

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7555352号
(P7555352)

(45)発行日 令和6年9月24日(2024.9.24)

(24)登録日 令和6年9月12日(2024.9.12)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 7 F	17/00 (2006.01)	C 0 7 F	17/00 C S P
C 0 7 F	7/00 (2006.01)	C 0 7 F	7/00 A
C 0 8 F	4/6592(2006.01)	C 0 8 F	4/6592
C 0 8 F	4/64 (2006.01)	C 0 8 F	4/64
C 0 8 F	4/642(2006.01)	C 0 8 F	4/642
請求項の数 9 (全35頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2021-564703(P2021-564703)	(73)特許権者	502141050
(86)(22)出願日	令和2年4月27日(2020.4.27)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65)公表番号	特表2022-531291(P2022-531291		エルシー
	A)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(43)公表日	令和4年7月6日(2022.7.6)		, ミッドランド, エイチ エイチ ダウ
(86)国際出願番号	PCT/US2020/030033		ウェイ 2 2 1 1
(87)国際公開番号	WO2020/223142	(74)代理人	100092783
(87)国際公開日	令和2年11月5日(2020.11.5)		弁理士 小林 浩
審査請求日	令和5年4月21日(2023.4.21)	(74)代理人	100095360
(31)優先権主張番号	62/840,835		弁理士 片山 英二
(32)優先日	平成31年4月30日(2019.4.30)	(74)代理人	100120134
(33)優先権主張国・地域又は機関			弁理士 大森 規雄
	米国(US)	(74)代理人	100128484
(31)優先権主張番号	62/840,865		弁理士 井口 司
(32)優先日	平成31年4月30日(2019.4.30)	(72)発明者	クールマン、ロジャー エル .
	最終頁に続く		最終頁に続く

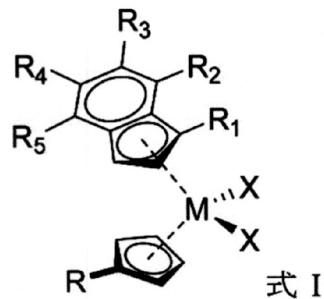
(54)【発明の名称】 金属 - 配位子錯体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I の金属 - 配位子錯体であって、

【化 1】



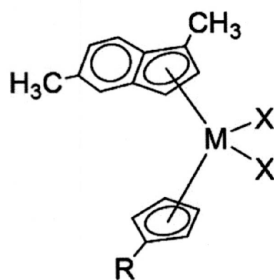
式中、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、Rは水素または(C₁~C₄)アルキルであり、R¹は(C₁~C₄)アルキルであり、R²、R³、R⁴、R⁵のうちのいずれか1つまたは2つは独立して(C₁~C₃)アルキルであり、R²、R³、R⁴、R⁵のうちの3つまたは2つはHであり、各Xは、独立して、ハロゲン化物、(C₁~C₂₀)アルキル、(C₇~C₂₀)アラルキル、(C₁~C₆)アルキル置換(C₆~C₁₂

) アリール、(C₁ ~ C₆) アルキル置換ベンジル、またはシリコン含有アルキルである、金属 - 配位子錯体。

【請求項 2】

式 I I で表される金属 - 配位子錯体であって、

【化 2】



式 I I

10

式中、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、Rは水素または(C₁ ~ C₂) アルキルであり、各Xは、独立して、ハロゲン化物、(C₁ ~ C₂₀) アルキル、(C₇ ~ C₂₀) アラルキル、(C₁ ~ C₆) アルキル置換(C₆ ~ C₁₂) アリール、(C₁ ~ C₆) アルキル置換ベンジル、またはシリコン含有アルキルである、金属 - 配位子錯体。

【請求項 3】

Rは水素、メチル、またはエチルであり、MがZrである、請求項 1 または請求項 2 に記載の金属 - 配位子錯体。

20

【請求項 4】

各Xは独立してC₁、(C₁ ~ C₃) アルキル、またはベンジルである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の金属 - 配位子錯体。

【請求項 5】

以下、

式 I の金属 - 配位子錯体であって、式中、Rは水素であり、Mはジルコニウムであり、各XはC₁である、金属 - 配位子錯体、

式 I の金属 - 配位子錯体であって、式中、Rはメチルであり、Mはジルコニウムであり、各XはC₁である、金属 - 配位子錯体、

30

式 I の金属 - 配位子錯体であって、式中、Rはエチルであり、Mはジルコニウムであり、各XはC₁である、金属 - 配位子錯体、

式 I の金属 - 配位子錯体であって、式中、Rは水素であり、Mはジルコニウムであり、各Xはメチルである、金属 - 配位子錯体、

式 I の金属 - 配位子錯体であって、式中、Rはメチルであり、Mはジルコニウムであり、各Xはメチルである、金属 - 配位子錯体、および

式 I の金属 - 配位子錯体であって、式中、Rはエチルであり、Mはジルコニウムであり、各Xはメチルである、金属 - 配位子錯体、から選択される、請求項 1 または請求項 2 に記載の金属 - 配位子錯体。

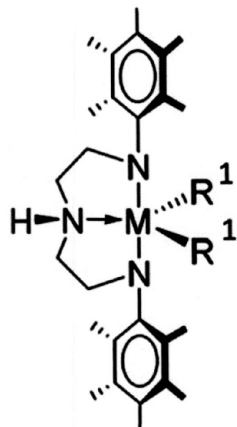
40

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の金属 - 配位子錯体および式 I I I のビス(2-(ペンタメチルフェニルアミド)エチル)-アミンジルコニウム錯体を含む二峰性触媒系であって、

50

【化 3】



式 I I I

10

式中、MはZrであり、各R¹は独立してC₁、Br、(C₁～C₂₀)アルキル、(C₁～C₆)アルキル置換(C₆～C₁₂)アリール、ベンジル、または(C₁～C₆)アルキル置換ベンジルである、二峰性触媒系。

【請求項 7】

重合触媒を作製する方法であって、前記方法は、活性化条件下で、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の金属 - 配位子錯体または請求項 6 に記載の二峰性触媒系を活性化剤と接触させて、金属 - 配位子錯体または二峰性触媒系を活性化させることによって、重合触媒を作製することを含む、方法。

20

【請求項 8】

前記活性化剤は、メチルアルミノキサンである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

ポリオレフィンポリマーを作製する方法であって、前記方法は、

重合条件下で、オレフィンを請求項 7 または 8 に記載の方法により作製された重合触媒と接触させて、オレフィンを重合させることによって、ポリオレフィンポリマーを作製することを含む、方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示の実施形態は、金属 - 配位子錯体、より具体的には、オレフィン重合触媒を作製するために用いられ得る金属 - 配位子錯体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリマーは、特に、フィルム、繊維、不織布および/または織布、押出物品、および/または成形品などの多くの製品に用いられ得る。ポリマーは、重合触媒の存在下で、重合反応において 1 種類以上のモノマーを反応させることによって形成され得る。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

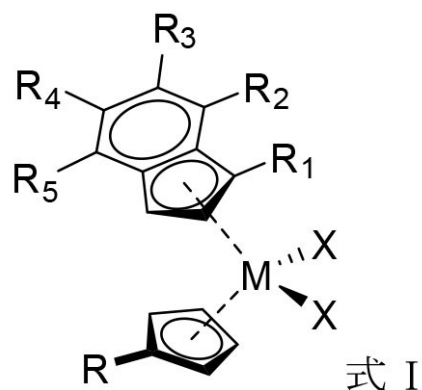
本開示は、以下を含む様々な実施形態を提供する：

【0004】

式 I の金属 - 配位子錯体であって、

50

【化 1】



10

【0005】

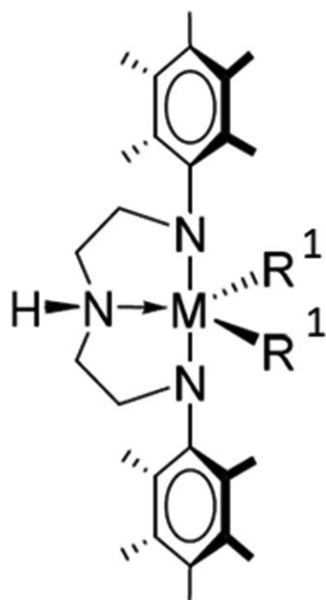
式中、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、Rは水素または(C₁～C₄)アルキルであり、R¹は(C₁～C₄)アルキルであり、R²、R³、R⁴、R⁵のうちのいずれか1つまたは2つは独立して(C₁～C₂₀)アルキルであり、R²、R³、R⁴、R⁵のうちの3つまたは2つはHであり、各Xは独立してハロゲン化物、(C₁～C₂₀)アルキル、(C₇～C₂₀)アラルキル、(C₁～C₆)アルキル置換(C₆～C₁₂)アリール、(C₁～C₆)アルキル置換ベンジルまたはシリコン含有アルキルである、金属-配位子錯体。

20

【0006】

式Iの金属-配位子錯体および式IIIのビス(2-(ペンタメチルフェニルアミド)エチル)-アミンジルコニウム錯体を含む二峰性触媒系であって、

【化 2】



30

40

式中、MはZrであり、各R¹は独立してCl、Br、(C₁～C₂₀)アルキル、(C₁～C₆)アルキル置換(C₆～C₁₂)アリール、ベンジル、または(C₁～C₆)アルキル置換ベンジルである、二峰性触媒系。

【0007】

重合触媒を作製する方法であって、活性化条件下で、式Iの金属-配位子錯体または二峰性触媒系を活性化剤と接触させて、金属-配位子錯体または二峰性触媒系を活性化させることによって、重合触媒を作製することを含む、方法。

50

【 0 0 0 8 】

ポリオレフィンポリマーを作製する方法であって、重合条件下でオレフィンを重合触媒と接触させてオレフィンを重合させることによって、ポリオレフィンポリマーを作製することを含む、方法。

【 0 0 0 9 】

同じ作製方法で作製されたポリオレフィンポリマー。

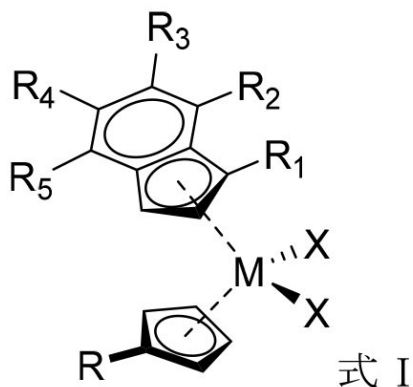
【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 0 】

本明細書に開示される金属 - 配位子錯体は、式 I によって表され得る：

【 化 3 】

10



20

【 0 0 1 1 】

式中、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、Rは水素または(C₁～C₄)アルキルであり、R¹は(C₁～C₄)アルキルであり、R²、R³、R⁴、R⁵のうちのいずれか1つまたは2つは独立して(C₁～C₂₀)アルキルであり、R²、R³、R⁴、R⁵のうちの3つまたは2つはHであり、各Xは独立してハロゲン化物、(C₁～C₂₀)アルキル、(C₇～C₂₀)アラルキル、(C₁～C₆)アルキル置換(C₆～C₁₂)アリール、(C₁～C₆)アルキル置換ベンジルまたはシリコン含有アルキルである。

30

【 0 0 1 2 】

金属 - 配位子錯体を用いて、重合触媒、例えば、非対称の非架橋メタロセン重合触媒を作製することができる。例えば、金属 - 配位子錯体は、活性化条件下で、活性化剤と接触させて金属 - 配位子錯体を活性化させることによって、重合触媒を作製することができる。実施形態は、重合触媒を作製する方法であって、活性化条件下で、式 I の金属 - 配位子錯体または二峰性触媒系を活性化剤と接触させて、金属 - 配位子錯体または二峰性触媒系を活性化させることによって、重合触媒を作製することを含む方法を提供する。1つの金属 - 配位子錯体のみから作製された重合触媒は、単峰性の分子量分布を特徴とするポリオレフィンポリマーを作製するのに有用である。二峰性触媒系から作製された重合触媒は、二峰性分子量分布を特徴とするポリオレフィンポリマーを作製するのに有用である。

40

【 0 0 1 3 】

驚くべきことに、金属 - 配位子錯体から作製された重合触媒は、同様の重合条件で他の非対称非架橋メタロセン（非発明）重合触媒を用いて形成されたポリマーと比較して、改良された、すなわち、減少したメルトインデックス（(I₂)；D 1 2 3 8 - 1 3 (1 9 0、2.16 kg 負荷)）を有するポリマーを提供するのに役立ち得る。一部の用途においては、メルトインデックスの減少が望ましい。

【 0 0 1 4 】

さらに、驚くべきことに、金属 - 配位子錯体から作製された重合触媒は、同様の重合条件で他の非対称非架橋メタロセン重合触媒を用いて形成されたポリマーと比較して、改良された、すなわち、上昇した融解温度を有するポリマーを提供することができる。一部

50

の用途においては、融解温度の上昇が望ましい。

【0015】

さらに、金属 - 配位子錯体から作製された重合触媒は、同様の重合条件で他の非対称非架橋メタロセン重合触媒を用いて形成されたポリマーと比較して、改良された、すなわち増加した分子量 (M_n 、 M_w 、および/または M_z) を有するポリマーを提供するのに役立ち得る。一部の用途においては、分子量の増加 (M_n 、 M_w 、および/または M_z) が望ましい。

【0016】

さらに、金属 - 配位子錯体から作製された重合触媒は、同様の重合条件で他の非対称非架橋メタロセン重合触媒で形成されたポリマーと比較して、改善された、すなわち増加した密度を有するポリマーを提供するのに役立ち得る。一部の用途においては、密度の増加が望ましい。

10

【0017】

前述のように、 R は水素または ($C_1 \sim C_4$) アルキルである。1つ以上の実施形態は、 R が ($C_1 \sim C_3$) アルキルであることを提供する。1つ以上の実施形態は、 R が ($C_1 \sim C_2$) アルキルであることを提供する。1つ以上の実施形態は、 R が C_1 アルキルであることを提供する。1つ以上の実施形態は、 R が C_2 アルキルであることを提供する。1つ以上の実施形態は、 R が C_3 アルキルであることを提供する。1つ以上の実施形態は、 R が C_4 アルキルであることを提供する。

【0018】

前述のように、 R^1 は ($C_1 \sim C_4$) アルキルである。1つ以上の実施形態は、 R^1 が ($C_1 \sim C_3$) アルキルであることを提供する。1つ以上の実施形態は、 R^1 が ($C_1 \sim C_2$) アルキルであることを提供する。1つ以上の実施形態は、 R^1 が C_1 アルキルであることを提供する。1つ以上の実施形態は、 R^1 が C_2 アルキルであることを提供する。1つ以上の実施形態は、 R^1 が C_3 アルキルであることを提供する。1つ以上の実施形態は、 R^1 が C_4 アルキルであることを提供する。

20

【0019】

前述のように、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 のいずれか1つまたは2つが独立して ($C_1 \sim C_{20}$) アルキルであり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 のいずれか3つまたは2つがHであることを提供する。1つ以上の実施形態は、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 のいずれか1つまたは2つが独立して ($C_1 \sim C_{10}$) アルキルであり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 の3つまたは2つがHであることを提供する。1つ以上の実施形態は、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 のいずれか1つまたは2つが独立して ($C_1 \sim C_6$) アルキルであり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 の3つまたは2つがHであることを提供する。1つ以上の実施形態は、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 のいずれか1つまたは2つが独立して ($C_1 \sim C_3$) アルキルであり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 の3つまたは2つがHであることを提供する。1つ以上の実施形態は、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 のいずれか1つまたは2つが独立して ($C_1 \sim C_2$) アルキルであり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 の3つまたは2つがHであることを提供する。1つ以上の実施形態は、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 のいずれか1つまたは2つが独立して C_1 アルキルであり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 の3つまたは2つがHであることを提供する。

30

【0020】

前述のように、各 X は、独立して、ハロゲン化物、($C_1 \sim C_{20}$) アルキル、($C_7 \sim C_{20}$) アラルキル、($C_1 \sim C_6$) アルキル置換 ($C_6 \sim C_{12}$) アリール、($C_1 \sim C_6$) アルキル置換ベンジル、またはシリコン含有アルキルである。1つ以上の実施形態は、各 X が独立して C_1 であることを提供する。1つ以上の実施形態は、各 X が独立して ($C_1 \sim C_{20}$) アルキルであることを提供する。1つ以上の実施形態は、各 X が独立して ($C_1 \sim C_{15}$) アルキルであることを提供する。1つ以上の実施形態は、各 X が独立して ($C_1 \sim C_{10}$) アルキルであることを提供する。1つ以上の実施形態は、各 X が独立して ($C_1 \sim C_5$) アルキルであることを提供する。1つ以上の実施形態は、各 X が独立して C_1 アルキルであることを提供する。1つ以上の実施形態は、各 X が独立してシリコン含有

40

50

アルキルであることを提供する。1つ以上の実施形態は、各Xが独立してトリヒドロカルビルシリルメチルであることを提供する。1つ以上の実施形態は、各Xが独立してトリメチルシリルメチルであることを提供する。

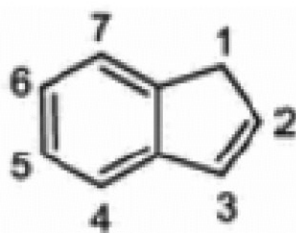
【0021】

式Iの金属-配位子錯体は、メタロセン錯体と呼ばれ得る。式Iの金属-配位子錯体の例としては、シクロペンタジエニル(1, 4, 7-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンタジエニル(1, 5, 7-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルシクロペンタジエニル(1, 4-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルシクロペンタジエニル(1, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルシクロペンタジエニル(1, 7-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルシクロペンタジエニル(1, 4, 7-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルシクロペンタジエニル(1, 5, 7-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、プロピルシクロペンタジエニル(1, 5-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、プロピルシクロペンタジエニル(1, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、プロピルシクロペンタジエニル(1, 7-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、プロピルシクロペンタジエニル(1, 4, 7-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、プロピルシクロペンタジエニル(1, 5, 7-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンタジエニル(1, 5-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルシクロペンタジエニル(1, 5-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンタジエニル(1, 5-ジメチルインデニル)ジルコニウムジメチル、およびメチルシクロペンタジエニル(1, 5-ジメチルインデニル)ジルコニウムジメチルが挙げられるが、それらに限定されない。

【0022】

1つ以上の実施形態は、式Iの金属-配位子錯体が、例えば、各インデニル置換が独立して($C_1 \sim C_4$)アルキルである、二置換インデニル基を含むことを提供する。例えば、金属-配位子錯体は、二置換インデニル、1, 5-二置換インデニル、1, 6-二置換インデニル、または1, 7-二置換インデニルを含み得る。本明細書で使用される場合、以下のインデニル番号付けが用いられる：

【化4】



【0023】

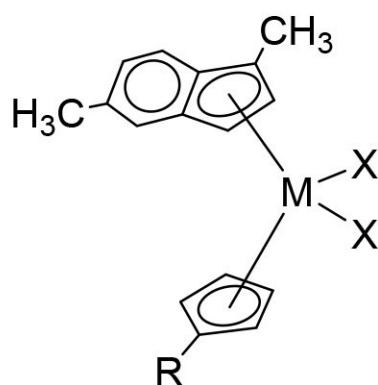
前述のように、 R^1 は、図1に示すように、($C_1 \sim C_4$)アルキルである。さらに、図1に示すように、インデニルの5員環の2位と3位はそれぞれ水素で置換されている。したがって、式Iの金属-配位子錯体は、非対称の非架橋金属-配位子錯体と呼ばれ得る。非対称の非架橋金属-配位子錯体は、様々な用途に望ましい特定のクラスの金属-配位子錯体である。当該技術分野で知られているように、非対称の非架橋金属-配位子錯体は、活性化され、担持された触媒配合物として保存された場合、有利に優れた安定性を有することができ、0、検出不能、または極めて低いレベルの長鎖分枝を有するポリエチレンポリマーを製造するために用いることができ、他の触媒と比較して、ファウリングおよび/またはシーティングの発生率が減少するように、および/または既知の方法によって制御することができるように、気相反応器において操作可能であり得る。

【0024】

1つ以上の実施形態は、本明細書に開示される金属-配位子錯体が式IIによって表

され得ることを提供する：

【化 5】



式 I I

10

【0025】

式中、Rは水素または(C₁～C₂)アルキルであり、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、各Xは、独立して、ハロゲン化物、(C₁～C₂₀)アルキル、(C₇～C₂₀)アラルキル、(C₁～C₆)アルキル置換(C₆～C₁₂)アリール、(C₁～C₆)アルキル置換ベンジル、またはシリコン含有アルキルである、金属-配位子錯体。式IIに示されるように、式Iに示されるR¹はC₁アルキルであり、式Iに示されるR²は水素であり、式Iに示されるR³は水素であり、式Iに示されるR⁴はC₁アルキルであり、式Iに示されるR⁵は水素である。

20

【0026】

式IIの金属-配位子錯体は、例えば、Rが水素であり、Mがジルコニウムであり、各XがC₁アルキルである場合、シクロペンタジエニル(1,5-ジメチルインデニル)ジルコニウムジメチルと呼ばれることがあり、または、式IIの金属-配位子錯体は、例えば、RがC₁アルキルであり、Mがジルコニウムであり、各XがC₁アルキルである場合、メチルシクロペンタジエニル(1,5-ジメチルインデニル)ジルコニウムジメチルと呼ばれ得る。

30

【0027】

式Iおよび式IIに示されるように、Rは、水素または(C₁～C₄)アルキルであり得る。1つ以上の実施形態は、Rが水素であることを提供する。1つ以上の実施形態は、RがC₁～C₄アルキルであることを提供する。例えば、Rは、C₁アルキル(例えばメチル)、C₂アルキル、C₃アルキル(例えばプロピル)またはC₄アルキル(例えばブチル)であり得る。「アルキル」は、十分な炭素原子が存在する場合は線状、分枝状であってよく、または十分な炭素原子が存在する場合は1つの水素が不足している環状パラフィンラジカルであり得る。したがって、例えば、CH₃基(「メチル」)およびCH₃CH₂基(「エチル」)は、アルキルの例である。

【0028】

式Iおよび式IIに示されるように、Mは、チタン、ジルコニウム、またはハフニウムであり得る。1つ以上の実施形態は、Mがチタンであることを提供する。1つ以上の実施形態は、Mがジルコニウムであることを提供する。1つ以上の実施形態は、Mがハフニウムであることを提供する。

40

【0029】

前述のように、各Xは、式Iおよび式IIに示されるように、独立して、ハロゲン化物、(C₁～C₂₀)アルキル、(C₇～C₂₀)アラルキル、(C₁～C₆)アルキル置換(C₆～C₁₂)アリール、(C₁～C₆)アルキル置換ベンジル、またはシリコン含有アルキルである。1つ以上の実施形態は、各Xがハロゲン化物、例えばClであることを提供する。1つ以上の実施形態は、各Xが(C₁～C₃)アルキル、例えば、C₁アルキル

50

、 C_2 アルキル、または C_3 アルキルであることを提供する。1つ以上の実施形態は、各Xがベンジルであることを提供する。

【0030】

本明細書で使用される場合、「置換」とは、その用語に続く基が、任意の位置の1つ以上の水素の代わりに少なくとも1つの部分を有することを示し、その部分は、ハロゲンラジカル、ヒドロキシル基、カルボニル基、カルボキシ基、アミン基、ホスフィン基、アルコキシ基、フェニル基、ナフチル基、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基、およびそれらの組み合わせから選択される。

【0031】

式IIの金属-配位子錯体を含む、式Iの金属-配位子錯体は、本明細書に記載の反応物を用いて作製することができる。式Iの金属-配位子錯体は、例えば、既知のメタロセンを作製するために用いられる従来の溶媒、反応条件、反応時間、および単離手順を用いて、多くのプロセスによって作製することができる。

10

【0032】

1つ以上の実施形態は、重合触媒を提供する。重合触媒は、活性化条件下で、式Iの錯体の金属-配位子錯体と活性化剤とを接触させて、重合触媒、例えば、活性化された金属-配位子錯体(式I)を提供することによって作製することができる。活性化条件は、当該技術分野で周知である。

【0033】

本明細書で使用される場合、「活性化剤」は、例えば触媒成分のカチオン種を生成することによって、錯体または触媒成分を活性化させることができる、担持されたまたは担持されていない任意の化合物または化合物の組み合わせを指す。例えば、これは、錯体/触媒成分、例えば式Iの金属錯体の金属中心からの少なくとも1つの脱離基、例えば本明細書に記載される「X」基の引抜きを含み得る。活性化剤は、「共触媒」とも呼ばれ得る。本明細書で使用される場合、「脱離基」は、金属原子に結合し、活性化剤による引抜きが可能であり、したがってオレフィン重合に対して活性な種を生成することができる1つ以上の化学部分を指す。

20

【0034】

活性化剤は、ルイス酸または非配位性イオン性活性化剤またはイオン化活性化剤、またはルイス塩基、アルミニウムアルキル、および/または従来型助触媒を含む任意の他の化合物を含むことができる。上述のメチルアルミノキサン(「MAO」)および修飾メチルアルミノキサン(「MMAO」)に加えて、例示的な活性化剤としては、限定されないが、アルミノキサンもしくは修飾アルミノキサン、および/またはイオン化化合物、中性もしくはイオン性、例えばジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジメチルアニリニウムテトラキス(3,5-(CF_3)₂フェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(3,5-(CF_3)₂フェニル)ボレート、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)ボレート、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロナフチル)アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロナフチル)アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペルフルオロナフチル)アルミネート、トリス(ペルフルオロフェニル)ホウ素、トリス(ペルフルオロナフチル)ホウ素、トリス(ペルフルオロフェニル)アルミニウム、トリス(ペルフルオロナフチル)アルミニウムまたはそれらの任意の組み合わせが挙げられる。

30

40

【0035】

アルミノキサンは、 $-A_1(R)-O-$ サブユニット(ここで、Rはアルキル基である)を有するオリゴマーアルミニウム化合物として記載することができる。アルミノキサンの例としては、メチルアルミノキサン(「MAO」)、修飾メチルアルミノキサン(「MMAO」)、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、またはこれらの組み

50

合わせが挙げられるが、それらに限定されない。アルミノキサンは、それぞれのトリアルキルアルミニウム化合物の加水分解によって生成することができる。MMAOは、トリメチルアルミニウムと、トリイソブチルアルミニウムなどの高級トリアルキルアルミニウムの加水分解によって生成することができる。アルミノキサンおよび修飾アルミノキサンを調製するための様々な既知の方法がある。アルミノキサンは、修飾メチルアルミノキサン（「MMAO」）タイプ3A（米国特許第5,041,584号に記載されている修飾メチルアルミノキサントタイプ3Aの商品名でAkzo Chemicals, Inc.から市販されている）を含むことができる。MAO源は、例えば、約1重量%～約50重量%のMAOを有する溶液であり得る。市販のMAO溶液としては、Albemarle Corporation（Baton Rouge, La）から入手可能な10重量%および30重量%のMAO溶液を挙げることができる。

10

【0036】

1つ以上のアルキルアルミニウム化合物などの1つ以上の有機アルミニウム化合物を、アルミノキサンと組み合わせて使用することができる。アルキルアルミニウム化合物の例としては、限定されないが、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、およびそれらの組み合わせが挙げられる。他のアルキルアルミニウム化合物、例えばトリアルキルアルミニウム化合物の例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム（「TEAL」）、トリイソブチルアルミニウム（「TiBAL」）、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0037】

式Iの錯体の金属-配位子錯体から作製された重合触媒は、ポリマーを作製するために用いられ得る。例えば、重合触媒およびオレフィンを重合条件下で接触させて、ポリマー、例えばポリオレフィンポリマーを形成することができる。

【0038】

本明細書で使用されるとき、「ポリマー」は、1つ以上の異なるモノマー、例えばホモポリマー、コポリマー、ターポリマーなどから誘導される2つ以上の同じまたは異なるポリマー単位を有する。「ホモポリマー」は、同じポリマー単位を有するポリマーである。「コポリマー」は、互いに異なる2つ以上のポリマー単位を有するポリマーである。「ターポリマー」は、互いに異なる3つのポリマー単位を有するポリマーである。ポリマー単位に言及する際、「異なる」とは、ポリマー単位が、互いに少なくとも1つの原子だけ異なるか、または異性体的に異なることを示す。したがって、本明細書で使用されるコポリマーの定義は、ターポリマーなどを含む。本明細書で使用される場合、「重合プロセス」は、ポリマーを形成するために用いられるプロセスである。

30

【0039】

実施形態は、ポリマーがポリオレフィンポリマーであり得ることを提供する。本明細書中で使用されるとき、「アルケン」と称され得る「オレフィン」は、炭素および水素を含み、そして少なくとも1つの二重結合を有する直鎖状、分枝状、または環状の化合物を指す。本明細書で使用される場合、ポリマーまたはコポリマーがオレフィンを含む（例えば、オレフィンから作製される）といわれる場合、このようなポリマーまたはコポリマー中に存在するオレフィン、オレフィンの重合形態である。例えば、コポリマーが75重量%～85重量%のエチレン含有量を有するといわれる場合、コポリマー中のポリマー単位は重合反応においてエチレンから誘導され、誘導単位はポリマーの総重量に基づいて75重量%～85重量%で存在すると理解される。高級 α -オレフィンとは、炭素原子数が3以上の α -オレフィンを意味する。

40

【0040】

ポリオレフィンとしては、エチレンなどのオレフィンモノマーから作製されたポリマー、すなわちポリエチレン、および3～20個の炭素原子を含有する直鎖状または分枝状の高級 α -オレフィンモノマーが挙げられる。高級 α -オレフィンモノマーの例としては

50

、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - オクテン、および 3, 5, 5 - トリメチル - 1 - ヘキセンが挙げられるが、それらに限定されない。ポリオレフィンの例としては、特に、エチレン - 1 - ブテン、エチレン - 1 - ヘキセンおよびエチレン - 1 - オクテンコポリマーなどの少なくとも 50 重量%のエチレンを有するエチレン系ポリマーが挙げられる。用いられ得る他のオレフィンとしては、例えば、エチレン性不飽和モノマー、4 ~ 18 個の炭素原子を有するジオレフィン、共役または非共役ジエン、ポリエン、ビニルモノマーおよび環状オレフィンが挙げられる。モノマーの例としては、ノルボルネン、ノルボルナジエン、イソブチレン、イソプレン、ビニルベンゾシクロブタン、スチレン、アルキル置換スチレン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、およびシクロペンテンが挙げられるが、これらに限定されない。多くの実施形態において、エチレンのコポリマーが製造され、ここでは、エチレンと、4 ~ 15 個の炭素原子、好ましくは 4 ~ 12 個の炭素原子、および最も好ましくは 4 ~ 8 個の炭素原子を有する少なくとも 1 つの α - オレフィンを有するコモノマーが溶液法で重合され得る。別の実施形態において、エチレンおよび / またはプロピレンは、少なくとも 2 つの異なるコモノマー（任意で、そのうちの 1 つはジエンであり得る）と重合して、ターポリマーを形成することができる。

10

【0041】

1 つ以上の実施形態は、ポリマーが、ポリマーの総重量に基づいて、50 ~ 99.9 重量%のエチレン由来の単位を含むことができることを提供する。50 ~ 99.9 重量%の全ての個別値および部分範囲が含まれ、例えば、ポリマーは、ポリマーの総重量に基づいて、50、60、70、80、または 90 重量%の下限のエチレン由来の単位から、99.9、99.7、99.4、99、96、93、90、または 85 重量%の上限までのエチレン由来の単位を含むことができる。ポリマーは、ポリマーの総重量に基づいて、の 0.1 ~ 50 重量%のコモノマー由来の単位を含むことができる。

20

【0042】

前述のように、驚くべきことに、式 I の金属 - 配位子錯体から作製された重合触媒は、同様の重合条件で他の重合触媒を用いて形成されたポリマーと比較して、改良された、すなわち、減少したメルトインデックス ((I_2) ; D1238 - 13 (190、2.16 kg 負荷)) を有するポリマーを提供するのに役立ち得る。例えば、金属 - 配位子錯体から作製された重合触媒は、両方の重合が同じ重合温度、同じ水素濃度、および / または同じコモノマー対モノマー比で起こる場合、他の重合触媒を用いて形成されたポリマーと比較して、減少したメルトインデックス ((I_2) ; D1238 - 13 (190、2.16 kg 負荷)) を有するポリマーを提供するのに役立ち得る。

30

【0043】

さらに、前述のように、驚くべきことに、式 I の金属 - 配位子錯体から作製された重合触媒は、同様の重合条件で他の重合触媒を用いて形成されたポリマーと比較して、改良された、すなわち、上昇した融解温度を有するポリマーを提供するのに役立ち得る。例えば、金属 - 配位子錯体から作製された重合触媒は、両方の重合が同じ重合温度、同じ水素濃度、および / または同じコモノマー対モノマー比で起こる場合に、他の重合触媒を用いて形成されたポリマーと比較して、上昇した融解温度を有するポリマーを提供するのに役立ち得る。

40

【0044】

実施形態は、ポリマーが、D1238 - 13 によって測定されるメルトインデックス ((I_2)) (190、2.16 kg 負荷) を 0.001 g / 10 分 ~ 1000 g / 10 分の範囲で有することができることを提供する。例えば、ポリマーは、0.001 g / 10 分 ~ 500 g / 10 分、または 0.1 g / 10 分 ~ 320 g / 10 分のメルトインデックスを有し得る。いくつかの実施形態は、メルトインデックスが 310 未満、300 未満、290 未満、280 未満、270 未満、260 未満、250 未満、240 未満、230 未満、または 220 未満であることを提供する。

【0045】

50

実施形態は、ポリマーが 5,000 ~ 75,000 の M_n (数平均分子量) を有し得ることを提供する。5,000 ~ 75,000 の全ての個別値および部分範囲が含まれ、例えば、ポリマーは、5,000、6,000、7,000、7,500、8,000 または 8,500 の下限から 75,000、65,000、55,000、45,000、35,000、25,000、24,000、23,000 または 22,000 の上限までの M_n を有し得る。 M_n は、当該技術分野で既知であるように、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって決定することができる。

【0046】

実施形態は、ポリマーが 15,000 ~ 110,000 の M_w (重量平均分子量) を有し得ることを提供する。15,000 ~ 110,000 の全ての個別値および部分範囲が含まれ、例えば、ポリマーは、15,000、20,000、22,000、24,000、24,500 または 25,000 の下限から 110,000、100,000、80,000、60,000、または 40,000 の上限までの M_w を有し得る。当該技術分野で既知であるように、 M_w は GPC によって決定することができる。

10

【0047】

実施形態は、ポリマーが 40,000 ~ 400,000 の M_z (z 平均分子量) を有し得ることを提供する。40,000 ~ 400,000 の全ての個別値および部分範囲が含まれ、例えば、ポリマーは、40,000、44,000、46,000、47,000、48,000、48,500、または 49,000 の下限から 400,000、300,000、200,000、100,000、または 65,000 の上限までの M_z を有し得る。当該技術分野で既知であるように、 M_z は GPC によって決定することができる。

20

【0048】

実施形態は、ポリマーが、2.50 ~ 8.00 の M_w / M_n (重量平均分子量 / 数平均分子量) として決定される、分子量分布を有し得ることを提供する。2.50 ~ 8.00 の全ての個々の値および部分範囲が含まれ、例えば、ポリマーは、2.50、2.80、2.90、3.00、または 3.10 の下限から 8.00、7.50、7.00、または 6.50 の上限の M_w / M_n を有し得る。 M_w / M_n は、当該技術分野で既知であるように、GPC 分析によって決定することができる。

【0049】

実施形態は、ポリマーが 100 ~ 165 の融解温度を有し得ることを提供する。100 ~ 165 の全ての個別値および部分範囲が含まれ、例えば、ポリマーは 100、110、120、125、128、129、130 の下限から 165、160、155、150、140、135 の上限までの融解温度を有し得る。融解温度は、ASTM D 3418 - 08 に従って示差走査熱量測定によって決定できる。

30

【0050】

実施形態は、ポリマーが、0.890 g/cm³ ~ 0.970 g/cm³ の濃度を得ることを提供する。0.890 ~ 0.970 g/cm³ の全ての個別値および部分範囲が含まれ、例えば、ポリマーは、0.890、0.900、0.910、0.920、0.930、0.940、0.950、0.957、0.958、0.959、または 0.960 g/cm³ の下限から 0.970、0.966、0.966、または 0.963 g/cm³ の上限までの濃度を有し得る。密度は、ASTM D - 792 - 13、置換によるプラスチックの密度および比重 (相対密度) の標準試験法、方法 B に従って決定 (水以外の液体、例えば液体 2 - プロパノール中で固体プラスチックを試験するため) することができる。結果は、1 立方センチメートル当たりのグラムの単位 (g/cm³) で報告される。

40

【0051】

1 つ以上の実施形態は、ポリマーが二峰性ポリマーであり得ることを提供する。例えば、二峰性ポリマーは、例えば、本明細書に記載されるように、低分子量成分を含み得る。

【0052】

50

ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）試験法：重量平均分子量試験法：高温ゲル浸透クロマトグラフィー装置（HTGPC、Polymer Laboratories）で得られたクロマトグラムを使用して、 M_w 、数平均分子量（ M_n ）、および M_w / M_n を決定する。HTGPCは、トランスファライン、示差屈折率検出器（DRI）、および3つのPolymer Laboratories PLgel 10 μ m Mixed-Bカラムを備えており、全て160に維持されたオープンに収容される。方法は、BHT処理したTCBで構成される溶媒を、基準流量1.0ミリリットル/分（mL/分）および基準注入体積300マイクロリットル（ μ L）で使用する。6グラムのブチル化ヒドロキシトルエン（BHT、抗酸化剤）を4リットル（L）の試薬グレードの1, 2, 4-トリクロロベンゼン（TCB）に溶解し、得られた溶液を0.1マイクロメートル（ μ m）のテフロンフィルターで濾過して溶媒を得ることにより溶媒を調製する。溶媒がHTGPC装置に入る前に、インラインデガッサで溶媒を脱気する。一連の単分散ポリスチレン（PS）標準でカラムを較正する。別に、既知量の溶媒中で、その既知量を160で2時間連続的に振盪しながら加熱することにより、溶媒に溶解した既知の濃度の試験ポリマーを調製する。（全ての量を重量測定で測定する。）試験ポリマーの目標溶液濃度cは、1ミリリットル溶液あたり0.5～2.0ミリグラムポリマー（mg/mL）で、高分子量ポリマーには低濃度のcが使用される。各試料を実行する前に、DRI検出器をパーズする。次に、装置内の流量を1.0 mL/分に増加させ、最初の試料を注入する前に、DRI検出器を8時間安定させる。カラム較正の一般的な較正関係を使用して、 M_w および M_n を計算する。次式を用いて、各溶出体積でのMWを計算する。

【数1】

$$\log M_X = \frac{\log(K_X / K_{PS})}{a_X + 1} + \frac{a_{PS} + 1}{a_X + 1} \log M_{PS}$$

（式中、下付き文字「X」は、試験試料を表し、下付き文字「PS」は、PS標準を表し、 $a_{PS} = 0.67$ 、 $K_{PS} = 0.000175$ であり、 a_X および K_X は公開された文献から得られる。ポリエチレンの場合、 $a_X / K_X = 0.695 / 0.000579$ である。ポリプロピレンの場合、 $a_X / K_X = 0.705 / 0.0002288$ である。結果のクロマトグラムの各ポイントで、次の方程式を使用して、ベースラインを差し引いたDRI信号 I_{DRI} から濃度cを計算する： $c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc)$ 、（式中、 K_{DRI} はDRIを較正することによって決定される定数で、/は除算を示し、 dn/dc はポリマーの屈折率の増分である）。ポリエチレンの場合、 $dn/dc = 0.109$ である。溶出容量に対する濃度クロマトグラフィーのクロマトグラムの積分面積と、所定の濃度に注入ループ容量を掛けた値に等しい注入量との比から、ポリマーの質量回収率を計算する。特に明記しない限り、全ての分子量を1モル当たりのグラム数（g/モル）で報告する。 M_w 、 M_n 、 MWD を決定する方法のさらなる詳細については、米国特許出願第US2006/0173123号の24～25ページの段落番号[0334]～[0341]に記載されている。y軸上に $dW/d\log(MW)$ 、x軸上に $\log(MW)$ をプロットして、GPCクロマトグラムを得る（ $\log(MW)$ と $dW/d\log(MW)$ は上記で定義したとおりである）。

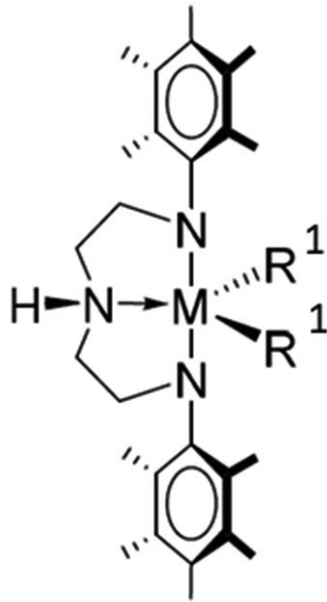
【0053】

ポリマーは、特に、フィルム、繊維、不織布および/または織布、押出物品、および/または成形品などの多くの物品に用いられ得る。

【0054】

式Iの金属-配位子錯体および式IIIのビス（2-（ペンタメチルフェニルアミド）エチル）-アミンジルコニウム錯体を含む二峰性触媒二峰性触媒系が提供される：

【化 6】



式 I I I

10

【 0 0 5 5】

20

また、式 I の金属 - 配位子錯体またはその活性化反応生成物と、式 I または式 I I I の金属 - 配位子錯体またはその活性化反応生成物ではない少なくとも 1 つのオレフィン重合触媒（第 2 の触媒）とを含む二峰性触媒系を提供する。このような第 2 の触媒は、チーグラー・ナッタ触媒、クロム系触媒（例えば、いわゆるフィリップス触媒）、インデニル環を含まないメタロセン触媒（例えば、非置換および / またはアルキル置換シクロペンタジエニル環を含有するメタロセン触媒）、国際公開第 2 0 1 8 / 0 6 4 0 3 8 A 1 号の段落 [0 0 4 1] ~ [0 0 4 6] に記載されている第 1 5 族金属含有触媒化合物、または米国特許出願公開第 2 0 1 8 0 0 0 2 4 6 4 号の段落 [0 0 3 6] ~ [0 0 8 0] に記載されているビフェニルフェノール系触媒化合物であり得る。

【 0 0 5 6】

30

式 I の金属 - 配位子錯体、ならびに活性化剤および / または追加の重合成分などの本明細書で論じられる他の成分は、支持体と共に用いられ得る。担体とも呼ばれる「支持体」は、タルク、無機酸化物、および無機塩化物等の多孔性支持材料を含む任意の支持体材料を指す。

【 0 0 5 7】

式 I の金属 - 配位子錯体、ならびに本明細書で論じられる他の成分は、同じまたは別個の支持体上に担持され得るか、または 1 つ以上の成分が担持されていない形態で使用され得る。支持体を用いることは、当該技術分野で使用される任意の技術によって達成することができる。1 つ以上の実施形態は、噴霧乾燥プロセスが用いられることを提供する。噴霧乾燥プロセスは、当該技術分野において周知である。支持体は、官能化され得る。

40

【 0 0 5 8】

支持体は、多孔質支持体材料、例えば、タルク、無機酸化物、または無機塩化物であり得る。他の支持体材料としては、樹脂支持材料、例えばポリスチレン、ポリスチレンジビニルベンゼンポリオレフィンまたはポリマー化合物などの官能化または架橋有機支持体、ゼオライト、粘土、または任意の他の有機または無機支持材料など、またはそれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 5 9】

支持体材料としては、2、3、4、5、13、または14族の金属酸化物を含む無機酸化物が挙げられる。いくつかの好ましい支持体としては、シリカ、ヒュームドシリカ、アルミナ、シリカ - アルミナ、およびそれらの混合物が挙げられる。他のいくつかの支持

50

体としては、マグネシア、チタニア、ジルコニア、塩化マグネシウム、モンモリロナイト、フィロケイ酸塩、ゼオライト、タルク、粘土などが挙げられる。また、これらの支持体材料の組み合わせ、例えば、シリカ - クロム、シリカ - アルミナ、シリカ - チタニアなどを使用することができる。さらなる支持体材料としては、多孔質アクリルポリマー、ナノ複合材料、エアロゲル、球晶、およびポリマービーズが挙げられる。

【0060】

支持体の一例は、商品名 Cabosil (商標) TS-610 で入手可能なヒュームドシリカ、または Cabot Corporation から入手可能な他の TS または TG シリーズの支持体である。ヒュームドシリカは、典型的には、表面ヒドロキシル基の大部分がキャップされるようにジメチルシリルジクロリドで処理された 7 ~ 30 ナノメートル

10

【0061】

支持体材料は、約 10 ~ 約 700 m²/g の範囲の表面積、約 0.1 ~ 約 4.0 g/cm³ の範囲の細孔容積、および約 5 ~ 約 500 μm の範囲の平均粒径を有し得る。より好ましくは、支持体材料の表面積は、約 50 ~ 約 500 m²/g の範囲であり、約 0.5 ~ 約 3.5 g/cm³ の細孔容積であり、および約 10 ~ 約 200 μm の平均粒径である。最も好ましくは、支持体材料の表面積は、約 100 ~ 約 400 m²/g の範囲であり、約 0.8 ~ 約 3.0 g/cm³ の細孔容積であり、および約 5 ~ 約 100 μm の平均粒径である。担体の平均細孔径は、典型的には、10 ~ 1000 Å、好ましくは 50 ~ 約 500 Å、最も好ましくは 75 ~ 約 350 Å の範囲の細孔径を有する。

20

【0062】

式 I の金属 - 配位子錯体、ならびに活性化剤および/または追加の重合成分などの本明細書で論じられる他の成分は、スラリー化され得る。スラリーは、当該技術分野において周知である。スラリーは、例えば、式 I の金属 - 配位子錯体、活性化剤、および支持体を含み得る。

【0063】

活性化剤中の金属と式 I の金属 - 配位子錯体中の金属および/またはスラリー中の追加の重合成分とのモル比は、1000 : 1 ~ 0.5 : 1、300 : 1 ~ 1 : 1、または 150 : 1 ~ 1 : 1 であり得る。スラリー中の任意の 2 つ以上の成分の組み合わせを容易にするために、1 つ以上の希釈剤、例えば、流体を使用することができる。例えば、式 I の金属 - 配位子錯体および活性化剤は、トルエンまたは別の非反応性炭化水素または炭化水素混合物の存在下で一緒に組み合わせることができる。トルエンに加えて、他の好適な希釈剤としては、エチルベンゼン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、他の炭化水素、またはそれらの任意の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。次に、乾燥またはトルエンと混合された支持体を混合物に加えるか、または金属 - 配位子錯体/活性化剤を支持体に加えることができる。スラリーは、重合プロセスのために反応器に供給されてよく、および/またはスラリーは、重合プロセスのために反応器に供給される前に、乾燥 (例えば、噴霧乾燥) され得る。

30

【0064】

重合プロセスは、懸濁重合プロセス、スラリー重合プロセス、および/または気相重合プロセスであり得る。重合プロセスは、既知の装置および反応条件、例えば既知の重合条件を使用して用いられ得る。重合プロセスは、いかなる特定のタイプの重合システムにも限定されない。一例として、重合温度は、大気圧、大気圧より低い圧力、または大気圧より高い圧力で約 0 ~ 約 300 の範囲であり得る。特に、スラリーまたは溶液重合系は、大気圧より低い圧力、あるいは大気圧より高い圧力、および約 40 ~ 約 300 の範囲の温度を用いることができる。実施形態は、ポリオレフィンポリマーを作製する方法であって、重合条件下でオレフィンを重合触媒と接触させてオレフィンを重合させ、ポリオレフィンポリマーを作製する方法を提供する。

40

【0065】

1 つ以上の実施形態は、ポリマーが気相重合系を介して、0.07 ~ 68.9 パール

50

、 3 . 4 5 ~ 2 7 . 6 バール、または 6 . 8 9 ~ 2 4 . 1 バールの範囲の大気圧より高い圧力、および 3 0 ~ 1 3 0 、 6 5 ~ 1 1 0 、 7 5 ~ 1 2 0 、または 8 0 ~ 1 2 0 の範囲の温度で形成され得ることを提供する。1 つ以上の実施形態において、操作温度は 1 1 2 未満であり得る。攪拌および/または流動床気相重合システムが用いられ得る。

【 0 0 6 6 】

一般に、従来の気相流動床重合プロセスは、反応条件下および触媒組成物、例えば、式 I の金属錯体および活性化剤を含む組成物の存在下において、固体粒子の床を懸濁状態に維持するのに十分な速度で、1 つ以上のオレフィンモノマーを含有する流れを流動床反応器に連続的に通すことによって行うことができる。未反応のモノマーを含む流れは、反応器から連続的に引き出され、圧縮され、冷却され、任意で部分的または完全に凝縮され、反応器に再循環され得る。生成物、すなわちポリマーを反応器から取り出し、置換モノマーを再循環流に加えることができる。触媒組成物および反応体に対して不活性なガスもまた、ガス流中に存在し得る。重合システムは、例えば、単一の反応器または連続した 2 つ以上の反応器を含み得る。

【 0 0 6 7 】

重合プロセスの供給流は、オレフィンモノマー、窒素および/または水素などの非オレフィンガスを含んでよく、さらに、重合プロセスにおいて凝縮可能であり、反応熱を除去するために使用され得る 1 つ以上の非反応性アルカンを含み得る。例示的な非反応性アルカンとしては、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、それらの異性体およびそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されない。供給物は、単一または複数の異なる場所で反応器に入れることができる。

【 0 0 6 8 】

重合プロセスにおいて、重合触媒は、連続して反応器に供給され得る。窒素またはアルゴンなどの重合触媒に対して不活性であるガスを使用して、重合触媒を反応器床に運ぶことができる。1 つの実施形態では、重合触媒は、鉱油または例えばプロパン、ブタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘブタンまたはオクタンなどの液体炭化水素または混合物中のスラリーとして提供され得る。スラリーは、例えば、窒素もしくはアルゴンなどの担体流体、または例えばイソペンタンもしくは他の $C_3 \sim C_8$ アルカンなどの液体と共に反応器に送達され得る。

【 0 0 6 9 】

重合プロセスにおいて、水素は、0 . 0 0 0 2、0 . 0 0 0 6、0 . 0 0 1、0 . 0 0 1 6、0 . 0 0 2、0 . 0 0 4 の下限から 0 . 1、0 . 0 5、0 . 0 1、0 . 0 0 8、0 . 0 0 6 の上限までの範囲であり得る反応器中の水素対エチレンのガスモル比で用いられ得る。多くの実施形態は、水素ガスを用いる。

【 0 0 7 0 】

重合プロセスは、ポリマーを作製するために、攪拌床気相重合反応器 (S B - G P P 反応器) または流動床気相重合反応器 (F B - G P P 反応器) などの気相重合 (G P P) 反応器を使用することができる。かかる反応器および方法は、一般に周知である。気相重合反応器 / 方法は、U S 3 , 7 0 9 , 8 5 3、U S 4 , 0 0 3 , 7 1 2、U S 4 , 0 1 1 , 3 8 2、U S 4 , 3 0 2 , 5 6 6、U S 4 , 5 4 3 , 3 9 9、U S 4 , 8 8 2 , 4 0 0、U S 5 , 3 5 2 , 7 4 9、U S 5 , 5 4 1 , 2 7 0、E P - A - 0 8 0 2 2 0 2、およびベルギー特許第 8 3 9 , 3 8 0 号に記載されているような流動床反応器 / 方法であってもよい。これらの S B - G P P および F B - G P P 重合反応器およびプロセスは、それぞれ、反応器内部のガス状モノマーおよび希釈剤の重合媒体の連続流による機械的な攪拌または流動化のいずれかを行う。企図される他の有用な反応器 / プロセスとしては、U S 5 , 6 2 7 , 2 4 2、U S 5 , 6 6 5 , 8 1 8、U S 5 , 6 7 7 , 3 7 5、E P - A - 0 7 9 4 2 0 0、E P - B 1 - 0 6 4 9 9 9 2、E P - A - 0 8 0 2 2 0 2、および E P - B - 6 3 4 4 2 1 に記載のものなどの、連続または多段重合プロセスが挙げられる。

【 0 0 7 1 】

重合操作条件は、G P P 反応器における重合反応、またはそれによって作製されるポ

10

20

30

40

50

リマーの組成または特性に影響を及ぼし得る任意の変数または変数の組み合わせである。変数としては、反応器の設計および寸法、成分の組成および量、異なる反応物のモル比、 H_2 および/または O_2 などの供給ガスの有無、反応物に対する供給ガスのモル比、干渉物質（例えば、 H_2O ）の不在または濃度、誘導凝縮剤（ICA）の有無、反応器内でのポリマー平均滞留時間、成分の分圧、モノマーの供給速度、反応器床温度（例えば、流動床温度）、プロセス工程の性質または順序、工程間の移行期間が挙げられる。記載されている、または方法もしくは使用によって変化させたそれ/それら以外の変数は、一定に維持してもよい。

【0072】

重合プロセスにおいて、記載された値（例えば、0.00500）に等しい固定されたモノマー対エチレンモノマーガス比（ C_X / C_2 、例えば、 C_6 / C_2 ）を維持するためのエチレン（「 C_2 」）、水素（「 H_2 」）および1-ヘキセン（「 C_6 」または「 C_X 」、式中、 x は6である）、記載された値（0.00200）に等しい一定の水素対エチレンガスモル比（「 H_2 / C_2 」）、および記載された値（例えば、1,000 kPa）に等しい一定のエチレン（「 C_2 」）分圧の個々の流量を制御することができる。ガスの濃度は、リサイクルガス流中の組成を理解し維持するために、インラインガスクロマトグラフによって測定することができる。成長するポリマー粒子の反応床は、反応ゾーンを通して補給供給物および再循環ガスを連続的に流すことによって流動化状態に維持することができる。0.49 ~ 0.67メートル/秒（m/秒）（1.6 ~ 2.2フィート/秒（ft/秒））の表面ガス速度が用いられ得る。FB-GPP反応器は、約2344 ~ 約2413キロパスカル（kPa）（約340 ~ 約350ポンド/平方インチゲージ（psig））の全圧、および所望の第1の反応器床温度で操作され得る。二峰性エチレン-co-1-ヘキセンコポリマー組成物の粒子形態の生成速度に等しい速度で床の一部分を引き抜くことにより、流動床を一定の高さに維持することができ、その生成速度は1時間当たり10 ~ 20キログラム（kg/時間）であり得る。生成物、例えば二峰性エチレン-co-1-ヘキセンコポリマー組成物などのポリマーを一連のバルブを介して半連続的に固定容量チャンバーに除去し、この除去された二峰性エチレン-co-1-ヘキセンコポリマー組成物をパージして同伴炭化水素を除去し、加湿窒素（ N_2 ）ガスの流れで処理することにより、微量の残留触媒を失活させる。

【0073】

触媒系は、「乾式モード」または「湿式モード」、あるいは乾式モード、あるいは湿式モードで重合反応器（複数可）に供給され得る。乾式モードは、乾燥粉末または顆粒である。湿式モードは、鉱物油などの不活性液体中の懸濁液である。

【0074】

誘導凝縮剤（ICA）、例えば気相重合反応器（複数可）で材料を冷却するのに有用な不活性液体が用いられ得る。ICAは、（ $C_5 \sim C_{20}$ ）アルカン、例えば、2-メチルブタン（すなわち、イソペンタン）であり得る。ICAを使用するプロセスの態様は、誘導凝縮モード操作（ICMO）であると称され得る。ICMOは、US4,453,399、US4,588,790、US4,994,534、US5,352,749、US5,462,999、およびUS6,489,408に記載されている。ガスクロマトグラフィーを使用して、既知の気相成分濃度のガス混合標準でピーク面積パーセントをモルパーセント（モル%）に較正することにより、気相中のICAの濃度を測定することができる。ICAの濃度は、1 ~ 10モル%であり得る。

【0075】

重合プロセスは、連鎖移動剤または促進剤などの1つ以上の添加剤をさらに含み得る。連鎖移動剤は、周知であり、ジエチル亜鉛などのアルキル金属であり得る。促進剤は、US4,988,783などで既知であり、クロロホルム、 $CFCl_3$ 、トリクロロエタン、およびジフルオロテトラクロロエタンを挙げることができる。反応器の始動前に、捕捉剤を使用して水分と反応させてもよく、反応器の移行中に、捕捉剤を使用して過剰な活性化剤と反応させてもよい。捕捉剤はトリアルキルアルミニウムであり得る。気相重合は

10

20

30

40

50

、（意図的に加えずに）捕捉剤を含まずに操作することができる。気相重合反応器／方法の重合条件は、静電荷制御剤および／またはステアリン酸アルミニウムまたはポリエチレンイミンなどの連続性添加剤の量（例えば、反応器への全ての供給物に基づいて 0.5 ~ 200 ppm）をさらに含み得る。静電荷制御剤を F B - G P P に加えて、F B - G P P の静電荷の形成または蓄積を阻害してもよい。

【0076】

重合プロセスは、二峰性エチレン - c o - 1 - ヘキセンコポリマー組成物の粉末の流動床を含む反応容器と、底部ヘッドの上に配置された分配板とを含むパイロット規模の流動床気相重合反応器（パイロット反応器）を用いることができ、底部ガス入口を画定し、流動床から逃げる可能性のある樹脂微粉の量を減らすために、反応容器の上部に拡大セクションまたはサイクロンシステムを有する。拡大セクションは、ガス出口を画定し得る。パイロット反応器はさらに、反応容器の上部にある拡張セクションのガス出口からパイロット反応器の底部ガス入口に至るまで、そして分配板と流動床を通して連続的にガスを循環またはループさせるのに十分な出力のコンプレッサーブローを備え得る。パイロット反応器は、重合熱を除去し、流動床を目標温度に維持するための冷却システムをさらに備え得る。パイロット反応器に供給されるエチレン、アルファ - オレフィン（例えば、1 - ヘキセン）、水素などのガスの組成は、ポリマーの特性を画定および制御可能な特定の濃度を維持するために、サイクルループ内のインラインガスクロマトグラフによって監視され得る。触媒系は、スラリーまたは乾燥粉末として高圧デバイスからパイロット反応器に供給され得、スラリーは、シリンジポンプを介して供給され、乾燥粉末は、計量ディスクを介して供給される。触媒系は、通常、その床高さの 1 / 3 未満で流動床に入る。パイロット反応器はさらに、重合反応の進行に伴う流動床重量の増加に応じて、二峰性エチレン - c o - 1 - ヘキセンコポリマー組成物の粉末を反応容器から排出するための流動床および隔離ポート（製品排出システム）を秤量する方法を含み得る。

【0077】

いくつかの実施形態では、F B - G P P 反応器は、U N I P O L（商標）反応器または U N I P O L（商標）I I 反応器などの商業規模の反応器であり、これらは、米国ミシガン州ミッドランドの The Dow Chemical Company の子会社である Univation Technologies, LLC から入手可能である。

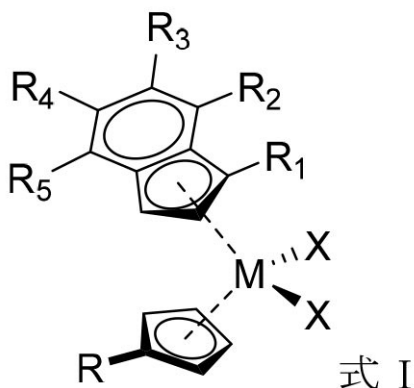
【0078】

本開示のいくつかの態様は、以下のように提供される。

【0079】

態様 1 は、式 I の金属 - 配位子錯体であって、

【化 7】



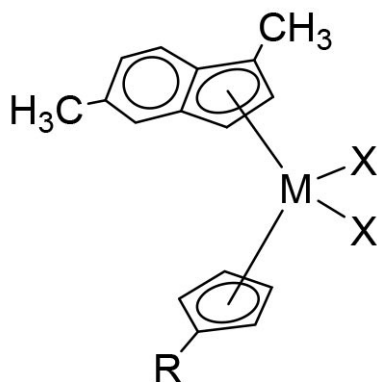
式中、M はチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、R は水素または (C₁ ~ C₄) アルキルであり、R¹ は (C₁ ~ C₄) アルキルであり、R²、R³、R⁴、R⁵ のうちのいずれか 1 つまたは 2 つは独立して (C₁ ~ C₂₀) アルキルであり、R²、R³、R⁴、R⁵ のうちの 3 つまたは 2 つは H であり、各 X は独立してハロゲン化物、(C₁ ~ C

20) アルキル、(C₇ ~ C₂₀) アラルキル、(C₁ ~ C₆) アルキル置換 (C₆ ~ C₁₂) アリール、(C₁ ~ C₆) アルキル置換ベンジルまたはシリコン含有アルキルである、金属 - 配位子錯体を提供する。

【0080】

態様2は、式I Iの金属 - 配位子錯体であって、

【化8】



式 I I

10

式中、Rは水素または(C₁ ~ C₂) アルキルであり、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、各Xは、独立して、ハロゲン化物、(C₁ ~ C₂₀) アルキル、(C₇ ~ C₂₀) アラルキル、(C₁ ~ C₆) アルキル置換 (C₆ ~ C₁₂) アリール、(C₁ ~ C₆) アルキル置換ベンジル、またはシリコン含有アルキルである、金属 - 配位子錯体を提供する。

20

【0081】

態様3は、Rが水素である、態様1または態様2に記載の金属 - 配位子錯体を提供する。

【0082】

態様4は、Rが(C₁ ~ C₂) アルキルである、態様1または態様2に記載の金属 - 配位子錯体を提供する。

【0083】

態様5は、Rがメチルである、態様1および4のいずれか1つに記載の金属 - 配位子錯体を提供する。

30

【0084】

態様6は、Rがエチルである、態様1および4のいずれか1つに記載の金属 - 配位子錯体を提供する。

【0085】

態様7は、MがZrである態様1 ~ 6のいずれか1つに記載の金属 - 配位子錯体を提供する。

【0086】

態様8は、各Xが独立して、Cl、(C₁ ~ C₃) アルキル、またはベンジルである、態様1 ~ 7のいずれか1つに記載の金属 - 配位子錯体を提供する。

40

【0087】

態様9は、以下から選択される態様1または態様2に記載の金属 - 配位子錯体を提供する：

ここで、Rは水素であり、Mはジルコニウムであり、各XはClである。

ここで、Rはメチルであり、Mはジルコニウムであり、各XはClである。

ここで、Rはエチルであり、Mはジルコニウムであり、各XはClである。

ここで、Rは水素であり、Mはジルコニウムであり、各Xはメチルである。

ここで、Rはメチルであり、Mはジルコニウムであり、各Xはメチルであり、および

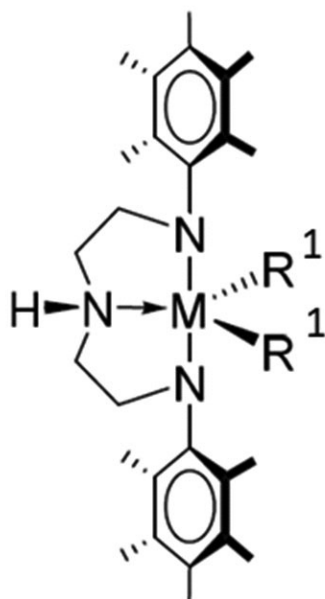
ここで、Rはエチルであり、Mはジルコニウムであり、各Xはメチルである。

50

【 0 0 8 8 】

態様 1 0 は、態様 1 ～ 9 のいずれか 1 つに記載の金属 - 配位子錯体および式 I I I のビス (2 - (ペンタメチルフェニルアミド) エチル) - アミンジルコニウム錯体を含む二峰性触媒系であって、

【 化 9 】



式 I I I

式中、MはZrであり、各R¹は独立してC1、Br、(C1～C20)アルキル、(C1～C6)アルキル置換(C6～C12)アリール、ベンジル、または(C1～C6)アルキル置換ベンジルである、二峰性触媒系を提供する。

【 0 0 8 9 】

態様 1 1 は、重合触媒を作製する方法であって、活性化条件下で、態様 1 ～ 9 のいずれか 1 つに記載の金属 - 配位子錯体または態様 1 0 に記載の二峰性触媒系を活性化剤と接触させて、金属 - 配位子錯体または二峰性触媒系を活性化させることによって、重合触媒を作製することを含む方法を提供する。

【 0 0 9 0 】

態様 1 2 は、活性剤がメチルアルミノキサンである態様 1 1 に記載の方法を提供する。

【 0 0 9 1 】

態様 1 4 は、態様 1 1 ～ 1 2 のいずれか 1 つに記載の方法によって作製された重合触媒を提供する。

【 0 0 9 2 】

態様 1 4 は、ポリオレフィンポリマーを作製する方法であって、

重合条件下で、オレフィンを態様 1 3 に記載の重合触媒と接触させて、オレフィンを重合させることによって、ポリオレフィンポリマーを作製することを含む方法を提供する。

【 0 0 9 3 】

態様 1 5 は、態様 1 4 に記載の方法によって作製されたポリオレフィンポリマーを提供する。

【 0 0 9 4 】

態様 1 6 は、Mがジルコニウムまたはハフニウムである、態様 1 ～ 6 のいずれか 1 つに記載の金属 - 配位子錯体を提供する。

本願発明には以下の態様が含まれる。

項 1 .

式 I の金属 - 配位子錯体であって、

10

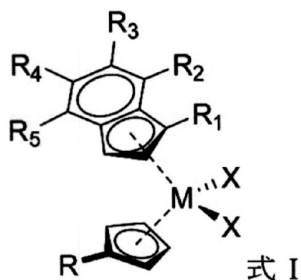
20

30

40

50

【化 1】



10

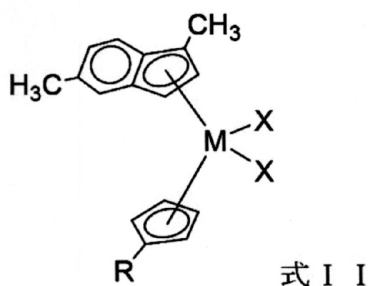
式中、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、Rは水素または(C₁～C₄)アルキルであり、R¹は(C₁～C₄)アルキルであり、R²、R³、R⁴、R⁵のうちのいずれか1つまたは2つは独立して(C₁～C₂₀)アルキルであり、R²、R³、R⁴、R⁵のうちの3つまたは2つはHであり、各Xは独立してハロゲン化物、(C₁～C₂₀)アルキル、(C₇～C₂₀)アラルキル、(C₁～C₆)アルキル置換(C₆～C₁₂)アリール、(C₁～C₆)アルキル置換ベンジルまたはシリコン含有アルキルである、金属-配位子錯体。

項 2 .

式 I の金属-配位子錯体であり、式中、R¹はC₁アルキルであり、R²は水素であり、R³はC₁アルキルであり、R⁴は水素であり、R⁵は水素である、式 I I で表される金属-配位子錯体であって、

20

【化 2】



30

式中、Rは水素または(C₁～C₂)アルキルであり、Mはチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、各Xは、独立して、ハロゲン化物、(C₁～C₂₀)アルキル、(C₇～C₂₀)アラルキル、(C₁～C₆)アルキル置換(C₆～C₁₂)アリール、(C₁～C₆)アルキル置換ベンジル、またはシリコン含有アルキルである、金属-配位子錯体。

項 3 .

Rは水素である、項 1 または項 2 に記載の金属-配位子錯体。

項 4 .

Rは(C₁～C₂)アルキルである、項 1 または項 2 に記載の金属-配位子錯体。

40

項 5 .

Rはメチルである、項 1、2、および 4 のいずれか一項に記載の金属-配位子錯体。

項 6 .

Rはエチルである、項 1、2 および 4 のいずれか一項に記載の金属-配位子錯体。

項 7 .

MはZrである、項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の金属-配位子錯体。

項 8 .

各Xは独立してCl、(C₁～C₃)アルキル、またはベンジルである、項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の金属-配位子錯体。

50

項 9 .

以下、

式 I の金属 - 配位子錯体であって、式中、R は水素であり、M はジルコニウムであり、各 X は Cl である、金属 - 配位子錯体、

式 I の金属 - 配位子錯体であって、式中、R はメチルであり、M はジルコニウムであり、各 X は Cl である、金属 - 配位子錯体、

式 I の金属 - 配位子錯体であって、式中、R はエチルであり、M はジルコニウムであり、各 X は Cl である、金属 - 配位子錯体、

式 I の金属 - 配位子錯体であって、式中、R は水素であり、M はジルコニウムであり、各 X はメチルである、金属 - 配位子錯体、

10

式 I の金属 - 配位子錯体であって、式中、R はメチルであり、M はジルコニウムであり、各 X はメチルである、金属 - 配位子錯体、および

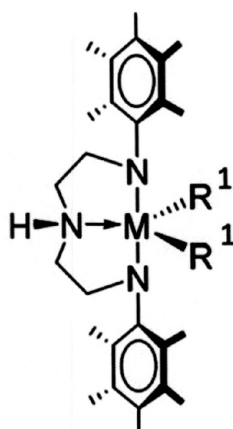
式 I の金属 - 配位子錯体であって、式中、R はエチルであり、M はジルコニウムであり、各 X はメチルである、金属 - 配位子錯体、から選択される、項 1 または項 2 に記載の金属 - 配位子錯体。

項 10 .

項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の金属 - 配位子錯体および式 I I I のビス (2 - (ペンタメチルフェニルアミド) エチル) - アミンジルコニウム錯体を含む二峰性触媒系であって、

【化 3】

20



式 I I I

30

式中、M は Zr であり、各 R¹ は独立して Cl、Br、(C₁ ~ C₂₀) アルキル、(C₁ ~ C₆) アルキル置換 (C₆ ~ C₁₂) アリール、ベンジル、または (C₁ ~ C₆) アルキル置換ベンジルである、二峰性触媒系。

項 11 .

重合触媒を作製する方法であって、前記方法は、活性化条件下で、項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の金属 - 配位子錯体または項 10 に記載の二峰性触媒系を活性化剤と接触させて、金属 - 配位子錯体または二峰性触媒系を活性化させることによって、重合触媒を作製することを含む、方法。

40

項 12 .

前記活性化剤は、メチルアルミノキサンである、項 11 に記載の方法。

項 13 .

項 11 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法により作製された重合触媒。

項 14 .

ポリオレフィンポリマーを作製する方法であって、前記方法は、

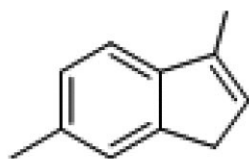
重合条件下で、オレフィンに項 13 に記載の重合触媒と接触させて、オレフィンを重合させることによって、ポリオレフィンポリマーを作製することを含む、方法。

50

項 1 4 に記載の方法により作製されたポリオレフィンポリマー。

【 0 0 9 5 】

【化 1 0】



以下のように調製した。3, 6 - ジメチル - 1 H - インデンは、脱プロトン化されると、1, 5 - ジメチル - インデニルと呼ばれ得るアニオンを形成することができる。グローブボックス内で、温度計（側方の口）および固形物添加漏斗を備えた250 mLの二口容器に、テトラヒドロフラン（25 mL）およびメチルマグネシウムブロミド（2当量、18.24 mL、54.72ミリモル）を入れた。容器の内容物を-35℃に設定した冷凍庫内で40分間冷却し、冷凍庫から取り出した際、容器の内容物は-12℃であると測定された。攪拌しながら、インダノン[5 - メチル - 2, 3 - ジヒドロ - 1 H - インデン - 1 - オン（カタログ# HC - 2282）]（1当量、4.000 g、27.36ミリモル）を固体として少量ずつ容器に加えると、発熱反応により温度が上昇した。添加は、温度を室温以下に維持するように制御した。添加が完了したら、漏斗を取り外し、容器を密封した（SUBA）。密封された容器をドラフト内に移し（内容物はすでに室温になっている）、窒素パージ下に置き、3時間攪拌した。窒素パージを除去し、蒸発した溶媒を置き換えるためにジエチルエーテル（25 mL）を容器に加え、次に反応物質をアセトン / 氷浴を使用して冷却した。HCl（15%体積）溶液（9当量、50.67 mL、246.3ミリモル）を、添加漏斗を使用して非常にゆっくりと容器の内容物に加え、温度を10℃未満に維持した。次いで、容器の内容物を約12時間ゆっくりと温めた（浴を設置）。次いで、容器の内容物を分液漏斗に移し、相を分離した。水相をジエチルエーテル（3 × 25 mL）で洗浄した。次いで、合わせた有機相を重炭酸ナトリウム（50 mL、飽和水溶液）、水（50 mL）、およびブライン（50 mL）で洗浄した。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。得られた暗色の油をNMRで生成物として確認し、ペンタン（25 mL）に溶解し、硫酸ナトリウムでキャップされた短いシリカプラグ（ペンタンで事前に湿らせたもの）で濾過した。追加のペンタン（25 ~ 35 mL）を使用してプラグを洗い流し、次いで最初のペンタンと合わせた。溶液をロータリーエバポレーターで乾燥させて、2.87 g（収率74%）の3, 6 - ジメチル - 1 H - インデンを得たが、これはNMRにより生成物として確認された。¹H NMR (C₆D₆) : δ 7.18 (d, 1H)、7.09 (s, 1H)、7.08 (d, 1H)、5.93 (mult, 1H)、3.07 (mult, 2H)、2.27 (s, 3H)、2.01 (q, 3H)。

実施例 1、シクロペンタジエニル (1 , 5 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジメチルを、以下のように調製した。グローブボックス中で、4 オンスの容器に、ジメトキシエタン中の 3 , 6 - ジメチル - 1 H - インデン (1 . 0 0 0 g、6 . 9 4 モル) (1 0 m L) を加え、蓋をし、容器の内容物を - 3 5 まで冷却した。ブチルリチウム (1 . 6 M ヘキサン、4 . 3 m L、0 . 0 0 6 9 モル) を容器に加え、内容物を約 3 時間攪拌しながら熱を除去して、内容物を - 3 5 付近に維持した。¹ H N M R 分析において、少量のアリコートで d 8 - T H F に溶解することにより、反応の進行をモニターした。反応が完

50

了したら、固体のシクロペンタジエニル三塩化ジルコニウム (CpZrCl_3) (1.821 g) を攪拌しながら容器の内容物に少しずつ加えた。 ^1H NMR 分析において、少量のアリコートで d_8 -THF に溶解することにより、反応の進行をモニターした。反応は約 3 時間後に完了し、容器の内容物をさらに約 12 時間攪拌した。次に、メチルマグネシウムブロミド (エーテル中 3.0 M、4.6 mL) を容器の内容物に加え、添加後、容器の内容物を約 12 時間攪拌した。次に、溶媒を真空中で除去し、生成物をヘキサン (40 mL) に抽出し、セライトで濾過し、追加のヘキサン (30 mL) で洗浄し、次いで真空乾燥させて、シクロペンタジエニル (1, 5 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジメチルを得た。 ^1H NMR 分析によってシクロペンタジエニル (1, 5 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジメチルを確認した。 ^1H NMR (C_6D_6) : δ 7.26 (d, 1 H), 6.92 (d, 1 H), 6.83 (dd, 1 H), 5.69 (d, 1 H), 5.65 (mult, 1 H), 5.64 (s, 5 H), 2.18 (s, 3 H), 2.16 (s, 3 H), -0.34 (s, 3 H), -0.62 (s, 3 H)。

【0098】

実施例 2、シクロペンタジエニル (1, 5 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを、以下のように調製した。グローブボックス中で、3, 6 - ジメチル - 1 H - インデン (5.00 g、34.7 ミリモル) およびヘキサン (100 mL) を容器に入れた。磁気攪拌棒で攪拌しながら、n - ブチルリチウム (ヘキサン中 1.6 M、23.8 mL、38.1 ミリモル) を容器の内容物にゆっくりと加え、次いで約 12 時間攪拌して、固体で白色であることが観察される沈殿を得た。沈殿物を濾過により回収し、ヘキサン (3 × 20 mL) で洗浄し、真空乾燥させて、1, 5 - ジメチルインデニルリチウム (4.88 g、収率 93.7%) を得て、白色の固体であることが観察された。

【0099】

次に、グローブボックス中で、1, 5 - ジメチルインデニルリチウム (2.315 g、15.42 ミリモル) の一部を容器中のジメトキシエタン (60 mL) に溶解し、次に CpZrCl_3 (4.05 g、15.42 ミリモル) を固体として少しずつ加えた。約 12 時間攪拌した後、溶媒を真空中で除去し、容器の内容物を 60 のトルエン (110 mL) に取り、濾過した。次に、アリコートの NMR 分析により、所望の生成物が示された。生成物を精製するために、濾液の体積を真空中で 40 mL に減らし、温度を 80 °C まで上げて溶解した。次に、溶液をゆっくりと室温まで冷却し、次いでグローブボックスフリーザー (-32 °C) 中に保持して、再結晶生成物を沈殿させ、これを濾過により回収し、ヘキサン (2 × 10 mL) で洗浄し、次いで真空乾燥させて、シクロペンタジエニル (1, 5 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを得て、明黄色固体であることが観察された (4.09 g、71.6%)。 ^1H NMR (C_6D_6) : δ 7.32 (m, 1 H), 6.90 (dt, 1 H), 6.75 (dd, 1 H), 6.19 (dq, 1 H), 5.76 (s, 5 H), 5.73 (m, 1 H), 2.35 (d, 3 H), 2.08 (d, 3 H)。

【0100】

実施例 3、メチルシクロペンタジエニル (1, 5 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを、以下のように調製した。1, 5 - ジメチルインデニルリチウムを実施例 2 に記載のように調製した。グローブボックス中で、1, 5 - ジメチルインデニルリチウム (0.500 g、3.33 ミリモル) を容器内のジメトキシエタン (30 mL) に溶解し、 MeCpZrCl_3 (0.921 g、3.33 ミリモル) を固体として少しずつ加えた。約 12 時間攪拌した後、溶媒を真空中で除去し、容器の内容物をジクロロメタン (40 mL) に取り、濾過した。アリコートの NMR 分析により、所望の生成物が示された。生成物を精製するために、濾液の体積を真空中で 20 mL に減らし、ヘキサン (20 mL) を加えた。次に、溶液をグローブボックスフリーザー (-32 °C) 中に保持して、再結晶生成物を沈殿させ、これを濾過により回収し、ヘキサン (3 × 5 mL) で洗浄し、次いで真空乾燥させてメチルシクロペンタジエニル (1, 5 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを得た (0.527 g、41.1%)。 ^1H NMR (C_6D_6) : δ 7.

3.2 (m, 1H)、6.93 (m, 1H)、6.75 (dd, 1H)、6.25 (dd, 1H)、5.76 (m, 2H)、5.58 (m, 1H)、5.52 (m, 1H)、5.38 (td, 1H)、2.37 (d, 3H)、2.09 (d, 3H)、2.01 (s, 3H)。

【0101】

実施例4、プロピルシクロペンタジエニル(1,5-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを、以下のように調製した。1,5-ジメチルインデニルリチウムを実施例2に記載のように調製した。グローブボックス中で、1,5-ジメチルインデニルリチウム(0.500g、3.33ミリモル)を容器内のジメトキシエタン(30mL)に溶解し、PrCpZrCl₃(DME)(1.315g、3.33ミリモル)を固体として
10
少しずつ加えた。約12時間撹拌した後、溶媒を真空中で除去し、容器の内容物をトルエン(50mL)に取り、濾過した。アリコートのNMR分析により、所望の生成物が示された。生成物を精製するために、濾液の体積を真空中で25mLに減らし、ヘキサン(25mL)を加えた。得られた混合物を60℃に加熱して溶解し、次いで、グローブボックス冷凍庫(-32℃)中に保持して、再結晶生成物を沈殿させ、これを濾過により回収し、ヘキサン(3×5mL)で洗浄し、次いで真空乾燥させて、プロピルシクロペンタジエニル(1,5-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを得た(0.893g、65.0%)。¹H NMR(C₆D₆): δ 7.34 (m, 1H)、6.96 (m, 1H)、6.77 (dd, 1H)、6.27 (dd, 1H)、5.85 (m, 1H)、5.81 (dd, 1H)、5.68 (dt, 1H)、5.57 (td, 1H)、5.46 (td, 1H)、2.47 (td, 2H)、2.39 (d, 3H)、2.11 (d, 3H)、1.36 (m, 2H)、0.75 (t, 3H)。
20

【0102】

4,7-ジメチル-1H-インデンを、以下の2つの方法(方法Aまたは方法B)のいずれかによって調製した。

【0103】

方法A

【0104】

磁気撹拌棒、塩化アルミニウム(16.04g、120.3ミリモル)を含む粉末添加漏斗、窒素入口、およびNaOHスクラバーにパージする出口を備えた500mLの二口丸底容器を乾燥窒素ガスでフラッシュした。容器に無水ジクロロメタン(70mL)、続いてp-キシレン(14.91g、140.5ミリモル)および3-クロロプロピオニルクロリド(13.35g、105.1ミリモル)を入れ、次に氷水浴を使用して冷却した。次に、粉末添加漏斗を介して過剰の塩化アルミニウムを90分かけて加え、次に容器を10℃に温め、次に約2時間撹拌した。次に、容器の内容物を氷に注ぐと、赤から黄色に色が変化した。有機層を分離し、水で3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、真空下で凝縮して中間体が形成され、黄色の液体であることが観察された。次に、硫酸(60mL)を容器に加え、中間体をシリンジを介して30分かけて容器に加え、容器の内容物をゆっくりと65℃まで加熱し、この温度で2時間保持した。容器の内容物を室温に冷却し、氷上に注ぎ、ジエチルエーテル(100mL)で抽出した。有機層を重炭酸ナトリウム溶液および水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、真空下で凝縮し、粗生成物を得て、黄褐色の固体であることが観察された。カラムクロマトグラフィー(SiO₂、ヘキサン：酢酸エチル=90：10)による精製により、4,7-ジメチルインダン-1-オンを得て、淡黄色/黄褐色の固体(11.82g、70.43%)であることが観察された。
30
40

【0105】

4,7-ジメチルインダン-1-オン(8.040g、50.18ミリモル)、メタノール(150mL)およびTHF(50mL)を、磁気撹拌棒、取り外し可能なキャップ、および窒素入口が取り付けられた還流冷却器を備えた500mLの二口丸底容器に加えた。容器の内容物を氷浴で5℃の温度まで冷却した。水素化ホウ素ナトリウム(1.9
50

6 g、51.81ミリモル)を、攪拌しながら60分間かけて取り外し可能なキャップを介して少量ずつ容器に加え、各添加の間にガス発生を停止させた。容器の内容物を室温まで温め、約17時間攪拌した。容器の内容物を氷を加えることによりクエンチし、真空下で濃縮し、酢酸エチルで抽出した。有機層を分離し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、濃縮して、4,7-ジメチルインダン-1-オールを得て、黄褐色の固体(7.56 g、93.3%)であることが観察された。

【0106】

4,7-ジメチルインダン-1-オール(8.56 g、52.8ミリモル)、トルエン(800 mL)、およびp-トルエンスルホン酸(p-TSA)(0.188 g、0.99ミリモル)を、磁気攪拌棒、および窒素入口が取り付けられた還流冷却器を備えた1000 mLの二口丸底容器に加えた。容器の内容物を45で加熱し、反応の進行をGC/MSでモニターした。4時間後、モレキュラーシーブを容器に加え、加熱を続けた。6時間後、反応を飽和重炭酸ナトリウム溶液でクエンチした。有機層を分離し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、濃縮して、粗生成物を得て、淡黄色の液体であることが観察された。カラムクロマトグラフィー(SiO₂、ヘキサン)による精製により、4,7-ジメチル-1H-インデンを得て、無色の液体(5.68 g、74.7%)が観察された。

【0107】

方法B

【0108】

ナトリウムメトキシドのメタノール溶液(5 M、170.5 mL、852.5ミリモル)を三口丸底容器に入れ、容器の内容物を0に冷却した。新たに分解および蒸留したシクロペンタジエン(34.3 mL、511.5ミリモルmmol)を20分間かけて容器に加えた。容器の内容物を窒素雰囲気下、0の温度で約2時間攪拌した。2,5-ヘキサジオン(40 mL、340.9ミリモル)を、添加漏斗を使用して30分かけて加えた。容器の内容物を周囲温度で約12時間攪拌した。揮発性物質を真空中で除去し、水(150 mL)およびエーテル(250 mL)を加えた。有機層と水層を分離し、水層をジエチルエーテル(50 mL)で2回抽出した。有機層を飽和塩化ナトリウムで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を真空で除去した。蒸留による精製(沸点65、0.01 mmHg)によって4,7-ジメチル-1H-インデンを得て、淡黄色の油であることが観察された(35 g、収率71%)。本明細書で論じられるさらなる合成工程は、方法Aまたは方法Bのいずれかを介して得られた4,7-ジメチル-1H-インデンを使用して実施され得る。

【0109】

比較例A、シクロペンタジエニル(4,7-ジメチルインデニル)ジルコニウムジメチルを、以下のように調製した。

【0110】

4,7-ジメチル-1H-インデン(5.60 g、39.4ミリモル)を、攪拌棒を備えた200 mLのガラス容器中でヘキサン(100 mL)に溶解した。n-ブチルリチウムのヘキサン溶液(2.5 M、17 mL、43ミリモル)を室温でゆっくりと容器に加えた。容器の内容物を室温で約17時間攪拌し、得られた白色沈殿物を真空濾過によって回収し、ヘキサンで洗浄し、真空下で乾燥させて、4,7-ジメチルインデニルリチウム(5.27 g、90.4%)を得て、オフホワイトの固体であることが確認された。

【0111】

ジエチルエーテル(100 mL)中の4,7-ジメチルインデニルリチウム(2.33 g、15.5 mmol)を、攪拌棒を備えたガラス容器(110 mL)に加えた。CpZrCl₃·DME(5.50 g、15.6ミリモル)およびジエチルエーテル(20 mL)を容器に加えたところ、直ちに明黄色の溶液と沈殿物の形成が観察された。容器の内容物を約17時間攪拌し、次にジクロロメタン(80 mL)で希釈し、濾過した。濾液を真空下で濃縮して、シクロペンタジエニル(4,7-ジメチルインデニル)ジルコニウム

ジクロリドを得て、明黄色の固体（3.72 g、65.1%）であることが観察された。

【0112】

比較例 B、メチルシクロペンタジエニル（4,7-ジメチルインデニル）ジルコニウムジメチルを調製し、以下のように調製した。

【0113】

4,7-ジメチルインデニルリチウムは前述のように調製した。ジエチルエーテル（100 mL）中の4,7-ジメチルインデニルリチウム（0.800 g、5.33ミリモル）を、攪拌棒を備えたガラス容器（200 mL）に加えた。MeCpZrCl₃・DME（1.95 g、5.34ミリモル）を容器に加えたところ、直ちに明黄色の溶液と沈殿物の形成が観察された。容器の内容物を約17時間攪拌し、次にジクロロメタン（20 mL）で希釈し、濾過した。濾液を真空下で濃縮し、得られた黄色の固体をヘキサン（100 mL）で懸濁し、真空濾過により回収した。粗残留物を最初にジエチルエーテル（20 mL）およびジクロロメタン（10 mL）から再結晶させ、次にトルエン（40 mL）およびヘキサン（10 mL）から再結晶させた。結晶を回収し、真空下で乾燥させて、メチルシクロペンタジエニル（4,7-ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリドを得て、明黄色の固体（0.471 g、23.1%）であることが観察された。

【0114】

実施例 1 - CAT、重合触媒を、以下のように調製した。処理されたヒュームドシリカ（Cabosil TS-610、1.33グラム）をトルエン（38グラム）中でスラリー化し、続いて10重量%のメチルアルミノキサン（MAO）のトルエン溶液（11 g）を加えた。次に、実施例 1（0.42グラム）を加え、混合物を約45分間攪拌し、その後、噴霧装置に導入した。噴霧装置は液滴を生成し、次にそれを高温の窒素ガス流と接触させて液体を蒸発させ、粉末を形成した。粉末をサイクロン分離器でガス混合物から分離し、容器に排出した。噴霧乾燥機の温度は140 に設定し、出口温度は75 に設定した。実施例 1 - CATを微粉末として回収した。負荷は、約100のAl:Zr比に対応する一定の50 μmol/gに維持した。

【0115】

実施例 2 - CATは重合触媒であり、実施例 1ではなく実施例 2を用いたという変更を加えて、実施例 1 - CATと同様に調製した。

【0116】

実施例 3 - CATは重合触媒であり、実施例 1ではなく実施例 3を用いたという変更を加えて、実施例 1 - CATと同様に調製した。

【0117】

実施例 4 - CATは、実施例 1ではなく実施例 4を用いたという変更を加えて、実施例 1 - CATと同様に調製した。

【0118】

比較例 A - CATは、実施例 1ではなく実施例 Aを用いたという変更を加えて、実施例 1 - CATと同様に調製した。

【0119】

比較例 B - CATは、実施例 1ではなく比較例 Bを用いることを変更して、実施例 1 - CATとして調製した。

【0120】

比較例 B - CATを用いる重合を、105、0.0050のC6/C2比、0.0020のH2/C2比で、9モルパーセントのイソペンタンおよび220 psiのエチレン分圧で操作する気相パイロット反応器を用いて行った。その後、いくつかのポリマー特性、例えば、ASTM D1238-13（190、2.16 kg 負荷）に従って決定されるメルトインデックス（I₂）、反応器に加えられる触媒量に対するポリマー収率の比として決定される触媒活性（ポリマーのグラム/触媒のグラム/時間）、ASTM D3418-08に従って示差走査熱量測定によって決定される融解温度（T_m）、ASTM D792-13による密度を決定し、M_n、M_w、M_zおよびM_w/M_nはゲル浸透

10

20

30

40

50

クロマトグラフィー（GPC）によって決定した。結果を表1に報告する。

【0121】

比較例B-CAT重合に基づいて、実施例1-CAT、実施例2-CATおよび比較例A-CATは、表1に報告されているように、メルトインデックス、触媒活性、融解温度、密度、Mn、Mw、MzおよびMw/Mnを有すると予想された。

【表1】

表1

	メルトインデックス (I ₂) (g/10分)	融解 温度 (°C)	触媒 活性 (ポリマーのグラム /触媒のグラム)	密度	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
実施例 1-CAT	210	131	25000	0.961	8289	25730	49089	3.10
実施例 2-CAT	210	131	25000	0.961	8289	25730	49089	3.10
比較例 A-CAT	310	130	30000	0.959	6766	22478	44608	3.32
比較例 B-CAT	319	130	23484	0.958	7871	24757	46794	3.08

10

【0122】

表1のデータは、実施例1-CATおよび実施例2-CATのそれぞれを用いて形成されたポリマーが、比較例A-CATおよび比較例B-CATのそれぞれを用いて形成されたポリマーと比較して、驚くべきかつ改良された、すなわち減少したメルトインデックス（I₂）を有することが予想されることを示している。

20

【0123】

表1のデータはまた、実施例1-CATおよび実施例2-CATの各々を用いて形成されたポリマーが、比較例A-CATおよび比較例B-CATの各々を用いて形成されたポリマーと比較して、驚くべきかつ改良された、すなわち上昇した融解温度を有することが予想されることを示している。

【0124】

表1のデータはまた、実施例1-CATおよび実施例2-CATの各々を用いて形成されたポリマーが、比較例A-CATおよび比較例B-CATの各々を用いて形成されたポリマーと比較して、驚くべきかつ改良された、すなわち増加した分子量（Mn、Mw、および/またはMz）を有することが予想されることを示している。

30

【0125】

表1のデータはまた、実施例1-CATおよび実施例2-CATの各々を用いて形成されたポリマーが、比較例A-CATおよび比較例B-CATの各々を用いて形成されたポリマーと比較して、驚くべきかつ改良された、すなわち増加した密度を有することが予想されることを示している。

【0126】

1,4-ジメチルインデニルリチウムを以下のように合成した。4-メチル-1-インダノン（5.00g、34.2ミリモル）のTHF溶液（20mL）を、臭化メチルマグネシウム（エーテル中3.0M、22.8mL、68ミリモル）のTHF溶液（50mL）を含む容器に、約0℃の温度で15分間かけて加えた。容器の内容物を室温で3時間攪拌し、次いでドライアイス/アセトン浴中で冷却し、15%のHCl（100mL）を窒素パージ下でドラフト内でゆっくり加えた。容器の内容物を室温まで温めながら攪拌した。エーテル（40mL）を加え、有機層を分離した。水性画分をエーテル（3×40mL）で抽出し、合わせた有機画分を飽和重炭酸ナトリウム、水、およびブラインで洗浄し、次に硫酸マグネシウムで乾燥させた。濾過し、濾液から揮発性物質を蒸発させた後、粗ジメチルインデンをヘキサン（約60mL）に溶解し、シリカゲルを通過させ、BuLi（21mL、33.6ミリモル）で処理した。約12時間攪拌した後、1,4-ジメチルインデニルリチウムを濾過により回収し、ヘキサンで洗浄し、真空乾燥させた。収量=4

40

50

． 4 4 1 g (8 6 . 5 %) の白色固体。 ^1H NMR (4 0 0 MHz , THF - d_8) δ 7 . 1 4 (d q , $J = 8 . 1 , 0 . 8 \text{ Hz}$, 1 H) , 6 . 4 2 (d d , $J = 8 . 1 , 6 . 5 \text{ Hz}$, 1 H) , 6 . 3 0 (d d , $J = 3 . 1 , 0 . 7 \text{ Hz}$, 1 H) , 6 . 2 8 (d p , $J = 6 . 5 , 0 . 9 \text{ Hz}$, 1 H) , 5 . 7 3 (d d , $J = 3 . 2 , 0 . 8 \text{ Hz}$, 1 H) , 2 . 4 1 (d , $J = 0 . 6 \text{ Hz}$, 3 H) , 2 . 4 0 (d , $J = 0 . 7 \text{ Hz}$, 4 H) 。

【 0 1 2 7 】

1 , 6 - ジメチルインデニルリチウムを以下のように合成した。窒素雰囲気下、6 - メチル - 1 - インダノン (3 . 0 0 g 、 2 0 . 5 2 ミリモル) をトルエン (2 0 mL) に溶解し、約 - 3 5 に冷却した。トリメチルアルミニウム (トルエン中 2 . 0 M 、 2 1 . 6 mL 、 4 3 . 1 ミリモル) を加え、得られた混合物を一晩攪拌し、次いでエーテル (1 0 0 mL) で希釈し、氷浴中で冷却し、窒素流下で 6 M の HCl (3 0 mL) を加えることによってクエンチした。得られた二相混合物を約 2 時間攪拌して、ジメチルインデンに変換した。有機層を分離し、水 (2 × 4 0 mL) 、飽和重炭酸ナトリウム (4 0 mL) 、およびブライン (4 0 mL) で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させて、濾過した。得られた混合物をロータリーエバポレーターで 1 0 0 トールで約 1 時間濃縮し、次いでグローブボックスに入れ、ヘキサン (8 0 mL) で希釈し、シリカで濾過した。n - ブチルリチウム (ヘキサン中 1 . 6 M 、 1 2 . 8 mL 、 2 0 . 5 ミリモル) を加え、混合物を約 3 日間攪拌した。白色の沈殿物を濾過により回収し、ヘキサン (3 × 2 0 mL) で完全に洗浄し、真空乾燥させて、1 , 6 - ジメチルインデニルリチウム (2 . 5 6 1 g) を得た。 ^1H NMR (4 0 0 MHz , THF - d_8) δ 7 . 1 6 (d d , $J = 8 . 1 , 0 . 7 \text{ Hz}$, 1 H) , 7 . 0 3 (d q , $J = 1 . 8 , 0 . 9 \text{ Hz}$, 1 H) , 6 . 3 0 (d d , $J = 8 . 1 , 1 . 7 \text{ Hz}$, 1 H) , 6 . 2 6 (d , $J = 3 . 2 , 1 \text{ Hz}$, 1 H) , 5 . 6 5 (d d , $J = 3 . 2 , 0 . 8 \text{ Hz}$, 1 H) , 2 . 4 0 - 2 . 3 7 (m , 3 H) , 2 . 3 2 (d , $J = 0 . 9 \text{ Hz}$, 3 H) 。

【 0 1 2 8 】

1 , 7 - ジメチルインデニルリチウムを以下のように合成した。7 - メチル - 1 - インダノン (4 . 7 9 5 g 、 3 2 . 8 0 ミリモル) を使用した以外は、1 , 6 - ジメチルインデニルリチウムについて記載した合成を繰り返した。1 , 7 - ジメチルインデニルリチウムの収量は 4 . 1 5 2 g (8 4 . 3 1 %) であった。 ^1H NMR (4 0 0 MHz , THF - d_8) δ 7 . 0 7 (d , $J = 8 . 1 \text{ Hz}$, 1 H) , 6 . 2 8 (d d , $J = 8 . 1 , 6 . 5 \text{ Hz}$, 1 H) , 6 . 2 4 - 6 . 1 8 (m , 1 H) , 6 . 1 2 (d p , $J = 6 . 5 , 1 . 0 \text{ Hz}$, 1 H) , 5 . 6 6 (d , $J = 3 . 1 \text{ Hz}$, 1 H) , 2 . 6 8 (d , $J = 0 . 7 \text{ Hz}$, 3 H) , 2 . 6 6 (t , $J = 0 . 7 \text{ Hz}$, 3 H) 。

【 0 1 2 9 】

1 , 5 , 7 - トリメチルインデニルリチウムを以下のように合成した。5 , 7 - ジメチル - 1 - インダノン (5 . 0 0 g 、 3 1 . 2 ミリモル) を使用し、n - BuLi 添加工程後に反応混合物にエーテル (約 1 mL) を加えた以外は、1 , 6 - ジメチルインデニルリチウムについて記載した合成を繰り返した。1 , 5 , 7 - トリメチルインデニルリチウムを白色固体として得た。収量 = 4 , 1 3 3 g (8 0 . 7 %) 。 ^1H NMR (4 0 0 MHz , THF - d_8) δ 6 . 8 4 (s , 1 H) , 6 . 1 4 (d , $J = 3 . 0 \text{ Hz}$, 1 H) , 6 . 0 0 (s , 1 H) , 5 . 5 6 (d , $J = 3 . 1 \text{ Hz}$, 1 H) , 2 . 6 6 - 2 . 6 4 (m , 3 H) , 2 . 6 2 (s , 3 H) , 2 . 2 1 (d , $J = 0 . 8 \text{ Hz}$, 3 H) 。

【 0 1 3 0 】

1 - エチル - 5 - メチル - インデニルリチウムを以下のように合成した。5 - メチル - 1 - インダノン (5 . 0 0 g 、 3 4 . 2 ミリモル) および臭化エチルマグネシウム (エーテル中 3 . 0 M 、 2 2 . 8 mL 、 6 8 ミリモル) を使用した以外は、1 , 4 - ジメチル - インデニルリチウムの合成を繰り返した。1 - エチル - 5 - メチル - インデニルリチウムを淡橙色の固体として得た (収量 = 4 . 1 9 2 g) 。 ^1H NMR (4 0 0 MHz , THF - d_8) δ 7 . 2 2 (d t , $J = 8 . 1 , 0 . 9 \text{ Hz}$, 1 H) , 7 . 0 4 (d q , $J = 1 . 8 , 0 . 9 \text{ Hz}$, 1 H) , 6 . 3 3 - 6 . 2 9 (m , 2 H) , 5 . 6 2 (d d , J

= 3.1, 0.8 Hz, 1H), 2.84 (qd, J = 7.5, 0.6 Hz, 2H), 2.29 (d, J = 0.9 Hz, 4H), 1.26 (t, J = 7.5 Hz, 3H)。

【0131】

実施例5、シクロペンタジエニル(1,4-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを以下のように合成した。グローブボックス中で、1,4-ジメチルインデニルリチウム(0.500g、3.33ミリモル)をジメトキシエタン(30mL)に溶解し、容器に加えた。シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド(0.875g、3.33ミリモル)を固体として少しずつ容器に加えた。容器の内容物を約48時間撹拌した。次に、溶媒を真空で除去し、残留物をトルエン(80mL)に取り、セライトで濾過し、追加のトルエン(2×10mL)で洗浄した。溶媒を濾液から真空で除去し、残留物をジクロロメタン溶液(約7mL)から、ヘキサン(約20mL)を上重ねることによって再結晶させた。生成物をデカンテーションにより単離し、ヘキサンで濯ぎ、真空乾燥させて、明黄色の固体を得た。収量 = 0.686g (65.3%)。¹H NMR (400 MHz, ベンゼン-d₆) δ 7.28 (dq, J = 8.5, 0.8 Hz, 1H), 6.92 (dd, J = 8.6, 6.7 Hz, 1H), 6.73 (dp, J = 6.7, 1.1 Hz, 1H), 6.09 - 5.97 (m, 1H), 5.83 (dd, J = 3.2, 0.9 Hz, 1H), 5.78 (s, 5H), 2.21 (s, 6H)。

10

【0132】

実施例6、シクロペンタジエニル(1,6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを以下のように合成した。シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド(0.875g、3.33ミリモル)をジメトキシエタン(40mL)に溶解し、容器に加えた。1,6-ジメチルインデニルリチウム(0.500g、3.33ミリモル)を固体として少しずつ容器に加えた。容器の内容物を約48時間撹拌した。次に、溶媒を真空で除去し、残留物をジクロロメタン(40mL)およびヘキサン(30mL)の混合物に取り、濾過した。濾液の体積を真空で55mLに減らし、冷凍庫中で保持した。生成物を低温で結晶化して、濾過により黄色の固体として回収し、ヘキサン(3×5mL)で洗浄し、真空乾燥させた。収量 = 0.681g (55.2%)。¹H NMR (400 MHz, ベンゼン-d₆) δ 7.24 (tq, J = 2.1, 1.0 Hz, 1H), 7.03 (dt, J = 8.5, 0.6 Hz, 1H), 6.72 (dd, J = 8.6, 1.5 Hz, 1H), 6.21 (dd, J = 3.2, 0.7 Hz, 1H), 5.77 (s, 5H), 5.75 (dd, J = 3.2, 0.9 Hz, 1H), 2.37 (d, J = 0.6 Hz, 3H), 2.11 (d, J = 1.1 Hz, 3H)。

20

30

【0133】

実施例7、シクロペンタジエニル(1,7-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを以下のように合成した。シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド(0.875g、3.33ミリモル)をジメトキシエタン(40mL)に溶解し、容器に加えた。1,7-ジメチルインデニルリチウム(0.500g、3.33ミリモル)を固体として少しずつ容器に加えた。容器の内容物を約4時間撹拌した。次に、溶媒を真空で除去し、残留物をトルエン(50mL)に取り、濾過した。溶媒を真空で除去し、55℃で溶解し、-35℃まで冷却することにより、トルエン(約40mL)およびヘキサン(約10mL)の混合物から生成物を再結晶して、生成物を明黄色の固体として得た(0.844g (68.4%))。¹H NMR (400 MHz, ベンゼン-d₆) δ 6.95 - 6.89 (m, 1H), 6.73 (dd, J = 8.5, 6.8 Hz, 1H), 6.60 (dp, J = 6.8, 1.1 Hz, 1H), 6.17 (dd, J = 3.2, 0.7 Hz, 1H), 5.77 (s, 5H), 5.63 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 2.55 (d, J = 0.6 Hz, 3H), 2.52 (d, J = 1.0 Hz, 3H)。

40

【0134】

実施例8、シクロペンタジエニル(1,5,7-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを以下のように合成した。1,5,7-トリメチルインデニルリチウム(0.150g、0.914ミリモル)をジメトキシエタン(20mL)に溶解し、容器に加

50

えた。シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド (0.240 g、0.914 ミリモル) を固体として少しずつ容器に加えた。容器の内容物を約 12 時間攪拌した。次に、溶媒を真空で除去し、残留物をトルエン (約 60 mL) に取り、濾過した。濾液の体積を真空で 30 mL に減らし、50 に加熱して溶解させ、再び濾過して微量の白色固体を除去し、トルエン (15 mL) およびヘキサン (7 mL) の溶媒混合物から低温で再結晶させて、生成物を明黄色固体として得た。収量 = 0.097 g (27.7%)。¹H NMR (400 MHz, クロロホルム-d) δ 7.19 (s, 1H), 6.79 (t, J = 1.3 Hz, 1H), 6.47 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 6.20 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 6.17 (s, 5H), 2.70 (d, J = 0.5 Hz, 3H), 2.66 (t, J = 0.8 Hz, 3H), 2.40 (d, J = 1.0 Hz, 3H)。

10

【0135】

実施例 9、シクロペンタジエニル (1-エチル-5-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを以下のように合成した。1-エチル-5-メチルインデニルリチウム (0.600 g、3.33 ミリモル) をジメトキシエタン (30 mL) に溶解し、容器に加えた。シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド (0.960 g、3.33 ミリモル) を固体として少しずつ容器に加えた。容器の内容物を約 12 時間攪拌した。次に、溶媒を真空で除去し、残留物をジクロロメタン (30 mL) に取り、セライトで濾過し、追加のジクロロメタン (3 × 10 mL) で洗浄した。濾液の体積を真空で 20 mL に減らし、ヘキサン (10 mL) を加え、生成物を低温で結晶化し、濾過により回収し、ヘキサン (2 × 10 mL) で洗浄し、真空乾燥させて、0.761 g を得た。¹H NMR (400 MHz, クロロホルム-d) δ 7.53 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.39 (m, 1H), 7.11 (dd, J = 8.7, 1.5 Hz, 1H), 6.62 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 6.32 (dd, J = 3.2, 0.8 Hz, 1H), 6.13 (s, 5H), 3.11-2.79 (m, 2H), 2.47 (d, J = 1.2 Hz, 3H), 1.28 (t, J = 7.5 Hz, 4H)。

20

【0136】

実施例 10、メチルシクロペンタジエニル (1,4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを以下のように合成した。1,4-ジメチルインデニルリチウム (0.500 g、3.33 ミリモル) をジメトキシエタン (30 mL) に溶解し、容器に加えた。メチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド (0.921 g、3.33 ミリモル) を固体として少しずつ容器に加えた。容器の内容物を約 12 時間攪拌した。次に、溶媒を真空で除去し、残留物をトルエン (50 mL) に取り、室温で濾過し、さらにトルエン (2 × 15 mL) で洗浄した。生成物をトルエン (20 mL) およびヘキサン (20 mL) の溶媒混合物から低温で結晶化し、濾過により回収し、ヘキサンで洗浄して、約 94 % の純度 (NMR による) で 1.027 g の生成物を得た。さらに精製するために、ジクロロメタン (10 mL) に溶解し、ヘキサン (25 mL) を上層として注意深く加えた。約 12 時間後、沈殿した結晶性生成物をデカンテーションにより回収し、ヘキサンで洗浄し、真空乾燥させて、0.569 g (44.4%) の生成物を得た。¹H NMR (400 MHz, クロロホルム-d) δ 7.49 (dq, J = 8.6, 0.8 Hz, 1H), 7.22 (dd, J = 8.6, 6.7 Hz, 1H), 7.05 (dp, J = 6.7, 1.0 Hz, 1H), 6.62 (d, J = 3.3 Hz, 1H), 6.38 (dd, J = 3.2, 0.9 Hz, 1H), 6.00 (q, J = 2.6 Hz, 1H), 5.97 (q, J = 3.8, 3.2 Hz, 1H), 5.94 (td, J = 3.1, 2.4 Hz, 1H), 5.87 (td, J = 3.1, 2.3 Hz, 1H), 2.46 (d, J = 1.0 Hz, 3H), 2.46 (d, J = 0.6 Hz, 3H), 2.18 (s, 3H)。

30

40

【0137】

実施例 11、メチルシクロペンタジエニル (1,6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリドを以下のように合成した。メチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド (0.921 g、3.33 ミリモル) をジメトキシエタン (30 mL) に溶解し、容器に加えた。1,6-ジメチルインデニルリチウム (0.500 g、3.33 ミリモル)

50

ル)を固体として少しずつ容器に加えた。容器の内容物を約1.5時間攪拌し、次いで濾過していくらかの塩を除去し、溶媒を真空で濾液から除去した。残留物をヘキサン(35 mL)およびジクロロメタン(30 mL)に取り、40℃まで温め、再び濾過した。透明な濾液を45 mLに濃縮し、冷凍庫に保持して黄色の結晶性固体を生成し、これを濾過によって回収し、ヘキサン(3×5 mL)で洗浄し、真空乾燥させた。収量=0.646 g (50.5%)。¹H NMR(400 MHz, ベンゼン-d₆) δ 7.24 (tt, J = 2.0, 1.0 Hz, 1H), 7.09 (dd, J = 8.7, 0.9 Hz, 1H), 6.74 (dd, J = 8.7, 1.6 Hz, 1H), 6.26 (dd, J = 3.3, 0.7 Hz, 1H), 5.81 (dd, J = 3.2, 0.9 Hz, 1H), 5.75 (dtd, J = 2.9, 2.3, 0.6 Hz, 1H), 5.59 (dtd, J = 2.9, 2.3, 0.6 Hz, 1H), 5.51 (td, J = 3.1, 2.3 Hz, 1H), 5.40 (td, J = 3.1, 2.3 Hz, 1H), 2.38 (d, J = 0.6 Hz, 3H), 2.11 (d, J = 1.0 Hz, 3H), 2.02 (d, J = 0.6 Hz, 3H)。

【0138】

実施例12、メチルシクロペンタジエニル(1,7-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを以下のように合成した。メチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド(0.921 g、3.33ミリモル)をジメトキシエタン(40 mL)に溶解し、容器に加えた。1,7-ジメチルインデニルリチウム(0.500 g、3.33ミリモル)を固体として少しずつ容器に加えた。容器の内容物を約16時間攪拌した。次に、溶媒を真空で除去し、残留物をトルエン(60 mL)に取り、約60℃まで温め、濾過した。濾液から溶媒を真空で除去して、生成物を黄色の固体(1.250 g)として得た。生成物を、トルエン(45 mL)およびヘキサン(12 mL)の溶媒混合物から低温で再結晶させた。収量=0.985 g (77.0%)。¹H NMR(400 MHz, クロロホルム-d) δ 7.43 (dp, J = 8.5, 0.8 Hz, 1H), 7.11 (dd, J = 8.5, 6.8 Hz, 1H), 6.92 (dp, J = 6.8, 1.1 Hz, 1H), 6.53 (dd, J = 3.2, 0.7 Hz, 1H), 6.28 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 6.12 - 6.07 (m, 1H), 5.96 (td, J = 3.1, 2.3 Hz, 1H), 5.87 - 5.82 (m, 1H), 5.80 (td, J = 3.1, 2.3 Hz, 1H), 2.74 (d, J = 0.6 Hz, 3H), 2.70 (d, J = 0.9 Hz, 3H), 2.17 (d, J = 0.6 Hz, 3H)。

【0139】

実施例13、メチルシクロペンタジエニル(1,5,7-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを以下のように合成した。メチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド(0.914 g、3.30ミリモル)をジメトキシエタン(20 mL)に溶解し、容器に加えた。1,5,7-トリメチルインデニルリチウム(0.543 g、3.30ミリモル)を固体として少しずつ容器に加えた。容器の内容物を約12時間攪拌した。次に、溶媒を真空で除去し、残留物を35℃のジクロロメタン(20 mL)に取り、濾過した。溶媒を濾液から真空で除去して、生成物(1.377 g)を得た。生成物を、ジクロロメタン(25 mL)およびヘキサン(25 mL)の混合物から低温で再結晶化させて、明黄色の固体を得た。収量は0.793 g (60.2%)であった。¹H NMR(400 MHz, クロロホルム-d) δ 7.18 (td, J = 1.7, 0.8 Hz, 1H), 6.77 (q, J = 1.3 Hz, 1H), 6.46 (dd, J = 3.1, 0.7 Hz, 1H), 6.16 (d, J = 3.1 Hz, 1H), 6.11 - 6.06 (m, 1H), 5.96 (td, J = 3.1, 2.3 Hz, 1H), 5.85 (qd, J = 2.6, 1.4 Hz, 1H), 5.77 (td, J = 3.1, 2.3 Hz, 1H), 2.70 (d, J = 0.6 Hz, 3H), 2.66 (t, J = 0.9 Hz, 3H), 2.39 (d, J = 1.1 Hz, 3H), 2.16 (d, J = 0.6 Hz, 3H)。

【0140】

実施例14、プロピルシクロペンタジエニル(1,5-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを以下のように合成した。プロピルシクロペンタジエニルジルコニウム

トリクロリド、DME付加物(1.315 g、3.33ミリモル)をジメトキシエタン(40 mL)に溶解し、容器に加えた。1, 5, 7-トリメチルインデニルリチウム(0.500 g、3.33ミリモル)を固体として少しずつ容器に加えた。容器の内容物を約7時間攪拌した。次に、溶媒を真空で除去し、残留物をトルエン(50 mL)に取り、濾過した。濾液の体積を25 mLに減らし、ヘキサン(25 mL)を加え、生成物を低温で黄色の固体として再結晶させ、これを濾過により回収し、ヘキサン(3 X 5 mL)で洗浄し、真空で乾燥させた。収量 = 0.893 g (65.0%)。¹H NMR (400 MHz, ベンゼン-d₆) δ 7.35 (dd, J = 8.7, 1.0 Hz, 1H), 6.96 (h, J = 1.0 Hz, 1H), 6.77 (dd, J = 8.8, 1.5 Hz, 1H), 6.27 (dd, J = 3.1, 0.7 Hz, 1H), 5.85 (dt, J = 3.0, 2.3 Hz, 1H), 5.81 (dd, J = 3.1, 0.9 Hz, 1H), 5.68 (dt, J = 3.0, 2.3 Hz, 1H), 5.57 (td, J = 3.1, 2.3 Hz, 1H), 5.46 (td, J = 3.1, 2.3 Hz, 1H), 2.47 (td, J = 7.5, 3.6 Hz, 2H), 2.39 (d, J = 0.6 Hz, 3H), 2.11 (d, J = 1.2 Hz, 3H), 1.43 - 1.30 (m, 2H), 0.75 (t, J = 7.4 Hz, 3H)。

【0141】

実施例15、プロピルシクロペンタジエニル(1, 6-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを以下のように合成した。プロピルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、DME付加物(1.315 g、3.33ミリモル)をジメトキシエタン(40 mL)に溶解し、容器に加えた。1, 6-ジメチルインデニルリチウム(0.500 g、3.33ミリモル)を固体として少しずつ容器に加えた。容器の内容物を約12時間攪拌した。次に、溶媒を真空で除去し、残留物をトルエン(50 mL)に取り、濾過した。濾液からトルエンを真空で除去して生成物1.310 gを得て、これをジクロロメタン(15 mL)およびヘキサン(30 mL)の溶媒混合物から低温で黄色固体として再結晶させ、これを濾過により回収し、ヘキサン(3 X 5 mL)で洗浄して、真空乾燥させた。収量 = 0.6621 g (48.2%)。¹H NMR (400 MHz, ベンゼン-d₆) δ 7.26 (tt, J = 2.0, 1.0 Hz, 1H), 7.09 (dd, J = 8.6, 0.9 Hz, 1H), 6.75 (dd, J = 8.7, 1.5 Hz, 1H), 6.27 (dd, J = 3.2, 0.7 Hz, 1H), 5.83 (td, J = 3.0, 0.8 Hz, 2H), 5.66 (dt, J = 3.0, 2.3 Hz, 1H), 5.54 (td, J = 3.1, 2.3 Hz, 1H), 5.46 (td, J = 3.1, 2.3 Hz, 1H), 2.53 - 2.44 (m, 2H), 2.39 (d, J = 0.6 Hz, 3H), 2.11 (d, J = 1.1 Hz, 3H), 1.43 - 1.30 (m, 2H), 0.75 (t, J = 7.3 Hz, 3H)。

【0142】

実施例16、プロピルシクロペンタジエニル(1, 7-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを以下のように合成した。プロピルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、DME付加物(1.315 g、3.33ミリモル)をジメトキシエタン(40 mL)に溶解し、容器に加えた。1, 7-ジメチルインデニルリチウム(0.500 g、3.33ミリモル)を固体として少しずつ容器に加えた。容器の内容物を約16時間攪拌した。次に、溶媒を真空で除去し、残留物をトルエン(50 mL)に取り、濾過した。濾液から溶媒を真空で除去して、生成物を高純度の黄色の固体として得た。収量 = 1.316 g (95.8%)。¹H NMR (400 MHz, ベンゼン-d₆) δ 6.99 (dp, J = 8.5, 0.8 Hz, 1H), 6.77 (dd, J = 8.5, 6.8 Hz, 1H), 6.61 (dp, J = 6.8, 1.1 Hz, 1H), 6.24 (dd, J = 3.2, 0.7 Hz, 1H), 5.87 (dt, J = 3.0, 2.3 Hz, 1H), 5.70 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 5.65 (dt, J = 2.9, 2.3 Hz, 1H), 5.57 (td, J = 3.1, 2.3 Hz, 1H), 5.43 (td, J = 3.1, 2.3 Hz, 1H), 2.58 (d, J = 0.6 Hz, 3H), 2.54 (t, J = 1.0 Hz, 3H), 2.49 (td, J = 7.5, 3.3 Hz, 2H), 1.37 (dt, J = 7.9, 7.3 Hz, 2H), 0.75 (t, J = 7.3 Hz, 3H)。

【0143】

実施例17、プロピルシクロペンタジエニル(1,5,7-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドを、以下のように合成した。プロピルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、DME付加物(1.203g、3.05ミリモル)をジメトキシエタン(40mL)に溶解し、容器に加えた。1,5,7-トリメチルインデニルリチウム(0.500g、3.05ミリモル)を固体として少しずつ容器に加えた。容器の内容物を約48時間撹拌した。次に、溶媒を真空で除去し、残留物をトルエン(60mL)に取り、濾過した。濾液の体積を真空で25mLに減らし、ヘキサン(25mL)を加え、生成物を低温で結晶化させた。生成物を濾過により回収し、ヘキサン(3×5mL)で洗浄し、次に真空乾燥させた。収量=0.895g(68.9%)。¹H NMR(400 MHz, クロロホルム-d) δ 7.21-7.15(m, 1H), 6.77(t, J=1.3 Hz, 1H), 6.45(dd, J=3.2, 0.7 Hz, 1H), 6.16(d, J=3.2 Hz, 1H), 6.13-6.08(m, 1H), 5.94(td, J=3.1, 2.3 Hz, 1H), 5.90-5.85(m, 1H), 5.81(td, J=3.1, 2.3 Hz, 1H), 2.70(d, J=0.6 Hz, 3H), 2.65(t, J=0.9 Hz, 3H), 2.48(td, J=7.5, 5.5 Hz, 2H), 2.39(d, J=1.1 Hz, 3H), 1.51(q, J=7.5 Hz, 2H), 0.89(t, J=7.3 Hz, 3H)。

10

【0144】

実施例5~17の各々からそれぞれ作製された重合触媒を用いて形成されたポリマーが、比較例A-CATおよび比較例B-CATの各々を用いて形成されたポリマーと比較して、驚くべきかつ改善された、すなわち減少したメルトインデックス(I₂)を有し得ることが予想される。

20

【0145】

実施例5~17の各々からそれぞれ作製された重合触媒を用いて形成されたポリマーが、比較例A-CATおよび比較例B-CATの各々を用いて形成されたポリマーと比較して、驚くべきかつ改善された、すなわち上昇した融解温度を有し得ることが予想される。

【0146】

実施例5~17の各々からそれぞれ作製された重合触媒を用いて形成されたポリマーが、比較例A-CATおよび比較例B-CATの各々を用いて形成されたポリマーと比較して、驚くべきかつ改善された、すなわち増加した分子量(M_n、M_w、および/またはM_z)を有し得ることが予想される。

30

【0147】

実施例5~17の各々からそれぞれ作製された重合触媒を用いて形成されたポリマーが、比較例A-CATおよび比較例B-CATの各々を用いて形成されたポリマーと比較して、驚くべきかつ改善された、すなわち増加した密度を有し得ることが予想される。

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
C 0 8 F 10/00 (2006.01) C 0 8 F 10/00 5 1 0

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(31)優先権主張番号 62/990,549

(32)優先日 令和2年3月17日(2020.3.17)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6 レーク ジャクソン, エイブナー ジャクソン パークウ
エイ 2 3 0

審査官 伊佐地 公美

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 8 / 0 6 4 0 3 8 (W O , A 1)
特表 2 0 0 9 - 5 0 8 9 8 0 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 6 / 1 6 8 7 0 0 (W O , A 1)
Journal of Organometallic Chemistry, 2001年, Vol. 636, pp. 31-40

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
C 0 7 F
C 0 8 F
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)