8の範囲であることができ、通常1～4の範囲であり、そして、zが1～6の整数であり、特に2～4を表す。侵入型アニオンとしては、有機アニオン、例えばアルコキシドアニオン、アルキルエーテルスルファートアニオン、アリールエーテルスルファートアニオン又はグリコールエーテルスルファートアニオン、無機アニオン、例えば特に炭酸アニオン、炭酸水素アニオン、硝酸アニオン、塩化物アニオン、硫酸アニオン又は $B(OH)_4^-$ 或いはポリオキソ金属アニオン、例えば $Mo_7O_{24}^{6-}$ 又は $V_{10}O_{28}^{6-}$ が挙げられる。しかしながら、複数のこのようなアニオンの混合物も存在する場合がある。

10

【0106】

従って、板状構造を有するこのような混合金属水酸化物の全ては、本発明においてはハイドロタルサイトとして見なされる。

20

【0107】

ハイドロタルサイトから、か焼、即ち加熱によって、か焼ハイドロタルサイトに転化することができ、加熱により、所望のヒドロキシル基含有量に設定することができる。さらに、結晶構造も変化する。本発明に従って使用されるか焼ハイドロタルサイトの製造は、通常、180℃を超える温度で行われる。250℃～1000℃、特に400℃～700℃の条件で3～24時間に亘ってか焼するのが好ましい。か焼中に固体上に空気又は不活性ガスを通過させるか、或いは真空にすることができる。

【0108】

加熱時に、天然又は合成のハイドロタルサイトから最初に水が放出され、即ち乾燥が生じる。さらなる加熱時、即ち実際のか焼処理時に、金属水酸化物は、これからヒドロキシル基及び侵入型アニオンが除去されて、金属酸化物に転化され、その際に、OH基又は侵入型アニオン、例えば炭酸アニオンが依然としてか焼ハイドロタルサイト中に存在し得る。この現象の測定は、強熱減量による。強熱減量とは、2工程、即ち最初に乾燥炉中で200℃にて30分間に亘って、その後マッフル炉中で950℃にて1時間に亘って加熱されるサンプルが受ける質量損失に該当する。

30

【0109】

従って、成分(B)として使用されるか焼ハイドロタルサイトは、2価及び3価の金属M(II)及びM(III)(但し、M(II)のM(III)に対するモル比は一般に0.5～1.0の範囲であり、0.75～8の範囲が好ましく、特に1～4である。)の混合酸化物である。さらに、通常のレベルの不純物、例えばSi、Fe、Na、Ca又はTi並びに塩化物及び硫酸塩も含まれる場合がある。

40

【0110】

好ましいか焼ハイドロタルサイトB)は、M(II)がマグネシウムであり、M(III)がアルミニウムである混合酸化物である。このようなアルミニウム-マグネシウム混合酸化物は、ハンブルクのCondea Chemie GmbH(現在はSasol Chemie)から商標名プラロックスMg(Puralox Mg)として市販されている。

【0111】

構造的な変換が完了しているか又は実質的に完了しているか焼ハイドロタルサイトが好ましい。か焼、即ち構造の変換を、例えばX線回折パターンによって確認することができる。

50

【 0 1 1 2 】

使用されるハイドロタルサイト、か焼ハイドロタルサイト又はシリカゲルは、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $15 \sim 100 \mu\text{m}$ 、特に $20 \sim 70 \mu\text{m}$ の平均粒径 d_{50} 及び一般に $0.1 \sim 10 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.2 \sim 5 \text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積、そして $30 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $100 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する微細粒子状の粉末として用いられるのが一般的である。本発明のモノシクロペンタジエニル錯体は、最終触媒組成物中の遷移金属錯体濃度が担体B) 1 g あたり、 $5 \sim 200 \mu\text{mol}$ 、好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{mol}$ 、特に好ましくは $25 \sim 70 \mu\text{mol}$ となるような量で用いられるのが好ましい。

【 0 1 1 3 】

本発明のモノシクロペンタジエニル錯体のいくつかは、それ自体は殆ど重合活性を有しておらず、そのため、良好な重合活性を示すことができるようにするために、錯体を活性化剤、即ち成分C)と接触させる。このような理由から、触媒組成物は必要によりさらに成分C)として1種以上の活性化化合物、好ましくは少なくとも1種のカチオン形成化合物C)を含む。

【 0 1 1 4 】

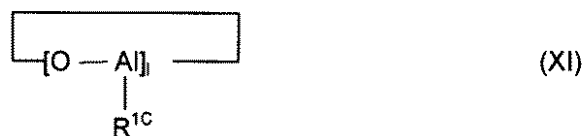
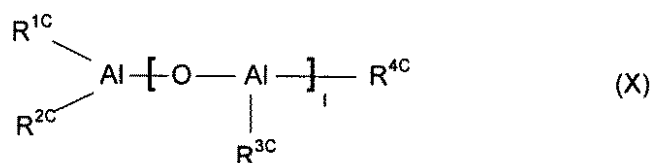
モノシクロペンタジエニル錯体A)と反応して、これを触媒活性な、又はより活性な化合物に転化させ得る好適な化合物C)としては、例えば、アルミノキサン、非電荷の強ルイス酸、ルイス酸カチオンを有するイオン性化合物、又はカチオンとしてブレンステッド酸を有するイオン性化合物のような化合物が挙げられる。

【 0 1 1 5 】

アルミノキサンとして、例えば、W O O O / 3 1 0 9 0 号パンフレットに記載されている化合物を使用することができる。特に有用なアルミノキサンは、式(X)又は(XI)：

【 0 1 1 6 】

【 化 9 】



【 0 1 1 7 】

[但し、基 $\text{R}^{1\text{C}} \sim \text{R}^{4\text{C}}$ が、相互に独立してそれぞれ $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基、好ましくは、メチル、エチル、ブチル、又はイソブチルを表し、

l が $1 \sim 30$ 、好ましくは $5 \sim 25$ の整数を表す。]

で表わされる開鎖状又は環状アルミノキサン化合物である。

【 0 1 1 8 】

特に有用なアルミノキサン化合物は、メチルアルミノキサンである。

【 0 1 1 9 】

これらのオリゴマーのアルミノキサン化合物は、通常、トリアルキルアルミニウム溶液と水との制御された反応によって製造される。一般に、このようにして得られたオリゴマーのアルミノキサン化合物は、様々な長さの鎖状分子と環状分子の混合物の形で存在する。従って、上の l の値は平均値として見なされる。アルミノキサン化合物は、他の金属ア

10

20

30

40

50

ルキル、通常はアルミニウムアルキルとの混合物として存在することもできる。成分 C) として好適なアルミノキサン製品は市販されている。

【 0 1 2 0 】

さらに、成分 C) として、式 (X) 又は (X I) のアルミノキサン化合物の代わりに、炭化水素基の一部を水素原子又はアルコキシ、アリアルオキシ、シロキシ又はアミドの各基で置換した変性アルミノキサンを使用することもできる。

【 0 1 2 1 】

モノシクロペンタジエニル錯体 A) とアルミノキサン化合物を、まだ存在するアルキルアルミニウムを含むアルミノキサン化合物におけるアルミニウムの、モノシクロペンタジエニル錯体 A) における遷移金属に対する原子比が 1 : 1 ~ 1 0 0 0 : 1、好ましくは 1 0 : 1 ~ 5 0 0 : 1、特に好ましくは 2 0 : 1 ~ 4 0 0 : 1 の範囲になるような量で使用する

10

【 0 1 2 2 】

別の種類の好適な活性化化合物 C) は、ヒドロキシアアルミノキサンである。このアルミノキサンは、例えば、アルキルアルミニウム化合物、特にトリイソブチルアルミニウムに、1 当量のアルミニウムに対して 0 . 5 ~ 1 . 2 当量の水、好ましくは 0 . 8 ~ 1 . 2 当量の水を、低温、一般的には 0 未満の温度で添加することによって製造可能である。このような化合物及びこのような化合物のオレフィン重合での使用法は、例えば、W O 0 0 / 2 4 7 8 7 号パンフレットに記載されている。ヒドロキシアアルミノキサン化合物におけるアルミニウムの、モノシクロペンタジエニル錯体 A) における遷移金属に対する原子比は、1 : 1 ~ 1 0 0 : 1 の範囲が一般的であり、1 0 : 1 ~ 5 0 : 1 の範囲が好ましく、特に 2 0 : 1 ~ 4 0 : 1 の範囲が好ましい。この場合にモノシクロペンタジエニル金属ジアルキル化合物 A) を使用するのが好ましい。

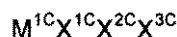
20

【 0 1 2 3 】

非電荷の強ルイス酸として、式 (X I I) :

【 0 1 2 4 】

【 化 1 0 】



(XII)

30

【 0 1 2 5 】

[但し、 M^{1C} が元素周期律表の第 1 3 族の元素、好ましくは B、Al 又は Ga、特に好ましくは B を表わし、

X^{1C} 、 X^{2C} 及び X^{3C} が、それぞれ水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、炭素原子数 1 ~ 1 0 個のアルキル部分と炭素原子数 6 ~ 2 0 個のアリール部分とを有するアリールアルキル、アリールアルキル、ハロアルキル又はハロアリール、又はフッ素、塩素、臭素又はヨウ素、好ましくはハロアリール、特に好ましくはペンタフルオロフェニルを表わす。]

で表される化合物が好ましい。

【 0 1 2 6 】

非電荷の強ルイス酸の他の例は、W O 0 0 / 3 1 0 9 0 号パンフレットに記載されている。

40

【 0 1 2 7 】

この種の成分 C) として特に有用な化合物は、ボラン及びボロキシン、例えばトリアルキルボラン、トリアリールボラン、又はトリメチルボロキシンである。少なくとも 2 個の完全にフッ素化されたアリール基を有するボランを使用するのが特に好ましい。 X^{1C} 、 X^{2C} 及び X^{3C} が同一である式 (X I I) で表される化合物が特に好ましく、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボランが極めて好ましい。

【 0 1 2 8 】

好適な化合物 C) は、式 (X I I) で表されるアルミニウム又はホウ素化合物を水、ア

50

ルコール、フェノール誘導体、チオフェノール誘導体又はアニリン誘導体と反応させることによって製造するのが好ましく、その際に、ハロゲン化された、特に完全にフッ素化されたアルコール及びフェノールが特に重要である。特に有用な化合物の例は、ペンタフルオロフェノール、1, 1 - ビス(ペンタフルオロフェニル)メタノール及び4 - ヒドロキシ - 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6' - ノナフルオロビフェニルである。式(XII)で表される化合物とブレンステッド酸との組み合わせ例は、特に、トリメチルアルミニウム/ペンタフルオロフェノール、トリメチルアルミニウム/1 - ビス(ペンタフルオロフェニル)メタノール、トリメチルアルミニウム/4 - ヒドロキシ - 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6' - ノナフルオロビフェニル、トリエチルアルミニウム/ペンタフルオロフェノール及びトリイソブチルアルミニウム/ペンタフルオロフェノール及びトリエチルアルミニウム/4, 4' - ジヒドロキシ - 2, 2', 3, 3', 5, 5', 6, 6' - オクタフルオロビフェニルヒドレートである。

10

【0129】

式(XII)で表される他の好適なアルミニウム及びホウ素化合物では、 X^{1c} がOH基を表す。この種の化合物の例は、ボロン酸及びボリン酸、特に完全にフッ素化されたアール基を有するボリン酸、例えば $(C_6F_5)_2BOH$ である。

【0130】

活性化化合物C)として適当な非電荷の強ルイス酸はまた、ボロン酸と2当量のアルミニウムトリアルキルとの反応生成物、又はアルミニウムトリアルキルと2当量の酸性のフッ素化、特に完全にフッ素化された炭化水素化合物、例えばペンタフルオロフェノール又はビス(ペンタフルオロフェニル)ボリン酸との反応生成物を含む。

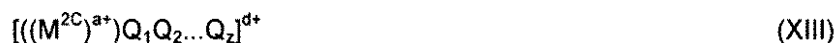
20

【0131】

ルイス酸カチオンを有する好適なイオン性化合物には、式(XIII)：

【0132】

【化11】



【0133】

30

[但し、 M^{2C} が元素周期律表の第1～16族に属する元素を表し、

Q_1 から Q_z が、 $C_1 \sim C_{28}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、炭素原子数1～28個のアルキル部分と炭素原子数6～20個のアリール部分とを有するアリールアルキル又はアリールアルキル又はハロアルキル又はハロアリール、置換基として $C_1 \sim C_{10}$ アルキルを有していても良い $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{28}$ アルコキシ、 $C_6 \sim C_{15}$ アリールオキシ、シリル、又はメルカプチル基等の1価の負電荷基を表し、

aが1～6の整数を表し、

zが0～5の整数を表し、

dが - zの差を表すが、dは1以上である。]

で表されるカチオンの塩様化合物が含まれる。

40

【0134】

特に有用なカチオンは、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、及びスルホニウムカチオン、さらにカチオン性遷移金属錯体である。トリフェニルメチルカチオン、銀カチオン及び1, 1' - ジメチルフェロセニルカチオンを特に挙げることができる。これらは、非配位の対イオンを有しているのが好ましく、特に、WO 91/09882号パンフレットにも記載されているホウ素化合物、なかでもテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートが好ましい。

【0135】

非配位アニオンを有する塩は、ホウ素又はアルミニウム化合物、例えばアルミニウムアルキルを、2個以上のホウ素又はアルミニウム原子が互いに結合するように反応可能な第

50

2の化合物、例えば水、及び上記ホウ素又はアルミニウム化合物とイオン化したイオン性化合物を形成する第3の化合物、例えばトリフェニルクロロメタン、又は必要により塩基、好ましくは有機窒素含有塩基、例えばアミン、アニリン誘導体又は窒素のヘテロ環式化合物と組み合わせることによって製造することもできる。さらに、同様にホウ素又はアルミニウム化合物と反応する第4の化合物、例えばペンタフルオロフェノールを添加することができる。

【0136】

カチオンとしてブレンステッド酸を含むイオン性化合物も同様に、非配位対イオンを有しているのが好ましい。ブレンステッド酸として、プロトン化アミン又はアニリン誘導体が特に好ましい。好ましいカチオンは、N, N - ジメチルアニリニウムカチオン、N, N - ジメチルシクロヘキシルアンモニウムカチオン、N, N - ジメチルベンジルアンモニウムカチオン、及び後の2つの誘導体である。

10

【0137】

WO 97 / 36937号パンフレットに記載されているようなアニオン性ホウ素ヘテロ環式化合物を含む化合物、特にジメチルアニリニウムボラタベンゼン又はトリチルボラタベンゼンも成分C)として適当である。

【0138】

好適なイオン性化合物C)は、少なくとも2個の完全にフッ素化されたアリール基を有するホウ酸塩を含む。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)ボラート、特に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)ボラート、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)ボラート又はトリチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートが特に好ましい。

20

【0139】

ジアニオン $[(C_6F_5)_3B - C_6F_4 - B(C_6F_5)_3]^{2-}$ 、アニオン $[(C_6F_5)_3B - CN - B(C_6F_5)_3]^-$ におけるように、2個以上のボラートアニオン及び/又はボランが相互に結合するか、又はボラートアニオンがボランに結合することも可能である。或いはボラートアニオンを、好適な官能基を有する架橋基を介して担体表面に結合させることもできる。

【0140】

他の好適な活性化化合物C)は、WO 00 / 31090号パンフレットに列挙されている。

30

【0141】

非電荷の強ルイス酸、ルイス酸カチオンを有するイオン性化合物、又はカチオンとしてブレンステッド酸を有するイオン性化合物の量は、モノシクロペンタジエニル錯体A)に対して、0.1 ~ 20当量が好ましく、1 ~ 10当量がより好ましい。

【0142】

好適な活性化化合物C)はまた、ジ[ビス(ペンタフルオロフェニル)ボロキシ]メチルアラン等のホウ素 - アルミニウム化合物を含む。この種のホウ素 - アルミニウム化合物の例は、WO 99 / 06414号パンフレットに記載されている。

40

【0143】

上述の全ての活性化化合物C)の混合物を使用することもできる。好ましい混合物は、アルミノキサン、特にメチルアルミノキサンと、イオン性化合物、特にテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートアニオンを含む化合物、及び/又は非電荷の強ルイス酸、特にトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを含む。

【0144】

モノシクロペンタジエニル錯体A)と活性化化合物C)の両方を、溶媒、好ましくは炭素原子数6 ~ 20個の芳香族炭化水素、特にキシレン、トルエン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン又はこれらの混合物中で使用するのが好ましい。

【0145】

50

さらに、担体 B) として同時に使用可能な活性化化合物 C) を使用することも可能である。このような組成物は、例えば、無機酸化物をジルコニウムアルコキシドで処理し、次いで例えば四塩化炭素を用いて塩素化することによって得られる。このような組成物の製造法は、例えば、W O 0 1 / 4 1 9 2 0 号パンフレットに記載されている。

【 0 1 4 6 】

本発明のモノシクロペンタジエニル錯体 A) をオレフィンの重合に適当な少なくとも 1 種の他の触媒 D) と組み合わせて用いることによって、同様に広範囲の生成物を得ることもできる。従って、触媒組成物において任意の成分 D) として、オレフィンの重合に適当な 1 種以上の触媒を用いることができる。使用し得る触媒 D) は、特に、チタンを基礎とする典型的なチーグラ-ナッタ触媒及び酸化クロムを基礎とする伝統的なフィリップス触媒である。

10

【 0 1 4 7 】

原則として、使用可能な成分 D) は、有機基を含んでおり、かつ好ましくは触媒 A) 及び必要により B) 及び / 又は E) の存在下での成分 C) との反応後にオレフィン重合用の活性触媒を形成する、元素周期律表の第 3 族 ~ 第 1 2 族の遷移金属又はランタニドの全ての化合物である。これらは、通常、少なくとも 1 種の単座配位子又は多座配位子が結合又は結合を介して中心原子に結合している化合物である。使用可能な配位子には、シクロペンタジエニル基を含む配位子とシクロペンタジエニル基を含まない配位子の両方が含まれる。“Chem. Rev. 2000, vol. 100, No. 4” には、オレフィンの重合に適当なこのような化合物 D) の多くが記載されている。さらに、多核シクロペンタジエニル錯体もオレ

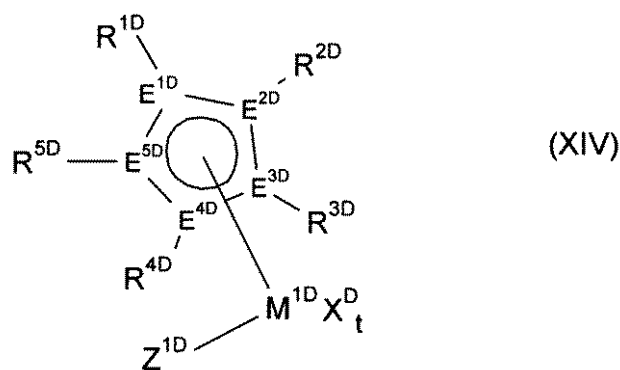
20

【 0 1 4 8 】

特に好適な化合物 D) には、少なくとも 1 種のシクロペンタジエニル配位子を有する化合物 (メタロセン錯体と一般に呼ばれる) が含まれる。特に下記式 (XIV) で表されるメタロセン錯体が有用である。

【 0 1 4 9 】

【 化 1 2 】



30

【 0 1 5 0 】

40

上式に置いて、 M^{1D} が、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン又はタングステン、又は元素周期律表の第 3 族及びランタニドの元素を表し、

X^D が、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、 $-OR^{6D}$ 又は $NR^{6D}R^{7D}$ を表し、或いは 2 個の基 X^D が、置換又は非置換のジエン配位子、特に 1, 3 - ジエン配位子を形成し、そして X^D が同一であっても異なっても良く、相互に結合していても良く、

$E^{1D} \sim E^{5D}$ が、それぞれ炭素を表すか、又は 1 個以下の $E^{1D} \sim E^{5D}$ がリン又は窒素を表し、好ましくは炭素を表し、

50

t が、1、2 又は 3 を表し、 M^{1D} の原子価に応じて式 (XIV) で表されるメタロセン錯体が非電荷状態となるように選択され、

R^{6D} 及び R^{7D} が、それぞれ $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、炭素原子数 1 ~ 10 個のアルキル部分と炭素原子数 6 ~ 20 個のアリール部分とを有するアルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキル又はフルオロアリールを表し、

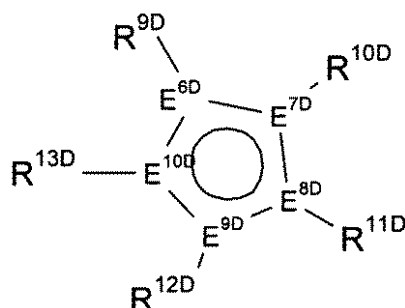
$R^{1D} \sim R^{5D}$ が、相互に独立して、それぞれ水素、 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、置換基として $C_1 \sim C_{10}$ アルキルを有していても良い 5 ~ 7 員のシクロアルキル若しくはシクロアルケニル、 $C_2 \sim C_{22}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{22}$ アリール、炭素原子数 1 ~ 16 個のアルキル部分と炭素原子数 6 ~ 21 個のアリール部分とを有するアリールアルキル、 NR^{8D}_2 、 $N(SiR^{8D}_3)_2$ 、 OR^{8D} 、 $OSiR^{8D}_3$ 、 SiR^{8D}_3 を表し、且つ有機基 $R^{1D} \sim R^{5D}$ はハロゲンで置換されていても良く、及び / 又は 2 個の基 $R^{1D} \sim R^{5D}$ 、特にビシナル基が連結して 5 員、6 員又は 7 員環を形成しても良く、及び / 又は 2 個のビシナル基 $R^{1D} \sim R^{5D}$ が連結して N、P、O 及び S から成る群から選択される少なくとも 1 個の原子を含む 5 員、6 員又は 7 員のヘテロ環を形成しても良く、

R^{8D} が、同一であっても異なっても良く、それぞれ $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ又は $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシを表し、

Z^{1D} が、 X^D と同義であるか、又は下記式：

【0151】

【化13】



【0152】

{ 但し、 $R^{9D} \sim R^{13D}$ が、相互に独立して、それぞれ水素、 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、置換基として $C_1 \sim C_{10}$ アルキルを有していても良い 5 ~ 7 員のシクロアルキル若しくはシクロアルケニル、 $C_2 \sim C_{22}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{22}$ アリール、炭素原子数 1 ~ 16 個のアルキル部分と炭素原子数 6 ~ 21 個のアリール部分とを有するアリールアルキル、 NR^{14D}_2 、 $N(SiR^{14D}_3)_2$ 、 OR^{14D} 、 $OSiR^{14D}_3$ 、 SiR^{14D}_3 を表し、且つ有機基 $R^{9D} \sim R^{13D}$ はハロゲンで置換されていても良く、及び / 又は 2 個の基 $R^{9D} \sim R^{13D}$ 、特にビシナル基が連結して 5 員、6 員又は 7 員環を形成しても良く、及び / 又は 2 個のビシナル基 $R^{9D} \sim R^{13D}$ が連結して N、P、O 及び S から成る群から選択される少なくとも 1 個の原子を含む 5 員、6 員又は 7 員のヘテロ環を形成しても良く、

R^{14D} が、同一であっても異なっても良く、それぞれ $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ又は $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシを表し、

$E^{6D} \sim E^{10D}$ が、それぞれ炭素を表すか、又は 1 個以下の $E^{6D} \sim E^{10D}$ がリン又は窒素を表し、好ましくは炭素を表す。}

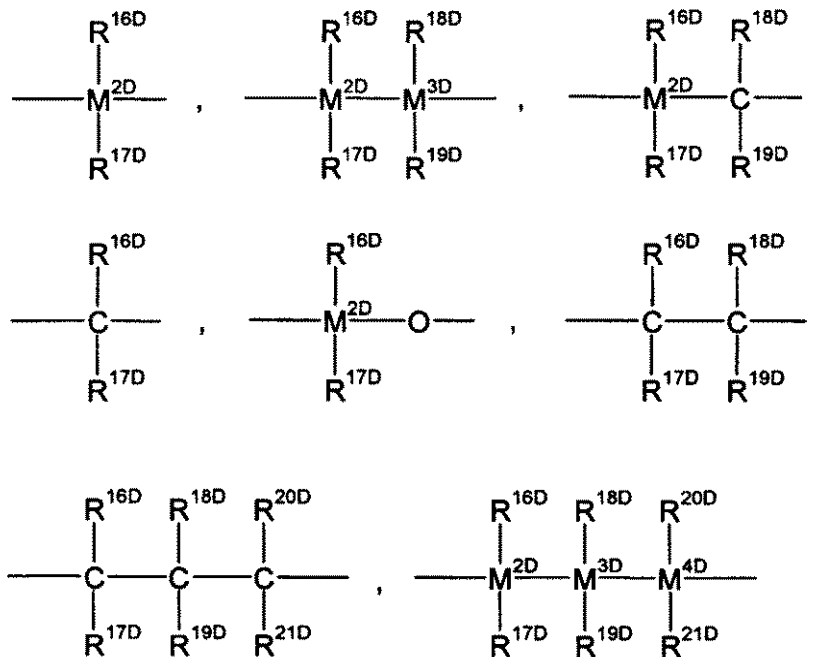
で表される基を表し、或いは

基 R^{4D} 及び Z^{1D} が共同して基 - R^{15D}_V - A^{1D} -

{ 但し、 R^{15D} が

【0153】

【化 1 4】



10

20

$= BR^{16D}, = BNR^{16D}R^{17D}, = AIR^{16D}, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO_2, = NR^{16D},$
 $= CO, = PR^{16D} \text{ 又は } = P(O)R^{16D}$

【0 1 5 4】

(式中、 $R^{16D} \sim R^{21D}$ が同一であっても異なっても良く、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、トリメチルシリル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ フルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ フルオロアリール、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、 $C_7 \sim C_{15}$ アルキルアリールオキシ、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル、 $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキル、 $C_8 \sim C_{40}$ アリールアルケニル又は $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリールを表し、又は2個の隣接基がこれらと結合して

30

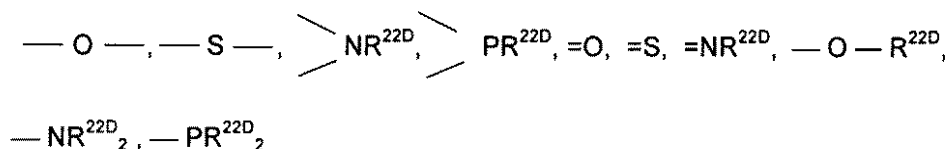
いる原子と共に炭素原子数4～15個の飽和又は不飽和環を形成し、
 $M^{2D} \sim M^{4D}$ が、ケイ素、ゲルマニウム又はスズを表し、好ましくはケイ素を表す。)

を表し、

A^{1D} が、

【0 1 5 5】

【化 1 5】



40

又は非置換、置換又は縮合ヘテロ環基を表し、且つ

基 R^{22D} が、相互に独立してそれぞれ $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{18}$ アリールアルキル又は $Si(R^{23D})_3$ を表し、

R^{23D} が、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、置換基として $C_1 \sim C_4$ アルキルを有していても良い $C_6 \sim C_{15}$ アリール又は $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキルを表し、

v が1を表し、又は A^{1D} が非置換、置換又は縮合ヘテロ環基の場合に0であっても良い

50

。}

を形成し、又は

基 R^{4D} 及び R^{12D} が共に基 - R^{15D} - を形成する。

【0156】

A^{1D} は架橋基 R^{15D} と共に、例えばアミン、エーテル、チオエーテル又はホスフィン形成可能である。しかしながら、 A^{1D} は、炭素環員の他に酸素、イオウ、窒素及びリンから成る群から選択されるヘテロ原子を含むことができる非置換、置換又は縮合ヘテロ芳香族環基であっても良い。炭素原子の他に環原子として1～4個の窒素原子及び/又は1個のイオウ若しくは酸素原子を含むことができる5員環のヘテロアリール基の例としては、2 - フリル、2 - チエニル、2 - ピロリル、3 - イソオキサゾリル、5 - イソオキサゾリル、3 - イソチアゾリル、5 - イソチアゾリル、1 - ピラゾリル、3 - ピラゾリル、5 - ピラゾリル、2 - オキサゾリル、4 - オキサゾリル、5 - オキサゾリル、2 - チアゾリル、4 - チアゾリル、5 - チアゾリル、2 - イミダゾリル、4 - イミダゾリル、5 - イミダゾリル、1, 2, 4 - オキサジアゾル - 3 - イル、1, 2, 4 - オキサジアゾル - 5 - イル、1, 3, 4 - オキサジアゾル - 2 - イル又は1, 2, 4 - トリアゾル - 3 - イルを挙げることができる。1～4個の窒素原子及び/又は1個のリン原子を含むことができる6員のヘテロアリール基の例としては、2 - ピリジニル、2 - ホスファベンゾイル、3 - ピリダジニル、2 - ピリミジニル、4 - ピリミジニル、2 - ピラジニル、1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル、1, 2, 4 - トリアジン - 3 - イル、1, 2, 4 - トリアジン - 5 - イル及び1, 2, 4 - トリアジン - 6 - イルを挙げることができる。5及び6員環のヘテロアリール基は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子を有し、アリール部分に6～10個の炭素原子を有するアリールアルキル、トリアルキルシリル又はハロゲン、例えばフッ素、塩素、臭素で置換されていても良く、又は1個以上の芳香族環又はヘテロ芳香族環と縮合していても良い。ベンゾ - 縮合5員ヘテロアリール基の例としては、2 - インドリル、7 - インドリル、2 - クマロニル、7 - クマロニル、2 - チアナフテニル、7 - チアナフテニル、3 - インダゾリル、7 - インダゾリル、2 - ベンゾイミダゾリル及び7 - ベンゾイミダゾリルを挙げることができる。ベンゾ - 縮合6員ヘテロアリール基の例としては、2 - キノリル、8 - キノリル、3 - シンノリル、8 - シンノリル、1 - フタラジル、2 - キナゾリル、4 - キナゾリル、8 - キナゾリル、5 - キノキサリル、4 - アクリジル、1 - フェナントリジル及び1 - フェナジルを挙げることができる。ヘテロ環の命名法及び番号付けは、L. Fieser及びM. Fieserによる“Lehrbuch der organischen Chemie, 3rd revised edition, Verlag Chemie, Weinheim 1957”を利用した。

【0157】

式(XIV)における基 X^D が同一であり、好ましくはフッ素、塩素、臭素、 $C_1 \sim C_7$ アルキル又はアリールアルキルであり、特に塩素、メチル又はベンジルであるのが好ましい。

【0158】

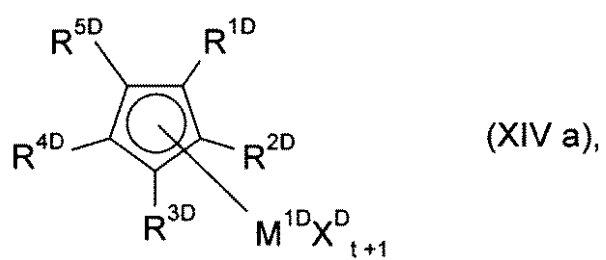
このような錯体の合成は、それ自体公知の方法によって行うことができ、好ましくは適当に置換された環式の炭化水素アニオンをチタン、ジルコニウム、ハフニウム又はクロムのハロゲン化物と反応させることによって行うことができる。

【0159】

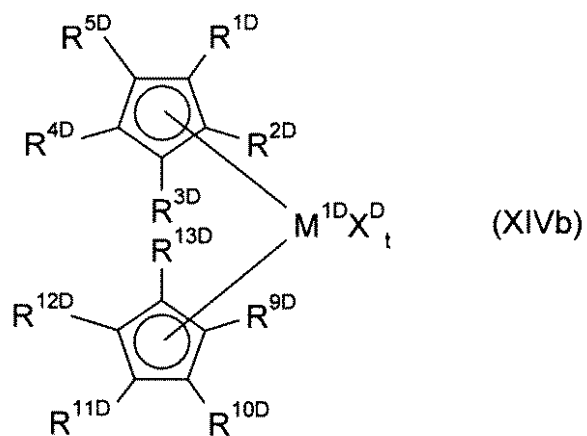
式(XIV)で表されるメタロセン錯体の中で、以下の

【0160】

【化 1 6】



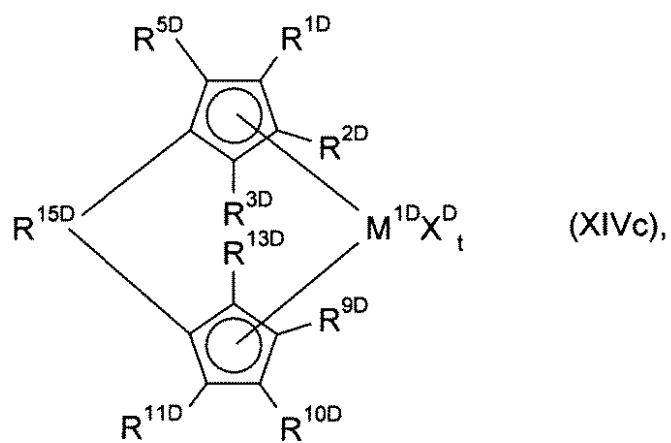
10



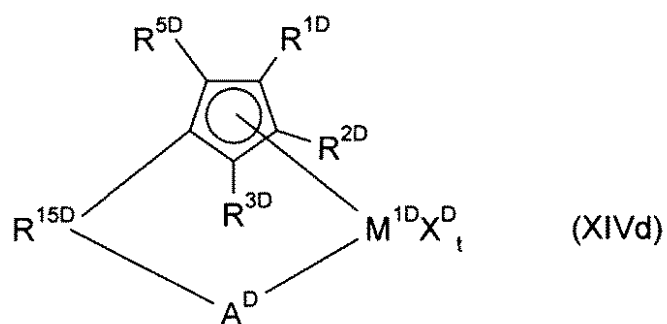
20

【 0 1 6 1】

【化 1 7】



30



40

で表される錯体が好ましい。

50

【 0 1 6 2 】

式 (X I V a) で表される化合物の中で、

M^{1D} が、チタン、バナジウム又はクロムを表し、

X^D が、塩素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、フェニル、アルコキシ又はアリアルオキシを表し、

t が、1 又は 2 を表し、そして

$R^{1D} \sim R^{5D}$ が、それぞれ水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキルを表すか、又は 2 個の隣接基 $R^{1D} \sim R^{5D}$ が置換又は非置換のベンゾ基を形成する化合物が特に好ましい。

【 0 1 6 3 】

式 (X I V b) で表される化合物の中で、

M^{1D} が、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ハフニウム又はクロムを表し、

X^D が、フッ素、塩素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル又はベンジルを表すか、又は 2 個の基 X^D が置換又は非置換のブタジエン配位子を形成し、

t が、 M^{1D} がクロムの場合に 0 を表し、その他の場合に 1 又は 2 を表し、好ましくは 2 を表し、

$R^{1D} \sim R^{5D}$ が、それぞれ水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_8$ アリール、 NR^{8D}_2 、 $OSiR^{8D}_3$ 、 $Si(R^{8D})_3$ を表し、そして

$R^{9D} \sim R^{13D}$ が、それぞれ水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_8$ アリール、 NR^{14D}_2 、 $OSiR^{14D}_3$ 又は $Si(R^{14D})_3$ を表し、或いは、

2 個の基 $R^{1D} \sim R^{5D}$ 及び / 又は $R^{9D} \sim R^{13D}$ が C_5 環と共にインデニル、フルオレニル、置換インデニル、又は置換フルオレニル環を形成する化合物が好ましい。

【 0 1 6 4 】

シクロペンタジエニル基が同一である式 (X I V b) の化合物が特に有用である。

【 0 1 6 5 】

式 (X I V b) で表される特に有用な化合物 D) の例には、ビス (シクロペンタジエニル) クロム、ビス (インデニル) チタンジクロリド、ビス (フルオレニル) チタンジクロリド、ビス (テトラヒドロインデニル) チタンジクロリド、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ビス (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ビス (トリメトキシシリルシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ビス (イソブチルシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ビス (3 - ブテニルシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ビス (メチルシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ビス (1 , 3 - ジ - t - ブチルシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ビス (トリフルオロメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ビス (t - ブチルシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ビス (n - ブチルシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ビス (フェニルシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ビス (N , N - ジメチルアミノメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ビス (1 , 3 - ジメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ビス (1 - メチル - 3 - n - ブチルシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、(シクロペンタジエニル) (メチルシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、(シクロペンタジエニル) (n - ブチルシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、(メチルシクロペンタジエニル) (n - ブチルシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、(シクロペンタジエニル) (1 - メチル - 3 - n - ブチルシクロペンタジエニル) チタンジクロリド、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (n - ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (t - ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (イソブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (3 - ブテニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (トリフルオロメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (1 , 3 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (1 - n - ブチル - 3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス (1 ,

10

20

30

40

50

3 - ジ - t - ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)(メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)(n - ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(メチルシクロペンタジエニル)(n - ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)(1 - メチル - 3 - n - ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメトキシシリルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、さらに対応するジメチルジルコニウム化合物が含まれる。

10

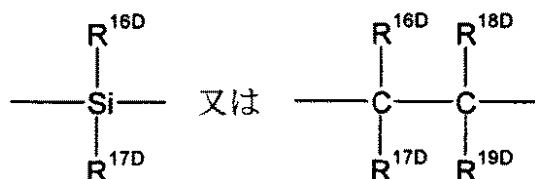
【0166】

式(XIVc)で表される特に有用な化合物は、

R^{15D} が、

【0167】

【化18】



20

又は $=BR^{16D}$ 又は $=BNR^{16D}R^{17D}$

で表される基を表し、

M^{1D} が、チタン、ジルコニウム又はハフニウム、特にジルコニウムを表し、

基 X^D が、同一であっても異なっても良く、それぞれ塩素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、ベンジル、フェニル又は $C_7 \sim C_{15}$ アルキルアリーロキシを表す化合物である。

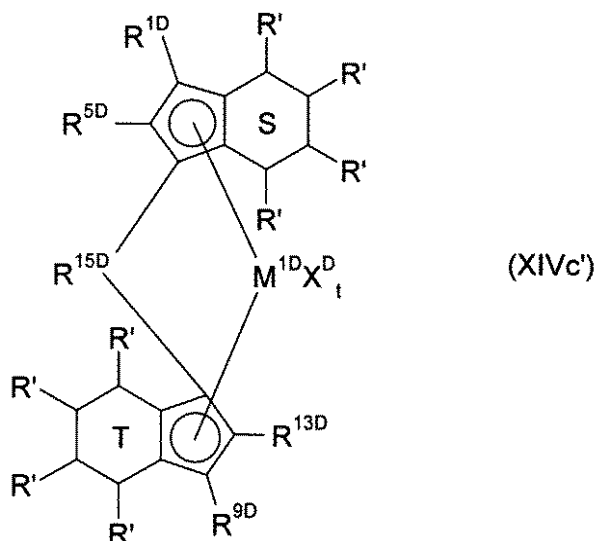
30

【0168】

式(XIVc)で示される特に有用な化合物は、下記式(XIVc')で表される化合物である。

【0169】

【化 1 9】



10

【0 1 7 0】

上式において、基 R' が、同一であっても異なっても良く、それぞれ水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、好ましくはメチル、エチル、イソプロピル又はシクロヘキシル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、好ましくはフェニル、ナフチル又はメシチル、 $C_7 \sim C_{40}$ アリールアルキル、 $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリール、好ましくは 4 - t - ブチルフェニル又は 3, 5 - ジ - t - ブチルフェニル、又は $C_8 \sim C_{40}$ アリールアルケニルを表し、

20

R^{5D} 及び R^{13D} が、同一であっても異なっても良く、それぞれ水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、好ましくはメチル、エチル、イソプロピル、n - プロピル、n - ブチル、n - ヘキシル又は t - ブチルを表し、そして

環基 S 及び T が、同一であっても異なっても良く、飽和、不飽和又は部分的に飽和している環を表す。

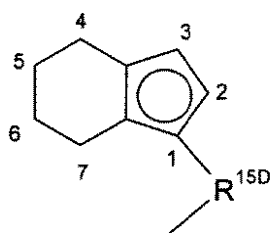
【0 1 7 1】

上記式 (XIVc') のメタロセンのインデニル又はテトラヒドロインデニル配位子は、2 位、2 位及び 4 位、4 位及び 7 位、2 位、4 位及び 7 位、2 位及び 6 位、2 位、4 位及び 6 位、2 位、5 位及び 6 位、2 位、4 位、5 位及び 6 位、又は 2 位、4 位、5 位、6 位及び 7 位で置換されているのが好ましく、2 位及び 4 位で置換されているのが特に好ましい。尚、置換位置を示すために、以下の番号付けが用いられる。

30

【0 1 7 2】

【化 2 0】



40

【0 1 7 3】

さらに、成分 D) として、ラセミ体又は擬ラセミ体の架橋ビスインデニル錯体を使用することが好ましい。ここで、“擬ラセミ体”という語は、2 個のインデニル配位子が、錯体の他の全ての置換基を考慮しない場合に、相互にラセミ配列状態にある錯体を言う。

【0 1 7 4】

特に有用な触媒 D) としての (XIVc) 及び (XIVc') の例としては、さらに、

50

- メチレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 メチレンビス(3-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 メチレンビス(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 メチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、
 メチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
 イソプロピリデンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 イソプロピリデンビス(3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 イソプロピリデンビス(3-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 イソプロピリデンビス(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 イソプロピリデンビス(3-フェニルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 イソプロピリデンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、
 イソプロピリデンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシランジイルビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシランジイルビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシランジイルビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
 エチレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、
 エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、
 テトラメチルエチレン-9-フルオレニルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシランジイルビス(テトラメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシランジイルビス(3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシランジイルビス(3-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシランジイルビス(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシランジイルビス(3-t-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシランジイルビス(3-t-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシランジイルビス(2-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシランジイルビス(2-t-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、
 ジエチルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジブロミド、
 ジメチルシランジイルビス(3-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシランジイルビス(3-エチル-5-イソプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシランジイルビス(2-エチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド、
 メチルフェニルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド、

10

20

30

40

50

メチルフェニルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド、

【0175】

ジフェニルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ハフニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、

10

ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-(1-ナフチル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス(2-プロピル-4-(1-ナフチル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス(2-i-ブチル-4-(1-ナフチル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、

20

ジメチルシランジイルビス(2-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス(2,7-ジメチル-4-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-[p-トリフルオロメチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、

30

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]インデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-[4'-t-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジエチルシランジイルビス(2-メチル-4-[4'-t-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-[4'-t-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス(2-プロピル-4-[4'-t-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、

40

ジメチルシランジイルビス(2-イソプロピル-4-[4'-t-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス(2-n-ブチル-4-[4'-t-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス(2-ヘキシル-4-[4'-t-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-フェニルインデニル)(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-(1-ナフチル)インデニル)(2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、

50

ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-[4'-t-ブチルフェニル]インデニル)(2-メチル-4-[4'-t-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、

【0176】

ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-[4'-t-ブチルフェニル]インデニル)(2-エチル-4-[4'-t-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-[4'-t-ブチルフェニル]インデニル)(2-メチル-4-[3',5'-ビス-t-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-[4'-t-ブチルフェニル]インデニル)(2-メチル-4-[1'-ナフチル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、及び

エチレン(2-イソプロピル-4-[4'-t-ブチルフェニル]インデニル)(2-メチル-4-[4'-t-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、及び対応するジメチルジルコニウム、モノクロロモノ(アルキルアリールオキシ)ジルコニウム及びジ(アルキルアリールオキシ)ジルコニウム化合物が含まれる。錯体は、ラセミ体で使用されるのが好ましい。

【0177】

このような錯体の合成はそれ自体公知の方法により行われるが、好ましくは適当に置換された環式炭化水素アニオンと、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル又はクロムのハロゲン化物との反応により行われる。適当な製造法の例は、特に“Journal of Organometallic Chemistry 369(1989), 359-370”に記載されている。

【0178】

式(XIVd)で表される特に有用な化合物は、

M^{1D} が、チタン又はジルコニウム、特にチタンを表し、

X^D が、塩素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル又はフェニルを表すか、或いは2個の基 X^D が置換又は非置換のブタジエン配位子を形成し、

R^{15D} が、以下の

【0179】

【化21】



又は $=BR^{16D}$ 又は $=BNR^{16D}R^{17D}$

で表される基を表し、

A^{1D} が、以下の

【0180】

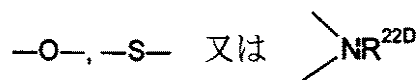
10

20

30

40

【化 2 2】



で表される基を表し、

t が 1 又は 2、好ましくは 2 を表し

$\text{R}^{1\text{D}} \sim \text{R}^{3\text{D}}$ 及び $\text{R}^{5\text{D}}$ が、それぞれ水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、好ましくはメチル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アリール、 $\text{NR}^{8\text{D}}_2$ 、 $\text{Si}(\text{R}^{8\text{D}})_3$ を表し、又は 2 個の
10 隣接基が炭素原子数 4 ~ 12 個の環基を形成し、特に好ましくは全ての $\text{R}^{1\text{D}} \sim \text{R}^{3\text{D}}$ 及び $\text{R}^{5\text{D}}$ がメチルを表す化合物である。

【0 1 8 1】

式 (X I V d) で表される特に有用な錯体 D) は、

ジメチルシランジイル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (フェニルアミノ) チタンジクロリド、

ジメチルシランジイル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (ベンジルアミノ) チタンジクロリド、

ジメチルシランジイル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (t-ブチルアミノ) チタンジクロリド、
20

ジメチルシランジイル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (アダマンチル) チタンジクロリド、及び

ジメチルシランジイル (インデニル) (t-ブチルアミノ) チタンジクロリド、である。

【0 1 8 2】

特に有用な式 (X I V d) で表される化合物の別のグループは、

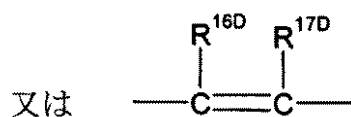
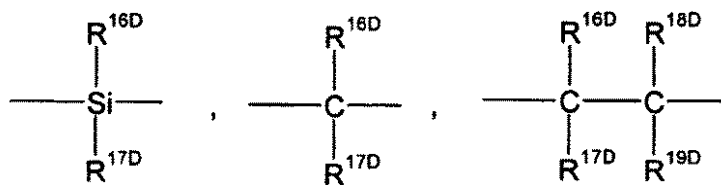
$\text{M}^{1\text{D}}$ が、チタン、バナジウム又はクロム、好ましくは酸化状態 3 価のこれらの元素を表し、

X^{D} が、塩素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル又はフェニルを表すか、又は 2 個の X^{D} 基が置換又は非置換のブタジエン配位子を形成し、
30

$\text{R}^{15\text{D}}$ が、

【0 1 8 3】

【化 2 3】



で表される基を表し、

$\text{A}^{1\text{D}}$ が、 $-\text{OR}^{22\text{D}}$ 、 $-\text{NR}^{22\text{D}}_2$ 、 $-\text{PR}^{22\text{D}}_2$ で表される基を表すか、又は非置換、置換又は縮合ヘテロ環基、特にヘテロ芳香族環基を表し、

v は 1 であるか、又は $\text{A}^{1\text{D}}$ が非置換、置換又は縮合ヘテロ環基を意味する場合に 0 又は 1 でも良く、

10

20

30

40

50

$R^{1D} \sim R^{3D}$ 及び R^{5D} が、それぞれ水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、 $Si(R^{8D})_3$ を表し、又は 2 個の隣接基が炭素原子数 4 ~ 12 個の環基を形成する化合物である。

【0184】

好ましい実施の形態において、 A^{1D} は非置換、置換又は縮合ヘテロ芳香族環基であり、 M^{1D} はクロムである。極めて好ましくは、 A^{1D} が非置換の基又は置換された基、例えば 8 位若しくは 2 位に結合したアルキル置換のキノリル又はピリジルであり、後者の場合には $v = 0$ であるのが特に好ましい。例えば、8 - キノリル、8 - (2 - メチルキノリル)、8 - (2, 3, 4 - トリメチルキノリル)、8 - (2, 3, 4, 5, 6, 7 - ヘキサメチルキノリル) であり、 v が 0 であり、そして M^{1D} がクロムである。この種の好ましい触媒 10

D) は、
1 - (8 - キノリル) - 2 - メチル - 4 - メチルシクロペンタジエニルクロム (III) ジクロリド、

1 - (8 - キノリル) - 3 - イソプロピル - 5 - メチルシクロペンタジエニルクロム (III) ジクロリド、

1 - (8 - キノリル) - 3 - t - ブチル - 5 - メチルシクロペンタジエニルクロム (III) ジクロリド、

1 - (8 - キノリル) - 2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロペンタジエニルクロム (III) ジクロリド、

1 - (8 - キノリル) テトラヒドロインデニルクロム (III) ジクロリド、 20

1 - (8 - キノリル) インデニルクロム (III) ジクロリド、

1 - (8 - キノリル) - 2 - メチルインデニルクロム (III) ジクロリド、

1 - (8 - キノリル) - 2 - イソプロピルインデニルクロム (III) ジクロリド、

1 - (8 - キノリル) - 2 - エチルインデニルクロム (III) ジクロリド、

1 - (8 - キノリル) - 2 - t - ブチルインデニルクロム (III) ジクロリド、

1 - (8 - キノリル) ベンズインデニルクロム (III) ジクロリド、

1 - (8 - キノリル) - 2 - メチルベンズインデニルクロム (III) ジクロリド、

1 - (8 - (2 - メチルキノリル)) - 2 - メチル - 4 - メチルシクロペンタジエニルクロム (III) ジクロリド、

1 - (8 - (2 - メチルキノリル)) - 2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロペンタジエニルクロム (III) ジクロリド、 30

1 - (8 - (2 - メチルキノリル)) テトラヒドロインデニルクロム (III) ジクロリド、

1 - (8 - (2 - メチルキノリル)) インデニルクロム (III) ジクロリド、

1 - (8 - (2 - メチルキノリル)) - 2 - メチルインデニルクロム (III) ジクロリド、

1 - (8 - (2 - メチルキノリル)) - 2 - イソプロピルインデニルクロム (III) ジクロリド、

1 - (8 - (2 - メチルキノリル)) - 2 - エチルインデニルクロム (III) ジクロリド、 40

1 - (8 - (2 - メチルキノリル)) - 2 - t - ブチルインデニルクロム (III) ジクロリド、

1 - (8 - (2 - メチルキノリル)) ベンズインデニルクロム (III) ジクロリド、

1 - (2 - ピリジルメチル) インデニルクロム (III) ジクロリド、又は

1 - (8 - (2 - メチルキノリル)) - 2 - メチルベンズインデニルクロム (III) ジクロリド、である。

【0185】

さらに、 R^{15D} が $CH=CH$ 又は 1, 2 - フェニレンを表し、 A^{1D} が $-NR^{22D}_2$ を表す化合物、及び R^{15D} が CH_2 、 $C(CH_3)_2$ 又は $Si(CH_3)_2$ を表し、 A^{1D} が非置換若しくは置換の 8 - キノリル又は非置換若しくは置換の 2 - ピリジルを表す化合物が、製造が 50

容易であるので好ましい。

【0186】

このような官能化シクロペンタジエニル配位子の製造法は、以前から知られている。これらの錯体配位子の種々の合成経路は、例えばM. Endersらによって“Chem. Ber. (1996), 129, 459-463”に、又はP. Jutzi及びU. Siemelingによって“J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185”に記載されている。

【0187】

金属錯体、特にクロム錯体は、適当な金属塩、例えば金属塩化物を配位子アニオンと反応させる（例えば、DE-A-19710615号公報の実施例と類似の方法を用いる）ことによって簡易に得ることができる。

10

【0188】

他の好適な触媒D)には、シクロペンタジエニル又はヘテロシクロペンタジエニルと縮合ヘテロ環（ヘテロ環は芳香族性であり、窒素及び/又はイオウを含んでいるのが好ましい。）から形成される少なくとも1個の配位子を含むメタロセンが含まれる。このような化合物は、例えばWO98/22486号パンフレットに記載されている。これらの化合物として、特にジメチルシランジイル（2-メチル-4-フェニルインデニル）（2,5-ジメチル-N-フェニル-4-アザペンタレン）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-メチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス（2-エチル-4-フェニル-4-ヒドロアズレニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（2,5-ジメチル-N-フェニル-4-アザペンタレン）ジルコニウムジクロリド又は（インデニル）（2,5-ジメチル-N-フェニル-4-アザペンタレン）ジルコニウムジクロリドが挙げられる。

20

【0189】

他の好適な触媒D)は、メタロセン化合物を、例えばジルコニウムアルコキシドで処理して次いで例えば四塩化炭素で塩素化した無機酸化物と組み合わせた組成物である。このような組成物の製造法は、例えばWO01/41920号パンフレットに記載されている。

【0190】

他の好適な触媒D)には、構造的な特徴として、クロムが少なくとも1個のイミド基と結合したイミドクロム化合物が含まれる。これらの化合物及びその製造法は、例えばWO01/09148号パンフレットに記載されている。

30

【0191】

さらなる好適な成分D)としては、3座配位の大環状配位子、特に置換及び非置換の1,3,5-トリアザシクロヘキサン及び1,4,7-トリアザシクロノナン、を有する遷移金属錯体が含まれる。この種の触媒において、クロム錯体が同様に好ましい。この種の好ましい触媒としては、[1,3,5-トリメチル-1,3,5-トリアザシクロヘキサン]クロムトリクロリド、[1,3,5-トリエチル-1,3,5-トリアザシクロヘキサン]クロムトリクロリド、[1,3,5-トリオクチル-1,3,5-トリアザシクロヘキサン]クロムトリクロリド、[1,3,5-トリドデシル-1,3,5-トリアザシクロヘキサン]クロムトリクロリド及び[1,3,5-トリベンジル-1,3,5-トリアザシクロヘキサン]クロムトリクロリドを挙げることができる。

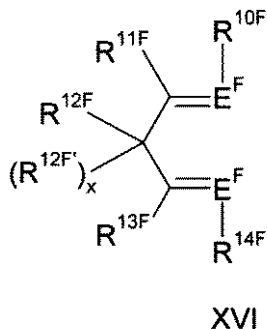
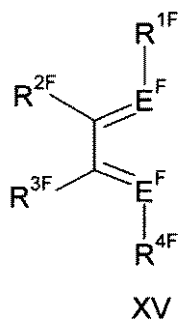
40

【0192】

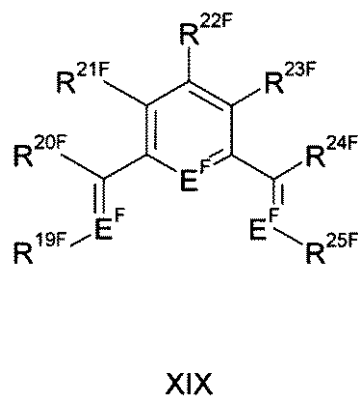
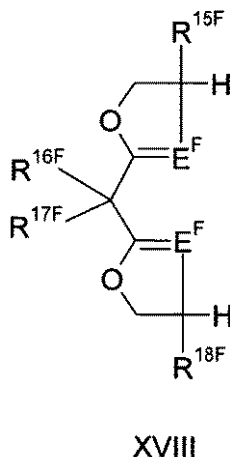
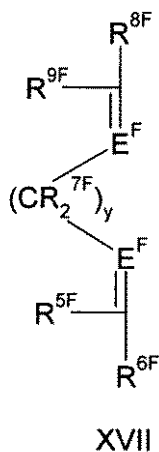
別の好適な触媒D)としては、例えば、下記式XV~XIで表される少なくとも1種の配位子を有し、

【0193】

【化 2 4】



10



20

【0194】

遷移金属がTi、Zr、Hf、Sc、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ni、Pd、Pt及び希土類金属の元素から成る群から選択される、遷移金属錯体を挙げることができる。中心金属としてニッケル、鉄、コバルト又はパラジウムを有する化合物が好ましい。

【0195】

30

尚、E^Fは、元素周期律表第15族の元素、好ましくはN又はPを表し、Nが特に好ましい。分子中の2個又は3個の原子E^Fは同一であっても異なっても良い。

【0196】

配位子XV～XIXにおいて同一であっても異なっても良い基R^{1F}～R^{25F}は、下記の意味を表す。すなわち、

R^{1F}及びR^{4F}が、相互に独立して、それぞれ炭化水素基又は置換炭化水素基、好ましくはE^Fに隣接する炭素原子が少なくとも2個の炭素原子に結合している炭化水素基を表し、

R^{2F}及びR^{3F}が、相互に独立して、それぞれ水素、炭化水素基又は置換炭化水素基を表し、R^{2F}及びR^{3F}が連結して1個以上のヘテロ原子が存在していても良い環基を形成しても良く、

40

R^{6F}及びR^{8F}が、相互に独立して、それぞれ炭化水素基又は置換炭化水素基を表し、R^{5F}及びR^{9F}が、相互に独立して、それぞれ水素、炭化水素基又は置換炭化水素基を表し、且つ

R^{6F}とR^{5F}、又はR^{8F}とR^{9F}が連結して環基を形成しても良く、基R^{7F}が、相互に独立して、それぞれ水素、炭化水素基又は置換炭化水素基を表し、2個のR^{7F}が連結して環基を形成しても良く、

R^{10F}及びR^{14F}が、相互に独立して、それぞれ炭化水素基又は置換炭化水素基を表し、R^{11F}、R^{12F}、R^{12F'}及びR^{13F}が、相互に独立して、それぞれ水素、炭化水素基又は置換炭化水素基を表し、2個以上のジェミナル又はビシナル基R^{11F}、R^{12F}、R^{12F'}及び

50

R^{13F} が連結して環基を形成しても良く、

R^{15F} 及び R^{18F} が、相互に独立して、それぞれ水素、炭化水素基又は置換炭化水素基を表し、

R^{16F} 及び R^{17F} が相互に独立して、それぞれ水素、炭化水素基又は置換炭化水素基を表し、

R^{19F} 及び R^{25F} が、相互に独立して、それぞれ $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、炭素原子数 1 ~ 10 個のアルキル部分及び炭素原子数 6 ~ 20 個のアリール部分を有するアリールアルキルを表し、且つ有機基 R^{19F} 及び R^{25F} がハロゲンで置換されていても良く、

$R^{20F} \sim R^{24F}$ が、相互に独立して、それぞれ水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、炭素原子数 1 ~ 10 個のアルキル部分及び炭素原子数 6 ~ 20 個のアリール部分を有するアリールアルキル、又は SiR^{26F}_3 を表し、且つ有機基 $R^{20F} \sim R^{24F}$ がハロゲンで置換されていても良く、そして 2 個のビシナル基 $R^{20F} \sim R^{24F}$ が連結して 5 又は 6 員環を形成しても良く、

R^{26F} が、相互に独立して、それぞれ水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、炭素原子数 1 ~ 10 個のアルキル部分及び炭素原子数 6 ~ 20 個のアリール部分を有するアリールアルキルを表し、そして 2 個の基 R^{26F} が連結して 5 又は 6 員環を形成しても良く、

x が 0 又は 1 を表し、且つ x が 0 である場合に式 (XVI) の錯体が負電荷を有しており、

y が 1 ~ 4 までの整数を表し、2 又は 3 が好ましい。

【0197】

中心金属として Fe、Co、Ni、Pd 又は Pt を有し、式 (XV) で表される配位子を含む遷移金属錯体が特に有用である。Ni 又は Pd のジイミン錯体、例えば

ジ(2, 6 - ジ - i - プロピルフェニル) - 2, 3 - ジメチルジアザブタジエンパラジウムジクロリド、

ジ(ジ - i - プロピルフェニル) - 2, 3 - ジメチルジアザブタジエンニッケルジクロリド、

ジ(2, 6 - ジ - i - プロピルフェニル) ジメチルジアザブタジエンジメチルパラジウム、

ジ(2, 6 - ジ - i - プロピルフェニル) - 2, 3 - ジメチルジアザブタジエンジメチルニッケル、

ジ(2, 6 - ジメチルフェニル) - 2, 3 - ジメチルジアザブタジエンパラジウムジクロリド、

ジ(2, 6 - ジメチルフェニル) - 2, 3 - ジメチルジアザブタジエンニッケルジクロリド、

ジ(2, 6 - ジメチルフェニル) - 2, 3 - ジメチルジアザブタジエンジメチルパラジウム、

ジ(2, 6 - ジメチルフェニル) - 2, 3 - ジメチルジアザブタジエンジメチルニッケル、

ジ(2 - メチルフェニル) - 2, 3 - ジメチルジアザブタジエンパラジウムジクロリド、

ジ(2 - メチルフェニル) - 2, 3 - ジメチルジアザブタジエンニッケルジクロリド、

ジ(2 - メチルフェニル) - 2, 3 - ジメチルジアザブタジエンジメチルパラジウム、

ジ(2 - メチルフェニル) - 2, 3 - ジメチルジアザブタジエンジメチルニッケル、

ジフェニル - 2, 3 - ジメチルジアザブタジエンパラジウムジクロリド、

ジフェニル - 2, 3 - ジメチルジアザブタジエンニッケルジクロリド、

ジフェニル - 2, 3 - ジメチルジアザブタジエンジメチルパラジウム、

ジフェニル - 2, 3 - ジメチルジアザブタジエンジメチルニッケル、

ジ(2, 6 - ジメチルフェニル) アザナフテンパラジウムジクロリド、

10

20

30

40

50

ジ(2, 6 - ジメチルフェニル)アザナフテンニッケルジクロリド、
 ジ(2, 6 - ジメチルフェニル)アザナフテンジメチルパラジウム、
 ジ(2, 6 - ジメチルフェニル)アザナフテンジメチルニッケル、
 1, 1' - ビピリジルパラジウムジクロリド、
 1, 1' - ビピリジルニッケルジクロリド、
 1, 1' - ビピリジルジメチルパラジウム、
 1, 1' - ビピリジルジメチルニッケル、が特に好ましい。

【0198】

特に有用な化合物(XIX)には、“J. Am. Chem. Soc. 120, p.4049ff (1998)”、
 “J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849”及びWO 98 / 27124号パンフレット
 に記載されている化合物も含まれる。E^Fは窒素であるのが好ましく、(XIX)のR^{19F}
 及びR^{25F}は、フェニル、ナフチル、ピフェニル、アントラニル、o -、m -、p - メチ
 ルフェニル、2, 3 -、2, 4 -、2, 5 - 若しくは2, 6 - ジメチルフェニル、- ジク
 ロロフェニル若しくはジブromoフェニル、2 - クロロ - 6 - メチルフェニル、2, 3, 4
 -、2, 3, 5 -、2, 3, 6 -、2, 4, 5 -、2, 4, 6 - 若しくは3, 4, 5 - ト
 リメチルフェニルを表すのが好ましく、特に2, 3 - 若しくは2, 6 - ジメチルフェニル
 、- ジイソプロピルフェニル、- ジクロロフェニル若しくはジブromoフェニル及び2, 4
 , 6 - トリメチルフェニルが好ましい。同時に、R^{20F}及びR^{24F}が、水素、メチル、エチ
 ル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、t - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシ
 ル、n - ヘプチル、n - オクチル、ベンジル又はフェニルであるのが好ましく、水素又は
 メチルであるのが特に好ましい。R^{21F}及びR^{23F}が水素であるのが好ましく、R^{22F}が水
 素、メチル、エチル又はフェニル、特に水素であるのが好ましい。遷移金属Fe、Co又
 はNi、特にFeを有する配位子XIXの錯体が好ましい。特に好ましいのは、

2, 6 - ジアセチルピリジンビス(2, 4 - ジメチルフェニルイミン)鉄ジクロリド、
 2, 6 - ジアセチルピリジンビス(2, 4, 6 - トリメチルフェニルイミン)鉄ジクロ
 リド、

2, 6 - ジアセチルピリジンビス(2 - クロロ - 6 - メチルフェニルイミン)鉄ジクロ
 リド、

2, 6 - ジアセチルピリジンビス(2, 6 - ジイソプロピルフェニルイミン)鉄ジクロ
 リド、

2, 6 - ジアセチルピリジンビス(2, 6 - ジクロロフェニルイミン)鉄ジクロリド、

2, 6 - ピリジンジカルボキシアリドビス(2, 6 - ジイソプロピルフェニルイミ
 ン)鉄ジクロリド、

2, 6 - ジアセチルピリジンビス(2, 4 - ジメチルフェニルイミン)コバルトジクロ
 リド、

2, 6 - ジアセチルピリジンビス(2, 4, 6 - トリメチルフェニルイミン)コバルト
 ジクロリド、

2, 6 - ジアセチルピリジンビス(2 - クロロ - 6 - メチルフェニルイミン)コバルト
 ジクロリド、

2, 6 - ジアセチルピリジンビス(2, 6 - ジイソプロピルフェニルイミン)コバルト
 ジクロリド、

2, 6 - ジアセチルピリジンビス(2, 6 - ジクロロフェニルイミン)コバルトジクロ
 リド、

2, 6 - ピリジンジカルボキシアリドビス(2, 6 - ジイソプロピルフェニルイミ
 ン)コバルトジクロリド、である。

【0199】

イミノフェノキシド錯体も、触媒D)として使用することができる。これらの錯体の配
 位子は、例えば、置換又は非置換のサリチルアルデヒド及び第一級アミン、特に置換又は
 非置換のアリールアミンから製造することができる。環に1個以上のヘテロ原子を有す
 る配位子、例えばボラタベンゼン配位子、ピロリルアニオン又はホスホリルアニオンを

10

20

30

40

50

有する遷移金属錯体も、触媒 D) として使用することができる。

【 0 2 0 0 】

触媒 D) として好適な他の錯体には、2 座配位又は 3 座配位のキレート配位子を有する錯体が含まれる。このような配位子では、例えば、エーテル官能基がアミン又はアミド官能基に結合し、アミドがピリジン等のヘテロ芳香族環に結合している。

【 0 2 0 1 】

このような成分 A) 及び D) の組み合わせにより、例えば、二峰性生成物を製造することが可能となり、又はモノマーをその場で生成することが可能となる。オレフィンの重合に慣用される少なくとも 1 種の触媒 D)、必要により 1 種以上の活性化化合物 C) の存在下に、少なくとも 1 種のモノシクロペンタジエニル錯体 A) を使用するのが好ましい。ここでは、触媒の組み合わせ A) 及び D) に応じて、1 種以上の活性化化合物 C) が有効な場合もありうる。重合触媒 D) も同様に担持されていても良く、そして本発明の錯体 A) と同時に又は所望の順序で用いることができる。例えば、モノシクロペンタジエニル錯体 A) 及び重合触媒 D) を同じ担体 B) に担持することができ、又は異なる担体 B) に担持することもできる。種々の触媒の混合物を成分 D) として使用することもできる。遷移金属錯体 A) の重合触媒 D) に対するモル比は、通常、1 : 1 0 0 ~ 1 0 0 : 1 の範囲であり、1 : 1 0 ~ 2 0 : 1 の範囲が好ましく、1 : 1 ~ 1 0 : 1 の範囲が特に好ましい。

10

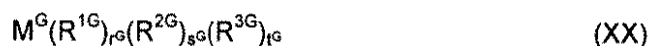
【 0 2 0 2 】

触媒組成物は、さらに、追加の成分 E) として、下記式 (X X) で表される金属化合物を含むことができる。

20

【 0 2 0 3 】

【 化 2 5 】



【 0 2 0 4 】

上式において、 M^G は、Li、Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、亜鉛を表し、Li、Na、K、Mg、ホウ素、アルミニウム又は亜鉛が好ましく、

30

R^{1G} は、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、炭素原子数 1 ~ 1 0 個のアルキル部分と炭素原子数 6 ~ 2 0 個のアリール部分とを有するアリールアルキル又はアルキルアリールを表わし、

R^{2G} 及び R^{3G} は、それぞれ、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、炭素原子数 1 ~ 2 0 個のアルキル部分及び炭素原子数 6 ~ 2 0 個のアリール部分を有するアリールアルキル又はアルキルアリール又はアルコキシを表し、又は $C_1 \sim C_{10}$ アルキル若しくは $C_6 \sim C_{15}$ アリールを有するアルコキシを表し、

r^G は 1 ~ 3 の整数を表し、

s^G 及び t^G は、0 ~ 2 の範囲の整数を表し、且つ $r^G + s^G + t^G$ の合計は M^G の価数に対応する。尚、上式において、成分 E) は成分 C) と同一でない。式 (X X) で表される種々の金属化合物の混合物も使用することもできる。

40

【 0 2 0 5 】

式 (X X) で表される金属化合物のうち、 M^G がリチウム、マグネシウム、ホウ素又はアルミニウムでかつ R^{1G} が $C_1 \sim C_{20}$ アルキルである金属化合物が好ましい。

【 0 2 0 6 】

式 (X X) で表される特に好ましい金属化合物として、メチルリチウム、エチルリチウム、 n - ブチルリチウム、メチルマグネシウムクロリド、メチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、 n - ブチル - n - オクチルマグネシウム、 n - ブチル - n - ヘプチルマグネシウム、特に n - ブチル

50

- n - オクチルマグネシウム、トリ - n - ヘキシルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ - n - ブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムフロリド、メチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド及びトリメチルアルミニウム、及びこれらの混合物を挙げることができる。アルミニウムアルキルとアルコールとの部分加水分解生成物も使用することができる。

【0207】

金属化合物 E) を使用する場合、この化合物は、モノシクロペンタジエニル錯体 A) の遷移金属に対する式 (X X) の化合物の M⁶ のモル比が 2000 : 1 ~ 0 . 1 : 1、好ましくは 800 : 1 ~ 0 . 2 : 1、特に好ましくは 100 : 1 ~ 1 : 1 になるような量で、
触媒組成物中に存在しているのが好ましい。

10

【0208】

一般に、固体触媒は、式 (X X) で表される他の金属化合物 E) (固体触媒の調製で使用される金属化合物 E) と異なっても良い。) と一緒に、オレフィンの重合又は共重合用触媒組成物の成分として使用される。特に固体触媒が所定の活性化化合物 C) を含んでいない場合には、触媒組成物は固体触媒に加えて固体触媒に含まれる活性化化合物 C) と同一であっても異なっても良い 1 種以上の活性化化合物 C) をさらに含むことができる。

【0209】

本発明の触媒組成物を製造するためには、少なくとも 1 種の成分 A) 及び / 又は成分 C) を担体 B) 上に物理吸着又は化学反応、即ち各成分の担体表面の反応基との共有結合、により固定するのが好ましい。担体成分 B)、成分 A) 及び成分 C) を組み合わせる順序は、重要ではない。成分 A) と C) は、相互に独立して、又は同時に、又は成分 B) と予め混合した形で添加することができる。各処理工程の後に、固体を適当な不活性溶媒、例えば脂肪族炭化水素又は芳香族炭化水素で洗浄することができる。

20

【0210】

好ましい形態において、モノシクロペンタジエニル錯体 A) と活性化化合物 C) とを好適な溶媒、通常溶解性の反応生成物、付加物、又は混合物が得られる溶媒中で接触させる。次いで、このようにして得られた調製物を、前処理されていても良い担体 B) と接触させ、そして溶媒を完全に又は部分的に除去する。これにより、易流動性粉末の形態の固体が好ましく得られる。上述の処理の工業的実施の例は、WO96/00243 号パンフレット、WO98/40419 号パンフレット又は WO00/05277 号パンフレットに記載されている。別の好ましい形態は、まず活性化化合物 C) を担体 B) に施す段階、及び、次いでこの担持された活性化化合物をモノシクロペンタジエニル錯体 A) と接触させる段階を含む。

30

【0211】

成分 D) も同様に、成分 A) 及び必要により B)、C) 及び E) と任意の順序で反応させることができる。最初に、D) を成分 C) と接触させ、その後、上述のように、成分 A) 及び B)、別の C) で処理するのが好ましい。別の好ましい形態において、固体触媒を上述したように成分 A)、B) 及び C) から調製して、これを重合中、重合の開始時又は重合の直前に成分 E) と接触させる。最初に E) を重合すべき - オレフィンと接触させ、次いで上述したように成分 A)、B) 及び C) を含む触媒固体を添加するのが好ましい。

40

【0212】

モノシクロペンタジエニル錯体 A) を、重合すべきオレフィンと接触させる前又は接触させた後に、成分 C) 及び / 又は成分 D) と接触させることができる。オレフィンとの混合前に 1 種以上の成分 C) を用いて予備活性化し、この混合物をオレフィンと接触させた後、同一又は異種の成分 C) 及び / 又は D) をさらに添加することも可能である。予備活性化は、10 ~ 100 の範囲で行われるのが一般的であり、20 ~ 80 の範囲が好ましい。

50

【0213】

まず触媒組成物を - オレフィン、好ましくは直鎖状 $C_2 \sim C_{10}$ - 1 - アルケン、特にエチレン又はプロピレンと予備重合させ、次いで得られた予備重合固体触媒を実際の重合で使用することもできる。予備重合において、使用された固体触媒のこの固体上に重合されたモノマーに対する質量比は、一般的には 1 : 0.1 ~ 1 : 1000、好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 200 の範囲である。

【0214】

さらに、変性成分としての少量のオレフィン、好ましくは - オレフィン、例えばビニルシクロヘキサン、スチレン又はフェニルジメチルビニルシラン、帯電防止化合物又は好適な不活性化合物、例えばワックス又はオイルを添加剤として触媒組成物の製造中又は製造後に添加することができる。遷移金属化合物 B) に対する添加剤のモル比は、通常、1 : 1000 ~ 1000 : 1 の範囲であり、1 : 5 ~ 20 : 1 の範囲が好ましい。

10

【0215】

本発明の触媒組成物は、オレフィンの重合、特に - オレフィン、すなわち末端二重結合を有する炭化水素の重合に好適である。好適なモノマーには、官能化オレフィン性不飽和化合物、例えばアクロレイン、アクリル酸又はメタクリル酸のエステル又はアミド誘導体、例えばアクリラート、メタクリラート、又はアクリロニトリル、又はビニルエステル、例えば酢酸ビニルも含まれる。アリール置換 - オレフィンを含む非極性オレフィン化合物を使用するのが好ましい。特に好ましい - オレフィンとしては、直鎖又は分枝の $C_2 \sim C_{12}$ - 1 - アルケン、特に直鎖の $C_2 \sim C_{10}$ - 1 - アルケン、例えばエテン、プロペン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - デセン、又は分枝の $C_2 \sim C_{10}$ - 1 - アルケン、例えば 4 - メチル - 1 - ペンテン、共役又は非共役のジエン、例えば 1,3 - ブタジエン、1,5 - ヘキサジエン、1,7 - オクタジエン、又は芳香族ビニル化合物、例えばスチレン又は置換スチレンを挙げることができる。種々の - オレフィンの混合物を重合することもできる。エテン、プロペン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン及び 1 - デセンから成る群から選択された少なくとも 1 種のオレフィンを重合するのが好ましい。

20

【0216】

好適なオレフィンには、二重結合が 1 個以上の環を含むことができる環構造の一部になっているようなオレフィンも含まれる。例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、テトラシクロドデセン、及びメチルノルボルネン、並びにジエン、例えば 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、ノルボルナジエン、又はエチルノルボルナジエンを挙げることができる。

30

【0217】

2 種以上のオレフィンの混合物を重合させることもできる。公知の一部の鉄及びコバルトの錯体と対照的に、本発明の遷移金属錯体は、高級 - オレフィンの場合であっても良好な重合活性を示すので、その共重合への適性は特に強調すべきことである。特に、本発明の遷移金属錯体は、エテン又はプロペンの重合又は共重合に用いることができる。エテンの重合におけるコモノマーとして、 $C_3 \sim C_8$ - - オレフィン又はノルボルネン、特に 1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン及び / 又は 1 - オクテンを使用するのが好ましい。少なくとも 50 モル % のエテンを含むモノマー混合物を使用するのが好ましい。プロピレンの重合におけるコモノマーとしては、エテン及び / 又はブテンが好ましい。

40

【0218】

重合は、オレフィンの重合に使用される通常の反応器内で、公知の塊状重合、懸濁重合、気相重合、又は超臨界媒体中での重合の方法で行うことができる。重合は、回分法により行うことができ、又は、好適には連続的に 1 段階以上の工程で行うことができる。管型反応器又はオートクレーブでの高圧重合法、溶液法、懸濁法、攪拌気相法又は気相流動床法が全て可能である。

【0219】

重合は、通常、- 60 ~ 350 の温度及び 0.5 ~ 4000 bar の圧力下で 0.5

50

～ 5 時間、好適には 0 . 5 ～ 3 時間の平均滞留時間の条件で行なわれる。重合を行うための有利な圧力及び温度範囲は、一般に、重合法に大きく依存して変化する。通常、1 0 0 0 ～ 4 0 0 0 b a r、特に 2 0 0 0 ～ 3 5 0 0 b a r の圧力下で行なわれる高圧重合法の場合、一般に、重合温度も高く設定される。これらの高圧重合法における有利な温度範囲は、2 0 0 ～ 3 2 0、特に 2 2 0 ～ 2 9 0 である。低圧重合法の場合、一般にポリマーの軟化温度より少なくとも数 低い温度に設定される。これらの重合法は、5 0 ～ 1 8 0、好ましくは 7 0 ～ 1 2 0 の温度で行うのが好ましい。懸濁重合の場合、重合は、通常、懸濁媒中で、好ましくはイソブタン等の不活性炭化水素又は炭化水素の混合物中で、或いはその他にモノマーそれ自体の中で行なわれる。重合温度は、一般に - 2 0 ～ 1 1 5 の範囲であり、圧力は、一般に 1 ～ 1 0 0 b a r の範囲である。懸濁液の固体含有量は、一般的には 1 0 ～ 8 0 % の範囲である。重合は、例えば、攪拌式オートクレープ中での回分法により、又は例えば管状反応器、好ましくはループ反応器中での連続法により行うことができる。重合は、U S - A - 3 2 4 2 1 5 0 号公報及び U S - A - 3 2 4 8 1 7 9 号公報に記載されているフィリップス P F 法により行うのが特に好ましい。気相重合は、一般に、3 0 ～ 1 2 5 の範囲で行なわれる。

10

20

30

40

50

【 0 2 2 0 】

上述の重合法の中で、気相重合、特に気相流動床反応器内での気相重合、溶液重合、及び懸濁重合、特にループ式反応器及び攪拌式タンク反応器内での懸濁重合が特に好ましい。気相重合は凝縮相又は過凝縮相の状態で行うこともでき、この場合は循環ガスの一部を露点未満に冷却して 2 相混合物として反応器に循環させる。2 つの重合領域を相互に連結し、そしてポリマーをこの 2 つの領域に交互に何度も通過させる多領域反応器を用いることも可能である。2 つの領域は、異なる重合条件を有していても良い。このような反応器は、例えば、W O 9 7 / 0 4 0 1 5 号パンフレットに記載されている。異なる又は同一の重合工程を所望により直列に接続し、例えばホスタレン (Hostalen) 法における重合カスケードを形成することもできる。2 種以上の同一又は異なる工程を用いる反応器を平行に配置することも可能である。さらに、モル質量調整剤、例えば水素、又は帯電防止剤等の一般的な添加物を重合に使用することができる。

【 0 2 2 1 】

本発明のモノシクロペンタジエニル錯体及びこの錯体を含む触媒組成物は、コンビナトリアル法によって製造することもでき、又はその重合活性を、ハイスループットスクリーニングとも言われるコンビナトリアル法を用いて試験することができる。

【 0 2 2 2 】

本発明の方法により、オレフィンのポリマーを製造することができる。本発明の説明において使用される“重合”という語は、ポリマー化とオリゴマー化の両方を意味し、すなわち、本発明の方法により、約 5 6 ～ 1 0 0 0 0 0 0 0 g / モルの範囲のモル質量 M_w を有するオリゴマー及びポリマーを製造することができる。

【 0 2 2 3 】

本発明の触媒組成物を使用して製造されたオレフィンポリマーは、良好な機械的特性を示すため、フィルム、ファイバー及び成形体の製造に特に有用である。

【 0 2 2 4 】

本発明の触媒組成物により、 C_2 架橋基を有する触媒組成物を使用して得られたポリマーより小さなモル質量を有するポリマーが得られる。エチレンを他のコモノマーを使用せずに重合させた場合でさえ、本発明の触媒を使用すると、分岐度が大きいエチレンポリマーが得られる。さらに、本発明の触媒組成物は、簡単に且つ高収率で製造することができる。

【 実施例 】

【 0 2 2 5 】

全ての製造及び重合は、窒素保護雰囲気下で行った。

【 0 2 2 6 】

密度 [g / c m ³] は、I S O 1 1 8 3 に従い測定した。

【0227】

シュタンジンガーインデックス () (d L / g) は、自動ウペローデ粘度計 (L a u d a 社製 P V S 1) によりデカリンを溶媒として 130 で測定した (I S O 1628、130、0.001 g / デカリン 1 m L)。

【0228】

NMR スペクトルは、B r u k e r 社製 D R X 200 (^1H : 200.13 MHz) により測定した。使用した溶媒における不完全に重水素化されている部分のシグナルを、 ^1H - NMR スペクトルにおける内部標準とした。全てのシグナルが対応する文献値に帰属された。

【0229】

マスペクトルは F i n n i g a n M A T 社製 8230 により記録し、高分解能マスペクトルは M i c r o m a s s 社製 C T D Z A B - 2 F V H 分光計で測定した。

【0230】

また、以下の表 1 中の略語は下記の意味を表わす。

【0231】

c a t . : 触媒

t (p o l y) : 重合時間

ポリマー : 形成されたポリマーの量

密度 : ポリマーの密度

生産性 : 1 時間あたりの使用触媒 (クロム錯体) 1 m m o l に対する形成された
ポリマーの量 (g) によって評価した触媒の生産性 20

ヘキセン : 重合の間のヘキセンの有無。

【0232】

例 1 :

1.1 1 - クロロジメチルシリル - 2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロペンタジエ
ンの製造

2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロペンタジエニルリチウム 16 m m o l をテトラヒ
ドロフラン 100 m L に溶解させた溶液を - 40 に冷却し、次いで、ジメチルシリルジ
クロリド 3.16 g (24 m m o l) をテトラヒドロフラン 50 m L に溶解させた溶液に
攪拌しながら添加した。混合物を攪拌しながら室温まで加熱し、さらに 2 時間攪拌した。
次いで、揮発性成分を蒸留除去し、このようにして得られた残渣をヘキサンに抽出して濾
過した。溶媒を得られた濾液から蒸留除去した。このことにより、2.2 g (10.2 m
m o l、43%) の 1 - クロロジメチルシリル - 2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロペ
ンタジエンが得られた。 30

【0233】

NMR ^1H (200.13 MHz、 CDCl_3) : 0.72 (6 H、s、 CH_3 - S i)
; 1.84 (9 H、s、 CH_3 - C P) ; 2.01 (3 H、s、 CH_3 - C P) ; 3.1 (1 H、s、 H - C p)。

【0234】

1.2 1 - (ジメチル (2 - オキシピリジン) シリル) - 2, 3, 4, 5 - テトラメ
チルシクロペンタジエンの製造 40

2 - ヒドロキシピリジン 0.97 g (10.2 m m o l) とトリエチルアミン 1.07
g (10.5 m m o l) をトルエン 50 m L に溶解させた溶液を - 50 に冷却し、次い
で、1 - クロロジメチルシリル - 2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロペンタジエン 2.
2 g (10.2 m m o l) をトルエン 25 m L に溶解させた溶液に攪拌しながら添加した。
混合物を攪拌しながら室温まで加熱し、さらに 12 時間攪拌した。次いで、溶媒を蒸留
除去し、このようにして得られた残渣を 25 m b a r / 100 で蒸留した。このこと
により、1.84 g (6.7 m m o l、66%) の 1 - (ジメチル (2 - オキシピリジン)
シリル) - 2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロペンタジエンが得られた。

【0235】

10

20

30

40

50

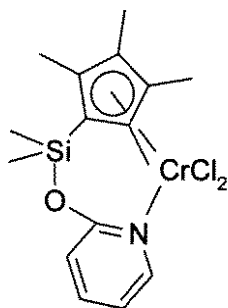
^1H NMR (200.13 MHz, CDCl_3): 0.14 (6H, s, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 1.69 - 1.93 (12H, m, $\text{CH}_3\text{-CP}$); 2.66 (1H, s, H-CP); 6.26 (1H, t, Py-H); 6.58 (1H, d, Py-H); 7.23 - 7.79 (2H, m, Py-H).

【0236】

1.3 (1-(ジメチル(2-オキシピリジン)シリル)-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)クロムジクロリドの製造

【0237】

【化26】



10

【0238】

20

1-(ジメチル(2-オキシピリジン)シリル)-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエン 0.58 g (2.12 mmol) をテトラヒドロフラン 20 mL に溶解させた溶液を -80 に冷却し、次いで、*n*-ブチルリチウム (ヘキサン中 2.5 M、2.12 mmol) に添加した。この温度で 20 分攪拌した後、反応混合物を、三塩化クロム・三(テトラヒドロフラン) 0.335 g (2.12 mmol) をテトラヒドロフラン 30 mL に溶解した溶液に攪拌しながら添加した。混合物を室温でさらに 12 時間攪拌し、次いで、溶媒を蒸留除去し、残渣をヘキサンで洗浄した。トルエン中にこのようにして得られた残渣の可溶部分を採集し、濾過した。濾液から溶媒を除去し、減圧下で乾燥した。このことにより、(1-(ジメチル(2-オキシピリジン)シリル)-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)クロムジクロリドが得られた。

30

【0239】

MS (EI)、 m/e (%): 359.2 ($\text{M}^+ - \text{HCl}$, 100).

【0240】

例 2

2.1 1-クロロジメチルシリルシクロペンタジエンの製造

シクロペンタジエニルリチウム 30 mmol をテトラヒドロフラン 50 mL に溶解させた溶液を -40 に冷却し、次いで、ジメチルシリルジクロリド 3.9 g (30 mmol) をテトラヒドロフラン 50 mL に溶解させた溶液に攪拌しながら添加した。混合物を攪拌しながら室温まで加熱し、さらに 2 時間攪拌した。次いで、揮発性成分を蒸留除去し、このようにして得られた残渣をヘキサンに抽出して濾過した。溶媒を得られた濾液から蒸留除去し、残渣を 60 / 27 mbar で蒸留した。このことにより、2.17 g (13.7 mmol、46%) の 1-クロロジメチルシリルシクロペンタジエンが得られた。

40

【0241】

^1H NMR (200.13 MHz, CDCl_3): 0.26 (6H, s, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 3.13 (1H, s, H-CP); 6.53 - 6.7 (4H, m, H-CP).

【0242】

2.2 1-(ジメチル(2-オキシピリジン)シリル)シクロペンタジエンの製造

2-ヒドロキシピリジン 1.23 g (13.7 mmol) とトリエチルアミン 2.52 g (25 mmol) をトルエン 50 mL に溶解させた溶液を -50 に冷却し、次いで、1-クロロジメチルシリルシクロペンタジエン 2.17 g (13.7 mmol) をトルエ

50

ン 25 mL に溶解させた溶液に攪拌しながら添加した。混合物を攪拌しながら室温まで加熱し、さらに 12 時間攪拌した。次いで、溶媒を蒸留除去し、このようにして得られた残渣を 26 mbar / 50 で蒸留した。このことにより、0.97 g (4.4 mmol、34%) の 1 - (ジメチル(2 - オキシピリジン)シリル)シクロペンタジエンが得られた。

【0243】

NMR¹H (200.13 MHz、CDCl₃) : -0.08 - 0.51 (6H、s、CH₃-Si) ; 3.18 (1H、t、H-Cp) ; 6.26 - 6.88 (4H、m、H-Cp) ; 7.23 - 8.09 (4H、m、Py-H)。

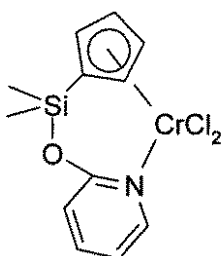
【0244】

2.3 (1 - (ジメチル(2 - オキシピリジン)シリル)シクロペンタジエニル)クロムジクロリドの製造

10

【0245】

【化27】



20

【0246】

1 - (ジメチル(2 - オキシピリジン)シリル)シクロペンタジエン 0.97 g (4.4 mmol) をテトラヒドロフラン 20 mL に溶解させた溶液に、水素化カリウム 0.19 g (4.4 mmol) を添加した。室温で 2 時間攪拌した後、反応混合物を、三塩化クロム・三(テトラヒドロフラン) 0.689 g (4.4 mmol) をテトラヒドロフラン 50 mL に溶解した溶液に攪拌しながら添加した。混合物を室温でさらに 12 時間攪拌し、次いで、溶媒を蒸留除去し、残渣をヘキサンで洗浄した。トルエン中にこのようにして得られた残渣の可溶部分を採集し、濾過した。濾液から溶媒を除去し、減圧下で乾燥した。このことにより、(1 - (ジメチル(2 - オキシピリジン)シリル)シクロペンタジエニル)クロムジクロリド 0.385 g が得られた。

30

【0247】

MS (EI)、m/e (%) : 338.1 (M⁺, 49)。

【0248】

例 3

3.1 1 - クロロジイソプロピルシリルシクロペンタジエンの製造

シクロペンタジエンナトリウム 4.32 g (49.05 mmol) をテトラヒドロフラン 200 mL に溶解させた溶液を -50 に冷却し、次いで、ジイソプロピルシリルジクロリド 9.13 g (49.05 mmol) に攪拌しながら添加した。混合物を攪拌しながら室温まで加熱し、さらに 12 時間攪拌した。次いで、溶媒を蒸留除去し、このようにして得られた残渣をヘキサンに抽出して濾過した。溶媒を得られた濾液から蒸留除去した。このことにより、9.2 g (42.95 mmol、88%) の 1 - クロロジイソプロピルシリルシクロペンタジエンが得られた。

40

【0249】

NMR¹H (200.13 MHz、CDCl₃) : 0.69 - 1.27 (m、CH₃, CH-iPr) ; 2.9 (s、CH₂-CP) ; 6.37 - 7.01 (H-Cp)

MS (EI)、m/e (%) : 214 (M⁺, 70) ; 171 (M⁺-iPr, 100) ; 143 (M⁺-Cl₂, 98)。

50

【0250】

3.2 1 - (ジイソプロピル(2 - オキシピリジン)シリル)シクロペンタジエンの製造

2 - ヒドロキシピリジン 2 g (21.02 mmol) とトリエチルアミン 2.4 g (23.74 mmol) をトルエン 100 mL に溶解させた溶液を -60 に冷却し、次いで、1 - クロロジイソプロピルシリルシクロペンタジエン 4.5 g (21.02 mmol) をトルエン 50 mL に溶解させた溶液に攪拌しながら添加した。混合物を攪拌しながら室温まで加熱し、さらに12時間攪拌した。次いで、溶媒を蒸留除去し、このようにして得られた残渣をヘキサンに抽出し、濾過した。得られた濾液から溶媒を蒸留除去した。このことにより、5.2 g (18.95 mmol, 90%) の1 - (ジイソプロピル(2 - オキシピリジン)シリル)シクロペンタジエンが得られた。

10

【0251】

NMR¹H (200.13 MHz, CDCl₃): 0.95 - 1.32 (m, CH₃, CH - iPr); 3.19 (s, CH₂ - CP); 6.27 - 8.10 (H - Cp, H - Py)

MS (EI), m/e (%): 273 (M⁺, 20); 230 (M⁺ - iPr, 100)

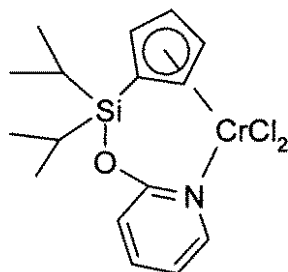
【0252】

3.3 (1 - (ジイソプロピル(2 - オキシピリジン)シリル)シクロペンタジエニル)クロムジクロリドの製造

20

【0253】

【化28】



30

【0254】

1 - (ジイソプロピル(2 - オキシピリジン)シリル)シクロペンタジエン 1.49 g (5.45 mmol) をテトラヒドロフラン 40 mL に溶解させた溶液を -60 に冷却し、次いで、t - ブチルリチウム 3.6 mL (ヘキサン中 1.5 M, 5.45 mmol) に添加した。この温度で30分間攪拌した後、反応混合物を攪拌しながら室温まで加熱し、さらに4時間攪拌した。次いで、この反応溶液を、三塩化クロム・三(テトラヒドロフラン) 2.52 g (6.73 mmol) をテトラヒドロフラン 50 mL に溶解した溶液に攪拌しながら添加した。混合物を室温でさらに12時間攪拌し、溶媒を蒸留除去し、残渣をヘキサンで洗浄した。トルエン中にこのようにして得られた残渣の可溶部分を採集し、濾過した。濾液から溶媒を除去し、減圧下で乾燥した。このことにより、(1 - (ジイソプロピル(2 - オキシピリジン)シリル)シクロペンタジエニル)クロムジクロリド 1.8 g (4.55 mmol, 83%) が得られた。

40

【0255】

NMR¹H (200.13 MHz, CDCl₃): -31 (H - Py); 34 (H - Py); 2 (CH₃ - iPr)。

【0256】

例4

4.1 1 - クロロジイソプロピルシリル - 3 - メチルシクロペンタジエンの製造

メチルシクロペンタジエニルリチウム 0.8 g (9.34 mmol) をテトラヒドロフ

50

ラン 100 mL に溶解させた溶液を -50 に冷却し、次いで、ジイソプロピルシリルジクロリド 1.7 mL (9.34 mmol) に攪拌しながら添加した。混合物を攪拌しながら室温まで加熱し、さらに 12 時間攪拌した。次いで、溶媒を蒸留除去し、このようにして得られた残渣をヘキサンに抽出して濾過した。溶媒を得られた濾液から蒸留除去した。このことにより、1.87 g (8.18 mmol, 88%) の 1-クロロジイソプロピルシリル-3-メチルシクロペンタジエンが得られた。

【0257】

NMR ^1H (200.13 MHz, CDCl_3): 0.80 - 1.2 (m, CH_3 , CH-iPr); 1.69 (s, CH_3 -CP); 2.99 (s, CH_2 -CP); 6.10 - 6.94 (H -CP)

MS (EI), m/e (%): 228 (M^+ , 70); 185 (M^+ -iPr, 100); 157 (M^+ - Cl_2 , 98)。

【0258】

4.2 1-(ジイソプロピル(2-オキシピリジン)シリル)-3-メチルシクロペンタジエンの製造

2-ヒドロキシピリジン 0.8 g (8.36 mmol) とトリエチルアミン 1.2 g (11.86 mmol) をトルエン 100 mL に溶解させた溶液を -60 に冷却し、次いで、1-クロロジイソプロピルシリル-3-メチルシクロペンタジエン 1.87 g (8.18 mmol) をテトラヒドロフラン 50 mL に溶解させた溶液に攪拌しながら添加した。混合物を攪拌しながら室温まで加熱し、さらに 12 時間攪拌した。次いで、溶媒を蒸留除去し、このようにして得られた残渣をヘキサンに抽出し、濾過した。得られた濾液から溶媒を蒸留除去した。このことにより、2.25 g (7.81 mmol, 95%) の 1-(ジイソプロピル(2-オキシピリジン)シリル)-3-メチルシクロペンタジエンが得られた。

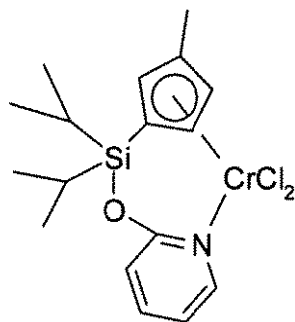
【0259】

NMR ^1H (200.13 MHz, CDCl_3): 1.00 - 1.40 (m, CH_3 , CH-iPr); 2.10 (s, CH_3 -CP); 3.09 (s, CH_2 -CP); 6.11 - 8.05 (H -Py)

4.3 (1-(ジイソプロピル(2-オキシピリジン)シリル)-3-メチルシクロペンタジエニル)クロムジクロリドの製造

【0260】

【化29】



【0261】

1-(ジイソプロピル(2-オキシピリジン)シリル)-3-メチルシクロペンタジエン 0.94 g (3.3 mmol) をテトラヒドロフラン 40 mL に溶解させた溶液を -60 に冷却し、次いで、*t*-ブチルリチウム 2.2 mL (ヘキサン中 1.5 M, 3.3 mmol) に添加した。この温度で 30 分間攪拌した後、反応混合物を攪拌しながら室温まで加熱し、さらに 4 時間攪拌した。次いで、この反応溶液を、三塩化クロム・三(テトラヒドロフラン) 1.08 g (2.89 mmol) をテトラヒドロフラン 50 mL に溶解し

た溶液に攪拌しながら添加した。混合物を室温でさらに12時間攪拌し、溶媒を蒸留除去し、残渣をヘキサンで洗浄した。トルエン中にこのようにして得られた残渣の可溶部分を採集し、濾過した。濾液から溶媒を除去し、減圧下で乾燥した。このことにより、(1-(ジイソプロピル(2-オキシピリジン)シリル)-3-メチルシクロペンタジエニル)クロムジクロリド0.73g(1.77mmol、61%)が得られた。

【0262】

NMR¹H(200.13MHz、CDCl₃): -66(C_{H₃}-CP); -32(H-Py); 33(H-Py); 2(C_{H₃}-iPr)。

【0263】

例5(比較例)

1-(8-キノリル)-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニルクロムジクロリドを、US6437161号公報に記載されている方法に従って製造した。

【0264】

例6-9

重合

接触温度計、テフロン(登録商標)羽根を備えた攪拌器、マントルヒーターおよび気体導入管を備えた容量1Lの4口フラスコ中で、アルゴン雰囲気下で40℃で重合を行った。MAO(トルエン中10%濃度、Cr:Alの割合については表1参照)の所定量を、トルエン250mLに所定の錯体の所定量(表1参照)を溶解した溶液に添加し、混合物を湯浴上で40℃に加熱した。

【0265】

エチレンの単独重合では、エチレンを上記溶液中に常圧で約20~40L/hの流速で通した。エチレン/1-ヘキセン共重合の場合には、3mLのヘキセンをエチレンを添加する直前に上記フラスコに導入し、次いでエチレンを上記混合物中に常圧で約20~40L/hの流速で通した。ヘキセンの残り(10mL)を、15分間で滴下口を介して添加した。表1に示した時間一定のエチレン流量を維持した後、HClのメタノール溶液(メタノール50mLに濃塩酸15mLを溶解)を添加して重合を停止させた。次いで、250mLのメタノールを添加し、形成された白色のポリマーをろ過し、メタノールで洗浄し、70℃で乾燥させた。

【0266】

エチレンの単独重合の場合でさえ、本発明の触媒により、分岐度が大きく 値の小さいエチレンポリマーが得られる。

【0267】

10

20

30

【表 1】

表 1：重合の結果

例の 番号	触媒を製造 した例の 番号	触媒量 [mg] (μmol)	Cr:Al	t(poly) [min]	ヘキセン e	ポリマー [g]	生産性 [g/(mmol M·h)]	η 値 [dl/g]	Mw [g/mol]	密度 [g/cm ³]	CH ₃ /1000C
6	1	18.9 (47.8)	1:500	60	yes	1.11	23	0.906	37443		
7	3	11.2 (28.3)	1:500	25	no	12.1	1025				
8	4	10.2 (24.9)	1:500	17	no	7.49	1064	0.974		0.9468	12.8
9	5	5.56 (215)	1:350	60	no	14.2	946	1.74			

10

20

30

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2004/014253

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F10/02 C08F4/69 C07F17/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F C07F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DOEHRING, A. ET AL: "Donor-Ligand-Substituted Cyclopentadienylchromium(III) Complexes: A New Class of Alkene Polymerization Catalyst . 1. Amino-Substituted Systems" ORGANOMETALLICS, 19(4), 388-402 CODEN: ORGND7; ISSN: 0276-7333, 2000, XP001125762 page 390; example 24; table 1 page 396, paragraph 2 - paragraph 3 page 397; tables 5,6 ----- -/--	1,2,6-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
4 March 2005		05 JUL 2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Parry, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2004/014253

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JIMENEZ, GERARDO ET AL: "Cyclopentadienyl-Amido Ligands with a Pendant "-NHR" Amino Functionality in Titanium Chemistry. Molecular Structure of [Ti{.eta.5-C5H4SiMe2-.eta.-N(CH2)2-.eta.-NHCMe2}Cl2]" ORGANOMETALLICS, 21(11), 2189-2195 CODEN: ORGND7; ISSN: 0276-7333, 2002, XP008043937 figure 1 -----	1,2
X	DATABASE CAPLUS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; IWASE, KATSUHIRO: "Preparation of ethylene-styrene copolymer and its polymerization catalysts containing Group IVB metal complexes" XP002319944 retrieved from STN Database accession no. 1999:463297 abstract & JP 11 199621 A2 (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., JAPAN) 27 July 1999 (1999-07-27) -----	1,2,6-9
A	WO 01/12641 A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT, GERMANY) 22 February 2001 (2001-02-22) cited in the application examples 1-6 tables 1-5 -----	1-9
A	WO 01/92346 A2 (UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORP., USA) 6 December 2001 (2001-12-06) cited in the application examples 1-14 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2004/014253

Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1 - 9 (in part)

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-9 (in part)

the subject matter of claims 1-9 (in part) insofar as MA is titanium and A is a group 15 atom

2. claims: 1-9 (in part)

the subject matter of claims 1-9 (in part) insofar as MA is zirconium and A is a group 15 atom

3. claims: 1-9 (in part)

Group 3: the subject matter of claims 1-9 (in part) insofar as MA is hafnium and A is a group 15 atom

4. claims: 1-9 (in part)

the subject matter of claims 1-9 (in part) insofar as MA is a group 5 metal and A is a group 15 atom

5. claims: 1-9 (in part)

the subject matter of claims 1-9 (in part) insofar as MA is a group 6 metal and A is a group 15 atom

6. claims: 1-9 (in part)

the subject matter of claims 1-9 (in part) insofar as MA is a group 3 metal and A is a group 15 atom

7. claims: 1-9 (in part)

the subject matter of claims 1-9 (in part) insofar as MA is a lanthanide metal and A is a group 15 atom

8. claims: 1-9 (in part)

the subject matter of claims 1-9 (in part) insofar as MA is titanium and A is a group 16 atom

9. claims: 1-9 (in part)

the subject matter of claims 1-9 (in part) insofar as MA is zirconium and A is a group 16 atom

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

10. claims: 1-9 (in part)

the subject matter of claims 1-9 (in part) insofar as MA is
hafnium and A is a group 16 atom

11. claims: 1-9 (in part)

the subject matter of claims 1-9 (in part) insofar as MA is
a group 5 metal and A is a group 16 atom

12. claims: 1-9 (in part)

the subject matter of claims 1-9 (in part) insofar as MA is
a group 6 metal and A is a group 16 atom

13. claims: 1-9 (in part)

the subject matter of claims 1-9 (in part) insofar as MA is
a group 3 metal and A is a group 16 atom

14. claims: 1-9 (in part)

the subject matter of claims 1-9 (in part) insofar as MA is
a lanthanide metal and A is a group 16 atom

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/014253

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 11199621	A2	27-07-1999	JP 11199621 A	27-07-1999
WO 0112641	A1	22-02-2001	US 6437161 B1	20-08-2002
			AT 232539 T	15-02-2003
			AT 293631 T	15-05-2005
			AU 6569100 A	13-03-2001
			BR 0013223 A	04-06-2002
			CN 1399640 A	26-02-2003
			DE 50001252 D1	20-03-2003
			DE 50010129 D1	25-05-2005
			EP 1212333 A1	12-06-2002
			EP 1288219 A2	05-03-2003
			ES 2192538 T3	16-10-2003
			JP 2003507387 T	25-02-2003
			US 2003055267 A1	20-03-2003
			US 2003036658 A1	20-02-2003
			US 2003036662 A1	20-02-2003
WO 0192346	A2	06-12-2001	US 6723675 B1	20-04-2004
			AU 5909801 A	11-12-2001
			US 2004171857 A1	02-09-2004

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 7 F	7/10	(2006.01)	C 0 7 F 7/10	S
			C 0 7 F 7/10	Z

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 フェルナンデス, パブロ

ドイツ、6 9 1 2 0、ハイデルベルク、シュレダーシュトラッセ、4 8

F ターム(参考) 4H049 VN01 VP01 VQ02 VQ07 VQ12 VQ20 VQ59 VR23 VR41 VU14
 4H050 AA01 AA03 AB40 WB14 WB21
 4J128 AA01 AB00 AC42 BA00A BA01B BB00A BB01B BC12B BC25B EA01
 EB02 EB04 EB05 EB07 EB08 EB09 EB10 EB13 EB15 EB21
 EC01 EC03 FA02 GA01 GA04 GA08 GB01