(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3580874号
(P3580874)
(45)発行日　平成16年10月27日(2004.10.27)　(24)登録日　平成16年7月30日(2004.7.30)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C07F 17/00	C07F	17/00	
B01J 31/22	B01J	31/22	X
C08F 4/642	C08F	4/642	
C08F 10/06	C08F	10/06	
// C07F 7/00	C07F	7/00	A

請求項の数 9　(全 46 頁)　最終頁に続く

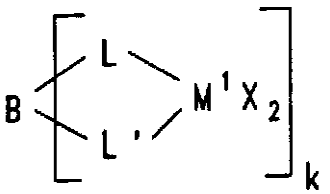
(21)出願番号　特願平6-290088
(22)出願日　平成6年11月24日(1994.11.24)
(65)公開番号　特開平7-215987
(43)公開日　平成7年8月15日(1995.8.15)
審査請求日　平成13年6月12日(2001.6.12)
(31)優先権主張番号　P4340018.3
(32)優先日　平成5年11月24日(1993.11.24)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)
(31)優先権主張番号　P4344708.2
(32)優先日　平成5年12月27日(1993.12.27)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)
(31)優先権主張番号　P4344687.6
(32)優先日　平成5年12月27日(1993.12.27)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　590000145
ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国、６５９２６　フランクフルト・アム・マイン（番地なし）
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100071124
弁理士　今井　庄亮
(74)代理人　100076691
弁理士　増井　忠弐
(74)代理人　100075236
弁理士　栗田　忠彦
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰

最終頁に続く

(54)【発明の名称】メタロセン、その製造方法および触媒としてのその使用

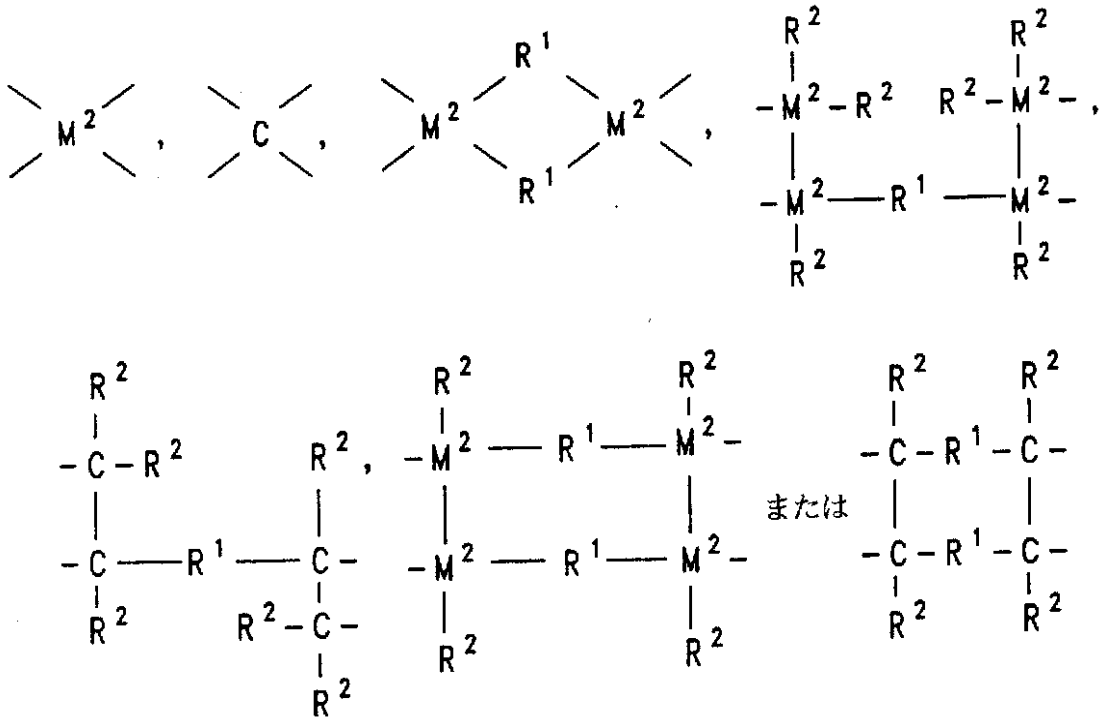
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式Ｉの多核メタロセン化合物：
【化１】



(Ⅰ)

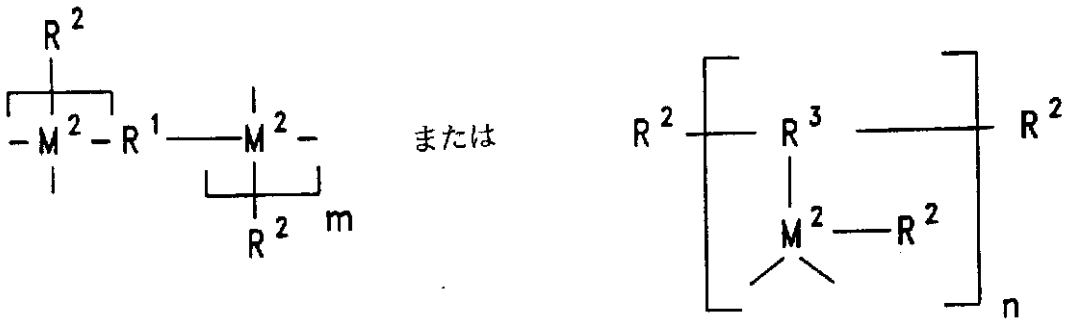
（式中、
M^1 は同じまたは異なるものであり、周期律表ＩＶｂ、ＶｂまたはＶＩｂ族の金属であり、
Ｘは同じまたは異なるものであり、水素、C_{1-10}アルキル基、C_{1-10}アルコキシ基、C_{6-10}アリール基、C_{6-10}アリールオキシ基、C_{2-10}アルケニル基、C_{7-40}アリールアルキル基、C_{7-40}アルキルアリール基、C_{8-40}アリールアルケニル基、ＯＨ基、ハロゲン原子またはプソイドハロゲンであり、
ＬおよびＬ′は同じまたは異なるものであり、π配位子または別の電子供与体であり、
Ｂが

【化２】



ならば、ｋは２であり、そしてＢが

【化３】



ならば、ｋは≧２の整数であり、

上記式中、

R^1 は同じまたは異なるものであり、２価の炭化水素含有ブリッジ構造であり、基 R^2 は同じまたは異なるものであり、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素含有基であり、

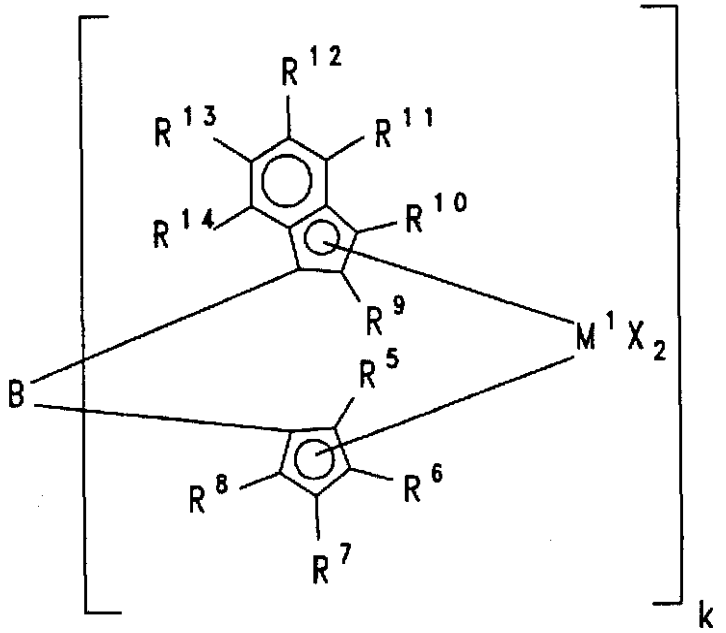
R^3 は３価の炭化水素含有基であり、そしてｎはｋであり、ｍはｋ－１であり、そして

M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫である）。

【請求項２】

式ＩＩの多核メタロセン化合物：

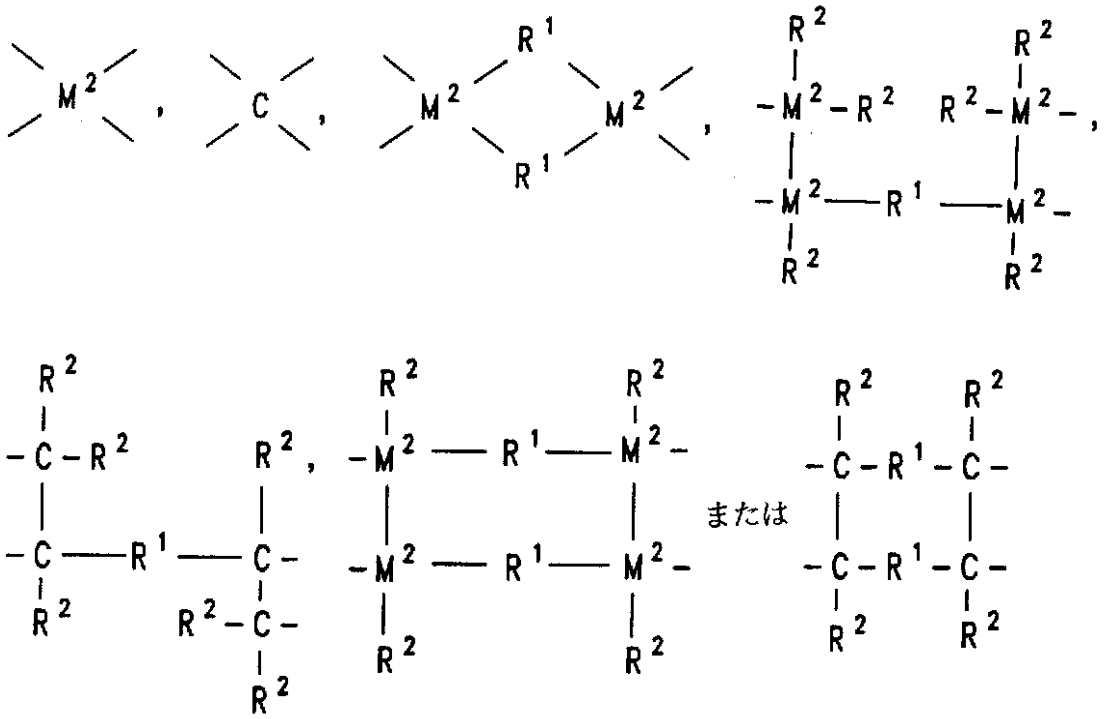
【化４】



11,

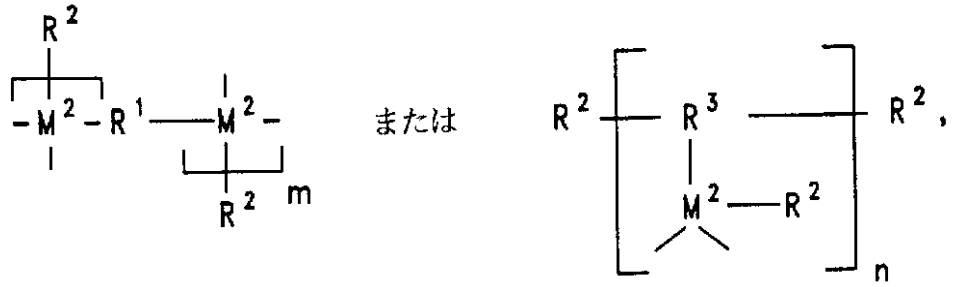
（式中、
M^1 は同じまたは異なるものであり、周期律表ＩＶｂ、ＶｂまたはＶＩｂ族の金属であり、
Ｘは同じまたは異なるものであり、水素、C_{1-10}アルキル基、C_{1-10}アルコキシ基、C_{6-10}アリール基、C_{6-10}アリールオキシ基、C_{2-10}アルケニル基、C_{7-40}アリールアルキル基、C_{7-40}アルキルアリール基、C_{8-40}アリールアルケニル基、ＯＨ基、ハロゲン原子またはプソイドハロゲンであり、
基R^5、R^6、R^7およびR^8は同じまたは異なるものであり、水素、ハロゲン原子、ハロゲン化されていてもよいC_{1-10}アルキル基、C_{6-20}アリール基、C_{7-40}アリールアルキル基、C_{7-40}アルキルアリール基、C_{2-10}アルケニル基、C_{8-40}アリールアルケニル基、－NR^{15}_2、－SR^{15}、－$OSiR^{15}_3$、－SiR^{15}_3または－PR^{15}_2基であり、式中R^{15}は同じまたは異なるものであり、C_{1-10}アルキル基またはC_{6-10}アリール基であり、あるいは２つ以上の隣接基R^5、R^6、R^7およびR^8は　これらに結合する原子と共に環系を形成し、
R^9－R^{14}は同じまたは異なるものであり、水素原子、ハロゲン原子、ハロゲン化されていてもよいC_{1-10}アルキル基、C_{6-20}アリール基、C_{7-40}アリールアルキル基、C_{7-40}アルキルアリール基、C_{2-10}アルケニル基、C_{8-40}アリールアルケニル基、－NR^{15}_2、－SR^{15}、－$OSiR^{15}_3$、－SiR^{15}_3または－PR^{15}_2基であり、式中R^{15}は同じまたは異なるものであり、C_{1-10}アルキル基またはC_{6-10}アリール基であり、あるいは２つ以上の隣接基R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}およびR^{14}はこれらに結合する原子と共に環系を形成し、
Ｂが

【化５】



ならば、ｋは２であり、そしてＢが

【化６】



ならば、ｋは≧２であり、

上記式中、

R^1 は同じまたは異なるものであり、２価の炭化水素含有C_{1-40}ブリッジ構造であり、

基R^2 は同じまたは異なるものであり、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素含有C_{1-40}基であり、

R^3 は３価の炭化水素含有C_{1-40}基であり、そしてｎはｋであり、ｍはｋ－１であり、そして

M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫である）。

【請求項３】

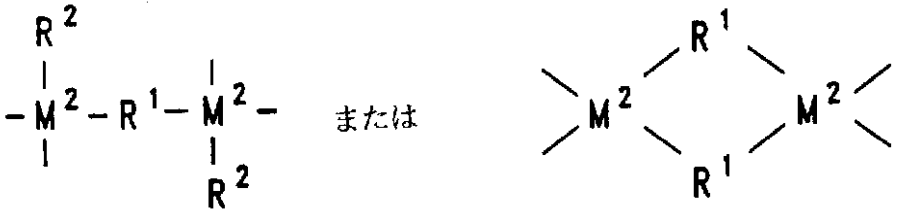
M^1 が同じまたは異なるものであり、ジルコニウムまたはハフニウムであり、

基Ｘが同じものであり、C_{1-4}アルキル基、C_{7-10}アルキルアリール基またはハロゲン原子であり、

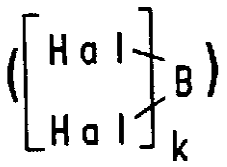
R^5 －R^8 が同じまたは異なるものであり、水素原子、C_{1-10}アルキル基、C_{6-20}アリール基またはSiR^{15}_3基であり、式中、R^{15} はC_{1-10}アルキル基であるか、または基R^5 およびR^6 および／またはR^7 およびR^8 はこれらに結合する原子と共に芳香族または脂肪族環系を形成し、

R^9 －R^{14} が同じまたは異なるものであり、水素原子、C_{1-10}アルキル基またはC_{6-20}アリール基であり、あるいは

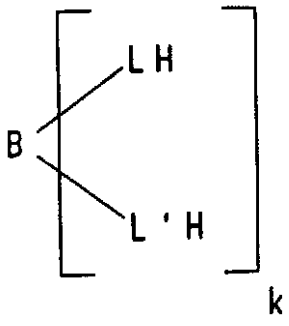
R^9 およびR^{10} および／または２つ以上の隣接基R^{11}、R^{12}、R^{13}およびR^{14}がこれらに結合する原子と共に芳香族または脂肪族環系を形成し、
ｋが２であり、
Ｂが
【化７】



であり、
式中、
M^2 は珪素であり、
R^1 は同じまたは異なるものであり、２価の線状または分枝鎖状C_{1-6}アルキル基、特に１，２－エチレン、１，３－プロピレン、１，４－ブチレンまたは１，６－ヘキシレンであり、そして
基R^2 は同じまたは異なるものであり、水素、C_{1-4}アルキル基またはC_{6-10}アリール基である、
請求項２の多核メタロセン化合物。
【請求項４】
請求項１－３のいずれかの少なくとも１種の多核メタロセン化合物および少なくとも１種の助触媒を含む触媒系。
【請求項５】
担持および／または予備重合されている、請求項１－３のいずれかの少なくとも１種の多核メタロセン化合物および少なくとも１種の助触媒を含む触媒系。
【請求項６】
請求項１の多核メタロセン化合物の製造方法であって、
化合物ＬＨおよびＬ′Ｈを塩基で脱プロトン化し、脱プロトン化化合物を試薬
【化８】



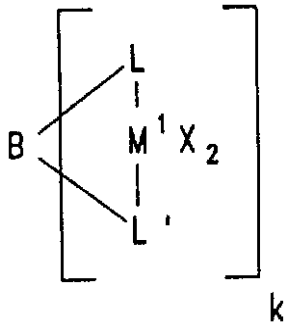
と反応させて式Ａ３またはその異性体の１種を得、
【化９】



A3

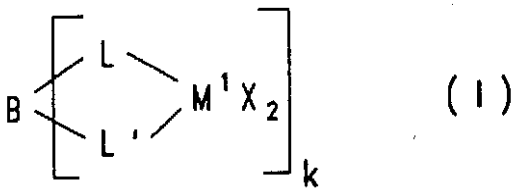
そしてその後これを２ｋ当量の塩基で脱プロトン化し、脱プロトン化化合物をｋ当量の金属テトラハライドと反応させて化合物Ａ４を得、

【化１０】



A4

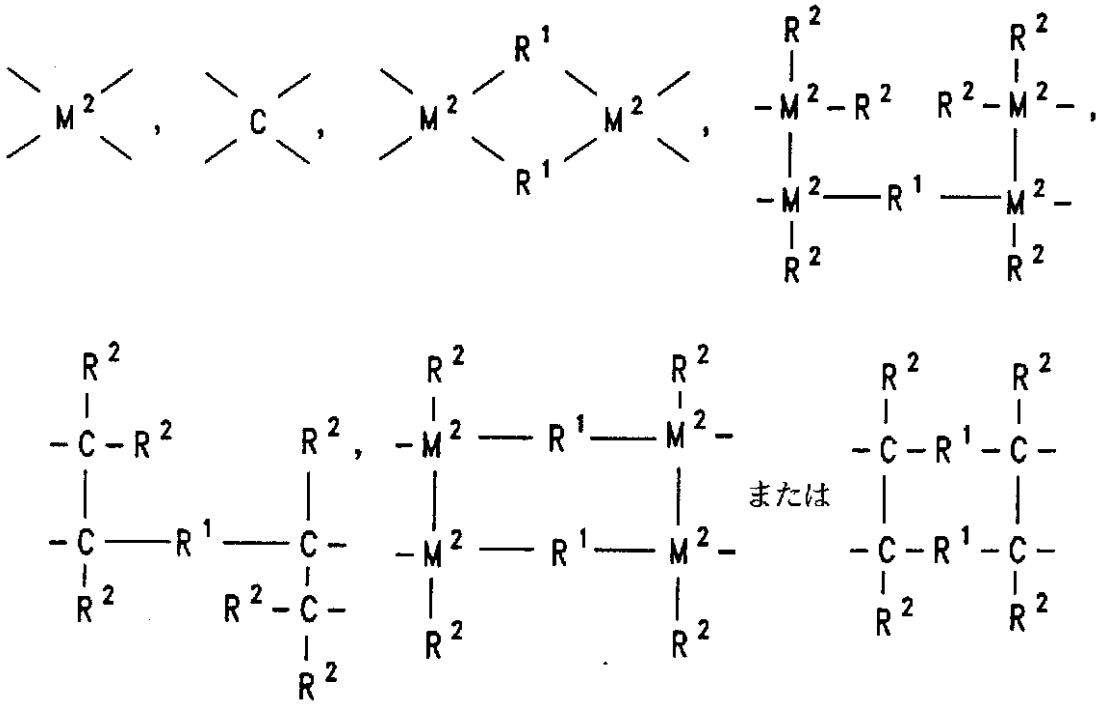
必要ならば、これを誘導体化試薬と反応させてＸがハロゲンではない式Ｉの化合物を得る、
ことよりなる上記の方法。
【請求項７】
少なくとも１種の多核メタロセンおよび少なくとも１種の助触媒を含む触媒の存在下で、少なくとも１種のオレフィンを重合することによって、オレイン重合体を製造する方法であって、多核メタロセンが以下の式Ｉの化合物である上記の方法：
【化１１】



(I)

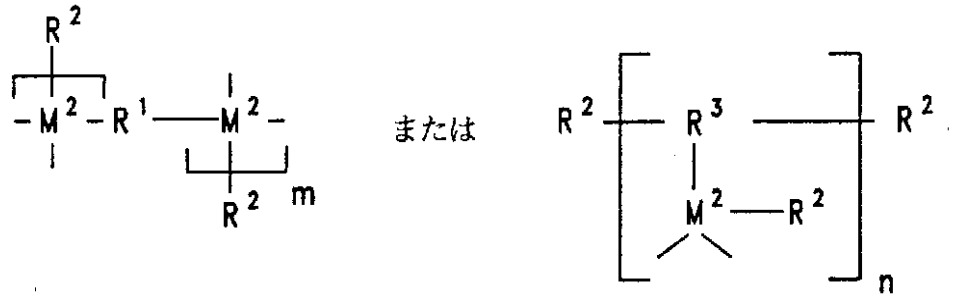
（式中、
M^1 は同じまたは異なるものであり、周期律表ＩＶｂ、ＶｂまたはＶＩｂ族の金属であり、
Ｘは同じまたは異なるものであり、水素、C_{1-10}アルキル基、C_{1-10}アルコキシ基、C_{6-10}アリール基、C_{6-10}アリールオキシ基、C_{2-10}アルケニル基、C_{7-40}アリールアルキル基、C_{7-40}アルキルアリール基、C_{8-40}アリールアルケニル基、ＯＨ基、ハロゲン原子またはプソイドハロゲンであり、
ＬおよびＬ′は同じまたは異なるものであり、π配位子または別の電子供与体であり、
Ｂが

【化１２】



ならば、ｋは２であり、そしてＢが

【化１３】



ならば、ｋは≧２の整数であり、

上記式中、

Ｒ[1] は同じまたは異なるものであり、２価の炭化水素含有ブリッジ構造であり、基Ｒ[2] は同じまたは異なるものであり、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素含有基であり、Ｒ[3] は３価の炭化水素含有基であり、そしてｎはｋであり、ｍはｋ－１であり、そしてＭ[2] は珪素、ゲルマニウムまたは錫である）。

【請求項８】

請求項７の方法によって製造される少なくとも１種のオレフィン重合体よりなる成形部品。

【請求項９】

請求項１－３のいずれかに記載の多核メタロセン化合物の、オレフィン重合への使用。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、１つ以上の中心原子を含み、ポリオレフィン、特に立体規則性が高く、高分子量で、粒子形態が良好なポリオレフィンの製造における触媒成分として使用するのに都合のよい新規なメタロセンに関する。

【０００２】

【従来の技術】

可溶性メタロセン化合物を、ルイス酸性であるために中性のメタロセンを陽イオンに変え、そしてこれを安定化することができるアルミノキサンまたは他の助触媒と共に使用して、ポリオレフィンを製造することは文献から公知である。

【０００３】

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジアルキルまたはジハライドに基づく可溶性メタロセン化合物とアルミノキサンオリゴマーとの組み合わせは、エチレンの重合では良好な活性を有し、プロピレンの重合では中程度の活性を有する。得られるポリエチレンは狭い分子量分布および中間の分子量を有する。このようにして製造されるポリプロピレンはアタクチックであり、非常に低分子量である。

【０００４】

アイソタクチックポリプロピレンの製造は、エチレンビス（４，５，６，７－テトラヒドロ－１－インデニル）ジルコニウムクロリドをアルミノキサンと共に懸濁重合で用いると都合よく行うことができる（ＥＰ　１８５　９１８）。重合体は狭い分子量分布を有する。この方法の欠点は、工業的に適用可能な温度では、もっぱら非常に低分子量の重合体のみが製造されるということである。

【０００５】

アルミノキサンを使用するメタロセンの特殊な予備活性化方法も説明されており、この方法は、触媒系の活性をかなり高め、重合体の粒子形態を有意に改良するものである（ＥＰ　３０２　４２４）。しかしながら、予備活性化は分子量を有意に増加するものではない。

【０００６】

さらに、エチレンビスインデニルハフニウムクロリドおよびエチレンビス（４，５，６，７－テトラヒドロ－１－インデニル）－ハフニウムジクロリドおよびメチルアルミノキサンに基づく触媒が公知であり、これにより比較的高分子量のポリプロピレンが懸濁重合によって製造することができる（Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．（１９８７）、１０９，６５４４）。しかしながら、工業的に適用可能な重合条件では、このように製造される重合体の粒子形態は満足なものではなく、使用触媒系の活性は比較的低いものである。さらに、これらの系の触媒コストは高く、そのためこれらの系を使用しての低コスト重合は不可能である。

【０００７】

分子量の有意な増加は、インデニル配位子が２位置（ＥＰ　４８５　８２２）または２および４位置（ＥＰ　５３０　６４７）にブリッジを有する置換基によって固定されたメタロセンを使用することによって達成することができる。

【０００８】

分子量の一層の増加は、２，４および６位置に置換基を有するインデニル配位子（ＥＰ　５４５　３０３）およびまた４，５－ベンゾインデニル型の芳香族π配位子（ＥＰ　５４９　９００）を用いることによって達成された。

【０００９】

メタロセン触媒を使用するプロピレンのようなプロキラル単量体の立体特異重合の場合の欠点は、アイソタクチシティが比較的低いことであり、その結果、アイソタクチックポリプロピレンの場合、低融点となる。特に２および４位置に置換基を有するメタロセン、殊にｒａｃ－ジメチルシリルビス（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をメチルアルミノキサンと組み合わせると、プロピレンの場合、高アイソタクチシティの、従って高融点の重合体となる（ＥＰ　５３０　６４７）。融点をさらに高めるには、４－アリール－置換ビスインデニル系を用いることによって達成される（ＥＰ　５７６　９７０）。

【００１０】

しかしながら、また工業的には低融点が好ましい。

【００１１】

重合体が固体として得られるプロセスにおいて可溶性（均質）メタロセン－メチルアルミ

ノキサン触媒系を使用する欠点は、反応器壁および撹拌機における大量の付着物の形成である。これらの付着物は、メタロセンまたはアルミノキサンまたは両者が懸濁媒質中に溶解した形で存在すると、重合体粒子の凝集によって形成される。反応器系中のそのような付着物は、すぐかなりの厚さに達し、強力であり、そして冷却媒質への熱交換を妨げるので、定期的に除去しなければならない。

【００１２】

反応器への付着を防止するために、メタロセンを担持させてもよい。このための方法は公知である（ＥＰ　５７８　８３８）。技術的な理由のため、触媒を担持する追加処理工程は省略するの都合がよい。ＥＰ　５２８　０４１には、低分子量のシンジオタクチック重合体の製造に適した２核メタロセンが記載されている。

【００１３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来技術の欠点を避け、そして特に、非常に高分子量の重合体、プロキラル単量体の立体特異重合の場合は高立体規則性の重合体、を高収率で生じる触媒系を見いだすことである。

【００１４】

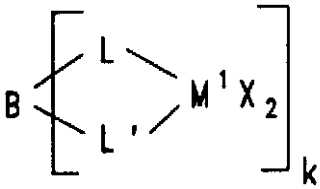
【課題を解決するための手段】

１つ以上の中心原子を含み、そして特別なブリッジ構造を有するメタロセンが、従来技術で公知の欠点を防止するのに適した触媒であることを、このたび見いだした。意外なことに、本発明のメタロセンは、抽出可能な物質の割合がもっぱら低いアイソタクチックポリオレフィンの製造に特に適していることがさらに分かった。

【００１５】

従って、本発明は式Ｉ

【化１４】



（Ｉ）

（式中、

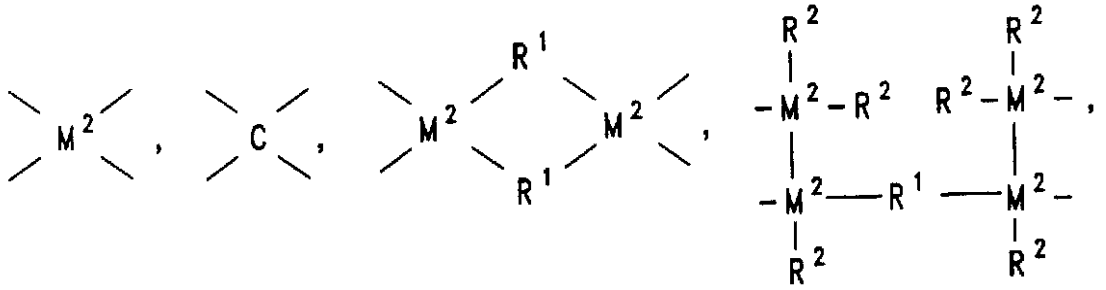
M^1 は同じまたは異なるものであり、周期律表ＩＶｂ、ＶｂまたはＶＩｂ族の金属であり、

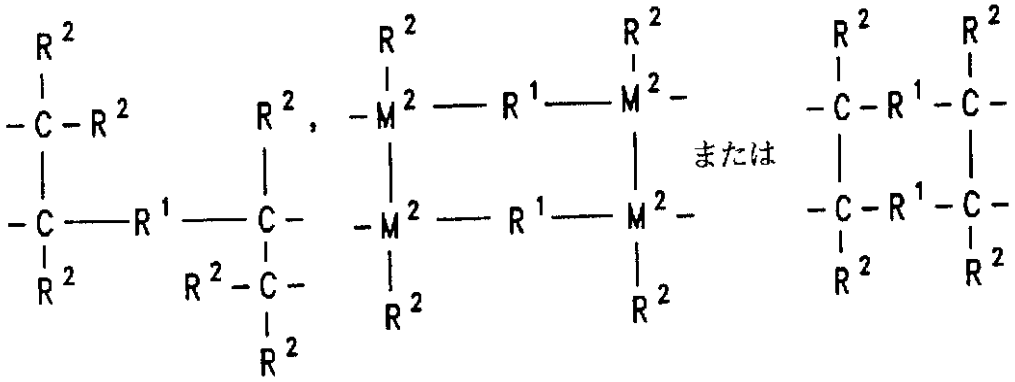
Ｘは同じまたは異なるものであり、水素、C_{1-10}アルキル基、C_{1-10}アルコキシ基、C_{6-10}アリール基、C_{6-10}アリールオキシ基、C_{2-10}アルケニル基、C_{7-40}アリールアルキル基、C_{7-40}アルキルアリール基、C_{8-40}アリールアルケニル基、ＯＨ基、ハロゲン原子またはプソイドハロゲンであり、

ＬおよびＬ′は同じまたは異なるものであり、π配位子または別の電子供与体であり、

Ｂが

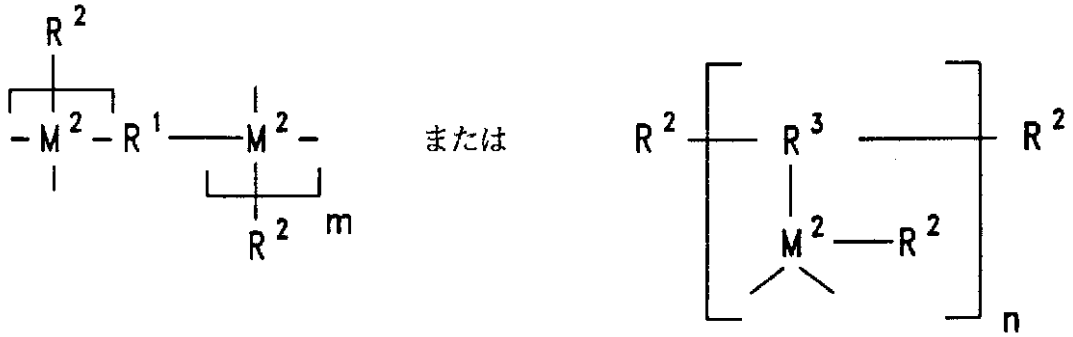
【化１５】





ならば、ｋは２であり、そしてＢが

【化１６】



ならば、ｋは≧２の整数であり、

上記式中、

R^1 は同じまたは異なるものであり、２価の炭化水素含有ブリッジ構造であり、基R^2 は同じまたは異なるものであり、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素含有基であり、R^3 は３価の炭化水素含有基であり、そしてｎはｋであり、ｍはｋ－１であり、そしてM^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫である）

の多核メタロセン化合物を提供するものである。

【００１６】

明確にするために、構成単位Ｂの各”遊離”原子価は配位子ＬまたはＬ′に結合していることを指摘しておく。

【００１７】

M^1 は同じまたは異なるものであり、周期律表ＩＶｂ、ＶｂまたはＶＩｂ族の金属、例えばチタン、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、モリブデンまたはタングステン、好ましくはジルコニウム、ハフニウムおよびチタンである。

【００１８】

基Ｘは同じまたは異なるものであり、水素、C_{1-10}、好ましくはC_{1-4}アルキル基、C_{1-10}、好ましくはC_{1-3}アルコキシ基、C_{6-10}、好ましくはC_{6-8}アリール基、C_{6-10}、好ましくはC_{6-8}アリールオキシ基、C_{2-10}、好ましくはＣ

$_{2-4}$アルケニル基、C_{7-40}、好ましくはC_{7-10}アリールアルキル基、C_{7-40}、好ましくはC_{7-12}アルキルアリール基、C_{8-40}、、好ましくはC_{8-12}アリールアルケニル基、またはハロゲン原子、好ましくは塩素、またはニトリルのようなプソイドハロゲンである。

【００１９】

ＬおよびＬ′は同じまたは異なるものであり、好ましくは置換または非置換シクロペンタジエニル基、Ｏ、Ｓ、PR^4またはNR^4であり、R^4は水素原子またはC_{1-30}炭化水素基、例えばC_{1-20}アルキルまたはC_{6-14}アリールである。

【００２０】

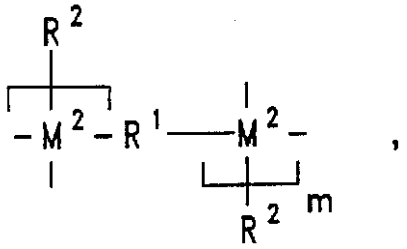
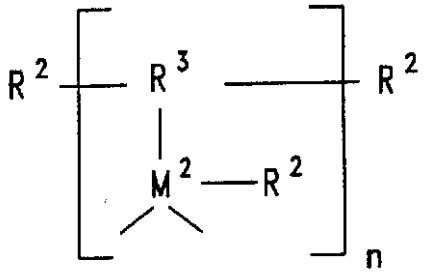
ＬおよびＬ′の例を以下に示す：

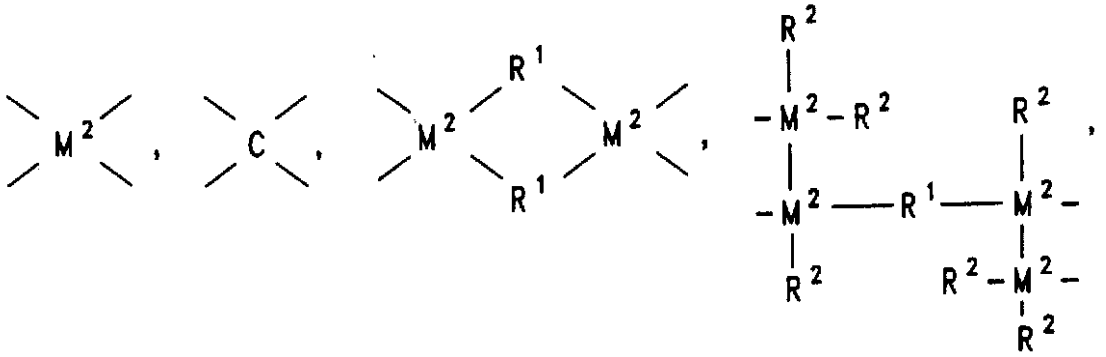
ｔ－ブチルアミド、シクロヘキシルアミド、フェニルアミド、２，６－ジ－イソプロピルフェニルアミド、２，６－ジ－ｔ－ブチルフェニルアミド、シクロドデシルアミド、シクロペンタジエニル、テトラメチルシクロペンタジエニル、メチルシクロペンタジエニル、メチル－ｔ－ブチルシクロペンタジエニル、ｔ－ブチルシクロペンタジエニル、イソプロピルシクロペンタジエニル、ジメチルシクロペンタジエニル、トリメチルシクロペンタジエニル、トリメチルエチルシクロペンタジエニル、フェニルシクロペンタジエニル、ジフェニルシクロペンタジエニル、インデニル、２－メチルシリルインデニル、２－エチルインデニル、３－メチルインデニル、３－ｔ－ブチルインデニル、３－トリメチルシリルインデニル、２－メチル－４－フェニルインデニル、２－エチル－４－フェニルインデニル、２－メチル－４－ナフチルインデニル、２－メチル－４－イソプロピルインデニル、４，５－ベンゾインデニル、２－メチル－４，５－ベンゾインデニル、２－メチル－α－アセナフトインデニル、２－メチル－４，６－ジイソプロピルインデニル、フルオレニル、４－メチルフルオレニルまたは２，７－ジ－ｔ－ブチルフルオレニル。

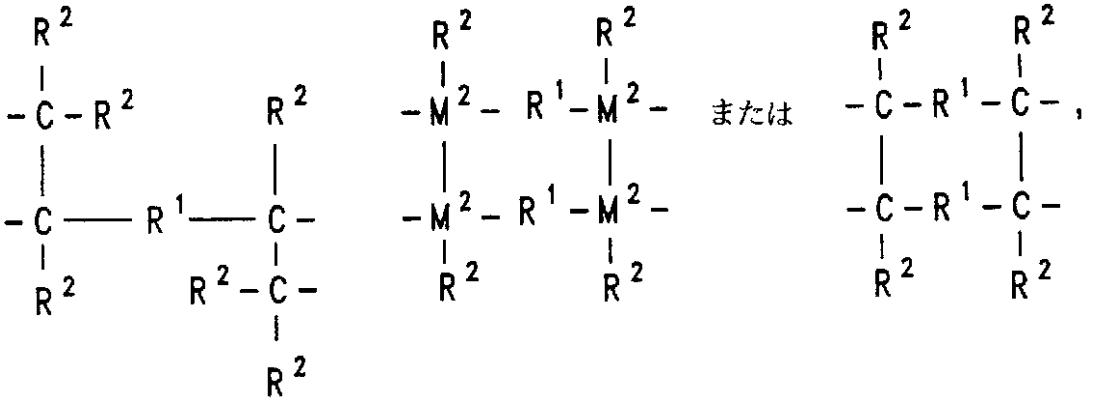
【００２１】

Ｂは

【化１７】


,


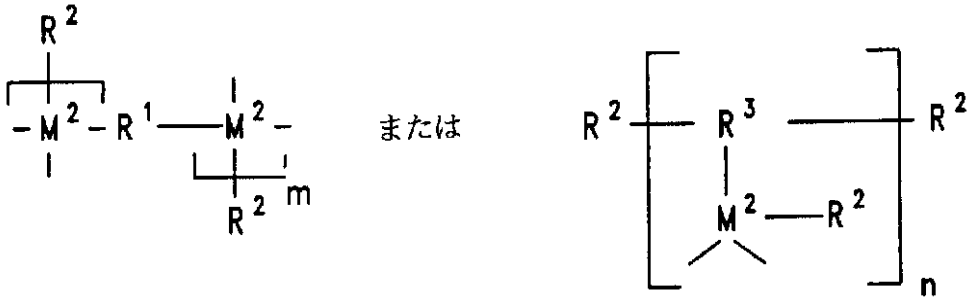




であり、
上記式中、
R^1 は同じまたは異なるものであり、２価の炭化水素含有C_{1-40}ブリッジ構造、好ましくは２価のC_{1-40}アルキル基、C_{1-10}フルオロアルキル基、C_{6-10}アリール基、C_{6-10}フルオロアリール基、C_{7-20}アルキルアリール基、C_{7-20}アリールアルキル基、C_{1-10}アルコキシ基、C_{6-10}アリールオキシ基、C_{2-10}アルケニル基またはC_{8-20}アリールアルケニル基であり、
基R^2 は同じまたは異なるものであり、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素含有C_{1-40}基、例えばC_{1-10}アルキル基、C_{1-10}フルオロアルキル基、C_{1-10}アルコキシ基、C_{6-10}アリール基、C_{6-10}フルオロアリール基、C_{6-10}アリールオキシ基、C_{2-10}アルケニル基、C_{7-40}アルキルアリール基またはC_{8-40}アリールアルケニル基であり、そして
R^3 は３価の炭化水素含有C_{1-40}基、好ましくはC_{1-40}炭化水素基、特に好ましくは３価のC_{7-40}アルキル基、C_{1-40}アルキルアリール基、C_{6-40}アリールアルキル基、C_{2-40}アルケニル基またはC_{8-40}アリールアルケニル基であり、ｎはｋであり、ｍはｋ－１であり、そして
M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫である。
【００２２】

Ｂが

【化１８】

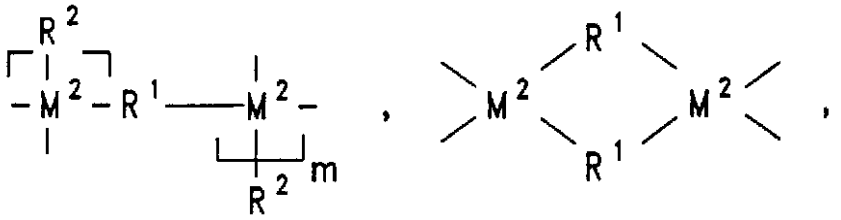


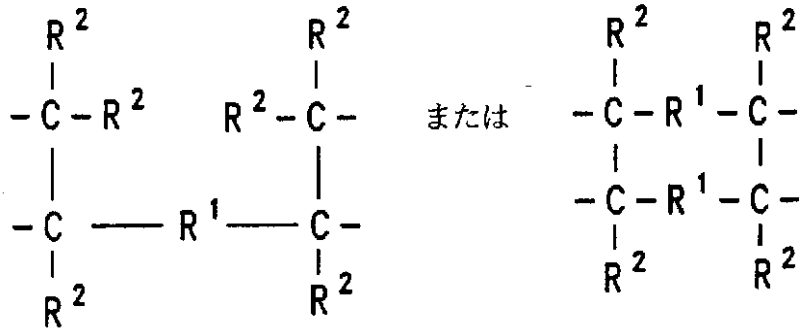
ならば、ｋは好ましくは２－１００，０００、特に好ましくは２－２０、とりわけ２の整数である。

【００２３】

好ましくは、Ｂは

【化１９】





であり、

式中、

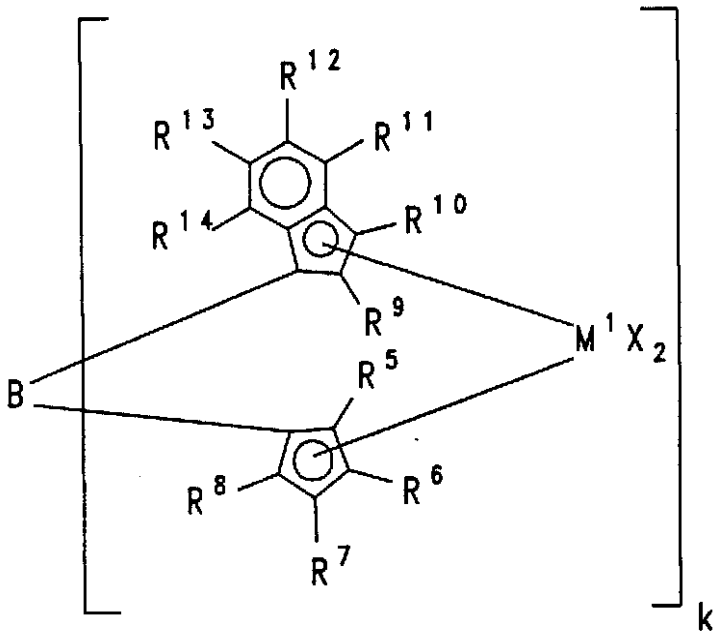
R^1 は同じまたは異なるものであり、線状でも分枝鎖状でもよい２価のC_{1-10}、好ましくはC_{1-6}アルキル基、特に１，２－エタンジイル、１，３－プロパンジイル、１，４－ブタンジイル、１，６－ヘキサンジイル、エチレン、１，３－プロピレン、１，４－ブチレン、１，６－ヘキシレン、C_{6-10}、好ましくはC_6アリール基、特に１，４－フェニレン、C_{6-10}フルオロアリール、好ましくはC_6フルオロアリール基、C_{7-20}アルキルアリール基、好ましくはC_{7-12}アルキルアリール基、特にｐ－キシレン、ｍ－キシレン、ｏ－キシレン、C_{7-20}アリールアルキル、好ましくはC_{7-12}アリールアルキル基、C_{1-10}アルコキシ基、好ましくはC_{1-6}アルコキシ基、C_{2-10}アルケニル基、好ましくはC_{2-6}アルケニル基、C_{8-20}アリールアルケニル基、好ましくはC_{8-14}アリールアルケニル基であり、基R^2は同じまたは異なるものであり、水素原子、ハロゲン原子またはC_{1-10}、好ましくはC_{1-4}アルキル基、特にメチル基、C_{1-10}フルオロアルキル基、好ましくはCF_3基、C_{6-20}、好ましくはC_{6-10}アリール基、C_{6-10}フルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、C_{1-10}、好ましくはC_{1-4}アルコキシ基、特にメトキシ基、C_{2-10}、好ましくはC_{2-4}アルケニル基、C_{7-40}、好ましくはC_{7-10}アリールアル

キル基、C_{8-40}、好ましくはC_{8-12}アリールアルケニル基、C_{7-40}、好ましくはC_{7-12}アルキルアリール基であり、そしてｎはｋであり、ｍはｋ－１であり、そして
M^2は珪素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくは珪素またはゲルマニウム、特に珪素である。

【００２４】

以下の式ＩＩの化合物が好ましい：

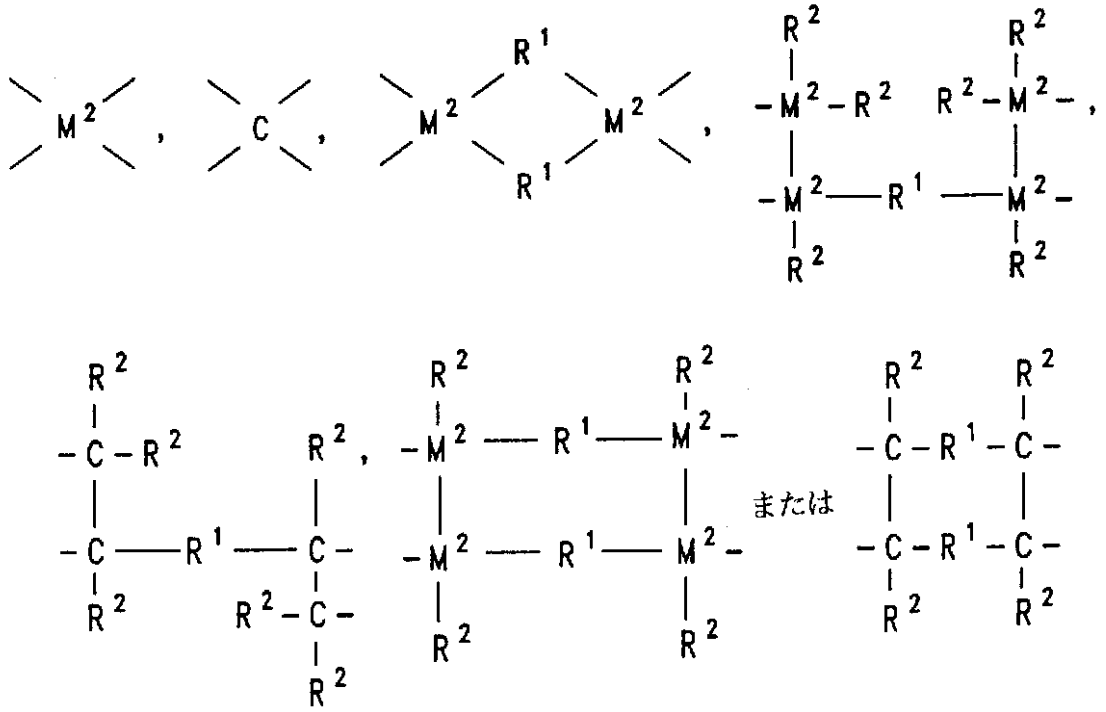
【化２０】



ＩＩ

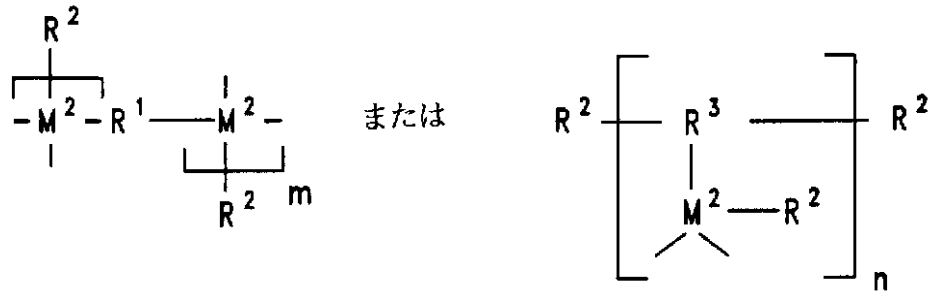
（式中、
M^1は同じまたは異なるものであり、周期律表ＩＶｂ、ＶｂまたはＶＩｂ族の金属であり、
Ｘは同じまたは異なるものであり、水素、C_{1-10}アルキル基、C_{1-10}アルコキシ基、C_{6-10}アリール基、C_{6-10}アリールオキシ基、C_{2-10}アルケニル基、C_{7-40}アリールアルキル基、C_{7-40}アルキルアリール基、C_{8-40}アリールアルケニル基、ＯＨ基、ハロゲン原子またはプソイドハロゲンであり、
基R^5、R^6、R^7およびR^8は同じまたは異なるものであり、水素、ハロゲン原子、ハロゲン化されてもよいC_{1-10}アルキル基、C_{6-20}アリール基、C_{7-40}アリールアルキル基、C_{7-40}アルキルアリール基、C_{2-10}アルケニル基、C_{8-40}アリールアルケニル基、－NR^{15}_2、－SR^{15}、－$OSiR^{15}_3$、－SiR^{15}_3または－PR^{15}_2基であり、式中R^{15}は同じまたは異なるものであり、C_{1-10}アルキル基またはC_{6-10}アリール基であり、あるいは２つ以上の隣接基R^5、R^6、R^7およびR^8はこれらに結合する原子と共に環系を形成し、
R^9－R^{14}は同じまたは異なるものであり、水素原子、ハロゲン原子またはハロゲン化されていてもよいC_{1-10}アルキル基、C_{6-20}アリール基、C_{7-40}アリールアルキル基、C_{7-40}アルキルアリール基、C_{2-10}アルケニル基、C_{8-40}アリールアルケニル基、－NR^{15}_2、－SR^{15}、－$OSiR^{15}_3$、－SiR^{15}_3または－PR^{15}_2基であり、式中R^{15}は同じまたは異なるものであり、C_{1-10}アルキル基またはC_{6-10}アリール基であり、あるいは２つ以上の隣接基R^9、R^{10}、R^{11}、R^{12}、R^{13}およびR^{14}はこれらに結合する原子と共に環系を形成し、
Ｂが

【化２１】



ならば、ｋは２であり、そしてＢが

【化２２】



ならば、ｋは≧２であり、

上記式中、

R^1 は同じまたは異なるものであり、２価の炭化水素含有C_{1-40}ブリッジ構造であり、

基R^2 は同じまたは異なるものであり、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素含有C_{1-40}基であり、

R^3 は３価の炭化水素含有C_{1-40}基であり、そしてｎはｋであり、ｍはｋ－１であり、そして

M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫である）。

【００２５】

式ＩＩの化合物の場合、

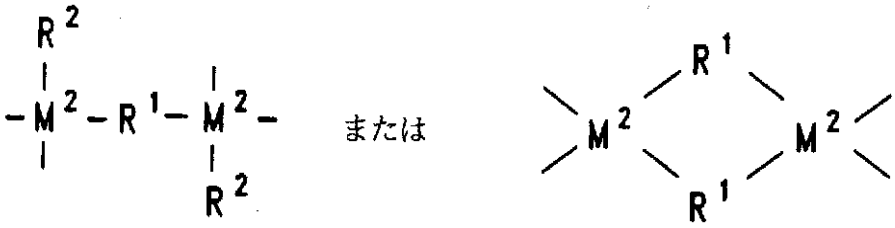
M^1 が同じまたは異なるものであり、ジルコニウムまたはハフニウムであり、

基Ｘが同じものであり、C_{1-4}アルキル基、C_{7-10}アルキルアリール基またはハロゲン原子であり、

R^5 －R^8 が同じまたは異なるものであり、水素原子、C_{1-10}アルキル基、C_{6-20}アリール基またはSiR^{15}_3基であり、式中、R^{15} はC_{1-10}アルキル基であるか、または基R^5 およびR^6 および／またはR^7 およびR^8 はこれらに結合する原子と共に芳香族または脂肪族環系を形成し、

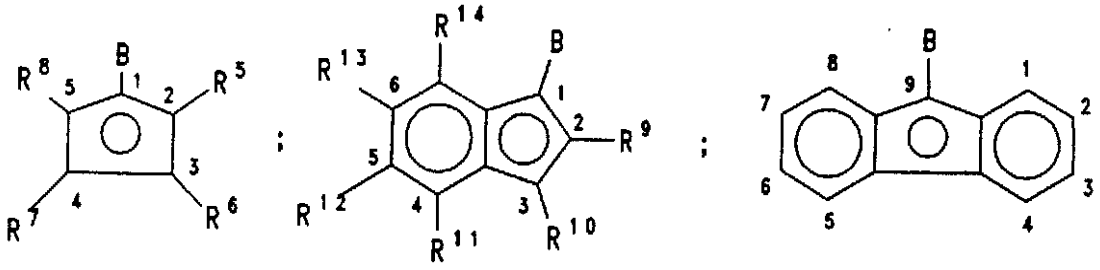
R^9 －R^{14} が同じまたは異なるものであり、水素原子、C_{1-10}アルキル基またはＣ

C_{6-20}アリール基であり、あるいは
R^9およびR^{10}および／または２つ以上の隣接基R^{11}、R^{12}、R^{13}およびR^{14}がこれらに結合する原子と共に芳香族または脂肪族環系を形成し、
ｋが２であり、
Ｂが
【化２３】



または

であり、
式中、
M^2は珪素であり、
R^1は同じまたは異なるものであり、２価の線状または分枝鎖状C_{1-6}アルキル基、特に１，２－エチレン、１，３－プロピレン、１，４－ブチレンまたは１，６－ヘキシレンであり、そして
基R^2は同じまたは異なるものであり、水素、C_{1-4}アルキル基またはC_{6-10}アリール基である
のが特に好ましい。
【００２６】
アイソタクチックポリオレフィンは、配位子として２つのインデニル基を有する式ＩＩの化合物を用いて製造するのが好ましい。このためには、インデニル基が２位置、２，４位置、２，６位置、２，４，６位置、２，４，５位置、２，４，５，６位置および２，５，６位置で置換されている式ＩＩの化合物が特に好ましく、２位置は好ましくはC_{1-10}アルキル基によって置換され、４，５および６位置はC_{1-10}アルキル基、C_{6-10}アリール基によってまたは４，５もしくは４，５，６位置での縮合によって置換される。従って、環系という語には置換および非置換環系が含まれる。
【００２７】
置換における命名法は次の通りである：
【化２４】



好ましい配位子は次の通りである：
１－インデニル、２－アルキル－４－アリール－１－インデニル、２，４－ジアルキル－１－インデニル、２，４－ジアリール－１－インデニル、２，４，６－トリアルキル－１－インデニル、１－アルキル－α－アセナフト－１－インデニル、１－アルキル－４，５－ベンゾ－１－インデニル、２，５－ジアルキル－１－インデニル、２，５，６－トリアルキル－１－インデニル、２，４，５－トリアルキル－１－インデニル、２－アルキル－１－インデニル、２－アリール－１－インデニル、２，６－ジアルキル－４－アリール－１－インデニル、２－アルキル－５－アリール－１－インデニル、２－アルキル－５，６－ジアリール－１－インデニル、２－アルキル－４，５－ジアリール－１－インデニル、

２－アルキル－４，６－ジアリール－１－インデニル、フルオレニル、２，７－ジアルキルフルオレニルまたは４－アルキルフルオレニル、２－アルキル－１－シクロペンタジエニル、２，４－ジアルキル－１－シクロペンタジエニル、２，４，５－トリアルキル－１－シクロペンタジエニル、２－Ｓｉ（トリアルキル）－１－シクロペンタジエニル、２－Ｓｉ（トリアルキル）－４－アルキル－１－シクロペンタジエニル、２－Ｓｉ（トリアルキル）－４，５－ジアルキル－１－シクロペンタジエニル、２－アルキル－４－アリール－１－シクロペンタジエニル、２，５－アルキル－４－アリール－１－シクロペンタジエニル、２，４－アルキル－５－アリール－１－シクロオペンタジエニル、２－アリール－１－シクロペンタジエニル、２－アリール－４－アルキル－１－シクロペンタジエニル、２－アリール－４，５－アルキル－１－シクロペンタジエニルまたは２－アルキル－４，５－アリール－１－シクロペンタジエニル。

【００２８】

次に、式Ｉの化合物をさらに詳しく例示する。しかしながら、以下のリストは完全なものではない：

１，６－ビス［メチルシリル－（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］ヘキサン、

１，６－ビス［メチルシリル－（インデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、

１，６－ビス［メチルシリル－（フルオレニル）（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］ヘキサン、

１，６－ビス［メチルシリル－（インデニル）（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］ヘキサン、

１，６－ビス［メチルシリル－（フルオレニル）（３－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］ヘキサン、

１，６－ビス［メチルシリル－（インデニル）（３－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］ヘキサン、

１，６－ビス［メチルシリル－（２，７－ジ－ｔ－ブチルフルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、

１，６－ビス［メチルシリル－（２－メチルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、

１，６－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、

１，６－ビス［メチルシリル－（４－フェニルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、

１，６－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２，３，５－トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、１，６－ビス［メチルシリル－（フルオレニル）（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］ヘキサン、

１，６－ビス［メチルシリル－（インデニル）（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］ヘキサン、

１，６－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、

１，６－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４，６－ジイソプロピルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、

１，６－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－（１－ナフチルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、

１，６－ビス［メチルシリル－（２－エチル－４－フェニルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、

１，６－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）（２．３．５－トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、１，６－ビス

［メチルシリル－（２－メチル－４，６－ジイソプロピルインデニル）（２，３，５－トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、
１，６－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－（１－ナフチルインデニル）（２，３，５－トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、
１，６－ビス［メチルシリル－（２－エチル－４－フェニルインデニル）（２，３，５－トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、１，２－ビス［メチルシリル－（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］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（インデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（フルオレニル）（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］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（インデニル）（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］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（フルオレニル）（３－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］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（インデニル）（３－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］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（２，７－ジ－ｔ－ブチルフルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（２－メチルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（４－フェニルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２，３，５－トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、１，２－ビス［メチルシリル－（フルオレニル）（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］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（インデニル）（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］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４，６－ジイソプロピルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－（１－ナフチルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（２－エチル－４－フェニルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）（２．３．５－トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、１，２－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４，６－ジイソプロピルインデニル）（２，３，５－トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－（１－ナフチルインデニル）（２，３，５－トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（２－エチル－４－フェニルインデニル）（２，３，５－トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（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］、

１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（インデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（フルオレニル）（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］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（インデニル）（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］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（フルオレニル）（３－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］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（インデニル）（３－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］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２，７－ジ－ｔ－ブチルフルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２－メチルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２－メチル－４－フェニルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（４－フェニルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２，３，５－トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（フルオレニル）（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］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（インデニル）（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］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２－メチル－４，６－ジイソプロピルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２－メチル－４ー（１－ナフチルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２－エチル－４ーフェニルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２－メチル－４，５ーベンゾインデニル）（２，３，５－トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２－メチル－４，６ージイソプロピルインデニル）（２，３，５－トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２－メチル－４－（１－ナフチルインデニル）（２，３，５－トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２－エチル－４－フェニルインデニル）（２，３，５－トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（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］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（インデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（フルオレニル）（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］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（インデ

ニル）（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］、９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（フルオレニル）（３－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］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（インデニル）（３－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］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（２，７－ジ－ｔ－ブチルフルオレニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（２－メチルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（２－メチル－４－フェニルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（４－フェニルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２，３，５－トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（フルオレニル）（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］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（インデニル）（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］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［［（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［［（２－メチル－４，６－ジイソプロピルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［［（２－メチル－４－（１－ナフチルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［［（２－エチル－４－フェニルインデニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［［（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）（２，３，５－トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［［（２－メチル－４，６－ジイソプロピルインデニル）（２，３，５－トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［［（２－メチル－４－（１－ナフチルインデニル）（２，３，５－トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［［（２－エチル－４－フェニルインデニル）（２，３，５－トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，６－ビス［メチルシリル－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、
１，６－ビス［メチルシリル－ビス（２－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、
１，６－ビス［メチルシリル－ビス（２－メチル－４－フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、
１，６－ビス［メチルシリル－ビス（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）ジルコニ

ウムジクロリド］ヘキサン、
１，６－ビス［メチルシリル－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］ヘキサン、
１，６－ビス［メチルシリル－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］ヘキサン、
１，６－ビス［メチルシリル－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］ヘキサン、
１，６－ビス［メチルシリル－ビス（２－エチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、
１，６－ビス［メチルシリル－ビス（２－エチル－４－フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、
１，６－ビス［メチルシリル－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］ヘキサン、
１，６－ビス［メチルシリル－ビス（２－エチル－α－アセナフトインデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、
１，２－ビス［メチルシリル－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－ビス（２－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－ビス（２－メチル－４－フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－ビス（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－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］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－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］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－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］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－ビス（２－エチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－ビス（２－エチル－４－フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－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］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－ビス（２－エチル－α－アセナフトインデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［エチルシリル－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［エチルシリル－ビス（２－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［エチルシリル－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］エタン、
１，２－ビス［エチルシリル－ビス（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［エチルシリル－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］エタン、
１，２－ビス［エチルシリル－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］エタン、
１，２－ビス［エチルシリル－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］エタン、
１，２－ビス［エチルシリル－ビス（２－エチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］

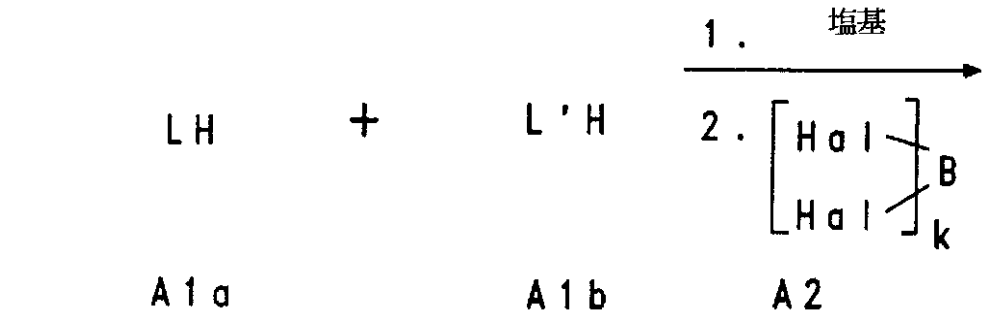
エタン、
１，２－ビス［エチルシリル－ビス（２－エチル－４－フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［エチルシリル－ビス（２－エチル－４－（１－ナフチル）インデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［エチルシリル－ビス（２－エチル－α－アセナフトインデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，６－ビス［エチルシリル－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、
１，６－ビス［エチルシリル－ビス（２－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、
１，６－ビス［エチルシリル－ビス（２－メチル－４－フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、
１，６－ビス［エチルシリル－ビス（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、
１，６－ビス［エチルシリル－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］ヘキサン、
１，６－ビス［エチルシリル－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］ヘキサン、
１，６－ビス［エチルシリル－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］ヘキサン、
１，６－ビス［エチルシリル－ビス（２－エチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、
１，６－ビス［エチルシリル－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］ヘキサン、
１，６－ビス［エチルシリル－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］ヘキサン、
１，６－ビス［エチルシリル－ビス（２－エチル－α－アセナフトインデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、
１，３－ビス［メチルシリル－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド］プロパン、
１，３－ビス［メチルシリル－ビス（２－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］プロパン、
１，３－ビス［メチルシリル－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］プロパン、
１，３－ビス［メチルシリル－ビス（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド］プロパン、
１，３－ビス［メチルシリル－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］プロパン、
１，３－ビス［メチルシリル－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］プロパン、
１，３－ビス［メチルシリル－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］プロパン、
１，３－ビス［メチルシリル－ビス（２－エチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］プロパン、
１，３－ビス［メチルシリル－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］プロパン、
１，３－ビス［メチルシリル－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］プロパン、
１，３－ビス［メチルシリル－ビス（２－エチル－α－アセナフトインデニル）ジルコニウムジクロリド］プロパン、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［ビス（インデニル）ジルコニウム

ジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［ビス（２－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［ビス（２－エチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［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］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［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］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［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］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［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］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［ビス（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［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］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［ビス（２－メチル－α－アセナフトインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［ビス（２－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［ビス（２－エチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［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］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［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］、９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［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］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［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］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［ビス（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［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］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［ビス（２－メチル－α－アセナフトインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラベンゼン－１，４－ジイリデン［ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラベンゼン－１，４－ジイリデン［ビス（２－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラベンゼン－１，４－ジイリデン［ビス（２－エチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラベンゼン－１，４－ジイリデン［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］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラベンゼン－１，４－ジイリデン［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］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラベンゼン－１，４－ジイリデン［ビス（２－メチル－

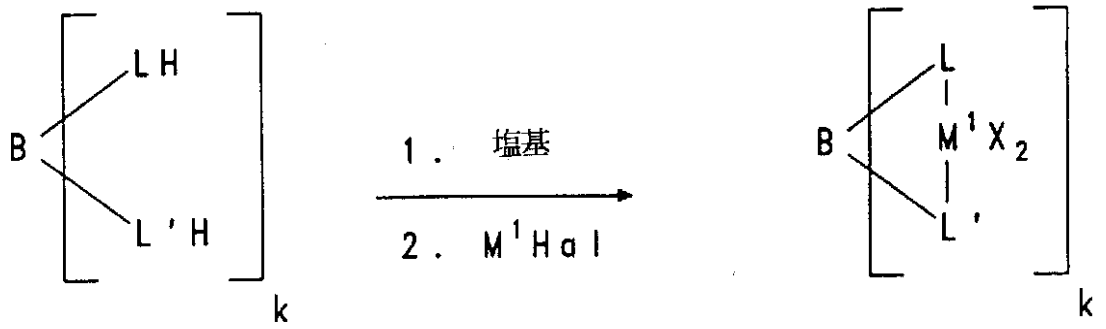
４－イソプロピルインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラベンゼン－１，４－ジイリデン［ビス（２－メチル－４，６－ジイソプロピルインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラベンゼン－１，４－ジイリデン［ビス（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラベンゼン－１，４－ジイリデン［ビス（２－エチル－４－フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラベンゼン－１，４－ジイリデン［ビス（２－メチル－α－アセナフトインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラ－２，３，５，６－テトラフェニルベンゼン－１，１－ジイリデン［ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラ－２，３，５，６－テトラフェニルベンゼン－１，４－ジイリデン［ビス（２－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラ－２，３，５，６－テトラフェニルベンゼン－１，４－ジイリデン［ビス（２－エチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラ－２，３，５，６－テトラフェニルベンゼン－１，４－ジイリデン［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］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラ－２，３，５，６－テトラフェニルベンゼン－１，４－ジイリデン［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］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラ－２，３，５，６－テトラフェニルベンゼン－１，４－ジイリデン［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］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラ－２，３，５，６－テトラフェニルベンゼン－１，４－ジイリデン［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］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラ－２，３，５，６－テトラフェニルベンゼン－１，４－ジイリデン［ビス（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラ－２，３，５，６－テトラフェニルベンゼン－１，４－ジイリデン［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］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラ－２，３，５，６－テトラフェニルベンゼン－１，４－ジイリデン［ビス（２－メチル－α－アセナフトインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，６－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、
１，６－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（インデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、
１，６－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、
１，６－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－メチル－４－（１－ナフチル）インデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、１，６－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－メチル－４－イソプロピルインデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、１，６－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－メチル－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］ヘキサン、
１，６－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－エチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、

１，６－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－エチル－４－フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、
１，６－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－メチル－α－アセナフトインデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン、
１，２－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（インデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－メチル－４－（１－ナフチル）インデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－メチル－４－イソプロピルインデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－メチル－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］エタン、１，２－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－エチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－エチル－４－フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，２－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－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］エタン、１，２－ビス［メチルシリル－（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－メチル－α－アセナフトインデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２－メチル－４－フェニルインデニル）（インデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－エチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２－メチル－４－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］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２－メチル－４－フェニルインデニル）（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］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２－メチル－４－フェニルインデニル）（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］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２－メチル－４－フェニルインデニル）（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］、
１，４－ジシラシクロヘキサン－１，４－ジイリデン［（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－メチル－α－メチルアセナフトインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（２－メチル－４－フェニルインデニル）（インデニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（２－メチル－４－フェニルインデニル）（２－エチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（２－メ

チルー４－フェニルインデニル）（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］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（２－メチルー４－フェニルインデニル）（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］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（２－メチルー４－フェニルインデニル）（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（２－メチルー４－フェニルインデニル）（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］、
９，１０－ジヒドロ－９，１０－ジシラアントラセン－９，１０－ジイリデン［（２－メチルー４－フェニルインデニル）（２－メチル－α－アセナフトインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラベンゼン－１，４－ジイリデン［（２－メチルー４－フェニルインデニル）（インデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラベンゼン－１，４－ジイリデン［（２－メチルー４－フェニルインデニル）（２－メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラベンゼン－１，４－ジイリデン［（２－メチルー４－フェニルインデニル）（２－エチルインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラベンゼン－１，４－ジイリデン［（２－メチルー４－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］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラベンゼン－１，４－ジイリデン［（２－メチルー４－フェニルインデニル）（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］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラベンゼン－１，４－ジイリデン［（２－メチルー４－フェニルインデニル）（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］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラベンゼン－１，４－ジイリデン［（２－メチルー４－フェニルインデニル）（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラベンゼン－１，４－ジイリデン［（２－メチルー４－フェニルインデニル）（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］、
１，４－ジヒドロ－１，４－ジシラベンゼン－１，４－ジイリデン［（２－メチルー４－フェニルインデニル）（２－メチル－α－アセナフトインデニル）ジルコニウムジクロリド］、
本発明のメタロセンの製造は次の反応経路によって説明される。
【００２９】
【化２５】



A1a　　A1b　　A2



A3　　A4

必要ならば、例えばメチルリチウムのようなアルキル化剤との反応によって、ハロゲンではない基Ｘをメタロセン Ａ４に導入して、Ｘがハロゲンではない式Ｉのメタロセンを得ることができる。

【００３０】

インデン誘導体は商業的に入手しても、あるいは文献（ＥＰ　５６７　９５２、ＥＰ　５４５　３０４）において公知の方法によって製造してもよい。

【００３１】

配位子系の製造方法および式Ｉのブリッジ化メタロセンを得る反応は、原則として公知である（ＥＰ　５７４　５９７、ＥＰ　３２０　７６２、ＥＰ　３７６　１５４）。

【００３２】

このためには、ＬＨおよびＬ′Ｈを不活性溶剤中で強塩基、例えばブチルリチウムまたは水素化カリウムで脱プロトン化し、式Ａ２の試薬と反応させて式Ａ３の配位子系またはその異性体の１種を得、５員環の二重結合はＣ（２）とＣ（３）との間またはＣ（１）とＣ（２）との間に位置させることができる。配位子系はその後、不活性溶剤中で２ｋ当量の強塩基、例えばブチルリチウムまたは水素化カリウムで脱プロトン化し、そして適当な溶剤中でｋ当量の金属テトラハライド、たとえば四塩化ジルコニウムと反応させてＡ４を得る。適当な溶剤は脂肪族または芳香族溶剤、例えばヘキサンまたはトルエン、エーテル溶剤、例えばテトラヒドロフランまたはジエチルエーテルまたはハロゲン化炭化水素、たとえば塩化メチレンまたはハロゲン化芳香族炭化水素、例えばｏ－ジクロロベンゼンである。複数の金属ハライドの混合物、例えば四塩化ジルコニウムおよび四塩化ハフニウムを使用することも可能である。このようにして、様々な金属を１つの分子中に有する多核メタロセンが得られる。

【００３３】

本発明はまた、少なくとも１種の多核メタロセンおよび少なくとも１種の助触媒を含む触媒の存在下で少なくとも１種のオレフィンを重合することによってオレフィン重合体を製造する方法であって、多核メタロセンが式Ｉの化合物である上記の方法を提供するものである。

【００３４】

重合は単独重合でもまたは共重合でもよい。好ましくは、式R^a－ＣＨ＝ＣＨ－R^bのオレフィンを単独重合または共重合する。式中、R^aおよびR^bは同じまたは異なるものであり、水素原子または炭素数１－２０、特に１－１０の炭化水素基であるか、またはR^aおよびR^bはこれらに結合している原子と共に１つ以上の環を形成する。そのようなオレフィンの例は１－オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテンまたは１－オクテン、スチレン、ジエン、例えば１，３－ブタジエンまたは１，４－ヘキサジエン、および環状オレフィン、例えばノルボルネン、テトラシクロドデセン、ノルボルナジエンまたはビニルノルボルネンである。

【００３５】

本発明の方法では、エチレンまたはプロピレンを単独重合するか、あるいはエチレンと、１種以上の炭素原子数３－２０の１－オレフィン、例えばプロピレン、および／または１種以上の炭素原子数４－２０のジエン、例えば１，３－ブタジエンとを共重合するのが好ましい。共重合体の例はエチレン／プロピレン共重合体およびエチレン／プロピレン／１，４－ヘキサジエン共重合体、エチレン／プロピレン／５－エチリデン－２－ノルボルネン共重合体およびエチレン－ノルボルネン共重合体である。

【００３６】

本発明の方法で使用する触媒は式Ｉの多核メタロセンおよび助触媒を含むのが好ましい。本発明の多核メタロセンと単核メタロセンとの混合物を使用することも可能である。原則として、本発明における助触媒は、そのルイス酸性のために中性メタロセンを陽イオンに変え、そしてこれを安定化する（”レイビル配位”）ことができるどのような化合物でもよい。さらに、助触媒またはこれから形成される陰イオンは、形成されるメタロセン陽イオンとさらに反応を行わないものでなければならない（ＥＰ　４２７　６９７）。使用する助触媒はアルミニウム化合物および／または硼素化合物が好ましい。

【００３７】

硼素化合物は好ましくは式$R^{16}_{x}NH_{4-x}BR^{17}_{4}$、$R^{16}_{x}PH_{4-x}BR^{17}_{4}$、$R^{16}_{3}CBR^{17}_{4}$または$BR^{17}_{3}$（式中、ｘは１－４、好ましくは３の数であり、基$R^{16}$は同じまたは異なるもの、好ましくは同じものであり、C_{1-10}アルキルまたはC_{6-18}アリールであるか、あるいは２つの基R^{16}はこれらに結合している原子と共に環を形成し、R^{17}は同じまたは異なるもの、好ましくは同じものであり、アルキル、ハロアルキルまたは弗素によって置換されていてもよいC_{6-18}アリールである）を有する。特に、R^{16}はエチル、プロピル、ブチルまたはフェニルであり、R^{17}はフェニル、ペンタフルオロフェニル、３，５－ビストリフルオロメチルフェニル、メシチル、キシリルまたはトリルである（ＥＰ　２７７　００３、ＥＰ　２７７　００４およびＥＰ　４２６　６３８）。

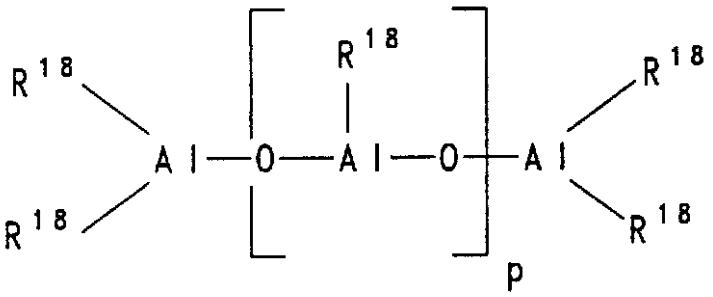
【００３８】

使用する助触媒はアルミノキサンおよび／またはアルミニウムアルキルのようなアルミニウム化合物が好ましい。

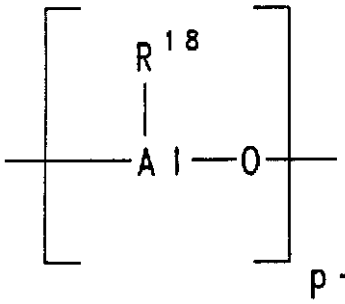
【００３９】

使用する助触媒は特に好ましくはアルミノキサン、特に、線状型の場合は式ＩＩＩａおよび／または環状型の場合は式ＩＩＩｂのアルミノキサンである：

【化２６】



(IIIa)



(IIIb)

（式ＩＩＩａおよびＩＩＩｂ中、基Ｒ^{18}は同じものでもまたは異なるものでもよく、Ｃ$_{1-6}$アルキル基、Ｃ$_{6-18}$アリール基、ベンジルまたは水素であり、ｐは２－５０、好ましくは１０－３５の整数である）。

【００４０】

基Ｒ^{18}は好ましくは同じものであり、メチル、イソブチル、フェニルまたはベンジル、特に好ましくはメチルである。

【００４１】

基Ｒ^{18}が異なるものであるならば、これらは好ましくはメチルおよび水素あるいはメチルおよびイソブチルであり、水素またはイソブチルが０．０１－４０％の量（基Ｒ^{18}の数）で存在するのが好ましい。

【００４２】

アルミノキサンの製造方法は公知である。

【００４３】

製造方法にかかわらず、全てのアルミノキサン溶液は一般に様々な含有量の未反応アルミノキサン出発化合物を有しており、これは遊離形または付加物として存在する。

【００４４】

重合反応に使用する前に、式ＩＩＩａおよび／またはＩＩＩｂのアルミノキサンを使用してメタロセンを予備活性化することができる。これによって重合活性が著しく高まり、粒子形態が改良される。遷移金属化合物の予備活性は溶液中で行われる。好ましくは、メタロセンをここで、不活性炭化水素にアルミノキサンが含まれる溶液に溶解する。適当な不活性炭化水素は脂肪族または芳香族炭化水素である。トルエンを使用するのが好ましい。

【００４５】

溶液中のアルミノキサンの濃度は、それぞれの場合溶液の全量に基づいて、約１重量％ないし飽和限界まで、好ましくは５－３０重量％である。メタロセンは同じ濃度で使用してもよいが、アルミノキサン１モル当たり１０$^{-4}$ないし１モルの量で使用するのが好ましい。予備活性化は５分ないし６０時間、好ましくは５－６０分行う。これは－７８ないし１００℃、好ましくは０ないし７０℃で行われる。

【００４６】

予備重合はメタロセンを用いて行うことができる。予備重合の場合、重合に使用するオレフィン（またはオレフィンのうちの１種）を用いるのが好ましい。

【００４７】

粒子形態を調整するために、メタロセンを支持体に施してもよい。適当な支持体材料は、例えばシリカゲル、酸化アルミニウム、固体アルミノキサンまたは他の無機支持体材料、

例えば塩化マグネシウムである。微細な形のポリオレフィン粉末も適した支持体材料である。担持触媒の製造は、例えばＥＰ　５７８　８３８に記載されている。

【００４８】

上記の助触媒を使用するとき、実際の（活性な）重合触媒はメタロセンおよび指定化合物の１つの反応生成物である。このためには、この反応生成物はまず、重合反応器外部で別の工程で適当な溶剤を用いて製造するのが好ましい。

【００４９】

オレフィン中に存在する触媒毒を除去するためには、アルミニウムアルキル、例えばトリメチルアルミニウムまたはトリエチルアルミニウムを用いる精製が都合がよい。この精製は重合装置それ自体内で行っても、あるいはオレフィンを、重合装置に加える前に、アルミニウム化合物と接触させ、そしてその後再び分離してもよい。

【００５０】

重合は溶液、懸濁液または気相中、連続的にまたはバッチ式で、１段階以上で、－６０ないし２５０℃、好ましくは３０ないし１００℃、特に好ましくは５０ないし８０℃にて、公知の方法で行われる。

【００５１】

分子量調節剤としておよび／または活性を高めるために、必要ならば、水素を加える。重合装置の全圧は０．５－１００バールである。５－６４バールの圧力範囲で重合を行うのが好ましいが、これは工業的には特に重要ではない。

【００５２】

この重合では、メタロセンは遷移金属に基づいて、溶剤$1dm^3$当たりまたは反応器容量$1dm^3$当たり、遷移金属10^{-3}ないし10^{-8}モル、好ましくは10^{-4}ないし10^{-7}の濃度で使用する。アルミノキサンは溶剤$1dm^3$当たりまたは反応器容量$1dm^3$当たり、10^{-5}ないし10^{-1}、好ましくは10^{-4}ないし10^{-2}の濃度で使用する。他の指定助触媒はメタロセンに対してほぼ等モル量で使用する。しかしながら、原則としてより高い濃度も可能である。

【００５３】

重合を懸濁または溶液重合として行うならば、チーグラー低圧法に通例の不活性溶剤を使用する。例えば、脂肪族または脂環式炭化水素中で行う：その例はプロパン、ブタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンである。さらに、ガソリンまたは水素化ディーゼル油フラクションを用いることができる。トルエンを用いることも可能である。重合は液体単量体で行うのが好ましい。

【００５４】

不活性溶剤を使用するならば、単量体を気体または液体の形で計り入れる。

【００５５】

本発明で使用する触媒系は、重合活性の時間依存性低下性がもっぱら低いので、重合時間はどのような希望の時間でもよい。

【００５６】

本発明の方法で製造される重合体は、フィルム、シートまたは大きな中空体（例えば、パイプ）のような半製部品および押し出し成形部品の製造に適している。単量体を適当に選択すると、ゴムまたはエラストマーを製造することも可能である。

【００５７】

本発明の方法では、記載のメタロセンは５０－８０℃（これは工業的には特に重要なことである）でそして高触媒活性で、非常に高い分子量の重合体を生じ、プロキラル単量体の場合は非常に高い分子量および非常に高い立体規則性の重合体を生じる。さらに、複雑な異性体分離はメタロセン合成の場合、省略することができる。

【００５８】

特に、プロピレンのようなプロキラルオレフィンの立体特異重合の場合、本発明のメタロセンは高い立体規則性および分子量を有する重合体を生じる。特に、プロピレンのアイソ特異重合の場合、高いアイソタクチック序列長さおよび高融点を有するアイソタクチック

ポリプロピレンを生じる。
【００５９】
本発明のメタロセンが異なる種類の中心原子を有すると、分子量分布がブロード、バイモーダルまたはポリモーダルなポリオレフィンが得られる。
【００６０】
さらに、反応器付着物は、本発明のメタロセンを使用すると、触媒を担持させることなく、避けることができる。
【００６１】
さらに、本発明のメタロセンは、コモノマーの割合が高い、特にコモノマーを規則的に組み込むゴムまたはエラストマーのようなエチレン含有共重合体の製造に適してしる。
【００６２】
【実施例】
次の実施例は本発明をさらに詳しく説明するものである。
【００６３】
ガラス装置は全て真空中でベークアウトし、そしてアルゴンでフラッシュした。操作は全てシュレンク容器中の水分および酸素を除去して行った。使用溶剤はそれぞれの場合、アルゴン下、Ｎａ／Ｋ合金上で新しく蒸留し、シュレンク容器に貯蔵した。
【００６４】
アルミノキサン中のＡｌ／CH_3の比は、試料のH_2 SO_4での分解および標準条件下で形成される加水分解ガスの体積の測定によって、そしてまたシュワルツェンバッハ法によるその後の溶解試料中のアルミニウムのコンプレクソン滴定によって決定した。
【００６５】
トルエン可溶性メチルアルミノキサンは、非担持メタロセンを使用する懸濁重合およびバルク重合の実施例では、１０重量％濃度トルエン溶液として使用し、そしてアルミニウム測定により３６ｍｇＡｌ／cm^3を含有していた。ベンゼン中での凝固点降下による平均オリゴマー化度はｎ＝２０であった。トルエン可溶性メチルアルミノキサンの場合、Ａｌ：CH_3比は１：１．５５であることが分かった。
【００６６】
定義：

VN	＝	粘度数、cm^3／ｇ
M_W	＝	重量平均分子量、ｇ／モル（ゲル透過クロマトグラフィーによって測定）
M_W/M_n	＝	多分散性
Ｍｐ．	＝	融点、℃（ＤＳＣによって測定、２０℃／分　加熱／冷却速度）
ＩＩ	＝	アイソタクチック指数（ＩＩ＝mm＋１／２ｍｒ、^{13}C－ＮＭＲ分光分析によって測定）
ＭＦＩ　２３０／５っ	＝	メルトフローインデックス、ＤＩＮ　５３７３５によって測定；ｄｇ／分
ＢＤ	＝	重合体嵩密度、ｇ／dm^3

重合実施例で用いるメタロセンの合成（使用出発材料は商業的に入手した）：
Ａ．　１，６－ビス［メチルシリル－ビス（２－メチル－４－フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン（１）
トルエンに含まれるブチルリチウムの２０％濃度溶液３６．１ｍｌ（９７ｍｍｏｌ）を、

室温で３０分間、２００ｍｌのO_2非含有およびH_2O非含有トルエンおよび１０ｍｌの酸素非含有無水ＴＨＦに２０ｇ（９７ｍｍｏｌ）の２－メチル－７－フェニルインデンが含まれる溶液に、アルゴン下で滴加した。添加完了後、混合物をさらに２時間８０℃で加熱した。その後、１０ｍｌのトルエン中の７．６ｇ（２４．３ｍｍｏｌ）の１，６－ビス（メチルジクロロシリル）ヘキサンを０－５℃で３０分間滴加し、混合物をさらに１．５時間室温で撹拌した。仕上げのために、１００ｍｌの水を加え、相を分離し、有機相から溶剤を除去した。２００ｇのシリカゲル（ヘキサン／CH_2Cl_2　５：１）に通して濾過した後、１１．７ｇ（４８％）の配位子系が粘性油として得られた。

【００６７】

トルエンに含まれるブチルリチウムの２０％濃度溶液２２ｍｌ（５９ｍｍｏｌ）を、室温でアルゴン雰囲気下、３０分間、１５０ｍｌの酸素非含有無水ジエチルエーテルに１１．７ｇ（１２ｍｍｏｌ）の配位子が含まれる溶液に滴加した。添加完了後、混合物をさらに２時間還流加熱し、溶剤を真空中で除去し、そして残留物をヘキサンを使用しＧ３シュレンクフリットに通して濾過した。テトラリチウム塩を数時間油ポンプ真空中、室温で乾燥し、その後、－７８℃で２００ｍｌの酸素非含有無水CH_2Cl_2中の５．５ｇ（２４ｍｍｏｌ）の四塩化ジルコニウムの懸濁液に加えた。冷却浴を除き、混合物をさらに１時間室温で撹拌した。反応混合物をＧ３シュレンクフリットに通して濾過し、濾液から溶剤を真空中で除去し、残留物をヘキサンで数回洗浄した。その後、これを－３０℃でトルエンから再結晶させた。７．３ｇ（４７％）の１が異性体混合物として黄色の非晶質固体で得られた。

【００６８】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（１００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：６．８－７．８（ｍ，３６Ｈ，芳香族Ｈおよびβ－Ｈ－インデン）；２．１および２．３（２ｍ，１２Ｈ，CH_3－インデン）；１．２－２．０（ｍ，１８Ｈ，４CH_2，CH_2ＳｉおよびＣH_3Ｓｉ）。質量スペクトル：１３０６M^+，正しい崩壊パターン。

【００６９】

Ｂ．　１，２－ビス［メチルシリル－ビス（２－メチル－４－フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリド］エタン（２）

トルエンに含まれるブチルリチウムの２０％濃度溶液３６．１ｍｌ（９７ｍｍｏｌ）を、室温で３０分間、２００ｍｌの酸素非含有無水トルエンおよび１０ｍｌのO_2非含有およびH_2O非含有無水ＴＨＦに２０ｇ（９７ｍｍｏｌ）の２－メチル－７－フェニルインデンが含まれる溶液に、アルゴン下で滴加した。添加完了後、混合物をさらに２時間８０℃で加熱した。その後、１０ｍｌのトルエン中の６．２ｇ（２４．２ｍｍｏｌ）の１，２－ビス（メチルジクロロシリル）エタンを０－５℃で３０分間滴加し、混合物をさらに１．５時間室温で撹拌した。仕上げのために、１００ｍｌの水を加え、相を分離し、有機相から溶剤を除去した。２００ｇのシリカゲル（ヘキサン／CH_2Cl_2　５：１）に通して濾過した後、１１．８ｇ（５２％）の配位子系が粘性油として得られた。

【００７０】

トルエンに含まれるブチルリチウムの２０％濃度溶液２１．５ｍｌ（５７．６ｍｍｏｌ）を、室温でアルゴン雰囲気下、３０分間、１５０ｍｌの酸素非含有無水ジエチルエーテルに１０．８ｇ（１１ｍｍｏｌ）の配位子が含まれる溶液に滴加した。添加完了後、混合物をさらに２時間還流加熱し、溶剤を真空中で除去し、そして残留物をヘキサンを使用しＧ３シュレンクフリットに通して濾過した。テトラリチウム塩を数時間油ポンプ真空中、室温で乾燥し、その後、－７８℃で２００ｍｌの酸素非含有無水CH_2Cl_2中の５．４ｇ（２３ｍｍｏｌ）の四塩化ジルコニウムの懸濁液に加えた。冷却浴を除き、混合物をさらに１時間室温で撹拌した。反応混合物をＧ３シュレンクフリットに通して濾過し、濾液から溶剤を真空中で除去し、残留物をヘキサンで数回洗浄した。その後、これを－３０℃でトルエンから再結晶させた。５．６ｇ（３９％）の２が異性体混合物として黄色の非晶質固体で得られた。

【００７１】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（１００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：６．９－７．８（ｍ，３６Ｈ，芳香族Ｈおよびβ－Ｈ－インデン）；２．３および２．５（２ｍ，１２Ｈ，ＣＨ$_3$－インデン）；１．２－１．７（ｍ，１０Ｈ，ＣＨ$_2$ＳｉおよびＣＨ$_3$Ｓｉ）。質量スペクトル：１２５０Ｍ$^+$，正しい崩壊パターン。

【００７２】

Ｃ．　１，６－ビス［メチルシリル－ビス（２－メチルインデニル）（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］ヘキサン（３）

トルエンに含まれるブチルリチウムの２０％濃度溶液２７ｍｌ（７３ｍｍｏｌ）を、室温で３０分間、１５０ｍｌのトルエンおよび１０ｍｌのＴＨＦに１５ｇ（７３ｍｍｏｌ）の２－メチル－７－フェニルインデンが含まれる溶液に滴加した。添加完了後、混合物をさらに２時間８０℃で加熱した。その後、１０ｍｌのトルエン中の１１．２ｇ（３６ｍｍｏｌ）の１，６－ビス（メチルジクロロシリル）ヘキサンを０－５℃で２分間滴加し、混合物をさらに１．５時間室温で撹拌した。溶剤を除去し、残留物をトルエン中に取り、沈殿したＬｉＣｌをその後濾去した。２－メチルインデニルリチウム（室温の１００ｍｌのトルエンおよび２０ｍｌのＴＨＦ中の９．５ｇ（７３ｍｍｏｌ）の２－メチルインデンを、トルエンに含まれるブチルリチウムの２０％濃度溶液２７ｍｌ（７３ｍｍｏｌ）と反応させ、さらに１時間５０℃で撹拌することによって製造した）を、室温で濾液に３０分間滴加し、そして混合物をその後さらに２時間室温で撹拌した。反応混合物を１００ｍｌの水と混合し、相を分離し、有機相を５０ｍｌの水で洗浄した。溶剤を真空中で除去し、残留物を５００ｇのシリカゲル上でクロマトグラフィー（ヘキサン／塩化メチレン　１：１）精製した。７．３ｇ（２４％）の化合物３の非対称配位子系が非常に粘性な油として得られた。

【００７３】

トルエンに含まれるブチルリチウムの２０％濃度溶液１５ｍｌ（４０ｍｍｏｌ）を、室温で３０分間、５０ｍｌのジエチルエーテルに７．１ｇ（８．４ｍｍｏｌ）の化合物３の配位子系が含まれる溶液に滴加した。添加完了後、混合物をさらに２時間還流加熱し、溶剤を真空中で除去し、そして残留物をヘキサンを使用しＧ３シュレンクフリットに通して濾過した。テトラリチウム塩を数時間油ポンプ真空中、室温で乾燥し、その後、－７８℃で５０ｍｌのＯ$_2$非含有およびＨ$_2$Ｏ非含有ＣＨ$_2$Ｃｌ$_2$中の３．７ｇ（１６ｍｍｏｌ）の四塩化ジルコニウムの懸濁液に加えた。冷却浴を除き、混合物をさらに１時間室温で撹拌した。反応混合物をＧ３シュレンクフリットに通して濾過し、残留物をさらに合計２００ｍｌの塩化メチレンで抽出し、合わせた濾液から大部分の溶剤を真空中で除去した。残留物をヘキサン／塩化メチレン　１：１で数回洗浄し、その後乾燥させた。４．２ｇ（４３％）の化合物３が黄色の非晶質固体として得られた。

【００７４】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（１００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：６．７－８．０（ｍ，２８Ｈ，芳香族Ｈおよびβ－インデン－Ｈ）；２．１および２．３（２ｍ，１２Ｈ，ＣＨ$_3$－インデン）；１．２－２．０（ｍ，１８Ｈ，４ＣＨ$_2$，ＣＨ$_2$ＳｉおよびＣＨ$_3$Ｓｉ）。

【００７５】

Ｄ．　１，２－ビス［メチルシリル－（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］エタン（４）

トルエンに含まれるブチルリチウムの２０％濃度溶液２７ｍｌ（７３ｍｍｏｌ）を、室温で、１５０ｍｌのトルエンおよび８ｍｌのＴＨＦに１５ｇ（７３ｍｍｏｌ）の２－メチル－７－フェニルインデンが含まれる溶液に３０分間滴加した。添加完了後、混合物をさらに２時間８０℃で加熱した。その後、１０ｍｌのトルエン中の１１．２ｇ（３６ｍｍｏｌ）の１，２－ビス（メチルジクロロシリル）エタンを０－５℃で２分間滴加し、混合物をさらに１．５時間室温で撹拌した。溶剤を除去し、残留物をトルエン中に取り、沈殿したＬｉＣｌをその後濾去した。インデニルリチウムの懸濁液（室温の１００ｍｌのトルエンおよび２０ｍｌのＴＨＦ中の８．５ｇ（７３ｍｍｏｌ）のインデンを、トルエンに含まれるブチルリチウムの２０％濃度溶液２７ｍｌ（７３ｍｍｏｌ）と反応させ、さらに１時間

５０℃で撹拌することによって製造した）を、室温で濾液に３０分間滴加し、そして混合物をその後さらに２時間室温で撹拌した。反応混合物を１００ｍｌの水と混合し、相を分離し、有機相を５０ｍｌの水で洗浄した。溶剤を真空中で除去し、残留物を５００ｇのシリカゲル上でクロマトグラフィー（ヘキサン／塩化メチレン　１：１）によって精製した。９．３ｇ（３１％）の化合物４の非対称配位子系が非常に粘性な油として得られた。

【００７６】

トルエンに含まれるブチルリチウムの２０％濃度溶液１７ｍｌ（４６ｍｍｏｌ）を、室温で、１５０ｍｌのジエチルエーテルに９．１ｇ（１１ｍｍｏｌ）の化合物４の配位子系が含まれる溶液に３０分間滴加した。添加完了後、混合物をさらに２時間還流加熱し、溶剤を真空中で除去し、そして残留物をヘキサンを使用しＧ３シュレンクフリットに通して濾過した。テトラリチウム塩を数時間油ポンプ真空中、室温で乾燥し、その後、－７８℃で２００ｍｌのCH_2Cl_2中の４．９ｇ（２１ｍｍｏｌ）の四塩化ジルコニウムの懸濁液に加えた。冷却浴を除き、混合物をさらに１時間室温で撹拌した。反応混合物をＧ３シュレンクフリットに通して濾過し、残留物をさらに合計４００ｍｌの塩化メチレンで抽出し、合わせた濾液から大部分の溶剤を真空中で除去した。残留物を１０ｍｌの塩化メチレンで数回洗浄し、その後乾燥させた。４．３ｇ（３４％）の化合物４が黄色の非晶質固体として得られた。

【００７７】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（１００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：６．９－７．８（ｍ，２８Ｈ，芳香族Ｈおよびβ－インデン－Ｈ）；２．４（ｍ，６Ｈ，CH_3－インデン）；１．２－２．０（ｍ，１８Ｈ，４CH_2，CH_2ＳｉおよびＣH_3Ｓｉ）。

【００７８】

Ｅ．　１，６－ビス［メチルシリル－（２．３．５－トリメチルシクロペンタジエニル）（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］ヘキサン（５）

トルエンに含まれるブチルリチウムの２０％濃度溶液２７ｍｌ（７３ｍｍｏｌ）を、室温で、１５０ｍｌのトルエンおよび８ｍｌのＴＨＦに１５ｇ（７３ｍｍｏｌ）の２－メチル－７－フェニルインデンが含まれる溶液に３０分間滴加した。添加完了後、混合物をさらに２時間８０℃で加熱した。その後、１０ｍｌのトルエン中の１１．２ｇ（３６ｍｍｏｌ）の１，６－ビス（メチルジクロロシリル）ヘキサンを０－５℃で２分間滴加し、混合物をさらに１．５時間室温で撹拌した。溶剤を除去し、残留物をトルエン中に取り、沈殿したＬｉＣｌをその後濾去した。１，２，４－トリメチルシクロペンタジエニルリチウムの懸濁液（室温の１００ｍｌのトルエンおよび２０ｍｌのＴＨＦ中の７．９ｇ（７３ｍｍｏｌ）の１，２，４－トリメチルシクロペンタジエンを、トルエンに含まれるブチルリチウムの２０％濃度溶液２７ｍｌ（７３ｍｍｏｌ）と反応させ、さらに１時間室温で撹拌することによって製造した）を、室温で濾液に３０分間滴加し、そして混合物をその後さらに２時間室温で撹拌した。反応混合物を１００ｍｌの水と混合し、相を分離し、有機相を５０ｍｌの水で洗浄した。溶剤を真空中で除去し、残留物を７００ｇのシリカゲル上でクロマトグラフィー（ヘキサン／ＡｃＯＥｔ　５：１）によって精製した。１３．５ｇ（４７％）の化合物５の配位子系が非常に粘性な油として得られた。

【００７９】

トルエンに含まれるブチルリチウムの２０％濃度溶液２６ｍｌ（７０ｍｍｏｌ）を、室温で、１５０ｍｌのジエチルエーテルに１３ｇ（１６．５ｍｍｏｌ）の化合物５の配位子系が含まれる溶液に３０分間滴加した。添加完了後、混合物をさらに２時間還流加熱し、溶剤を真空中で除去し、そして残留物をヘキサンを使用しＧ３シュレンクフリットに通して濾過した。テトラリチウム塩を数時間油ポンプ真空中、室温で乾燥し、その後、－７８℃で１５０ｍｌのCH_2Cl_2中の７．５ｇ（３２ｍｍｏｌ）の四塩化ジルコニウムの懸濁液に加えた。冷却浴を除き、混合物をさらに１時間室温で撹拌した。反応混合物をＧ３シュレンクフリットに通して濾過し、残留物をさらに合計１００ｍｌの塩化メチレンで抽出し、合わせた濾液から大部分の溶剤を真空中で除去した。残留物を１０ｍｌのヘキサンで数回洗浄し、その後乾燥させた。６．１ｇ（３６％）の化合物５が黄色の非晶質固体とし

て得られた。

【００８０】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（１００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：６．９－８．０（ｍ，１８Ｈ，芳香族Ｈおよびβ－インデン－Ｈ）；６．４（ｓ，１Ｈ，Ｈ－Ｃｐ），１．９－２．２（ｍ，２４Ｈ，ＣＨ$_3$－ｉｎｄおよびＣｐ）；１．２－２．０（ｍ，１８Ｈ，４ＣＨ$_2$，ＣＨ$_2$ＳｉおよびＣＨ$_3$Ｓｉ）。

【００８１】

Ｆ．　１，６－ビス［メチルシリル－（３－イソプロピルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド］ヘキサン（６）

トルエンに含まれるブチルリチウムの２０％濃度溶液２２ｍｌ（６０ｍｍｏｌ）を、室温で、１００ｍｌのトルエンおよび１０ｍｌのジエチルエーテルに１０ｇ（６０ｍｍｏｌ）のフルオレンが含まれる溶液に３０分間滴加した。添加完了後、混合物をさらに２時間８０℃で加熱した。その後、１０ｍｌのトルエン中の７．８ｇ（３０ｍｍｏｌ）の１，６－ビス（メチルジクロロシリル）ヘキサンを０－５℃で２分間滴加し、混合物をさらに１時間室温で撹拌した。溶剤を除去し、残留物をトルエン中に取り、沈殿したＬｉＣｌをその後濾去した。イソプロピルシクロペンタジエニルリチウムの懸濁液（室温の１００ｍｌのトルエンおよび１０ｍｌのジエチルエーテル中の６．５ｇ（６０ｍｍｏｌ）のイソプロピルシクロペンタジエンを、トルエンに含まれるブチルリチウムの２０％濃度溶液２２ｍｌ（６０ｍｍｏｌ）と反応させ、さらに１時間室温で撹拌することによって製造した）を、室温で濾液に３０分間滴加し、そして混合物をその後さらに２時間室温で撹拌した。反応混合物を１００ｍｌの水と混合し、相を分離し、有機相を５０ｍｌの水で洗浄した。溶剤を真空中で除去し、残留物を７００ｇのシリカゲル上でクロマトグラフィー（ヘキサン／塩化メチレン　１０：１）によって精製した。１３．３ｇ（６３％）の化合物６の配位子系が非常に粘性な油として得られた。

【００８２】

トルエンに含まれるブチルリチウムの２０％濃度溶液３０ｍｌ（８０ｍｍｏｌ）を、室温で、１５０ｍｌのジエチルエーテルに１３ｇ（１８ｍｍｏｌ）の化合物６の配位子系が含まれる溶液に３０分間滴加した。添加完了後、混合物をさらに２時間還流加熱し、溶剤を真空中で除去し、そして残留物をヘキサンを使用しＧ３シュレンクフリットに通して濾過した。テトラリチウム塩を数時間油ポンプ真空中、室温で乾燥し、その後、－７８℃で１５０ｍｌの塩化メチレン中の８．１５ｇ（３５ｍｍｏｌ）の四塩化ジルコニウムの懸濁液に加えた。冷却浴を除き、混合物をさらに１時間室温で撹拌した。反応混合物をＧ３シュレンクフリットに通して濾過し、残留物をさらに合計３００ｍｌの塩化メチレンで抽出し、合わせた濾液を真空中でそれらの体積の１／３に蒸発させた。－２０℃で、４．６ｇ（２７％）の化合物６が黄色の非晶質固体としてこれから結晶化した。

【００８３】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（１００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：７．１－８．２（ｍ，１６Ｈ，芳香族Ｈ）；５．５，５．７，６．３（3ｍ，６Ｈ，Ｈ－Ｃｐ），２．９（ｍ，２Ｈ，ｉ－プロピル），１．０－２．０（ｍ，３０Ｈ，４ＣＨ$_2$，ＣＨ$_2$Ｓｉ，ＣＨ$_3$ＳｉおよびＣＨ$_3$－ｉ－プロピル）。

【００８４】

Ｇ．　１，６－｛ビス［メチルシリル（ジインデニル）ジルコニウムジクロリド］｝ヘキサン（７）

２０ｇ（１７２ｍｍｏｌ）インデン、６４．２ｍｌ（１７２ｍｍｏｌ）ブチルリチウム（トルエン中２０％）および１２．８ｇ（４２ｍｍｏｌ）１，６－ビス（メチルジクロロシリル）ヘキサンを実施例Ａのように反応させた。２５０ｇのシリカ（ヘキサン／塩化メチレン　５：１）で濾過して、１４．１ｇ（５３％）の配位子系を粘性な油として得た。

【００８５】

１４．０ｇ（２２ｍｍｏｌ）の配位子系、３７．３ｍｌ（１００ｍｍｏｌ）ブチルリチウム（トルエン中２０％）および１０．１ｇ（４４ｍｍｏｌ）四塩化ジルコニウムを実施例

Ａの手順と同様に反応させた。錯体３が－３０℃でトルエン溶液から黄色非晶質粉末として沈殿した。７の収量は９．０ｇ（４３％）であった。

【００８６】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（１００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：６．８－７．６（ｍ，２０Ｈ，芳香族Ｈおよびβ－Ｈ－インデン）；６．０－６．２（ｍ，４Ｈ，α－Ｈ－インデン）１．２－２．０（ｍ，１２Ｈ，４ＣＨ$_2$および２ＣＨ$_2$Ｓｉ），０．９－１．３（３ｓ，ブロード、６Ｈ，Ｓｉ－ＣＨ$_3$）。質量スペクトル：９５１Ｍ$^+$、正しいフラグメンテーションパターン。

【００８７】

Ｈ．　１，６－｛ビス［メチルシリル－ビス（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド］｝ヘキサン（８）

１，６－｛ビス［メチルシリル－ビス（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド］｝ヘキサンを実施例Ａのように合成した。５７．８ｇ（３２０ｍｍｏｌ）の２－メチル－４，５－ベンゾインデン、１１９ｍｌ（３２０ｍｍｏｌ）のブチルリチウム（トルエン中２０重量％）および２３．５ｇ（８０ｍｍｏｌ）の１，６－ビス（メチルジクロロシリル）ヘキサンから、３０．２ｇ（４３％）の配位子系が得られた。

【００８８】

２９．６ｇ（３３ｍｍｏｌ）の配位子を５０ｍｌ（１３４ｍｍｏｌ）のブチルリチウム（トルエン中２０重量％）および１３．３ｇ（５７ｍｍｏｌ）のＺｒＣｌ$_4$と反応させたところ、１２．４ｇ（３５％）の８が得られた

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（１００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：８．０－６．９（ｍ，２８Ｈ，芳香族Ｈおよびβ－Ｈ－インデン）；２．３－２．２（ｍ，１２Ｈ，Ｍｅ－インデン），１．６－１．２（ｍ，１８Ｈ，６ＣＨ$_2$および２ＳｉＣＨ$_3$）。質量スペクトル：１２０７Ｍ$^+$、正しいフラグメンテーションパターン。

【００８９】

Ｉ．　１，２－｛ビス［メチルシリル－ビス（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド］｝エタン（９）

１，２－｛ビス［メチルシリル－ビス（２－メチル－４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド］｝エタンを実施例Ｂのように合成した。７２．７ｇ（４０３ｍｍｏｌ）の２－メチル－４，５－ベンゾインデン、１５０ｍｌ（４０３ｍｍｏｌ）のブチルリチウム（トルエン中２０重量％）および２３．５ｇ（９２ｍｍｏｌ）の１，２－ビス（メチルジクロロシリル）エタンから、２９．８ｇ（３９％）の配位子が得られた。

【００９０】

１５．７ｇ（１９ｍｍｏｌ）の配位子を３０ｍｌ（８０ｍｍｏｌ）ブチルリチウム（トルエン中２０重量％）および８．８ｇ（３８ｍｍｏｌ）のＺｒＣｌ$_4$と反応させたところ、１３．５ｇ（６２％）の９が得られた

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（１００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_3$）：８．０－６．９（ｍ，２８Ｈ，芳香族Ｈおよびβ－Ｈ－インデン）；２．３－２．２（ｍ，１２Ｈ，Ｍｅ－インデン），１．４－１．２（ｍ，１０Ｈ，２ＣＨ$_2$および２ＳｉＣＨ$_3$）。質量スペクトル：１１５１Ｍ$^+$、正しいフラグメンテーションパターン。

【００９１】

重合実施例：

実施例１

乾いた１６ｄｍ^{3}反応器をまず窒素で、次にプロピレンでフラッシュし、１０ｄｍ^{3}の液体プロピレンを入れた。トルエン中のメチルアルミノキサン溶液３０ｃｍ^{3}を次に加え、混合物を３０℃で撹拌した。これに平行して、３．４ｍｇのメタロセン１をトルエン中のメチルアルミノキサン溶液２０ｃｍ^3（２３ｍｍｏｌのＡｌ）に溶解し、１５分間放置することによって反応させた。次に、溶液を反応器に加え、熱を供給することによって５０℃の重合温度に加熱し（４℃／分）、そして重合装置を冷却することによって５０℃に１時間維持した。重合は、２０ｍｌのイソプロパノールを加えることによって停止し、過剰

の単量体を抜き取り、重合体を真空中で乾燥させた。０．１７ｋｇのポリプロピレンが得られた。　触媒活性は５０ｋｇＰＰ／ｇメタロセン・ｈであった。ＶＮ＝１０４１ｃｍ^3／ｇ；ｍｐ．＝１５４℃；ヘプタンで抽出可能な割合は１．３％であった；M_w／M_n＝６．４。

【００９２】

実施例２

４．３ｍｇのメタロセン１を使用し、重合温度が６０℃であった以外は、実施例１の重合を繰り返した。０．４５ｋｇのポリプロピレンが得られた。

【００９３】

触媒活性は１０５ｋｇＰＰ／ｇメタロセン・ｈであった。ＶＮ＝７６４ｃｍ^3／ｇ；ｍｐ．＝１５４℃；ヘプタンで抽出可能な割合は１．９％であった；M_w／M_n＝２．９。

【００９４】

実施例３

４．４ｍｇのメタロセン１を使用し、重合温度が７０℃であった以外は、実施例１の重合を繰り返した。１．０８ｋｇのポリプロピレンが得られた。反応器には内壁および撹拌機に非常に薄い付着物があるだけである。

【００９５】

触媒活性は２４５ｋｇＰＰ／ｇメタロセン・ｈであった。ＶＮ＝５１８ｃｍ^3／ｇ；ｍｐ．＝１５３℃；ヘプタンで抽出可能な割合は２．４％であった；M_w／M_n＝２．７。

【００９６】

実施例４

２．７ｍｇのメタロセン２を使用した以外は、実施例１の重合を繰り返した。０．１７ｋｇのポリプロピレンが得られた。

【００９７】

触媒活性は３１ｋｇＰＰ／ｇメタロセン・ｈであった。ＶＮ＝８４５ｃｍ^3／ｇ；ｍｐ．＝１５４℃；M_w／M_n＝３．７；ヘプタンで抽出可能な割合は７．７％であった。

【００９８】

実施例５

４．３ｍｇのメタロセン２を使用し、重合温度が６０℃であった以外は、実施例１の重合を繰り返した。０．７１ｋｇのポリプロピレンが得られた。

【００９９】

触媒活性は７４ｋｇＰＰ／ｇメタロセン・ｈであった。ＶＮ＝５６４ｃｍ^3／ｇ；ｍｐ．＝１５３℃；M_w／M_n＝３．０；ヘプタンで抽出可能な割合は４．６％であった。

【０１００】

実施例６

３．８ｍｇのメタロセン２を使用し、重合温度が７０℃であった以外は、実施例１の重合を繰り返した。０．９５ｋｇのポリプロピレンが得られた。反応器には内壁および撹拌機に非常に薄い付着物があるだけである。

【０１０１】

触媒活性は１２５ｋｇＰＰ／ｇメタロセン・ｈであった。ＶＮ＝３９２ｃｍ^3／ｇ；ｍｐ．＝１５３℃；M_w／M_n＝２．６；ヘプタンで抽出可能な割合は４．１％であった。

【０１０２】

実施例７

乾いた２４ｄｍ^{3}反応器をプロピレンでフラッシュし、１２ｄｍ^{3}の液体プロピレンを入れた。トルエン中のメチルアルミノキサン溶液３０ｃｍ^3（４０ｍｍｏｌのＡｌ）を次に加え、混合物を３０℃で５分間撹拌した。これに平行して、２．０ｍｇの化合物３をトルエン中のメチルアルミノキサン溶液１５ｃｍ^3（２０ｍｍｏｌのＡｌ）に溶解し、５分間放置することによって反応させた。次に、溶液を反応器に加え、熱を供給することによって７０℃の重合温度に加熱し（７℃／分）、そして重合装置を冷却することによって７０℃に１時間維持した。重合は、１０標準ｄｍ^{3}のCO_2ガスを加えることによって停止し

た。過剰の単量体を抜き取り、重合体を真空中で乾燥させた。０．１５ｋｇのポリプロピレンが得られた。　触媒活性は２５５ｋｇＰＰ／ｇメタロセン×ｈであった。

【０１０３】

ＶＮ＝３６５ｃｍ^3／ｇ；ｍｐ．＝１５４℃；
ＩＩ＝９７．５％；ＭＦＩ（２３０／５）＝２．８ｄｇ／分；
M_w＝５１７，５９９ｇ／ｍｏｌ、M_w／M_n＝２．４。

【０１０４】

実施例８

重合温度が５０℃であった以外は、実施例７の手順を繰り返した。

【０１０５】

触媒活性は１３４ｋｇＰＰ／ｇメタロセン×ｈであった。

【０１０６】

ＶＮ＝５１７ｃｍ^3／ｇ；ｍｐ．＝１５９℃；
ＩＩ＝９８．４％；ＭＦＩ（２３０／５）＝０．９ｄｇ／分；
M_w＝７８６，５００ｇ／ｍｏｌ、M_w／M_n＝２．４。

【０１０７】

実施例９

使用メタロセンが化合物４であった以外は、実施例７の手順を繰り返した。

【０１０８】

触媒活性は４０２ｋｇＰＰ／ｇメタロセン×ｈであった。

【０１０９】

ＶＮ＝１４２ｃｍ^3／ｇ；ｍｐ．＝１５２℃；
ＩＩ＝９６．９％；ＭＦＩ（２３０／５）＝８６ｄｇ／分；
M_w＝１５３，５００ｇ／ｍｏｌ、M_w／M_n＝２．０。

【０１１０】

実施例１０

重合温度が５０℃であった以外は、実施例９の手順を繰り返した。

【０１１１】

触媒活性は１７６ｋｇＰＰ／ｇメタロセン×ｈであった。

【０１１２】

ＶＮ＝２３７ｃｍ^3／ｇ；ｍｐ．＝１５５℃；
ＩＩ＝９７．９％；ＭＦＩ（２３０／５）＝２０ｄｇ／分；
M_w＝３０１，５００ｇ／ｍｏｌ、M_w／M_n＝２．７。

【０１１３】

実施例１１

使用メタロセンが化合物４であり、重合温度が５０℃であった以外は、実施例７の手順を繰り返した。

【０１１４】

触媒活性は１０１ｋｇＰＰ／ｇメタロセン×ｈであった。

【０１１５】

V_N＝４７６ｃｍ^3／ｇ；ｍｐ．＝１５７℃；
ＩＩ＝９８％；ＭＦＩ（２３０／５）＝１．８ｄｇ／分；
M_w＝６９８，５００ｇ／ｍｏｌ、M_w／M_n＝５．８。

【０１１６】

実施例１２

乾いた２４ｄｍ^{3}反応器をプロピレンでフラッシュし、１２標準ｄｍ^{3}の水素および１２ｄｍ^{3}の液体プロピレンを入れた。トルエン中のメチルアルミノキサン溶液３０ｃｍ^3（４０ｍｍｏｌのＡｌに相当する）を次に加えた。

【０１１７】

これに平行して、２．５ｍｇの化合物３をトルエン中のメチルアルミノキサン溶液１５ｃ

m^3（２０ｍｍｏｌのＡｌ）に溶解し、５分間放置することによって予備活性化させた。次に、溶液を反応器に加え、６０ｇのエチレンを加え、重合を２時間６０℃で行った。メタロセン活性は２０５ｋｇＰＰ／ｇメタロセン×ｈであった。共重合体のエチレン含有率は５．４重量％であった。

【０１１８】

ＶＮ＝３３９ｃｍ^3／ｇ、M_w＝３８４，０００ｇ／ｍｏｌ、M_w／M_n＝２．０、ｍｐ．＝１３６℃、ＮＭＲ分光分析によると、エチレンは主に単独の形で組み込まれていた（ランダム共重合体）。

【０１１９】

実施例１３

乾いた１５０ｄｍ^{3}反応器を窒素でフラッシュし、２０℃で８０ｄｍ^{3}の沸点１００－１２０℃の脱芳香族化石油フラクションを入れた。次に、気体空間を２バールのプロピレンで５回加圧することによってフラッシュして窒素を除き、そして加圧を解いた。

【０１２０】

５０リットルの液体プロピレンを加えた後、トルエン中のメチルアルミノキサン溶液７５ｃｍ^3（１００ｍｍｏｌのＡｌに相当する）を加え、反応器内容物を５０℃に加熱した。水素を計り入れることによって、反応器の気体空間の水素含有率を２．０％に設定し、そしてその後、さらに計り入れることによって全プロピレン共重合時間の間、水素含有率を一定に保った（ガスクロマトグラフィーによるオンライン検査）。１６．０ｍｇの化合物３を、トルエン中のメチルアルミノキサン溶液３７．５ｍｌ（５０ｍｍｏｌのＡｌに相当する）に溶解し、１５分後に反応器へ加えた。

【０１２１】

冷却することによって、反応器を５０℃の重合温度に１１時間維持した。水素およびプロピレンを抜き取って、反応器中のプロピレン圧を１．０バールにした後、および２．５ｋｇのエチレンを加えた後、重合を５時間、５０℃で続けた。次に、２バールのCO_2ガスを加えることによって重合を停止し、形成された重合体を加圧フィルターで懸濁媒質から分離した。生成物を２４時間、８０℃／２００ミリバールで乾燥した。これによって１７．５ｋｇのブロック共重合体粉末が得られた。これは１０９３ｋｇＰＰ／ｇメタロセン×ｈのメタロセン活性に相当した。

【０１２２】

ＶＮ＝２０９ｃｍ^3／ｇ；M_w＝２１７，５００ｇ／ｍｏｌ、M_w／M_n＝２．３、ｍｐ．＝１５６℃、ＭＦＩ（２３０／５）＝１２ｄｍ／分。ブロック共重合体は１２．２重量％のエチレンを含有していた。フラクションは２８．４重量％エチレン／プロピレンゴムを含有していた。ゴムのガラス転移温度は－５２℃であった。

【０１２３】

実施例１４

プロピレンを加える前に、さらに２．５標準ｄｍ^{3}の水素を反応器へ計り入れた以外は、実施例７を繰り返した。

【０１２４】

メタロセン活性は５８９ｋｇＰＰ／ｇメタロセン×ｈであった。

【０１２５】

ＶＮ＝１３９ｃｍ^3／ｇ；M_w＝１４９，５００ｇ／ｍｏｌ、M_w／M_n＝１．９、ｍｐ．＝１５８℃。

【０１２６】

実施例１５

乾いた１６ｄｍ^{3}反応器をまず窒素で、次にプロピレンでフラッシュし、１０ｄｍ^{3}の液体プロピレンを入れた。トルエン中のメチルアルミノキサン溶液３０ｃｍ^{3}を次に加え、混合物を３０℃で撹拌した。これに平行して、３．０ｍｇの５をトルエン中のメチルアルミノキサン溶液２０ｃｍ^3（２３ｍｍｏｌのＡｌ）に溶解し、１５分間放置することによって反応させた。次に、溶液を反応器に加え、熱を供給することによって５０℃の重合温

度に加熱し（４℃／分）、そして重合装置を冷却することによって５０℃に１時間維持した。重合は、２０ｍｌのイソプロパノールを加えることによって停止し、過剰の単量体を抜き取り、重合体を真空中で乾燥させた。０．５６ｋｇのポリプロピレンが得られた。反応器の内壁および撹拌機における付着物は実質的になかった。

【０１２７】

触媒活性は１８９ｋｇＰＰ／ｇメタロセン・ｈであった。ＶＮ＝４４９ｃｍ^3／ｇ；ｍｐ．＝１５８℃；M_w＝５２９，５００ｇ／ｍｏｌ；M_w／M_n＝２．２。

【０１２８】

実施例１６

５．６ｍｇの化合物６を使用し、そして重合温度が７０℃であった以外は、実施例１の重合を繰り返した。これによって０．１７ｋｇのゴム状ポリプロピレンが得られた。反応器の内壁および撹拌機における付着物は実質的になかった。

【０１２９】

触媒活性は３０ｋｇＰＰ／ｇメタロセン・ｈであった。ＶＮ＝８０ｃｍ^3／ｇ；アイソタクチックｐｅｎｔａｄｓ（^{13}Ｃ－ＮＭＲ）＝５８％。

【０１３０】

実施例１７－２２

より多量のコモノマーで実施例１２を繰り返した。結果は表１に示す（ランダム共重合体；共重合体ゴム）。

【０１３１】

実施例２３－３２

乾いた１．５ｄｍ^{3}反応器を窒素でフラッシュし、芳香族成分を除去したベンジン（Ｅｘｘｓｏｌ　ＤＳＰ　１００／１２０）０．７５ｄｍ^{3}を２０℃で入れた。次に、反応器の気体空間を２バールのエチレンを注入することによってフラッシュして窒素を除き、反応器の圧力を解いた（５回）。次に、メチルアルミノキサンのトルエン溶液２．６ｃｍ^3（３．５ｍｍｏｌのＡｌ、ｐ＝２０）を加えた。反応器を３０℃まで加熱し（１５分）、そして５００ｒｐｍの撹拌速度で、プロピレンおよびエチレンの希望の単量体比にした（プロピレンおよびエチレンの分圧は表２を参照）。三元共重合体の製造では、５－エチリデン－２－ノルボルネンをさらに重合装置に加えた（量は表２を参照）。

【０１３２】

これに平行して、０．１２５ｍｇのメタロセン１を、メチルアルミノキサンのトルエン溶液１．２５ｃｍ^3（１．６７ｍｍｏｌのＡｌ、ｐ＝２０）に溶解し、５分間放置して十分に反応させた。次に、溶液を反応器に注入した。重合装置５０℃まで加熱し、この温度で１時間保った。反応は２ｍｌのイソプロパノールを加えることによって停止した。

【０１３３】

メタロセンの活性および生成物特性については表２を参照。

【０１３４】

実施例３３－３５

メタロセン１の代わりに、メタロセン７（実施例３３）、８（実施例３４）および９（実施例３５）を用いて、実施例３を繰り返した。重合結果は表３を参照。

【０１３５】

【表１】

【表２】

実施例	12	17	18	19	20	21	22
単量体	60 g エチレン	150 g エチレン, 300 g エチレン		500 g エチレン	1 kg エチレン	100 g 1-ヘキセン	100 g 4-メチル-1-ペンテン
メタロセン活性 [kg共重合体/gメタロセン×h]	205	298	279	322	299	238	198
コモノマー濃度 [wt%] i-共重合体	5.4	8.9	19.8	30	62.4	3.8	4.6
融点 [°C]	136	103	-	-	-	132	128
ガラス転移温度 T_g [°C]	-10	-22	-38	-48	-50	-12	-11

【表３】

実施例	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
分圧 プロピレン［バール］	2.5	2	1	1	1	2	1	1	1	1
分圧エチレン［バール］	-	2	3	4	5	3	3	3	3	3
5－エチリデン－2－ノルボルネン［ml］	-	-	-	-	-	-	1.25	2.5	5	10
メタロセン活性［kg重合体/gメタロセン×h］	80	118	159	149	201	121	102	138	96	89
粘度数 VN [cm^3/g]	n.m.	129	132	120	114	104	69	58	63	65
重合体中のエチレン濃度［wt%］	-	11.5	22	38	58	25	30	28	35	33
重合体中のエチリデン－ノルボルネンの濃度［wt%］	-	-	-	-	-	-	2.4	4.2	5.9	8.7
ガラス転移温度 T_g [℃]	n.m.	-25.4	-43.3	-47.5	-52.6	-40.6	-51	-51.6	-57.3	-59.8

実施例	33	34	35
メタロセン活性 [ｋｇＰＰ／ｇメタロセン×ｈ]	296	219	196
VN [cm^3/g]	54	294	269
融点 [℃]	141	145	148
M_w / M_n	2.3	2.5	2.1

実施例３６
担持メタロセンの使用：
ａ）担持助触媒の製造
担持助触媒は、６０バールポンプ系、不活性ガス供給口、ジャケット冷却およびポンプ系内の熱交換機による第２冷却回路による温度コントロールを取り付けた防爆ステンレス鋼反応器中で次のようにＥＰ　５７８　８３８に記載の通りに製造した。ポンプ系は、熱交換機を経て立ち上がり管を通る反応器内のコネクターを経て反応器から内容物を取り出した。ミキサーは、流量が増加すると、細い管断面が供給ラインに形成され、そしてこれを通る細い供給ラインが（循環の際）各場合において限定された量の水を４０バールのアルゴンの下でその乱流部に軸方向におよび流れ方向にさからって供給することができるように取り付けられた。反応はポンプ回路のサンプラーでモニターした。
【０１３６】
５dm^3のデカンを不活性条件下で、１６dm^3の容量の上記反応器に導入した。０．３dm^3（＝３．１ｍｏｌ）のトリメチルアルミニウムを２５℃で加えた。アルゴン流動床で１２０℃にて予め乾燥しておいた２５０ｇのシリカゲルＳＤ３２１６－３０（グレイス社）を、固体用漏斗で反応器へ計り入れ、撹拌機およびポンプ系で均一にまき散らした。４５．９ｇの水の全量を２時間かけて毎１５秒当たり０．１cm^3の割合で反応器に加えた。アルゴンおよび発生ガスによる圧力は、圧力調整バルブによって１０バールに一定に保った。全部の水を導入したら、ポンプ系のスイッチを切り、２５℃でさらに５時間撹拌を続けた。溶剤を加圧フィルターで除去し、助触媒固体をデカンで洗浄し、次に真空中で乾燥した。単離された固体は１８．７重量％のアルミニウムを含有している。１５ｇのこの固体（１０４ｍｍｏｌのＡｌ）を撹拌可能な容器中の１００cm^3のトルエンに懸濁し、－３０℃に冷却した。同時に、２００ｍｇのメタロセン１を７５cm^3のトルエンに溶解し、懸濁液に３０分かけて滴加した。混合物を撹拌しながら室温に徐々に温めた。この間、懸濁液は赤色になった。混合物をその後７０℃で１時間撹拌し、室温に冷却し、濾過し、固体を各１００cm^3のトルエンで３回、１００cm^3のヘキサンで１回洗浄した。ヘキサンで湿ったフィルター残留物を真空中で乾燥すると、触媒１ｇ当たり１２．７ｍｇのジルコノセンが得られた。
【０１３７】
ｂ）重合
ａ）で製造された触媒１．０ｇを、２５cm^3の沸点１００－１２０℃のベンジンフラクション（Ｅｘｘｓｏｌ　ＤＳＰ　１００／１２０）に懸濁させた。平行して、乾いた２４dm^3反応器をまず窒素で、その後プロピレンでフラッシュし、１２dm^3の液体プロピレンおよび１．５dm^3の水素で満たした。次に、３cm^3のトリイソブチルアルミニウム（１２ｍｍｏｌ）を３０ｍｌのヘキサンで希釈し、反応器へ導入し、バッチを３０℃で１５分間撹拌した。触媒懸濁液をその後反応器へ導入し、重合装置を７０℃の重合温度に加熱し（１０℃／分）、冷却することによって７０℃に１時間保った。重合は２０ｍｌのイソプロパノールを加えることによって停止した。過剰の単量体は気体として除去し、重

合体を真空中で乾燥すると、２．４ｋｇのポリプロピレン粉末が得られた。

【０１３８】

重合体をヘプタン抽出によって分別すると、ヘプタン可溶性含有物０．９重量％（ＶＮ＝１１２ｃｍ^3／ｇ）および不溶性含有物９９．１重量％（ＶＮ＝４６９ｃｍ^3／ｇ）が得られた。ここで製造された粒子は＜２５０μｍの細粒は含んでおらず、d_{50}値は９８０μｍ（平均粒度）であった。

【０１３９】

実施例３７

０．１２５ｍｇのメタロセン１を１．２５ｍｌのＭＡＯ／トルエン溶液に溶解し、１５分間混合した。その間、撹拌不活性１．５ｄｍ^{3}反応器を７５０ｍｌの不活性ディーゼル油（沸点１００－１２０℃）および３．７５ｍｌのＭＡＯ／トルエン溶液で満たした。反応器を７０℃まで加熱し、５バールのエチレンと共に７５０ｒｐｍで触媒溶液を加えることによって重合を開始した。１時間後、反応器の圧を解き、重合体を懸濁液から濾過し、アセトンで洗浄し、１２時間真空乾燥キャビネットで乾燥した。３１ｇのポリエチレン粉末が回収された。これは２４８ｋｇＰＥ／ｇメタロセン／ｈに相当し、ＶＮ＝５２０ｃｍ^3／ｇであった。多分散性はM_w／M_n＝２．７である。

【０１４０】

実施例３８

０．１２５ｍｇのメタロセン２で実施例３７を繰り返した。４０．８ｇのＰＥが回収された。これは３２６ｋｇＰＥ／ｇメタロセン／ｈに相当し、ＶＮ＝７２０ｃｍ^3／ｇであった。M_w／M_n＝２．８。

【０１４１】

実施例３９

エチレンを加える前に０．５バールの水素を加えて、実施例３７を繰り返した。３５ｇのＰＥが回収された。ＶＮ＝７５ｃｍ^3／ｇ。M_w／M_n＝２．８。

【０１４２】

実施例４０

０．５バールの代わりに１バールにして実施例３９を繰り返した。２８ｇのＰＥワックスが回収された。ＶＮ＝２２ｃｍ^3／ｇ。１４０℃での溶融粘度は５５０ｍＰａｓであった。M_w／M_n＝２．６。

【０１４３】

実施例４１

０．４ｍｇのメタロセン７を用いて実施例３７を繰り返した。２５．１ｇのＰＥが回収された。これは６２ｋｇＰＥ／ｇメタロセン／ｈに相当し、ＶＮ＝３４０ｃｍ^3／ｇであった。M_w／M_n＝２．８。

【０１４４】

実施例４２

０．１２５ｍｇのメタロセン８を用いて実施例３７を繰り返した。２４ｇのＰＥが回収された。これは１９２ｋｇＰＥ／ｇメタロセン／ｈに相当し、ＶＮ＝４４０ｃｍ^3／ｇであった。M_w／M_n＝２．８。

【０１４５】

実施例４３

０．１２５ｍｇのメタロセン９を用いて実施例３７を繰り返した。３０ｇのＰＥが回収された。これは２４０ｋｇＰＥ／ｇメタロセン／ｈに相当し、ＶＮ＝４９５ｃｍ^3／ｇであった。M_w／M_n＝２．７。

【０１４６】

実施例４４

さらに２０ｍｌの１－ヘキサンをディーゼル油と共に加えて、実施例４３を繰り返した。重合は０．５バールのCO_2を加えることによって１５分後に停止した。９ｇのエチレン／１－ヘキサン共重合体が回収された。これは２８８ｋｇＰＥ／ｇメタロセン／ｈに相当

し、ＶＮ＝２５０ｃｍ^3／ｇであった。^{13}Ｃ－ＮＭＲによって８．９６モル％のヘキサンが共重合体中に見いだされた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]　　F I
C07F 7/08　　C07F 7/08　　W

(74)代理人　100092015
弁理士　桜井　周矩
(72)発明者　フランク・キュバー
ドイツ連邦共和国デー－６１４４０　オーバーウルセル，ブライビスコプシュトラーセ　１０
(72)発明者　ミヒャエル・アウルバッハ
ドイツ連邦共和国デー－６５７１９　ホフハイム，ラインガウシュトラーセ　６１
(72)発明者　ベルント・バッハマン
ドイツ連邦共和国デー－６５８１７　エップシュタイン，クロイツヘック　４
(72)発明者　ヴァルター・シュパレック
ドイツ連邦共和国デー－６５８３５　リーダーバッハ，ズルツバッヒャー・シュトラーセ　６３
(72)発明者　アンドレアス・ヴィンター
ドイツ連邦共和国デー－６１４７９　グラスヒュッテン，タウヌスブリック　１０

審査官　本堂　裕司

(56)参考文献　特開平４－２８３２０６（ＪＰ，Ａ）
特開平４－９１０９５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C07F 17/00
C07F 7/00
C07F 7/08
CA(STN)
REGISTRY(STN)