

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-503444

(P2005-503444A)

(43) 公表日 平成17年2月3日(2005.2.3)

|                           |                     |             |
|---------------------------|---------------------|-------------|
| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | F I                 | テーマコード (参考) |
| <b>C07F 17/00</b>         | C O 7 F 17/00       | 4 H O 4 9   |
| <b>C08F 4/645</b>         | C O 8 F 4/645       | 4 H O 5 0   |
| // <b>C07F 7/00</b>       | C O 7 F 7/00 A      | 4 J 1 2 8   |
| <b>C07F 7/02</b>          | C O 7 F 7/02 Z      |             |
| <b>C08F 10/00</b>         | C O 8 F 10/00 5 1 0 |             |
| 審査請求 有 予備審査請求 有 (全 83 頁)  |                     |             |

|               |                              |          |                     |
|---------------|------------------------------|----------|---------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2003-530718 (P2003-530718) | (71) 出願人 | 599168648           |
| (86) (22) 出願日 | 平成14年9月16日 (2002.9.16)       |          | ユニバーション・テクノロジーズ・エルエ |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成16年3月25日 (2004.3.25)       |          | ルシー                 |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2002/029265            |          | アメリカ合衆国77056テキサス州ヒュ |
| (87) 国際公開番号   | W02003/027131                |          | ーストン、スイート1950、サンフェリ |
| (87) 国際公開日    | 平成15年4月3日 (2003.4.3)         |          | ーペ5555              |
| (31) 優先権主張番号  | 09/963,840                   | (74) 代理人 | 100067817           |
| (32) 優先日      | 平成13年9月26日 (2001.9.26)       |          | 弁理士 倉内 基弘           |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                      | (74) 代理人 | 100085774           |
|               |                              |          | 弁理士 風間 弘志           |
|               |                              | (74) 代理人 | 100126527           |
|               |                              |          | 弁理士 遠藤 朱砂           |
|               |                              | (74) 代理人 | 100130465           |
|               |                              |          | 弁理士 吉田 匠            |
|               |                              | 最終頁に続く   |                     |

(54) 【発明の名称】 連結メタロセン錯体、触媒系及びこれを使用するオレフィン重合法

## (57) 【要約】

独立に架橋又は非架橋のメタロセン成分を二つ以上含有するメタロセン錯体を開示する。特に、本発明は非架橋メタロセン成分に連結した架橋メタロセン成分を含むメタロセン錯体（ここでは非架橋メタロセン成分の配位子構造体が架橋メタロセン成分の架橋基に結合している。）、第一の非架橋メタロセン成分が第二の非架橋メタロセン成分にそれらの配位子構造体を通じて結合しているメタロセン錯体、及び架橋メタロセン成分が第二の架橋メタロセン成分にそれらの配位子構造体を通じて結合しているメタロセン錯体、並びに上記連結メタロセン錯体の製造方法、上記連結メタロセン錯体を含む触媒系、上記錯体を利用した重合法、及び当該重合法により製造するポリマーを提供する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 第一の架橋基を含有する架橋メタロセン成分を少なくとも一つ；及び  
 (b) 第一の芳香族環系及び第二の芳香族環系を有する非架橋メタロセン成分であって、  
 前記非架橋メタロセンの第一の芳香族環系が前記第一の架橋基に結合しているもの；  
 を含むメタロセン錯体。

## 【請求項 2】

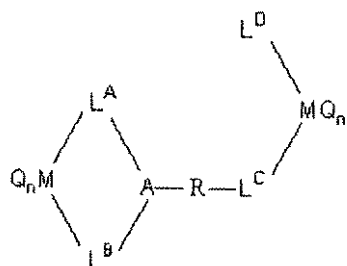
(c) 第二の架橋基を含有する第二の架橋メタロセン成分であって、前記非架橋メタロセンの第二の芳香族環系が前記第二の架橋基に結合しているもの；  
 を更に含む請求項 1 に記載のメタロセン錯体。

10

## 【請求項 3】

次式で表される請求項 1 に記載のメタロセン錯体。

## 【化 1】



20

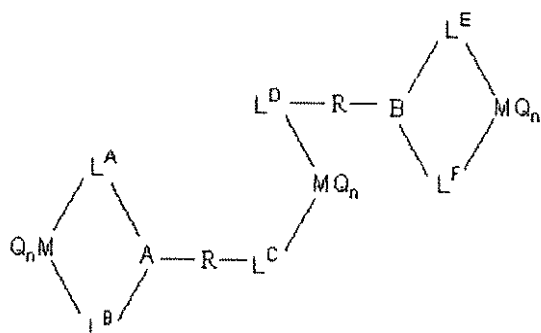
(式中、  
 各 M は金属原子であり；  
 各 Q は独立に脱離基であり；  
 n は 0、1 又は 2 であり；  
 $L^A$ 、 $L^B$ 、 $L^C$  及び  $L^D$  は各々、元素の周期表の第 13～16 族から選択される原子で構成される芳香族環系であり；  
 A は第 13～16 族の原子を少なくとも一つ含む架橋基であり；そして  
 R は置換又は非置換のヒドロカルビル基を含む連結基である。)

## 【請求項 4】

次式で表される請求項 2 に記載のメタロセン錯体。

30

## 【化 2】



40

(式中、  
 各 M は金属原子であり；  
 各 Q は独立に脱離基であり；  
 n は 0、1 又は 2 であり；  
 $L^A$ 、 $L^B$ 、 $L^C$ 、 $L^D$ 、 $L^E$  及び  $L^F$  は各々、元素の周期表の第 13～16 族から選択される原子で構成される芳香族環系であり；  
 A 及び B は各々、第 13～16 族の原子を少なくとも一つ含む架橋基であり；そして  
 各 R は置換又は非置換のヒドロカルビル基を含む連結基である。)

50

## 【請求項 5】

$L^A$ 、 $L^B$ 、 $L^C$  及び  $L^D$  は各々、置換又は非置換のシクロペンタジエニル配位子又はシクロペンタジエニル基含有配位子を含む請求項 3 に記載のメタロセン錯体。

## 【請求項 6】

$L^A$ 、 $L^B$ 、 $L^C$ 、 $L^D$ 、 $L^E$  及び  $L^F$  は各々、置換又は非置換のシクロペンタジエニル配位子又はシクロペンタジエニル基含有配位子を含み、各  $M$  は第 4 族の原子であり、 $A$  及び  $B$  は独立に  $Si$ 、 $Ge$  及び  $C$  から選択される原子を含み、 $R$  はアルキル基であり、そして各  $Q$  は独立にハロゲンである請求項 4 に記載のメタロセン錯体。

## 【請求項 7】

$L^A$  は  $L^E$  と同じで、 $L^B$  は  $L^F$  と同じで、 $L^C$  は  $L^D$  と同じで、 $L^A$  及び  $L^B$  に結合している第 4 族の原子は  $L^E$  及び  $L^F$  に結合している第 4 族の原子と同じである請求項 6 に記載のメタロセン錯体。 10

## 【請求項 8】

メタロセン成分が、少なくとも一つのコモノマー多量組込体及び少なくとも一つのコモノマー少量組込体を含む請求項 1 に記載のメタロセン錯体。

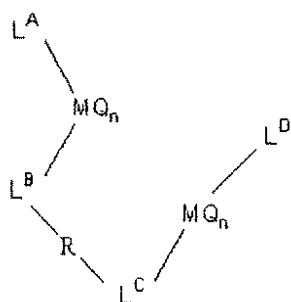
## 【請求項 9】

配位子  $L^A$  及び配位子  $L^B$  に結合している第一の金属原子を含有する第一の非架橋メタロセン成分と、配位子  $L^C$  及び配位子  $L^D$  に結合している第二の金属原子を含有する第二の非架橋メタロセン成分を含むメタロセン錯体であって、 $L^A$ 、 $L^B$ 、 $L^C$  及び  $L^D$  は置換又は非置換のシクロペンタジエニル配位子又はシクロペンタジエニル基含有配位子であり、配位子  $L^B$  は第一の連結基により配位子  $L^C$  に結合しているもの。 20

## 【請求項 10】

次式で表される請求項 9 に記載のメタロセン錯体。

## 【化 3】



30

(式中、

各  $M$  は金属原子であり；

各  $Q$  は独立に脱離基であり；

$n$  は 0、1 又は 2 であり；

$L^A$ 、 $L^B$ 、 $L^C$  及び  $L^D$  は各々、元素の周期表の第 13～16 族から選択される原子で構成される芳香族環系であり；そして

$R$  は置換又は非置換のヒドロカルビル基を含む連結基である。) 40

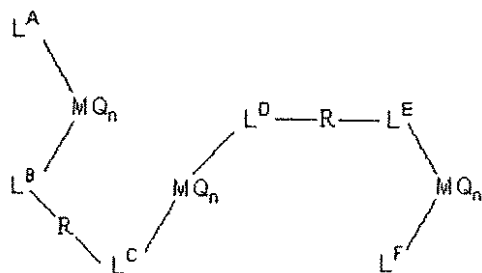
## 【請求項 11】

更に、配位子  $L^E$  及び配位子  $L^F$  を有する第三の非架橋メタロセン構造体を含む請求項 9 に記載のメタロセン錯体であって、 $L^E$  及び  $L^F$  は置換又は非置換のシクロペンタジエニル配位子又はシクロペンタジエニル基含有配位子であり、 $L^E$  は第二の連結基により  $L^D$  に結合しているもの。

## 【請求項 12】

次式で表される請求項 11 に記載のメタロセン錯体。

## 【化 4】



(式中、

10

各Mは金属原子であり；

各Qは独立に脱離基であり；

nは0、1又は2であり；

L<sup>A</sup>、L<sup>B</sup>、L<sup>C</sup>、L<sup>D</sup>、L<sup>E</sup>及びL<sup>F</sup>は各々、元素の周期表の第13～16族から選択される原子で構成される芳香族環系であり；そして

各Rは置換又は非置換のヒドロカルビル基を含む連結基である。)

## 【請求項13】

L<sup>A</sup>、L<sup>B</sup>、L<sup>C</sup>、L<sup>D</sup>、L<sup>E</sup>及びL<sup>F</sup>は各々、置換又は非置換のシクロペンタジエニル配位子又はシクロペンタジエニル基含有配位子を含み、各Mは第4族の原子であり、Rはアルキル基であり、そして各Qは独立にハロゲンである請求項12に記載のメタロセン錯体。

20

## 【請求項14】

L<sup>A</sup>はL<sup>F</sup>と同じで、L<sup>B</sup>はL<sup>E</sup>と同じで、L<sup>C</sup>はL<sup>D</sup>と同じで、L<sup>A</sup>及びL<sup>B</sup>に結合している第4族の原子はL<sup>E</sup>及びL<sup>F</sup>に結合している第4族の原子と同じである請求項13に記載のメタロセン錯体。

## 【請求項15】

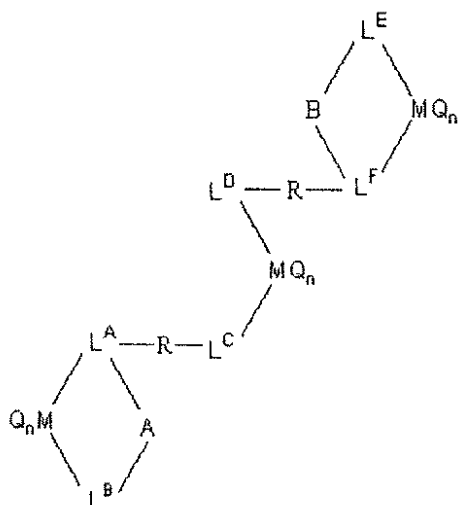
メタロセン成分が少なくとも一つのコモノマー多量組込体及び少なくとも一つのコモノマー少量組込体を含む請求項10に記載のメタロセン錯体。

## 【請求項16】

次式で表されるメタロセン錯体。

## 【化 5】

30



40

(式中、

各Mは金属原子であり；

各Qは独立に脱離基であり；

nは0、1又は2であり；

L<sup>A</sup>、L<sup>B</sup>、L<sup>C</sup>、L<sup>D</sup>、L<sup>E</sup>及びL<sup>F</sup>は各々、元素の周期表の第13～16族から選択される原子で構成される芳香族環系であり；

50

A 及び B は各々、第 13～16 族の原子を少なくとも一つ含む架橋基であり；そして各 R は置換又は非置換のヒドロカルビル基を含む連結基である。）

【請求項 17】

$L^A$ 、 $L^B$ 、 $L^C$ 、 $L^D$ 、 $L^E$  及び  $L^F$  は各々、置換又は非置換のシクロペンタジエニル配位子又はシクロペンタジエニル基含有配位子を含み、各 M は第 4 族の原子であり、R はアルキル基であり、そして各 Q は独立にハロゲンである請求項 16 に記載のメタロセン錯体。

【請求項 18】

$L^A$  は  $L^F$  と同じで、 $L^B$  は  $L^E$  と同じで、 $L^C$  は  $L^D$  と同じで、 $L^A$  及び  $L^B$  に結合している第 4 族の原子は  $L^E$  及び  $L^F$  に結合している第 4 族の原子と同じである請求項 16 に記載のメタロセン錯体。

10

【請求項 19】

メタロセン成分が少なくとも一つのコモノマー多量組込体及び少なくとも一つのコモノマー少量組込体を含む請求項 16 に記載のメタロセン錯体。

【請求項 20】

(a)  $X-R-A-X-Cp1$  (式中、X はハロゲンであり、各 R はヒドロカルビル基であり、A はケイ素又はゲルマニウム原子であり、Cp1 は第一のシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型構造体を表す。) と、アルカリ金属含有シクロペンタジエニド又はシクロペンタジエニド型構造体とを反応させて  $X-R-A-Cp2Cp1$  (式中、Cp2 は Cp1 と同一の又は異なる第二のシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型構造体を表す。) を生成する工程と；

20

(b) 工程 a) で生成した  $X-R-A-Cp2Cp1$  と、式  $M(NR_2)_4$  を持つ金属アミド (式中、M は第 4 族の金属であり、R は 1～6 個の炭素原子アルキル基である。) とを反応させて第一のメタロセン生成物を生成する工程と；

(c) 工程 b) で生成した第一のメタロセン生成物と、第三のアルカリ金属シクロペンタジエニド又はシクロペンタジエニド型構造体とを反応させて  $H-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR_2)_2$  (式中、Cp3 は Cp1 又は Cp2 と同一の又は異なる第三のシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型構造体を表す。) を生成する工程と；

(d) 工程 c) で生成した  $H-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR_2)_2$  を脱プロトン化して  $Li-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR_2)_2$  を生成する工程と；

30

(e) 工程 d) で生成した  $Li-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR_2)_2$  と、 $Cp4MCl_3$  とを反応させて  $Cp4MCl_2Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR_2)_2$  (式中、Cp4 は Cp1、Cp2 又は Cp3 と同一の又は異なる第四のシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型構造体を表す。) を生成する工程と；

を含む錯体触媒の製造方法。

【請求項 21】

工程 e) では、2 当量の  $Li-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR_2)_2$  と、式  $MX_4$  (式中、M は第 4 族の金属であり、X はハロゲンである。) を持つ金属ハライドとを反応させて  $MCl_2(Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR_2)_2)_2$  を生成させる請求項 20 に記載の方法。

40

【請求項 22】

(a) リチウムシクロペンタジエニドと、式  $Cl-R-Br$  の化合物 (式中、R はアルキル基) とを反応させて  $Cl-R-Cp1$  (式中、Cp1 は第一のシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型の構造体) を生成する工程と；

(b) 工程 a) で生成した  $Cl-R-Cp1$  と、式  $M(NR_2)_4$  を持つ第 4 族金属のアミド (式中、M は第 4 族の金属であり、R は 1～6 個の炭素原子を有するアルキル基である。) とを反応させて、 $(X-R-Cp1)_2M(NR_2)_2$  を生成する工程と；

(c) 工程 b) で生成した  $(X-R-Cp1)_2M(NR_2)_2$  と、第二のリチウムシクロペンタジエニドとを反応させて  $(H-Cp2-R-Cp1)_2M(NR_2)_2$  (式中、Cp2 は Cp1 と同一の又は異なるシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型構造体を表

50

す。)を生成させる工程と；

(d) 工程c)で生成した生成物を脱プロトン化して  $(Li-Cp2-R-Cp1)_2M(NR_2)_2$  を生成する工程と；

(e) 工程d)で生成した  $(Li-Cp2-R-Cp1)_2M(NR_2)_2$  と、 $Cp3MC1_3$  とを反応させて  $(Cp3MC1_2Cp2-R-Cp1)_2M(NMe_2)_2$  (式中、 $Cp3$  は  $Cp1$  又は  $Cp2$  と同一の又は異なる第三のシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型構造体を表す。)を生成する工程と；

を含む請求項9に記載の錯体触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は重合用錯体触媒、該錯体触媒を含む触媒系、及びオレフィンの重合におけるこれらの使用に関する。とりわけ、本発明は互いに連結したメタロセン成分を二つ以上含むメタロセン錯体に関する。具体的には、このメタロセン成分は少なくとも一つのメタロセンの配位子構造体を通じて互いに連結されている。本発明はまた、上記メタロセン錯体を含む触媒系及びオレフィン重合プロセスにおけるこれらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

重合プロセスにおいてメタロセンをベースとした触媒系を使用し、幅広い用途及び製品に用いる一連の新規ポリマーを製造することは当該技術分野において周知である。メタロセン触媒により製造されたポリマーは機械的強度や透明度等の特性が優れている。しかしながら、これらのポリマーは典型的には加工が難くなる。

20

【0003】

加工が容易であると同時に高い物理的特性を有するポリマー製品を得るために、業界では、ポリマーブレンドがその成分ポリマーの最良の特性を示すことを期待して2種以上のポリマーを物理的に混合することに注力してきた。二つ以上の反応器を使って反応器内のその場でブレンドを製造すること、又は二つ以上の触媒を使って所望のポリマー製品を製造することに目を向けた者もいた。

【0004】

米国特許第5,830,958号は、シクロペンタジエニル含有基の一つがオレフィン不飽和又はアセチレン不飽和を有する置換基を持つメタロセンと、第IVb族乃至第VIb族の金属及び金属-水素結合を有する第二メタロセンとを反応させることによる多核メタロセンの製造方法を開示している。

30

【0005】

米国特許第6,153,776号は、二つの金属中心を有する第3～6族又はランタノイドの金属錯体、及びこれを相溶性の不活性非配位アニオンの存在下で強ルイス酸、ブレンステッド酸、カチオン性酸化剤を含有する塩、又はバルク電気分解を受けやすい塩と組み合わせることで該錯体から誘導される触媒を開示している。

【0006】

米国特許第6,262,197号は、メタロセン部位  $L-MX_2-L$  を少なくとも二つ含むメタロセン化合物を開示している。

40

【0007】

EP 0 953 581 A1号は、基  $R^I O Si R^{II}_3$  (式中、 $R^I$  は随意的にヘテロ原子を含む1～20個の炭素原子を含有する二価の脂肪族炭化水素基又は基  $Si R^{II}_2$  であり、そして  $R^{II}$  は直鎖状又は分枝状の  $C_{1\sim 20}$  のアルキル、 $C_{3\sim 20}$  のシクロアルキル、 $C_{6\sim 20}$  のアリール、 $C_{3\sim 20}$  のアルケニル、 $C_{7\sim 20}$  のアリールアルキル、 $C_{8\sim 20}$  のアリールアルケニル、又は  $C_{7\sim 20}$  のアルキルアリール基である。)に結合した配位子を持つ担持型メタロセンを開示している。

【0008】

スパレック等は「オレフィン重合用の新規架橋ジルコノセン：二核混成構造体 (New Brid

50

ged Zirconocenes for Olefin Polymerization: Binuclear and Hybrid Structures)、Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 128 (1998) p279-287」において、液状プロピレンの重合用の架橋ビスインデニルジルコノセンを開示している。

【0009】

【特許文献1】

米国特許第5, 830, 958号明細書

【特許文献2】

米国特許第6, 153, 776号明細書

【特許文献3】

米国特許第6, 262, 197号明細書

【特許文献4】

E P 0 953 581 A 1号明細書

【非特許文献1】

スバレック外著、「オレフィン重合用の新規架橋ジルコノセン：二核混成構造体 (New Bridged Zirconocenes for Olefin Polymerization: Binuclear and Hybrid Structures)」、Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 128 (1998) p279-287

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら二つの異なる触媒を使用すると、各触媒を別々に使用するなら生じるであろうポリマーの性質からは予測できないような性質のポリマーが典型的には生じる。この予測不可能性は、例えば、用いる触媒又は触媒系間の競合又は他の影響に起因する。更に、これらのポリマーは典型的には加工性と強度特性の好ましい釣り合いを有していない。したがって、当該技術分野では加工性、機械的特性及び光学的特性の所望の組み合わせを有する加工性ポリマーを製造可能なメタロセン触媒系が求められている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

一側面において、本発明は少なくとも一つの非架橋メタロセン成分に連結した架橋メタロセン成分を少なくとも一つ有する連結メタロセン錯体（ここでは非架橋メタロセン成分の配位子構造体が架橋メタロセン成分の架橋基に結合している。）を提供する。

【0012】

他の一側面において、本発明は第一の架橋メタロセン成分が非架橋メタロセン成分に連結し、それが更に第二の架橋メタロセン成分に連結している連結メタロセン錯体（ここでは非架橋メタロセン成分の第一の配位子構造体が第一の架橋メタロセン成分の架橋基に結合しており、そして非架橋メタロセン成分の第二の配位子構造体が第二の架橋メタロセン成分の架橋基に結合している。）を提供する。

【0013】

他の一側面において、本発明は第一の非架橋メタロセン成分が第二の非架橋メタロセン成分に連結している連結メタロセン錯体（ここでは第一の非架橋メタロセン成分の配位子構造体が第二の非架橋メタロセン成分の配位子構造体に結合している。）を提供する。

【0014】

他の一側面において、本発明は第一の非架橋メタロセン成分が第二の非架橋メタロセン成分に連結し、それが第三の非架橋メタロセン成分に連結している連結メタロセン錯体（ここでは第一の非架橋メタロセン成分の配位子構造体が第二の非架橋メタロセン成分の第一の配位子構造体に結合しており、そして第二の非架橋メタロセン成分の第二の配位子構造体が第三の非架橋メタロセン成分の配位子構造体に結合している。）を提供する。

【0015】

他の一側面において、本発明は第一の架橋メタロセン成分が非架橋メタロセン成分に連結し、それが第二の架橋メタロセン成分に連結している連結メタロセン錯体（ここでは第一の架橋メタロセン成分の配位子構造体が非架橋メタロセン成分の第一の配位子構造体に結

10

20

30

40

50

合しており、第二の架橋メタロセン成分の配位子構造体が非架橋メタロセン成分の第二の配位子構造体に結合している。)を提供する。

【0016】

また、本発明は上記連結メタロセン錯体の製造方法、上記連結メタロセン錯体を含む触媒系、上記錯体を利用した重合法、及び当該方法により作製されるポリマーを提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

構造的に結合したメタロセンを含む新規触媒系、及びそのような連結メタロセンを作製するための合成経路を発見した。好ましくは、当該連結メタロセンにおいては、二つ以上のメタロセン構造体が当該メタロセン構造体の少なくとも一つの配位子骨格を通じて結合している。 10

【0018】

本明細書においては、“触媒”とは活性化剤と組み合わせたときにオレフィンを重合する金属化合物を指す。“活性化剤”は“助触媒”と交換可能に用いられ、“触媒系”とは触媒、活性化剤、及び随意的に担持材料の組み合わせを指す。

【0019】

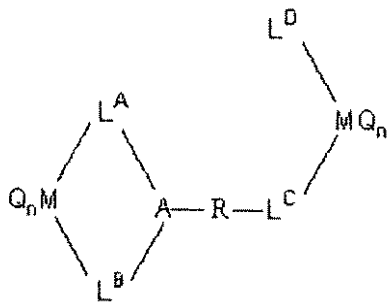
本発明の連結メタロセン錯体

一実施形態においては、連結メタロセン錯体は少なくとも一つの非架橋メタロセン成分に連結した架橋メタロセン成分を少なくとも一つ含有する（ここでは非架橋メタロセン成分の配位子構造体が架橋メタロセン成分の架橋基に結合している。）。本実施形態では二つの配位子構造体が連結基を通じて結合している。 20

【0020】

別の一実施形態においては、連結メタロセン錯体は式 I で表される。

【化1】



式 I

【0021】

式 I において、各 M は独立に元素の周期表における金属原子で、第 3 ～ 12 族の金属又はランタノイド系列又はアクチノイド系列の金属とすることができ、好ましくは各 M は独立に第 3 ～ 10 族の遷移金属であり、より好ましくは各 M は独立に第 4、5 又は 6 族の遷移金属であり、更により好ましくは各 M は独立にジルコニウム、ハフニウム又はチタンである。もっとも好ましくは、各 M はジルコニウムである。 40

【0022】

式 I において、各 Q は各 M に結合した脱離基を表す。本明細書及び添付の特許請求の範囲においては、“脱離基”は 1 種以上のオレフィンの重合が可能なメタロセン触媒のカチオンを生成するためにメタロセン触媒化合物から引き抜かれ得る任意の配位子である。各 Q は独立にモノアニオン型配位子、又は二つの基 Q は一緒に二価のアニオン性キレート配位子を形成する。一実施形態においては、Q は M とシグマ結合を持つモノアニオン型の不安定配位子である。好ましい実施形態においては、二つの脱離基 Q が各 M に結合している。

【0023】

一実施形態においては、各 Q は独立にハロゲン、ヒドロカルビル基、1 ～ 20 個の炭素原子を持つヒドロカルビル基、水素化物、カルボキシレート、ジエン、エーテル、アミド、 50

燐化物である。好ましくは、各Qは独立にハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ のアリール基、 $C_7 \sim C_{12}$ のアリールアルキル基、及び $C_7 \sim C_{12}$ のアルキルアリール基から選択される。

#### 【0024】

式Iにおいて、各nは金属の酸化状態に依存して、上の式Iが中性の化合物を表すように独立に0、1又は2である。好ましい実施形態においては、各nは2である。

#### 【0025】

式Iにおいて、 $L^A$ 及び $L^B$ は第一の金属原子Mに結合しており、 $L^C$ 及び $L^D$ は第二の金属原子に結合している。 $L^A$ 、 $L^B$ 、 $L^C$ 及び $L^D$ は芳香族環系であり、これらは同一でも異なるものでも良く、典型的には元素の周期表の第13～16族から選択される原子で構成される。好ましくは、その原子は炭素、窒素、酸素、ケイ素、硫黄、燐、ゲルマニウム、ホウ素、アルミニウム及びこれらの組み合わせから選択される。もっとも好ましくは、芳香族環又は芳香族環系は、置換又は非置換のシクロペンタジエニル及びシクロペンタジエニル型の配位子であり、ここで“シクロペンタジエニル型”とはシクロペンタジエニル又は関連構造体、例えばシクロペンタジエニル配位子の一つ以上の炭素原子が一つ以上のN、O及びSのようなヘテロ原子により置換されている構造体を含む配位子を意味する。それらの非限定的な例には置換又は非置換のシクロペンタジエニル、インデニル、ベンズインデニル、フルオレニル、アズレニル、ピロリル、ピラゾリル、カルバゾリル及びボラベンゼン配位子等が含まれ、それらの水素化物、例えばテトラヒドロインデニル、テトラヒドロフルオレニル及びオクタヒドロフルオレニル配位子も含まれる。

10

20

#### 【0026】

一実施形態においては、 $L^A$ 、 $L^B$ 、 $L^C$ 及び $L^D$ は各々独立にシクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル及びベンズインデニル配位子並びにそれらの部分的に水素化した形態、例えばテトラヒドロインデニルから選択される。また、上記環系は以下のように置換型又は非置換型とすることができる。

#### 【0027】

別の一実施形態においては、 $L^A$ 、 $L^B$ 、 $L^C$ 及び $L^D$ は随意的に及び／又は独立に一つ以上の置換基により置換されている。置換基の非限定的な例として、直鎖状、分枝状及び環状の、アルキル、アルケニル及びアルキニル基；アリール、アリールアルキル及びアルキルアリール基；アシル基；アロイル基；アルコキシ基；アリールオキシ基；アルキルチオ基；ジアルキルアミノ基；アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；カルバモイル基；アルキル-及びジアルキルカルバモイル基；アシルオキシ基；アシルアミノ基；アロイルアミノ基；及びこれらの組み合わせが挙げられる。一実施形態においては、置換基は、存在する場合には、最大50個の非水素原子、例えば1～30個の炭素原子、より好ましくは1～20個の炭素原子、更により好ましくは1～12個の炭素原子を持つ。更に上記置換基はハロゲン化、例えばフッ素化及び／又は塩素化されていてもよい。

30

#### 【0028】

$L^A$ 、 $L^B$ 、 $L^C$ 及び $L^D$ に対する随意的な置換基の非限定的な実例にはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ベンジル、フェニル、トリル及びキシリル基等が含まれ、これらの全異性体、例えばターシャリーブチル、イソプロピル等も含まれる。他の実行可能な置換基の非限定的な例としては更にトリメチルシリル、トリメチルゲルミル、及びメチルジエチルシリル等のようなヒドロカルビル置換有機メタロイド基；トリス（トリフルオロメチル）シリル、メチル-ビス（ジフルオロメチル）シリル、及びプロモメチル-ジメチルゲルミル等のハロカルビル置換有機メタロイド基；ジメチルボリル等の二置換型ボリル基；ジメチルアミノ、ジメチルホスフィノ、ジフェニルアミノ、及びメチルフェニルホスフィノ等の二置換型プニクトゲン基；並びにメトキシ、エトキシ、プロポキシ、フェノキシ、メチルチオ、及びエチルチオ等のカルコゲン基が含まれる。一般に、置換基の非水素原子は炭素、ケイ素、ホウ素、アルミニウム、窒素、燐、酸素、スズ、硫黄、ゲルマニウム及びハロゲンから選択される。また、少なくとも二つの置換基、好ましくは二つの隣接した置換基は結合して炭素、窒素、酸素

40

50

、燐、ケイ素、ゲルマニウム、アルミニウム、ホウ素及びこれらの組み合わせから選択される3～30個の構成要素を持つ環構造を形成することができる。

#### 【0029】

別の一実施形態においては、 $L^A$ 、 $L^B$ 、 $L^C$ 及び $L^D$ は各々独立に置換又は非置換のシクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル及びベンズインデニル配位子並びにそれらの部分的に水素化した形態、例えばテトラヒドロインデニルから選択される。別の一実施形態においては、随意的な置換基は1～4個の炭素原子を有するアルキル基から選択される。

#### 【0030】

式Iにおいて、Aは $L^A$ 及び $L^B$ に結合している架橋基である。AはRを介して $L^C$ にも結合している。一実施形態においては、架橋基A（多くの場合二価の部分と称する。）は、第13～16族の原子を少なくとも一つ、限定的ではないが例えば炭素、酸素、窒素、ケイ素、アルミニウム、ホウ素、ゲルマニウム及びスズ原子又はこれらの組み合わせを少なくとも一つ含有する。好ましくは、架橋基Aは炭素、ケイ素又はゲルマニウム原子を含有し、もっとも好ましくはAは少なくとも一つのケイ素原子又は少なくとも一つの炭素原子を含有する。別の一実施形態においては、Aは二つ以上の第13～16族の原子、好ましくは三つ以上の第13～16族の原子を含有する長い架橋基としてもよい。また、架橋基Aはハロゲンを含め、先に定義した置換基を含有してもよい。別の一実施形態においては、架橋基Aは $R'C$ 、 $R'Si$ 、 $R'SiR'Si$ 、 $R'Ge$ 、P、又は $R'_2Si-O-R'_2Si$ （式中、基 $R'$ は独立に水素化物、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ハロカルビル、置換ハロカルビル、ヒドロカルビル置換有機メタロイド、ハロカルビル置換有機メタロイド、二置換型ホウ素、二置換型プニクトゲン、置換カルコゲン、又はハロゲンであり、二つ以上の $R'$ は結合して環又は環系を形成することができる。）で表される。

#### 【0031】

式Iにおいて、RはAを $L^C$ へ結合する連結基である。一実施形態においては、連結基Rは以下に定義するような1～100、000個の炭素原子、1～10、000個の炭素原子、1～1、000個の炭素原子、1～500個の炭素原子、1～100個の炭素原子、1～20個の炭素原子、1～10個の炭素原子、又は1～6個の炭素原子を持つ置換又は非置換のヒドロカルビル基である。別の一実施形態においては、連結基Rは3個より多くの炭素原子、好ましくは6個より多く、20個より多く、又は100個より多くの炭素原子を含有する置換又は非置換のヒドロカルビル基である。別の一実施形態においては、連結基Rは以下に定義するような置換又は非置換のアルキル、アルケニル、アルコキシ又はアリール基である。別の一実施形態においては、Rは1～100、000個の炭素原子、1～1、000個の炭素原子、1～500個の炭素原子、1～100個の炭素原子、1～20個の炭素原子、1～10個の炭素原子、又は1～6個の炭素原子を持つ置換又は非置換のアルキル基である。別の一実施形態においては、連結基Rは第13～16族から選択される少なくとも一つのヘテロ原子を含有し、ヘテロ環基を含んでもよい。好ましくは、少なくとも一つのヘテロ原子がN、P、O及びS、又はこれらの任意の部分集合から選択される。

#### 【0032】

別の一実施形態においては、式Iの連結メタロセン錯体はコモノマー多量組込メタロセン構造体である第一の架橋メタロセン成分とコモノマー少量組込体である第二の非架橋メタロセン成分を含む。本明細書及び特許請求の範囲においては、コモノマー少量組込体を、コモノマーを6mol%未満、好ましくはコモノマーを4mol%未満、より好ましくはコモノマーを2mol%未満だけ組み込むメタロセン触媒成分と定義し、コモノマー多量組込体をコモノマー少量組込体に比べて多くのコモノマーを組み込むメタロセン触媒成分と定義する。

#### 【0033】

別の一実施形態においては、式Iの連結メタロセン錯体は、例えば、ハロゲン化アルキル

10

20

30

40

50

部分を持つシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型配位子を生成することにより製造可能である。これは、置換又は非置換のシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型化合物と、メチルリチウム又は $n$ -ブチルリチウムのようなアルカリ金属 (Li、Na、K) の塩とをテトラヒドロフランのような適切な溶媒中で反応させて対応するリチウムシクロペンタジエニドを生成することにより達成される。次いで、リチウムシクロペンタジエニドを式  $X-R-A-X_2R$  の化合物 (式中、X はハロゲンであり、好ましくは X は塩素であり、各 R は独立に上で定義した通りであり、A は上で定義した通りであり、好ましくは A はケイ素又はゲルマニウム原子であり、より好ましくは A はケイ素である。) と反応させる。

#### 【0034】

10

$X-R-A-X-Cp1$  (式中、Cp1 は第一のシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型構造体を表す。) で表すことができる上記の生成物を Cp1 と同一の又は異なる第二のリチウムシクロペンタジエニド又はシクロペンタジエニド型構造体である Cp2 と反応させて、 $X-R-ACp2Cp1$  を生成する。

#### 【0035】

次いで、上で得られた生成物  $X-R-ACp2Cp1$  を金属アミドと反応させて反応性のハロゲン化アルキル部分を含有するメタロセンアミドを生成する。例えば、 $X-R-ACp2Cp1$  を式  $M(NR_2)_4$  (本実施形態においては、M は金属原子、好ましくは第4族金属、好ましくは Zr 又は Hf で、より好ましくは Zr であり、R は1~6個の炭素原子を持つアルキル基である。) を持つ金属アミドと結びつける。ここで用いるアミド配位子は、続いて行われるメタロセン成分の構築又は取付け中にメタロセン基の構造的な同一性を保持するための保護基として働く。例えば、配位子  $-NR_2$  はブチル化や還元のような望ましくない反応から金属サイトを保護する。上記保護基は下記のように、後に置換され得る。

20

#### 【0036】

その後、上で得られた生成物を、Cp1 及び/又は Cp2 と同一の又は異なる第三のリチウムシクロペンタジエニド又はシクロペンタジエニド型構造体 (Cp3) と反応させて  $H-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR_2)_2$  を生成し、次いで、例えばブチルリチウムを介して脱プロトン化し、 $Li-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR_2)_2$  を生成する。

30

#### 【0037】

$Li-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR_2)_2$  と  $Cp4MCl_3$  との反応により  $Cp4MCl_2Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR_2)_2$  (式中、Cp4 は Cp1 及び/又は Cp2 及び/又は Cp3 と同一の/又は異なる第四の置換又は非置換のシクロペンタジエニド又はシクロペンタジエニド型構造体である。) を生成する。

#### 【0038】

それから、 $Cp4MCl_2Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR_2)_2$  を例えば過剰のクロトリメチルシランと反応させて  $Cp4MCl_2Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)MCl_2$  を生成する。

#### 【0039】

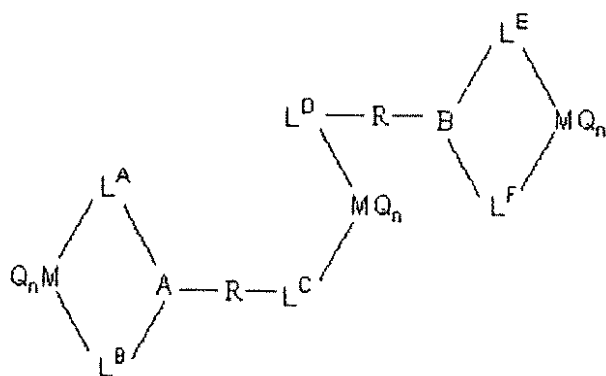
40

一実施形態においては、連結メタロセン錯体では第一の架橋メタロセン成分が非架橋メタロセン成分に連結し、それが第二の架橋メタロセン成分に連結している。この実施形態においては、非架橋メタロセン成分の第一の配位子構造体は第一の架橋メタロセン成分の架橋基へ結合しており、非架橋メタロセン成分の第二の配位子構造体は第二の架橋メタロセン成分の架橋基へ結合している。

#### 【0040】

別の一実施形態においては、連結メタロセン錯体は式 II で表される。

#### 【化2】



式 II

10

## 【0041】

式 I I において、金属原子 M、脱離基 Q、n、配位子  $L^A$ 、 $L^B$ 、 $L^C$  及び  $L^D$ 、架橋基 A 及び連結基 R は式 I で定義した通りである。 $L^B$  及び  $L^F$  は独立に式 I で定義した  $L^A$ 、 $L^B$ 、 $L^C$  及び  $L^D$  と同じ定義とする。B は架橋基であり、式 I で定義した A と同じ定義とする。B は A と同一の又は異なるものである。

## 【0042】

一実施形態においては、式 I I 中、 $L^A$ 、 $L^B$ 、 $L^C$ 、 $L^D$ 、 $L^E$  及び  $L^F$  はそれぞれ置換又は非置換のシクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル及びベンズインデニル配位子、並びにそれらの部分的に水素化した形態、例えばテトラヒドロインデニルである。更に、別の一実施形態においては、 $L^A$  は  $L^E$  と同じで、 $L^B$  は  $L^F$  と同じで、 $L^C$  は  $L^D$  と同じで、 $L^A$  及び  $L^B$  に結合している金属原子は  $L^E$  及び  $L^F$  に結合している金属原子と同じである。別の一実施形態においては、随意的な置換基は 1～4 個の炭素原子を持つアルキル基から選択される。

20

## 【0043】

別の一実施形態においては、式 I I の連結メタロセン錯体にはモノマー多量組込メタロセンである第一及び第二の架橋メタロセン成分と、モノマー多量組込体比べてモノマー少量組込体である非架橋メタロセン成分とが含まれる。

## 【0044】

別の一実施形態においては、式 I I の連結メタロセン錯体は、例えば、ハロゲン化アルキル部分を持つシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型配位子を生成することにより製造可能である。これは、置換又は非置換のシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型化合物と、メチルリチウム又は n-ブチルリチウムのようなアルカリ金属 (Li、Na、K) の塩とをテトラヒドロフランのような適切な溶媒中で反応させて対応するリチウムシクロペンタジエニドを生成することにより達成される。次いで、リチウムシクロペンタジエニドを式  $X-R-A-X_2R$  の化合物 (式中、X はハロゲンであり、好ましくは X は塩素であり、各 R は独立に上で定義した通りであり、A は上で定義した通りであり、好ましくは A はケイ素又はゲルマニウム原子であり、より好ましくは A はケイ素である。) と反応させる。

30

40

## 【0045】

$X-R-A-X-Cp1$  (式中、Cp1 は第一のシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型構造体を表す。) で表すことができる上記の生成物を Cp1 と同一の又は異なる第二のリチウムシクロペンタジエニド又はシクロペンタジエニド型構造体である Cp2 と反応させて、 $X-R-ACp2Cp1$  を生成する。

## 【0046】

次いで、上で得られた生成物  $X-R-ACp2Cp1$  を金属アミド、好ましくは第 4 族金属のアミドと反応させて反応性のハロゲン化アルキル部分を含有するメタロセンアミドを生成する。例えば、 $X-R-ACp2Cp1$  を式  $M(NR_2)_4$  (本実施形態においては、M は第 4 族の金属、好ましくは Zr 又は Hf で、より好ましくは Zr であり、R は 1～6

50

個の炭素原子を持つアルキル基である。)を持つ金属アミドと結びつける。

【0047】

その後、上記反応で得られた生成物を、C p 1 及び／又はC p 2 と同一の又は異なる第三のリチウムシクロペンタジエニド又はシクロペンタジエニド型構造体 (C p 3) と反応させてH-C p 3-R-A (C p 1) (C p 2) M (N R<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を生成し、次いで、例えばブチルリチウムを介して脱プロトン化し、L i-C p 3-R-A (C p 1) (C p 2) Z r (N R<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を生成することができる。

【0048】

次いで、2当量の生成物L i-C p 3-R-A (C p 1) (C p 2) Z r (N R<sub>2</sub>)<sub>2</sub>と、式M C l<sub>4</sub>とを反応させてC l<sub>2</sub>M [C p 3-R-A (C p 1) (C p 2) Z r (N M e<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>を生成する。 10

【0049】

その後、C l<sub>2</sub>M [C p 3-R-A (C p 1) (C p 2) Z r (N M e<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>を過剰のクロロトリメチルシランと反応させてC l<sub>2</sub>Z r [C p 3-R-A (C p 1) (C p 2) Z r C l<sub>2</sub>]<sub>2</sub>を生成する。

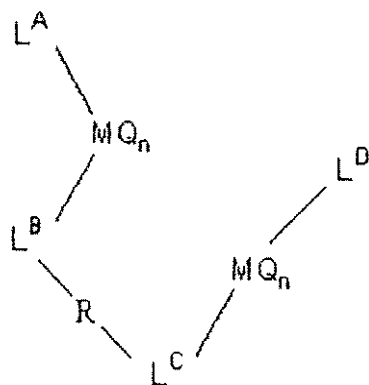
【0050】

一実施形態においては、連結メタロセン錯体において第一の非架橋メタロセン成分が第二の非架橋メタロセン成分に連結しており、ここでは第一の非架橋メタロセン成分の配位子構造体が第二の非架橋メタロセン成分の配位子構造に結合している。

【0051】

別の一実施形態においては、連結メタロセン錯体は式IIIで表される。 20

【化3】



式 III

30

【0052】

式IIIにおいて、金属原子M、脱離基Q、n、配位子L<sup>A</sup>、L<sup>B</sup>、L<sup>C</sup>及びL<sup>D</sup>並びに連結基Rは式Iで定義した通りである。

【0053】

別の一実施形態においては、式IIIの連結メタロセン錯体は、上で定義したコモノマー多量組込メタロセン構造体であるメタロセン成分と、第一のメタロセン成分に比べてコモノマー少量組込体であるメタロセン成分を含む。例えば、H f系はそれに対応するZ r系よりもコモノマー多量組込体であることが知られている。 40

【0054】

別の一実施形態においては、式IIIの連結メタロセン錯体は、例えば、ハロゲン化アルキル部分を持つシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型配位子を生成することにより製造可能である。これは、置換又は非置換のシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型化合物と、メチルリチウム又はn-ブチルリチウムのようなアルカリ金属 (L i、N a、K) の塩とをテトラヒドロフランのような適切な溶媒中で反応させて対応するリチウムシクロペンタジエニドを生成することにより達成される。次いで、リチウムシクロペンタジエニドを式C l-R-B rの化合物 (式中、各Rは独立に上で定義した通りである。) 50

と反応させる。

【0055】

次いで、生成物の  $X-R-Cp1$ （式中、 $Cp1$ は第一のシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型構造体を表し、 $X$ はハロゲンであり、 $R$ は上で定義した通りである。）を金属アミド、好ましくは第4族金属のアミドと反応させて反応性のハロゲン化アルキル部分を含有するメタロセンアミドを生成する。 $Cl-R-Cp1$ を式  $M(NR_2)_4$ を持つ金属アミドと結びつける（本実施形態においては、 $M$ は第4族の金属であり、好ましくは  $Zr$  又は  $Hf$  であり、より好ましくは  $Zr$  であり、 $R$ は1～6個の炭素原子を持つアルキル基である。）。

【0056】

10

その後、上記反応による生成物  $(Cl-R-Cp1)M(NR_2)_3$  をクロロトリメチルシランと反応させて  $(Cl-R-Cp1)M(NR_2)_2Cl$  を生成する。

【0057】

上記生成物を2当量のリチウムシクロペンタジエニド又はシクロペンタジエニド型構造体と反応させて  $(HCp2-R-Cp1)Cp2M(NR_2)_2$ （式中、 $Cp2$ は  $Cp1$  と同一の又は異なる第二のシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型構造体を表す。）を生成する。

【0058】

その後、生成物  $(HCp2-R-Cp1)Cp2M(NR_2)_2$  を、例えばブチルリチウムと反応させて  $(LiCp2-R-Cp1)Cp2M(NR_2)_2$  を生成する。これを更に  $Cp3MCl_3$ （式中、 $Cp3$ は  $Cp1$  及び／又は  $Cp2$  と同一の又は異なる第三のシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型構造体である。）と反応させて、 $(Cl_2MCp3Cp2-R-Cp1)Cp2M(NR_2)_2$  を生成することができる。

20

【0059】

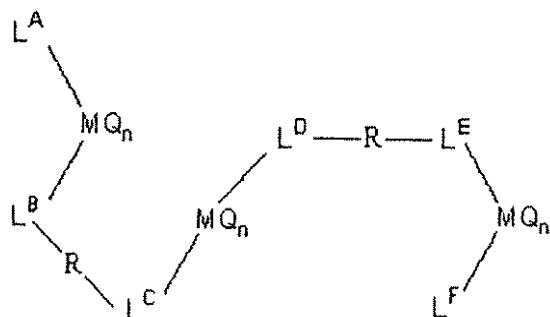
その後、上記反応の生成物をクロロトリメチルシランと反応させて生成物  $(Cl_2MCp3Cp2-R-Cp1)Cp2MCl_2$  を生成することができる。

【0060】

一実施形態においては、連結メタロセン錯体において第一の非架橋メタロセン成分が第二の非架橋メタロセン成分に連結し、それが第三の非架橋メタロセン成分に連結している。ここでは第一の非架橋メタロセン成分の配位子構造体が第二の非架橋メタロセン成分の配位子構造体に結合し、第二の非架橋メタロセン成分の配位子構造体が第三の非架橋メタロセン成分の配位子構造体に結合している。別の一実施形態においては、連結メタロセン錯体は式IVで表される。

30

【化4】



40

式 IV

【0061】

式IVにおいて、金属原子  $M$ 、脱離基  $Q$ 、 $n$ 、配位子  $L^A$ 、 $L^B$ 、 $L^C$ 、 $L^D$ 、 $L^E$  及び  $L^F$  及び連結基  $R$  は式I及び式IIで定義した通りである。

【0062】

別の一実施形態においては、式IVの架橋メタロセン錯体はモノマー多量組込体であるメタロセン成分及びモノマー少量組込体であるメタロセン成分を含む。

50

## 【0063】

一実施形態においては、式IV中、 $L^A$ 、 $L^B$ 、 $L^C$ 、 $L^D$ 、 $L^E$ 及び $L^F$ はそれぞれ置換又は非置換のシクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル及びベンズインデニル配位子、並びにそれらの部分的に水素化した形態、例えばテトラヒドロインデニルである。更に、別の一実施形態においては、 $L^A$ は $L^F$ と同じで、 $L^B$ は $L^E$ と同じで、 $L^C$ は $L^D$ と同じで、 $L^A$ 及び $L^B$ に結合している金属原子は $L^E$ 及び $L^F$ に結合している金属原子と同じである。別の一実施形態においては、随意的な置換基は1～4個の炭素原子を持つアルキル基から選択される。

## 【0064】

別の一実施形態においては、式IVの連結メタロセン錯体は、例えば、ハロゲン化アルキル部分を持つシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型配位子を生成することにより製造可能である。これは、置換又は非置換のシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型化合物と、メチルリチウム又はn-ブチルリチウムのようなアルカリ金属 ( $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ ) の塩とをテトラヒドロフランのような適切な溶媒中で反応させて対応するリチウムシクロペンタジエニドを生成することにより達成される。次いで、リチウムシクロペンタジエニドを式C1-R-Brの化合物 (式中、Rは上で定義した通りであり、好ましくはRは上の式Iで定義した通りのアルキル基である。) と反応させる。

10

## 【0065】

次いで、生成物C1-R-Cp1を第4族金属のアミドと反応させて反応性のハロゲン化アルキル部分を含有するメタロセンアミドを生成する。C1-R-Cp1を式M( $NR_2$ )<sub>4</sub>を持つ金属アミド (本実施形態においては、Mは第4族の金属で、好ましくはZr又はHfで、より好ましくはZrであり、Rは1～6個の炭素原子を持つアルキル基である。) と結びつけて (X-R-Cp1)<sub>2</sub>M( $NR_2$ )<sub>2</sub>を生成する。

20

## 【0066】

上記反応の生成物 (X-R-Cp1)<sub>2</sub>M( $NR_2$ )<sub>2</sub>をリチウムシクロペンタジエニド又はシクロペンタジエニド型構造体と反応させて (H-Cp2-R-Cp1)<sub>2</sub>M( $NR_2$ )<sub>2</sub> (式中、Cp2はCp1と同一の又は異なる第二のシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型構造体である。) を生成する。次いで、この反応の生成物を、例えばブチルリチウムを介して脱プロトン化し、(Li-Cp2-R-Cp1)<sub>2</sub>M( $NR_2$ )<sub>2</sub>を生成することができる。

30

## 【0067】

生成物 (Li-Cp2-R-Cp1)<sub>2</sub>M( $NR_2$ )<sub>2</sub>をCp3MCl<sub>3</sub>と反応させて (Cp3MCl<sub>2</sub>Cp2-R-Cp1)<sub>2</sub>M( $NR_2$ )<sub>2</sub> (式中、Cp3はCp1及び/又はCp2と同一の又は異なる第三のシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型構造体である。) を生成する。

## 【0068】

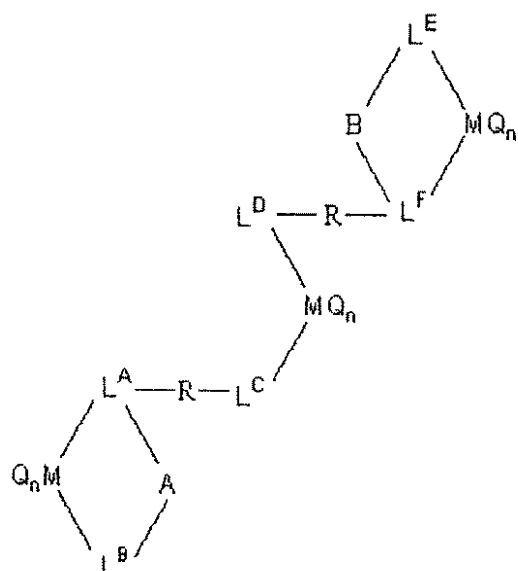
その後、(Cp3MCl<sub>2</sub>Cp2-R-Cp1)<sub>2</sub>M( $NR_2$ )<sub>2</sub>を、例えば過剰のクロトリメチルシランと反応させて (Cp3MCl<sub>2</sub>Cp2-R-Cp1)<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub>を生成することができる。

## 【0069】

一実施形態においては、連結メタロセン錯体において第一の架橋メタロセン成分が非架橋メタロセン成分に連結し、それが第二の架橋メタロセン成分に連結している。ここでは第一の架橋メタロセンの配位子構造体が非架橋メタロセンの第一の配位子構造体に結合しており、第二の架橋メタロセンの配位子構造体が非架橋メタロセン成分の第二の配位子構造体に結合している。本実施形態では、連結メタロセン錯体は式Vで表される。

40

## 【化5】



式 V

10

## 【0070】

式 V において、金属原子 M、脱離基 Q、n、配位子  $L^A$ 、 $L^B$ 、 $L^C$ 、 $L^D$ 、 $L^E$  及び  $L^F$ 、架橋基 A 及び B、並びに連結基 R は式 I 及び式 II で定義した通りである。

## 【0071】

20

一実施形態においては、式 V 中、 $L^A$ 、 $L^B$ 、 $L^C$ 、 $L^D$ 、 $L^E$  及び  $L^F$  はそれぞれ置換又は非置換のシクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル及びベンズインデニル配位子、並びにそれらの部分的に水素化した形態、例えばテトラヒドロインデニルである。更に、別の一実施形態においては、 $L^A$  は  $L^F$  と同じで、 $L^B$  は  $L^E$  と同じで、 $L^C$  は  $L^D$  と同じで、 $L^A$  及び  $L^B$  に結合している金属原子は  $L^E$  及び  $L^F$  に結合している金属原子と同じである。別の一実施形態においては、随意的な置換基は 1～4 個の炭素原子を持つアルキル基から選択される。

## 【0072】

別の一実施形態においては、式 V の連結メタロセン錯体はコモノマー多量組込メタロセン構造体である第一及び第二の架橋メタロセン成分と、コモノマー少量組込体である非架橋メタロセン成分を含む。

30

## 【0073】

別の一実施形態においては、式 V の連結メタロセン錯体は、例えば、ハロゲン化アルキル部分を持つシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型配位子を生成することにより製造可能である。これは、置換又は非置換のシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型化合物と、メチルリチウム又は n-ブチルリチウムのようなアルカリ金属 (Li、Na、K) の塩とをテトラヒドロフランのような適切な溶媒中で反応させて対応するリチウムシクロペンタジエニドを生成することにより達成される。次いで、リチウムシクロペンタジエニドを式  $C1-R-Br$  の化合物 (式中、各 R は独立に上で定義した通りである。) と反応させる。

40

## 【0074】

次いで、上で得られた生成物  $X-R-Cp1$  を金属アミド、好ましくは第 4 族金属のアミドと反応させて反応性のハロゲン化アルキル部分を含有するメタロセンアミドを生成する。 $Cp1$  はシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型構造体である。 $X-R-Cp1$  を式  $M(NR_2)_4$  を持つ金属アミド (本実施形態においては、M は第 4 族の金属原子、好ましくは Zr 又は Hf で、より好ましくは Zr であり、R は 1～6 個の炭素原子を持つアルキル基である。) と結びつける。

## 【0075】

上記反応の生成物をリチウムシクロペンタジエニド又はシクロペンタジエニド型構造体と反応させて  $(H-Cp2-R-Cp1)_2M(NR_2)_2$  を生成し、次いで、ブチルリチウ

50

ムを介して脱プロトン化し、 $(Li-Cp2-R-Cp1)_2M(NR_2)_2$ を生成することができる。Cp2はCp1と同一の又は異なる第二のシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型構造体を表す。

#### 【0076】

生成物 $(Li-Cp2-R-Cp1)_2M(NR_2)_2$ を $X_2A$ と反応させて $(X-A-HCp2-R-Cp1)_2M(NR_2)_2$ を生成し、これを更にリチウムシクロペンタジエニド又はシクロペンタジエニド型構造体と反応させて $(HCp3-A-HCp2-R-Cp1)_2M(NR_2)_2$ (式中、Cp3はCp1及び／又はCp2と同一の又は異なるシクロペンタジエン又はシクロペンタジエン型構造体である。)を生成することができる。

#### 【0077】

$(HCp3-A-HCp2-R-Cp1)_2M(NR_2)_2$ を $M(NR_2)_4$ と反応させて $(R_2N)_2MCp3-A-Cp2-R-Cp1)_2M(NR_2)_2$ を生成することができ、これを更にクロロトリメチルシランで処理して $(Cl_2MCp3-A-Cp2-R-Cp1)_2MCl_2$ を生成することができる。

#### 【0078】

上の式I～Vに関して、好ましい実施形態においては、Mは元素の周期表の第3～10族及びランタノイド系列から、好ましくは第3～6族から、より好ましくはZr及びHfのような第4族の金属から選択される。配位子 $L^A$ 、 $L^B$ 、 $L^C$ 、 $L^D$ 、 $L^E$ 及び $L^F$ は、存在する場合には、独立に置換又は非置換のシクロペンタジエニル配位子及びシクロペンタジエニル型配位子、好ましくは置換又は非置換のシクロペンタジエニル、インデニル又はフルオロレニル配位子から選択される。A及び／又はBは炭素、ケイ素又はゲルマニウムを含む。Rは置換又は非置換のアルキル、アルケニル、アルコキシ又はアリール基である。各Qは独立にハロゲン及びアルキル基から選択され、又は二つの基Qは一緒に二価のアニオン性キレート配位子を形成する。nはMの形式的な酸化状態に依存して0、1又は2である。

#### 【0079】

ここで用いる“アルキル”は直鎖、分枝鎖又は環状のアルキル基を意味する。そのような基の例には、限定的ではないが、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソアミル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、オクチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が含まれる。環状のアルキル基は一つ以上の直鎖及び／又は分枝鎖アルキル基で置換してもよい(すなわち、メチルシクロヘキシル等のようなアルキルシクロアルキルとすることができる。)。反対に、直鎖及び分枝鎖アルキル基は一つ以上の環状のアルキル基で置換してもよい(すなわち、シクロヘキシルメチル等のようなシクロアルキルアルキル基とすることができる。)。更に、特に指示がない限り、上記アルキル基は、ハロゲン(例としてF、Cl、Br)、アルコキシ(例としてメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等)、ヒドロキシ、アミノ、モノアルキルアミノ(例としてメチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ等)、ジアルキルアミノ(例としてジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、ピペリジノ等)、及びトリヒドロカルビルシリル(例としてトリメチルシリル、トリフェニルシリル等)から独立に選択される一つ以上の基で好ましく置換することができる。特に断りのない限り、“アルキル”の上記定義は一つ以上のアルキル基を含む官能基にも適用する。

#### 【0080】

ここで用いる“アルケニル”は上で定義した“アルキル”であって一つ以上の二重及び／又は三重結合を持つものを意味する。アルケニル基の例には、限定的ではないが、エテニル、プロペニル、アリル、ブテニル、プロパルギル、1,4-ブタジエニル、イソプロペニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル、シクロペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、シクロオクタジエニル等が含まれる。

#### 【0081】

ここで用いる“アルコキシ”はアルキル又はアルケニルエーテル基であり、ここで“アル

10

20

30

40

50

キル”及び“アルケニル”は上で定義したとおりである。好適なアルキルエーテル基の例には、限定的ではないが、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、アリルオキシ、トリフルオロメトキシ等が含まれる。

#### 【0082】

ここで用いる“アリアル”は芳香族基、例えば、フェニル、ナフチル、アズレニル、フェナントリル又はアントラセニル基等を意味し、これらは随意的に、1個以上（例として2又は3個）のヘテロ原子（好ましくはN、O、S及びこれらの組み合わせから選択される。）を環中に含み、及び／又は一つ以上の同一の又は異なる置換基、例えばアルコキシ、アリアル、ハロゲン、ヒドロキシ、アミノ、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、ニトロ、トリヒドロカルビルシリル、アルキル-CO、アルキルスルフォニル、アルキル-O-CO等を有する（用語は上で定義したとおりである。）。アリアル基の非限定的な実例にはフェニル、ナフチル、フルオレニル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、フルオロフェニル、ペルフルオロフェニル、ヒドロキシフェニル、アニシル、ビフェニル、ニトロフェニル、アセチルフェニル、アミノフェニル、ピリジル、ピリダジル、キノリル等が挙げられる。アリアル基に対して炭素数が与えられるときは、環中のヘテロ原子は炭素原子として数える。特に断りのない限り、“アリアル”の上記定義は一つ以上のアリアル基を含む官能基にも適用する。例えば、“アリアルオキシ”はアリアルエーテル基を意味し、その中の“アリアル”は上で定義した通りである。

10

#### 【0083】

ここで用いる“ヒドロカルビル”はアルキル、アルケニル、アリアルアルキル、アリアルアルケニル及びアルキルアリアル基を包含し、ここで“アルキル”、“アルケニル”及び“アリアル”は上で定義した通りである。好ましいヒドロカルビル基は1～100,000個の炭素原子、1～10,000個の炭素原子、1～1,000個の炭素原子、1～500個の炭素原子、1～100個の炭素原子、1～20個の炭素原子、1～10個の炭素原子、又は1～6個の炭素原子を含む。

20

#### 【0084】

ここで用いる“ハロゲン”は、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素又はこれらの任意の部分集合を意味する。

#### 【0085】

#### 活性化剤

本発明の連結メタロセン錯体は、典型的には、オレフィンの配位、挿入及び重合が行われる空の配位部位を有する化合物を生じるように種々の方法で活性化される。本明細書及び添付の特許請求の範囲においては“活性化剤”を、中性の錯体触媒を触媒的に活性な錯体触媒へ転換することにより、上述したいずれかの錯体触媒を活性化できる任意の化合物と定義する。活性化剤の非限定的な例には、アルミノキサン、アルミニウムアルキル及びイオン化活性化剤が含まれ、これらは中性又はイオン性の場合がある。

30

#### 【0086】

#### アルミノキサン及びアルミニウムアルキル活性化剤

一実施形態においては、本発明の連結メタロセン錯体を活性化するためにアルミノキサンを利用する。アルミノキサンは一般に $-Al(R)-O-$ （式中、Rはアルキル基）のサブユニット（通常6～40個）を含有する低重合、環式又は非環式の化合物である。アルミノキサンの非限定的な実例にはメチルアルミノキサン（MAO）、変性メチルアルミノキサン（MMAO）、エチルアルミノキサン及びイソブチルアルミノキサンが含まれる。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を加水分解することにより製造することができる。MMAOはトリメチルアルミニウム及びトリイソブチルアルミニウムのようなより高級のトリアルキルアルミニウム化合物を加水分解することにより製造することができ、一般には脂肪族溶媒により良く溶解し、保存中はより安定である。アルミノキサン及び変性アルミノキサンの製造には種々の方法があるが、その非限定的な例が米国特許第4,665,208号、同第4,952,540号、同第5,091,352

40

50

号、同第5, 206, 199号、同第5, 204, 419号、同第4, 874, 734号、同第4, 924, 018号、同第4, 908, 463号、同第4, 968, 827号、同第5, 308, 815号、同第5, 329, 032号、同第5, 248, 801号、同第5, 235, 081号、同第5, 157, 137号、同第5, 103, 031号、同第5, 391, 793号、同第5, 391, 529号、同第5, 693, 838号、同第5, 731, 253号、同第5, 731, 451号、同第5, 744, 656号、同第5, 847, 177号、同第5, 854, 166号、同第5, 856, 256号及び同第5, 939, 346号、並びにEP-A-0 561 476号、EP-B1-0 279 586号、EP-A-0 594-218号及びEP-B1-0 586 665号、並びにWO 94/10180号及びWO 99/15534号に記載されている。別のアルモキサンはMMAO助触媒型3A (Akzo Chemicals社より、「Modified Methylaluminoxane type 3A」の商品名で市販されており、米国特許第5, 041, 584号で保護されている。)

10

#### 【0087】

本発明の連結メタロセン錯体用に活性化剤として利用可能なアルミニウムアルキル化合物の非限定的な事例にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、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等が含まれる。

#### 【0088】

##### B. イオン化活性化剤

20

例えば、トリ( $n$ -ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリスペルフルオロフェニルホウ素メタロイド前駆体又はトリスペルフルオロナフチルホウ素メタロイド前駆体、ポリハロゲン化ヘテロボランのアニオン(WO 98/439 83号を参照のこと。)、ホウ酸(米国特許第5, 942, 459号を参照のこと。)及びこれらの組み合わせのような、中性又はイオン性のイオン化又は化学両論的活性化剤を使用することも本発明の範囲に入る。中性又はイオン性の活性化剤を単独で又はアルミノキサン又は変性アルミノキサン活性化剤と組み合わせて用いることも本発明の範囲に入る。

#### 【0089】

中性の化学量論的活性化剤の非限定的な例には、三置換型のホウ素、テルリウム、アルミニウム、ガリウム、インジウム及びこれらの組み合わせが含まれる。三つの置換基はそれぞれ独立にアルキル、アルケニル、ハロゲン、置換アルキル、アリール、アリールハライド、アルコキシ及びハライド基から選択される。好ましくは、上記三つの基は独立にハロゲン、単環式又は多環式(ハロ置換を含む)のアリール、アルキル、アルコキシ及びアルケニル基及びこれらの混合から選択される。1~20個の炭素原子を有するアルキル基、1~20個の炭素原子を有するアルケニル基、1~20個の炭素原子を有するアルコキシ基及び6~20個の炭素原子を有するアリール基(置換アリール基を含む)が好ましい。より好ましくは、上記三つの基は独立に、1~4個の炭素原子を有するアルキル、フェニル及びナフチル基から選択される。さらにより好ましくは、上記三つの基はハロゲン化、好ましくはフッ素化したアリール基である。もっとも好ましくは、中性の化学量論的活性化剤はトリスペルフルオロフェニルホウ素又はトリスペルフルオロナフチルホウ素である。

30

40

#### 【0090】

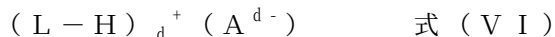
イオン性の化学量論的活性化剤化合物は活性プロトン、又はイオン化化合物のイオン残渣に会合するが配位はしない、若しくはわずかにゆるく配位した他のいくつかのカチオンを含有することができる。上記化合物等は、EP-A-0 570 982号、EP-A-0 520 732号、EP-A-0 495 375号、EP-B1-0 500 944号、EP-A-0 277 003号及びEP-A-0 277 004号、並びに米国特許第5, 153, 157号、同第5, 198, 401号、同第5, 066, 741号、同第5, 206, 197号、同第5, 241, 025号、同第5, 384, 299号

50

、同第5，502，124号及び同第5，643，847号に記載されている。

#### 【0091】

好ましい実施形態においては、化学量論的活性化剤はカチオン及びアニオン成分を含み、式VIで表すことができる。



(式中、Lは中性ルイス塩基であり；Hは水素であり； $(L-H)^+$ はブレンステッド酸であり； $A^{d-}$ は電荷d-を持つ非配位アニオンであり；dは1～3の整数である。)

#### 【0092】

カチオン成分 $(L-H)_d^+$ には、プロトン化し、又はアルキル若しくはアリアル基のような部分を触媒前駆体化合物から引き抜いてカチオン性遷移金属種とすることができる、プロトン若しくはプロトン化したルイス塩基のようなブレンステッド酸又は還元可能なルイス酸が含まれ得る。 10

#### 【0093】

活性化カチオン $(L-H)_d^+$ はプロトンを触媒前駆体に供与して遷移金属カチオンとすることのできるブレンステッド酸とすることができ、アンモニウム、オキシニウム、ホスフォニウム、シリリウムの種及びこれらの混合物が含まれ、好ましくはメチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N，N-ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-ブロモ-N，N-ジメチルアニリン及びp-ニトロ-N，N-ジメチルアニリンから誘導されるアンモニウム種；トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン及びジフェニルホスフィンから誘導されるホスフォニウム種；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサンのようなエーテルから誘導されるオキシニウム種；ジエチルチオエーテル及びテトラヒドロチオフェンのようなチオエーテルから誘導されるスルホニウム種、及びこれらの混合物である。活性化カチオン $(L-H)_d^+$ は銀、カルボニウム、トロピリウム、カルベニウム、フェロセニウムの種及びこれらの混合物、好ましくはカルボニウム又はフェロセニウム種のような引き抜き性の部分とすることもできる。もっとも好ましくは、 $(L-H)_d^+$ はトリフェニルカルボニウムである。 20

#### 【0094】

アニオン成分 $A^{d-}$ には式 $[M^{k+}Q_n]^{d-}$ （式中、kは1～3の整数；nは2～6の整数； $n-k=d$ ；Mは元素の周期表の第13族から選択される元素で、好ましくはホウ素又はアルミニウム；そしてQは独立に水素化物、架橋又は非架橋のジアルキルアミド、ハライド、アルコキシド、アリアルオキシド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ハロカルビル、置換ハロカルビル、及びハロ置換ヒドロカルビル基で、前記Qは最大20個の炭素原子を有する（ただし、Qがハライドであるのは1回を超えないことを条件とする。）。）を有するものが含まれる。好ましくは、各Qは1～20個の炭素原子を有するフッ素化ヒドロカルビル基であり、より好ましくは各Qはフッ素化アリアル基であり、そしてもっとも好ましくは各Qはペンタフルオロアリアル基である。好適な $A^{d-}$ 種の非限定的な例には米国特許第5，447，895号に開示されているようなジボロン化合物も含まれ、その開示内容を本明細書に完全に援用する。 30

#### 【0095】

もっとも好ましくは、イオン性の化学量論的活性化剤 $(L-H)_d^+ (A^{d-})$ は、N，N-ジメチルアニリニウム テトラ（ペルフルオロフェニル）ボレート又はトリフェニルカルベニウム テトラ（ペルフルオロフェニル）ボレートである。 40

#### 【0096】

一側面においては、活性プロトンを含むしないが触媒前駆体化合物のカチオンを生成することのできるイオン性のイオン化化合物を用いる活性化法及び該化合物の非配位性アニオンをも企図し、これらはEP-A-0 426 637号、EP-A-0 573 403号及び米国特許第5，387，568号に記載されている。

#### 【0097】

活性化剤成分の金属又はメタロイドと担持された連結メタロセン錯体触媒の金属とのモル 50

比は0.3 : 1 ~ 1000 : 1、好ましくは20 : 1 ~ 800 : 1、もっとも好ましくは50 : 1 ~ 500 : 1の範囲である。活性化剤がアニオンであるテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素をベースとしたイオン化活性化剤の場合は、活性化剤成分の金属又はメタロイドとメタロセン触媒の金属成分とのモル比は、好ましくは0.3 : 1 ~ 3 : 1の範囲である。

#### 【0098】

非担持メタロセン触媒系を利用する場合は活性化剤成分の金属又はメタロイドと連結メタロセン錯体触媒の金属とのモル比は、0.3 : 1 ~ 10,000 : 1、好ましくは100 : 1 ~ 5000 : 1、そしてもっとも好ましくは500 : 1 ~ 2000 : 1の範囲である。

10

#### 【0099】

##### 担持材料及び担持方法

上述した連結メタロセン錯体触媒は、当該技術分野で公知の担持方法又は以下に記載する担持方法の一つを使用して1種以上の支持材料又は担体と組み合わせることができる。一実施形態においては、本発明の方法は重合触媒系を担持された形態、例えば、支持体又は担体に堆積し、結合し、接触し、組込み、吸着し、又は吸収された形態で使用する。

#### 【0100】

“支持体”又は“担体”は交換可能に使用され、任意の支持材料であり、好ましくは多孔性の支持材料、例えば、タルク、無機酸化物及び無機塩化物である。他の担体には、ポリスチレンのような樹脂質の支持材料、ポリスチレンジビニルベンゼンポリオレフィンのような官能化又は架橋した有機担体、又は高分子化合物、ゼオライト、クレー、又は他の任意の有機又は無機の支持材料等、又はこれらの混合物が含まれる。

20

#### 【0101】

好ましい担体は第2、3、4、5、13又は14族の金属酸化物を含む無機酸化物である。好ましい担体には、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、塩化マグネシウム、及びこれらの混合物が含まれる。他の有用な担体にはマグネシア、チタニア、ジルコニア、モンモリロナイト（EP-B10511665号）、ゼオライト等が含まれる。また、上記支持材料の組み合わせ、例えば、シリカクロム、シリカーアルミナ、シリカーチタニア等を使用することが可能である。

#### 【0102】

担体、もっとも好ましくは無機酸化物は、 $10 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の表面積、 $0.1 \sim 4.0 \text{ cc/g}$ の範囲の孔隙量、及び $5 \sim 500 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲の平均粒径を有する。より好ましくは、担体の表面積は $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔隙量は $0.5 \sim 3.5 \text{ cc/g}$ 、及び平均粒径は $10 \sim 200 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。もっとも好ましくは、担体の表面積は $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔隙量は $0.8 \sim 3.0 \text{ cc/g}$ 、及び平均粒径は $5 \sim 100 \text{ }\mu\text{m}$ である。本発明の担体の平均孔径は、典型的には $10 \sim 1000 \text{ }\text{\AA}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{ }\text{\AA}$ 、もっとも好ましくは $75 \sim 350 \text{ }\text{\AA}$ の範囲である。

30

#### 【0103】

本発明のメタロセン触媒系を担持するための方法の例が、米国特許第4,701,432号、同第4,808,561号、同第4,912,075号、同第4,925,821号、同第4,937,217号、同第5,008,228号、同第5,238,892号、同第5,240,894号、同第5,332,706号、同第5,346,925号、同第5,422,325号、同第5,466,649号、同第5,466,766号、同第5,468,702号、同第5,529,965号、同第5,554,704号、同第5,629,253号、同第5,639,835号、同第5,625,015号、同第5,643,847号、同第5,665,665号、同第5,698,487号、同第5,714,424号、同第5,723,400号、同第5,723,402号、同第5,731,261号、同第5,759,940号、同第5,767,032号、同第5,770,664号、及び同第5,468,702号、並びにWO 95/32995号、WO 95/14044号、WO 96/06187号、及びWO 97/02297号に記載

40

50

されている。

#### 【0104】

一実施形態においては、本発明の連結メタロセン錯体を活性化剤とともに同一の若しくは別々に担体上に堆積することができ、又は活性化剤は担持されていない形態で 사용할ことができ、又は本発明の担持されたメタロセン触媒化合物とは異種の担体へ堆積することができ、又はこれらの任意の組み合わせとすることができる。

#### 【0105】

多孔性担体の全孔隙量を測定するための手順は当該技術分野で周知である。上記手順の一つについての詳細がVolume 1、Experimental Methods in Catalytic Research (Academic Press, 1968) (具体的には67～96頁を参照のこと。) で論じられている。この好ましい手順は窒素吸収用の古典的なBET装置の使用を伴う。当該技術分野で周知の別の方法は、Innes, Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration, Vol.28, No.3, Analytical Chemistry p332-334(1956年3月)に記載されている。

10

#### 【0106】

一実施形態においては、連結メタロセン重合錯体触媒は担持されていない形態、好ましくは米国特許第5,317,036号及び同第5,693,727号及びEP-A-0593083号に記載されているような液体の形態で用いられる。液状の重合触媒はWO97/46599号に記載されているようにして反応器に供給することができる。

#### 【0107】

一実施形態においては、1998年7月10日出願の米国特許出願第09/113,216号に記載されているように、本発明の連結メタロセン重合錯体触媒は金属のカルボン酸塩、例えばアルミニウムモノ、ジ-及びトリステアレート、アルミニウムオクタート、オレアート及びシクロヘキシルブチレートのようなアルミニウムカルボキシレートと組み合わせることができる。

20

#### 【0108】

##### 重合プロセス

前述した本発明の連結メタロセン錯体触媒及び触媒系は、幅広い温度及び圧力にわたって任意の重合プロセスにおける使用に好適である。温度は-60℃～280℃、好ましくは50℃～200℃とすることが可能である。一実施形態においては、重合プロセスは70℃を超え、好ましくは80℃を超える温度で行われる。採用される圧力は1気圧～500気圧の範囲又はそれを上回るものとすることができる。

30

#### 【0109】

重合プロセスには溶液、気相、スラリー相及び高圧プロセス又はこれらの組み合わせが含まれる。特に好ましいのは、少なくとも一つがエチレンである1種以上のオレフィンの気相又はスラリー相重合プロセスである。

#### 【0110】

一実施形態においては、本発明の方法は2～30個の炭素原子、好ましくは2～12個の炭素原子、より好ましくは2～8個の炭素原子を有する1種以上のオレフィンモノマーの溶液、高圧、スラリー又は気相重合プロセスを目的とする。本発明はエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、及びデセン-1の2種以上のオレフィンモノマーの重合に特に好適である。

40

#### 【0111】

本発明の方法において有用な他のモノマーにはエチレン系不飽和モノマー、4～18個の炭素原子を有するジオレフィン、共役又は非共役ジエン、ポリエン、ビニルモノマー及び環状オレフィンが含まれる。本発明に有用な非限定的なモノマーには、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及びシクロペンテンが含まれる。

#### 【0112】

本発明の方法のもっとも好ましい実施形態においては、エチレンとともに、4～15個の

50

炭素原子、好ましくは4～12個の炭素原子、もっとも好ましくは4～8個の炭素原子を持つ $\alpha$ -オレフィンを少なくとも一つ有するモノマーを気相プロセス中で重合して、エチレンのコポリマーを製造する。

**【0113】**

本発明の方法の別の一実施形態においては、エチレン又はプロピレンを少なくとも二つの異なるモノマー（随意的にモノマーの一つはジエンとすることができる。）と共に重合して、ターポリマーを形成することができる。

**【0114】**

一実施形態においては、本発明はプロピレンを単独で、或いはエチレン及び／又は4～12個の炭素原子を有する他のオレフィンのような1種以上の他のモノマーと共に重合するための重合方法、とりわけ気相又はスラリー相プロセスを目的とする。ポリプロピレンのポリマーは、米国特許第5,296,434号及び同第5,278,264号に記載されているように、とりわけ架橋したかさ高い配位子を有するメタロセン型触媒を用いて製造することができる。

10

**【0115】**

気相重合プロセスにおいては典型的に連続サイクルが採用されるが、そこでは反応器系のサイクルの一部において、循環ガス流（リサイクル流又は流動化媒体としても知られている。）が重合熱によって反応器中で加熱される。この熱は、反応器の外側にある冷却系によってサイクルの別の一部においてリサイクル組成物から除去される。一般に、ポリマー製造用のガス流動層プロセスにおいては、反応条件下で、1種以上のモノマーを含有するガス状流が触媒の存在下で流動層を連続的に循環する。ガス状流は流動層から取り出し、反応器へ再び戻す。同時に、ポリマー生成物を反応器から回収し、重合したモノマーの代わりに新たなモノマーを加える。（例えば、米国特許第4,543,399号、同第4,588,790号、同第5,028,670号、同第5,317,036号、同第5,352,749号、同第5,405,922号、同第5,436,304号、同第5,453,471号、同第5,462,999号、同第5,616,661号及び同第5,668,228号を参照されたい。）

20

**【0116】**

気相プロセスにおける反応器の圧力は100psig（690kPa）～500psig（3448kPa）、好ましくは200psig（1379kPa）～400psig（2759kPa）、より好ましくは250psig（1724kPa）～350psig（2414kPa）の範囲で変化し得る。

30

**【0117】**

気相プロセスにおける反応器の温度は30℃～120℃、好ましくは60℃～115℃、より好ましくは70℃～110℃、もっとも好ましくは70℃～95℃の範囲で変化し得る。

**【0118】**

本発明の方法が企図する他の気相プロセスには米国特許第5,627,242号、同第5,665,818号及び同第5,677,375号、及びEP-A-0794200号、EP-A-0802202号及びEP-B-634421号に記載されているものが含まれる。

40

**【0119】**

好ましい実施形態においては、本発明において使用する反応器は、ポリマーを1時間当たり500lbs（227kg/hr）より多くから200,000lbs/hr（90,900kg/hr）まで又はそれより多く、好ましくは1000lbs/hr（455kg/hr）より多く、より好ましくは10,000lbs/hr（4540kg/hr）より多く、さらにより好ましくは25,000lbs/hr（11,300kg/hr）、さらにより好ましくは35,000lbs/hr（15,900kg/hr）より多く、さらにより好ましくは50,000lbs/hr（22,700kg/hr）より多く、もっとも好ましくは65,000lbs/hr（29,000kg/hr）より多くから

50

100, 000 l b s / h r (45, 500 k g / h r) より多くまでのポリマーを生産する能力があり、本発明の方法は当該範囲のポリマーを製造する。

#### 【0120】

スラリー重合プロセスでは一般に1～50気圧さらにはそれを超えるまでの範囲の圧力、そして0℃～120℃の範囲の温度を使用する。スラリー重合においては、固体微粒子のポリマーの懸濁液が、エチレン、モノマー及びしばしば水素を触媒とともに添加する液状重合希釈媒体中で形成される。希釈剤を含む懸濁液は反応器から断続的に又は連続的に除去し、ここで揮発性成分はポリマーから分離して、随意的に蒸留後に、反応器へと再循環させる。重合媒体中で用いる液状希釈剤は典型的には3～7個の炭素原子を有するアルカンであり、好ましくは分枝状アルカンである。使用する媒体は重合条件下で液状で、比較的不活性であるべきである。プロパン媒体を使用するときは、反応希釈剤の臨界温度及び圧力を越えた状態でプロセスを操作しなければならない。好ましくは、ヘキサン又はイソブタン媒体を用いる。

#### 【0121】

本発明の好ましい重合技術は、粒子形重合又はスラリープロセスと呼ばれ、そこでは温度をポリマーが溶解する温度より低く維持する。上記技術は当該技術分野で周知であり、例えば米国特許第3,248,179号に記載されている。他のスラリープロセスにはループ反応器を用いるもの及び複数の攪拌反応器を直列、並列又はそれらの組み合わせで利用するものが含まれる。スラリープロセスの非限定的な例には、連続ループ又は攪拌槽プロセスが含まれる。また、スラリープロセスの他の例は米国特許第4,613,484号に記載されている。

#### 【0122】

##### 本発明のポリマー生成物

本発明の方法において生成されるポリマー及びポリマー含有ブレンドは、幅広い製品及び最終用途に使用することができる。本発明の方法により生成したポリマーは線状の低密度ポリエチレン、エラストマー、プラストマー、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリプロピレンコポリマーを含む。

#### 【0123】

ポリマー、典型的にはエチレンベースのポリマーは、0.86 g / c c ~ 0.97 g / c c、好ましくは0.88 g / c c ~ 0.965 g / c c、より好ましくは0.900 g / c c ~ 0.96 g / c c、さらにより好ましくは0.905 g / c c ~ 0.95 g / c c、さらにいっそう好ましくは0.910 g / c c ~ 0.940 g / c c、もっとも好ましくは0.915 g / c c を超えて0.930 g / c c までの範囲の密度を有する。

#### 【0124】

本発明の触媒を用いて生成したポリマーの溶融強度は、6 c N を超え、好ましくは7 c N を超え、もっとも好ましくは8 c N 以上である。本特許出願及び添付の特許請求の範囲においては、溶融強度はインストロン細管レオメーターを Goettfert Rheotens (商品名) 溶融強度装置と共に用いて測定する。キャピラリーダイから押し出されたポリマー溶融ストランドは装置上の二つの反転ホイールの間に捕らえられる。巻き取り速度は24 mm / s e c<sup>2</sup>の一定の加速度で増加し、加速度は Acceleration Programmer (Model 45917、設定12) によって制御する。ストランドが破断又は引取共振を示し始める前に獲得した最大引張力(c N 単位で)を溶融強度と決定する。レオメーターの温度は190℃に設定する。キャピラリーダイは長さが1インチ(2.54 cm)であり、直径が0.06インチ(0.15 cm)である。ポリマー溶融物は3インチ/min(7.62 cm/min)の速度でダイから押し出される。ダイ出口とホイール接触点の間の距離は3.94インチ(100 mm)とすべきである。

#### 【0125】

本発明の方法によって生成したポリマーは典型的には重量平均分子量/数平均分子量(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が1.5を超えて15まで、好ましくは2を超えて10まで、より好ましくは2.5を超えて8よりも小さく、もっとも好ましくは3.0～8である分子量分布を有する

。

#### 【0126】

一実施形態においては、本発明のポリマーは3に等しいか又はそれを超え、好ましくは3を超える $M_z/M_w$ を有する。 $M_z$ はZ平均分子量である。別の好ましい実施形態においては、本発明のポリマーは3.0に等しいか又はそれを超えて4までの $M_z/M_w$ を有する。さらに別の好ましい実施形態においては、 $M_z/M_w$ は3を超えて4未満の範囲である。

#### 【0127】

また、本発明のポリマーは、組成分布幅指数(CDBI)により測定すると、狭い組成分布を有し得る。コポリマーのCDBIを決める更なる詳細は当業者に知られている。例えば、1993年2月18日発行のWO 93/03093号(これを本明細書に完全に援用する。)を参照されたい。 10

#### 【0128】

本発明のポリマーは一実施形態において、一般に50%を超えて100%まで、好ましくは99%までの範囲の、好ましくは55%~85%の範囲の、より好ましくは60%~80%の範囲の、更により好ましくは60%を超え、更にいっそう好ましくは65%を超えるCDBIを有する。別の一実施形態においては、ポリマーは50%未満、より好ましくは40%未満、もっとも好ましくは30%未満のCDBIを有する。

#### 【0129】

本発明のポリマーは一実施形態において、ASTM-D-1238-Eで測定すると0.01dg/min~1000dg/min、好ましくは0.01dg/min~100dg/min、より好ましくは0.1dg/min~50dg/min、もっとも好ましくは0.1dg/min~10dg/minのメルトインデックス(MI)又は( $I_2$ )を有する。 20

#### 【0130】

本発明のポリマーは一実施形態において、30~200未満、より好ましくは35~100未満、もっとも好ましくは40~95のメルトインデックス比( $I_{21}/I_2$ )( $I_{21}$ はASTM-D-1238-Fで測定される。)を有する。

#### 【0131】

本発明のポリマーは好ましい実施形態において、好ましくは30を超え、より好ましくは35を超え、さらにより好ましくは40を超え、さらにいっそう好ましくは50を超え、もっとも好ましくは65を超えるメルトインデックス比( $I_{21}/I_2$ )( $I_{21}$ はASTM-D-1238-Fで測定される。)を有する。 30

#### 【0132】

本発明のポリマーは他の任意のポリマーとブレンド及び/又は共有押し出しすることができる。他のポリマーの非限定的な例には、慣例のチーグラ・ナッタ及び/又はメタロセン触媒作用により製造した線状の低密度ポリエチレン、エラストマー、プラストマー、高圧低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等が含まれる。

#### 【0133】

本発明の方法によって製造したポリマー及びそのブレンドはフィルム、シート、及び繊維の押し出し及び共有押し出し、並びに吹き込み成形、射出成形及び回転成形のような成形操作に有用である。フィルムには、食品接触及び非食品接触の用途において収縮フィルム、ラップ、伸縮フィルム、シーリングフィルム、延伸フィルム、スナックの包装、ヘビーデューティーバッグ、買い物袋、焼いた食品又は冷凍食品の包装、医療用包装、工業用ライナー、膜等として有用な、共有押し出し又はラミネートによって成形されたインフレート又は流延フィルムが含まれる。繊維の成形操作には、織物又は不織物の形で用いてフィルター、ダイアパーの繊維、医療用の衣服、地盤用シート等を作るための溶融紡糸、溶液紡糸、及び溶融吹き込みファイバーの操作が含まれる。押し出し成形品には、医療用チューブ、ワイヤやケーブルの被覆、ジオメンブレン、及びポンドライナーが含まれる。成形品にはボトル、タンク、大型の中空品、硬質の食品コンテナ及びおもちゃ等の形をした単層及び多層の構造物が含まれる。 40

## 【0134】

量、濃度、又は他の数値又はパラメーターが好ましい値の上限及び好ましい値の下限のリストとして与えられるときは、範囲が別々に開示されているか否かに関わらず、好ましい値の上限及び好ましい値の下限の任意のペアを形成する全範囲を具体的に開示するものとして理解されるべきである。更に、具体的なパラメーターに対して与えられた任意の二つ（又はそれより多く）の範囲の上限値及び下限値は第一の範囲の下限値と第二の範囲の上限値を組み合わせることにより形成される範囲並びにその逆の場合をも開示するものとして理解されるべきである。

## 【実施例】

## 【0135】

10

本発明の代表的な利点を含めて本発明をより理解できるようにするために、以下の実施例を提供する。

## 【0136】

特に断りのない限り、ドライボックス中の窒素雰囲気下で又はシュレンクラインに接続して全反応を行った。 $n$ -ブチルリチウム（ヘキサン中2.5M）及び溶媒をウィスコンシン州ミルウォーキーに所在するAldrich社から購入した。トルエン中の30重量%メチルアルミノキサンをルイジアナ州バトンルージュに所在するAlbemarle社から購入し、購入したままの状態で使用した。トリイソブチルアルミニウムをテキサス州ヒューストンに所在するAkzo Nobel社から購入し、購入したままの状態で使用した。 $Zr(NMe_2)_4$ をジョーダン等著の(Organometallics 1995, 14, 5.)に記載の方法により調整し、又はマサチューセツ州ニューベリーポートに所在するStrem Chemicals社から購入した。 $Hf(NMe_2)_4$ をStrem Chemicals社から購入した。 $ClCH_2CH_2CH_2SiCl_2(CH_3)$ 及び $n$ -ブチル $_3SnCl$ をペンシルバニア州タリータウンに所在するGelest社から購入した。

20

## 【0137】

実施例1： $ClCH_2CH_2CH_2(CH_3)Si(CpH)(CpMe_4H)$ の合成

$n$ -ブチルリチウム64mL（ヘキサン中2.5M）を、 $-35^\circ C$ でテトラメチルシクロペンタジエンのテトラヒドロフラン溶液（1リットル、2リットルフラスコ）へ滴下して加えた。発熱反応が起こり、白濁した沈殿物が生じる。30.63gの $ClCH_2CH_2CH_2SiCl_2(CH_3)$ をリチウムテトラメチルシクロペンタジエニルのスラリーに加えた。数時間経過後、スラリーは無色の溶液を生じる。11.5gのリチウムシクロペンタジエニルをこの溶液に加え、2時間攪拌した。溶媒を取り除いた。ペンタンを加えて生じたスラリーを濾過すると13.5gを塩化リチウムを生じた。ペンタン溶液を乾燥し、定量的な収量の $ClCH_2CH_2CH_2CH_2(CH_3)Si(CpH)(CpMe_4H)$ を金色の油として単離した。

30

## 【0138】

実施例2： $ClCH_2CH_2CH_2(CH_3)Si(Cp)(CpMe_4)Zr(NMe_2)_2$ の合成

10.0gの $ClCH_2CH_2CH_2CH_2(CH_3)Si(CpH)(CpMe_4H)$ と8.73gの $Zr(NMe_2)_4$ をトルエン200mL中で混ぜ合わせ、この溶液を $100^\circ C$ で15分間攪拌した。溶媒を除去すると黄色の固体が生じた。ペンタンを $-35^\circ C$ に冷却し、この固体を洗浄するのに用いた。11.0gの生成物が得られた。

40

$^1H$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ) ;  $\delta$  0.624 (s), 1.72 (m), 1.89 (s), 1.92 (s), 1.98 (s), 2.02 (2), 2.63 (s), 2.66 (s), 3.55 (t), 5.64 (m), 6.49 (m).

## 【0139】

実施例3： $HIndCH_2CH_2CH_2(CH_3)Si(Cp)(CpMe_4)Zr(NMe_2)_2$ の合成

50

15. 2 g の  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{Cp})(\text{CpMe}_4)\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$  と 3.83 g のリチウムインデニドを  $-35^\circ\text{C}$  でテトラヒドロフラン 150 mL 中で混ぜ合わせた。次いで、この溶液を  $60^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱した。溶媒を取り除いてペントンを加えた。ペントンのスラリーを濾過して塩化リチウムを除去した。ペントン溶液を蒸発すると粘着性の赤色生成物が生じた。

$^1\text{H}$  NMR (THF- $d_8$ ) ;  $\delta$  0.671 (一重線の重なり), 0.705 (一重線の重なり), 1.3 (m) 1.96–2.06 (一重線の重なり), 2.72–2.75 (一重線の重なり), 3.30 (s), 2.07 (s), 5.69 (m), 5.73 (m), 6.28, 6.55, 6.75, 7.12 (m), 7.38 (m).

10

#### 【0140】

実施例 4 :  $\text{CpZr}(\text{Cl})_2\text{IndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{Cp})(\text{CpMe}_4)\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$  の合成

2.0 g の  $\text{HIndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{Cp})(\text{CpMe}_4)\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$  をジエチルエーテル中で  $-35^\circ\text{C}$  に冷却した。1.35 mL の  $n$ -ブチルリチウム (ヘキサン中 2.5 M) をこの溶液に滴下して加えた。0.93 g のシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライドをこの溶液に加え、生じたスラリーを室温に暖め、一晩中攪拌した。溶媒を取り除いて生成物 (1.7 g) をペントンで抽出した。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) ;  $\delta$  0.635 (一重線の重なり), 1.3 (m), 1.33 (m), 1.8–1.99 (一重線の重なり), 2.69 (s), 2.96 (m), 3.15 (m), 5.53 (m), 5.67 (m), 6.01 (s), 6.15 (d), 6.47 (m), 6.68 (d), 7.28 (m), 7.63 (m).

20

#### 【0141】

実施例 5 :  $\text{CpZr}(\text{Cl})_2\text{IndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{Cp})(\text{CpMe}_4)\text{ZrCl}_2$  の合成

$\text{CpZr}(\text{Cl})_2\text{IndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{Cp})(\text{CpMe}_4)\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$  をジクロロメタンに溶解した。過剰のトリメチルシリルクロライドをこの溶液に加え、30 分間攪拌した。ペントンを加えて生成物を沈殿させ、濾過及び真空乾燥した (1.3 g)。

30

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) ;  $\delta$  0.789 (s), 0.800 (s), 1.33 (m), 1.82 (s), 1.83 (s), 1.95 (s), 1.98 (s), 2.99 (m), 3.19 (m), 5.57 (m), 5.69 (m), 6.15 (s), 6.50 (d), 6.69 (d), 6.93 (m), 7.26 (m), 7.64 (t).

注： 残留  $\text{TMSNMe}_2$  @ 0.428 (s), 1.694 (s).

#### 【0142】

実施例 6 :  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}((3,4)\text{PrCpH})_2$  (異性体) の合成

38.9 g の  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$  をリチウム  $n$ -プロピルシクロペンタジエニル (46.3 g) のテトラヒドロフラン溶液に  $-70^\circ\text{C}$  で加えた。1 時間後、このスラリーを室温に暖めた。2 時間後、溶媒を取り除いた。ペントンを加えて生じたスラリーを濾過すると 17 g の塩化リチウムを生じた。このペントン溶液を乾燥し、定量的な量の  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{PrCpH})_2$  を赤茶色の油として単離した。

40

#### 【0143】

実施例 7 :  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}((3,4)\text{PrCp})_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$  (異性体) の合成

$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}((3,4)\text{PrCpH})_2$  (30.0 g) と  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  (31.7 g) をトルエン (200 mL) 中で混ぜ合わせた。次いで、この溶

50

液を60℃で3時間攪拌した。溶媒を取り除き、ペンタンを加え、そこから微量の黄褐色の粉体を取り出した。このペンタン溶液を真空乾燥すると油(40.87g)を生じ、それを更に真空下で3時間70℃に維持した。

#### 【0144】

実施例8: LiIndCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si((3,4)PrCp)<sub>2</sub>Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(異性体)の合成

40.87gのClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si((3,4)PrCp)<sub>2</sub>Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>と8.32gのリチウムインデニドを-35℃でテトラヒドロフラン(150mL)中で混ぜ合わせた。次いで、この溶液を60℃で3時間加熱した。溶媒を取り除き、エーテルを加えた。このエーテルのスラリーを濾過してリチウムクロライドを取り除いた。濾過した溶液を225.5mLのn-ブチルリチウム(ヘキサン中2.5M)と反応させた。この溶液を濃縮し、ペンタンを加えて油を沈殿させた。この油を400mLのペンタンで洗浄するとオレンジ色の固体を生じた。

10

#### 【0145】

実施例9: Cl<sub>2</sub>Zr[IndCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si((3,4)PrCp)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の合成

10gのLiIndCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si((3,4)PrCp)<sub>2</sub>Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>と1.7gのZrCl<sub>4</sub>を-35℃でエーテル中で混ぜ合わせた。この溶液を室温に暖めて一晩攪拌した。溶媒を取り除き、ペンタンを加えた。このペンタンのスラリーを濾過し、生じたペンタン溶液を真空乾燥した。生じたオレンジ色の固体をトルエンに溶かし、過剰のトリメチルシリルクロライドと室温で一晩反応させた。溶媒を取り除きペンタンを加えるとオレンジ色のスラリーが生じ、それを濾過した。このオレンジイエロー色の固体を真空乾燥した。

20

#### 【0146】

実施例10: ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CpHの合成

11.4gのシクロペンタジエニルリチウムを1,4-ブromクロロブタン(27.2g)の溶液へ-70℃で加えた。この溶液を室温に暖めて一晩おいた。溶媒を取り除き、ペンタンを加えた。このペンタンのスラリーを濾過してLiBrを除去した。濾液を真空乾燥すると金色の油を生じた。この油を真空蒸留(ポット温度70℃、蒸留温度40~50℃、500mmHg)した。

30

#### 【0147】

実施例11: (ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cp)<sub>2</sub>Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>の合成

ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CpH(24.0g)とHf(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(25.0g)をトルエン(200mL)中で混ぜ合わせた。このトルエン溶液を60℃で1時間攪拌した。溶媒を真空下で除去すると油を生じ、数日後に凝固した。

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); δ 1.61 (m), 1.68 (m), 2.41 (t), 2.72 (s), 3.47 (t), 5.78 (m), 5.91 (m).

#### 【0148】

実施例12: (HIndCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cp)<sub>2</sub>Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>の合成

40

7.7gの(ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cp)<sub>2</sub>Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>と3.25gのリチウムインデニドをテトラヒドロフラン(150mL)中で混ぜ合わせた。次いで、この溶液を60℃で1時間加熱した。溶媒を取り除き、ペンタンを加えた。このペンタンのスラリーを濾過して塩化リチウムを除去した。生じたペンタン溶液を蒸発させると5.68gの金色の油を生じた。

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); δ 1.67 (m), 2.48 (m), 2.73 (s), 3.26 (s), 3.34 (s), 5.78 (m), 5.91 (m), 6.15 (s), 7.11-7.40 (m).

#### 【0149】

実施例13: (LiIndCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cp)<sub>2</sub>Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>の合成

50

5.68 g の  $(\text{HIndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$  を 5.82 mL の  $n$ -ブチルリチウム (ヘキサン中 2.5 M) と混ぜ合わせた。ペンタンを加え、このペンタンのスラリーを濾過すると 4.90 g の黄色の粉体を生じた。

$^1\text{H}$  NMR (THF- $d_8$ ) ;  $\delta$  1.67 (m), 1.73 (m), 2.48 (t), 2.78 (s), 2.87 (t), 5.72 (d), 5.79 (m), 5.96 (m), 6.38 (d), 6.42, (m), 7.30 (m) .

#### 【0150】

##### 実施例 14 : $(n\text{-bu})_3\text{Sn}(\text{MeInd})$ の合成

1 (3) -メチルインデン (20 g) をジエチルエーテルへ溶かした。この溶液を  $-35^\circ\text{C}$  に冷却した。59.2 mL の  $n$ -ブチルリチウム (ヘキサン中 2.5 M) を滴下して加えた。50.1 g の  $n$ -ブチル $_3\text{SnCl}$  をリチウム 1-メチルインデニルの溶液へゆっくりと加えた。このジエチルエーテル溶媒を真空下で除去した。ペンタンを加え、スラリーを濾過した。真空下でペンタンを除去すると 58.3 g の生成物を得た (黄色油)。

#### 【0151】

##### 実施例 15 : $1\text{-MeIndZrCl}_3$ の合成

32.4 g の  $\text{ZrCl}_4$  をトルエンスラリー (300 mL) に入れた。58.3 g の ( $n$ -ブチル) $_3\text{Sn}(\text{MeInd})$  を滴下して加え、一晩攪拌して反応させた。スラリー中のオレンジ色の粉体を濾過し、ペンタンで洗浄し、真空乾燥した。

#### 【0152】

##### 実施例 16 : $(\text{Cl}_2\text{Zr}(1\text{-MeInd})\text{Ind}-1\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{HfCl}_2$ (異性体) の合成

4.9 g の  $(\text{LiIndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$  と 4.27 g の  $1\text{-MeIndZrCl}_3$  をトルエン中で混ぜ合わせた。生じたスラリーを一晩攪拌した。このトルエンスラリーをセライト (商標名) で濾過し、溶液を過剰の  $\text{TMSCl}$  と (数時間室温で) 反応させた。この溶液を濃縮し、ペンタンを加えるとオレンジ色の粉体を生じた。

#### 【0153】

##### 実施例 17 : 触媒 A の作製

0.024 g の  $\text{CpZr}(\text{Cl})_2\text{IndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{Cp})(\text{CpMe}_4)\text{ZrCl}_2$  と 1.0 g の担持メチルアルミノキサンを混ぜ合わせるとトルエンのスラリーを生じた。15 分後にこのスラリーを濾過し、トルエンで洗浄し、生じた担持触媒を真空乾燥した。

#### 【0154】

##### 実施例 18 : 触媒 B の作製

0.630 g の  $\text{CpZr}(\text{Cl})_2\text{IndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{Cp})(\text{CpMe}_4)\text{ZrCl}_2$  と 42.0 g の担持メチルアルミノキサンを混ぜ合わせるとトルエンのスラリーを生じた。30 分後にこのスラリーを濾過し、ペンタンで洗浄し、生じた担持触媒を一晩真空乾燥した。

#### 【0155】

##### 実施例 19 : 触媒 C の作製

2.0 g の  $\text{Cl}_2\text{Zr}[\text{IndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}((3,4)\text{PrCp})_2\text{HfCl}_2]_2$  と 100 g の担持メチルアルミノキサンを混ぜ合わせるとトルエンのスラリーを生じた。30 分後にこのスラリーを濾過し、ペンタンで洗浄し、生じた担持触媒を一晩真空乾燥した。

#### 【0156】

##### 実施例 20 : 触媒 D の作製

1.06 g の  $(\text{Cl}_2\text{Zr}(1\text{-MeInd})\text{Ind}-1\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{HfCl}_2$  と 42 g の担持メチルアルミノキサンを混ぜ合わせるとトルエンのスラリーを生じた。30 分後にこのスラリーを濾過し、ペンタンで洗浄し、生じた担持触媒を一晩真

10

20

30

40

50

空乾燥した。

# 【0157】

## 実施例 21：触媒 A を用いたエチレン-ヘキセン重合

重合はステンレス製の 1 リットルの Z i p p e r c l a v e (商標名) のオートクレーブ反応器中で行った。反応器は加熱及び冷却用の水ジャケットを備えていた。注入は高圧窒素注入により行った (イソブタン 400 mL、ヘキセン 10 mL、トリイソブチルアルミニウム 100  $\mu$  L)。重合前に、反応器を 100  $^{\circ}$ C で数時間窒素パージした。触媒の注入と同時に必要に応じてエチレンを連続的に供給し、反応器の温度を 85  $^{\circ}$ C に維持しながら反応器圧力を一定 (130 p s i g エチレン) に保った。所定時間経過後、反応を冷却により停止し、圧力を抜き、反応器の内容物を空气中に曝した。液状成分を蒸発し、ポリ (エチレン-co-ヘキセン-1) 樹脂を N<sub>2</sub> パージにて乾燥した。重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn) 及びその比率 Mw/Mn を GPC (ゲル透過クロマトグラフィー) により得た。ヘキセンの組込重量%は <sup>1</sup>H NMR のデータより得た。

# 【0158】

上記手順は 25 mg の触媒 A を用いて行った。40 分後に反応を停止した。反応器の汚れは観察されなかった。

実験 1：ポリマー樹脂 32.7 g (1962 g p o l . / g c a t . h) ; Mw = 59400、Mn = 31800、Mw/Mn = 1.86 ; ヘキセン重量% = 3.7.

実験 2：ポリマー樹脂 27.6 g (1655 g p o l . / c a t . h) ; Mw = 62100、Mn = 34200、Mw/Mn = 1.81 ; ヘキセン重量% = 3.8.

# 【0159】

## 実施例 22：触媒 B を用いたエチレン-ヘキセン重合手順

重合は 8 インチの流動層反応器を用いて気相中で行った。重合前にポリエチレン予備層 (p r e - b e d) を反応器へ加えた。次いで乾燥窒素でパージした。その後、(乾燥した粉状の) 触媒、エチレンモノマー、コモノマー (1-ヘキセン)、水素及び窒素ガスを反応器へ連続的に注入し、同時に指示した有機金属化合物を別の注入口から注入した。気体状組成物はインライン GC により連続的に監視した。重合は 85  $^{\circ}$ C で行った。反応層の重量が一定のレベルに達したときにポリエチレン生成物を吐出口から取り出した。

# 【0160】

## 実施例 22A：

重合は 85  $^{\circ}$ C、エチレン分圧 220 p s i a、反応器圧 350 p s i g、ヘキセン/エチレンのモル比 0.014、及び水素/エチレン比 0.0013 で行った。約 42 ポンドの生成物を得た。触媒 B の活性は生成物中の 5 p p m の H f 及び 2.3 p p m の Z r に対応する。生成物は、メルトインデックスが 3.8 (g m / 10 m i n) で、メルトフローレシオが 27 で、密度が 0.923 g / c c であった。平均粒径は 0.019 インチであり、かさ密度は 26.6 l b / c u . f t . であった。

# 【0161】

## 実施例 22B：

重合条件は、水素の比率以外は実施例 22A と同一であった。水素は反応器へ供給しなかった。反応中に発生する水素に基づく、水素/エチレン比は 0.0003 であった。約 43 ポンドの生成物を得た。触媒の活性は生成物中の 4.5 p p m の H f 及び 1.6 p p m の Z r に対応する。生成物は、メルトインデックスが 0.3 (g m / 10 m i n) で、メルトフローレシオが 58 で、密度が 0.918 g / c c であった。平均粒径は 0.019 インチであり、かさ密度は 29 l b / c u . f t . であった。

# 【0162】

## 実施例 23：触媒 D を用いたエチレン-ヘキセン重合手順

重合は、内径 16.5 インチ (41.9 c m) を持つ直径 18 インチ (45.7 c m)、スケジュール 60 の反応器を備える気相流動層反応器を用いて気相中では実施した。エチレン濃度は一定のエチレン分圧を維持するように制御した。固体の担持触媒 D を精製窒素を用いて流動層へ直接注入した。反応器は全圧 300 p s i g (2069 k P a)、反応器

温度 85℃で操作し、細粒を流動化させるためにガスの空塔速度 2.25 ft/sec (68.6 cm/sec) とした。反応器の温度を一定に保つために、リサイクルガスの温度を連続的に上下に調整し、重合による熱の発生速度のいかなる変化にも対処した。流動層は、粒状生成物の生成速度に等しい速度で層部分を引き抜くことにより、一定の高さに維持した。実施例 23 及び比較例 24 の実験及び生成物のデータを表 1 に示す。

#### 【0163】

比較例 24:  $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{1-MeInd})_2$  及び  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{HfCl}_2$  混合触媒系を用いた重合

ラセミ／メソ型ビス(1-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライドの作製。明るいオレンジ色をしたリチウム(1-メチルインデニド)(4.67 g、34.3 mmol、2.00 当量)の 1,2-ジメトキシエタン(80 mL)溶液へ、 $\text{ZrCl}_4$ (4.00 g、17.2 mmol、1.00 当量)を分けて-35℃で加えた。反応物は当初澄んだ濃い緑色で、その後素早く濁り沈殿を生じた。この混合物を室温に暖めて一晚攪拌した。18時間攪拌した後、濁ったオレンジ色の混合物を真空蒸発するとオレンジイエロー色の固体が残った。この固体をジクロロメタン(3×25 mL)で抽出し、生じた混合物を濾過すると鮮やかな黄色の溶液及びピンク色の固体が得られた。この黄色の溶液を真空蒸発すると、鮮やかな黄色の粉体を残した。収量は 7.05 g(98%)であった。 $^1\text{H}$  NMR で測定したところ、単離した生成物はラセミ異性体とメソ異性体の 1:1 の混合物であった。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  2.36 (s, 6H, Me), 2.42 (s, 6H, Me), 5.76 (d, 2H,  $\text{C}_5$  ring-H), 5.94 (d, 2H,  $\text{C}_5$  ring-H), 6.10 (d, 2H,  $\text{C}_5$  ring-H), 6.36 (d, 2H,  $\text{C}_5$  ring-H), 7.28 (m, 8H,  $\text{C}_6$  ring-H), 7.45-7.63 (m, 8H,  $\text{C}_6$  ring-H).

#### 【0164】

ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライドの作製。 $\text{HfCl}_4$ (30.00 g、93.7 mmol、1.00 当量)を分けて、冷却した(-35℃)エーテル(400 mL)へ加えると白色の懸濁液を得た。この懸濁液を簡単に攪拌して再度-35℃へ冷却した。リチウム(プロピルシクロペンタジエニル)(21.38 g、187 mmol、2.00 当量)をこの冷却した懸濁液に分けて加えると、明るいマニラブラウン色の混合物を得た。この混合物を室温に暖めて一晚攪拌した。17時間攪拌した後、この茶色の混合物を濾過して淡黄色の溶液及び茶色の固体を得た。この固体をエーテルで洗浄し、混ぜ合わせたエーテル溶液を約 100 mL になるまで真空下で濃縮した。この冷たい濃縮溶液を濾過すると明るい淡黄色の結晶が得られ、これを真空乾燥した。収量は 32.69 g(75%)であった。濾液は再度濃縮して約 20 mL にし、濾過及び真空乾燥により第二の結晶物を単離した。全収量は 33.59 g(77%)であった。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  0.92 (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.56 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.60 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6.10 (m, 4H, ring-H), 6.21 (m, 4H, ring-H).

#### 【0165】

担持したラセミ／メソ型ビス(1-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライドの作製。37.27 g の 30 重量% MAO トルエン溶液と 39.00 g のトルエンを混ぜ合わせると澄んだ無色の溶液を得た。この溶液を 15 分間攪拌し、次いで 0.675 g のラセミ／メソ型ビス(1-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライドを加えた。溶液は最初黒ずんで暗い赤色となったが、すぐに明るくなって澄んだオレンジ色となった。反応液を 15 分間攪拌して、30.00 g の Davison 948 シリカ(50  $\mu$ 、600℃で乾燥)(商品名)を加え、生じた濁った混合物をスパチュラを使って手動で 10 分間攪拌した。イエローオレンジ色の混合物を 20 時間真空乾燥すると、42.41 g の(101% 50

）のイエローオレンジ色のさらさらした固体を得た。

【0166】

担持したビス（プロピルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロライドの作製。ラセミ／メソ型ビス（1－メチルインデニル）ジルコニウムジクロライドと同様の手法で37.37 gの30重量％MAO及び0.747 gのビス（プロピルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロライドを用いてビス（プロピルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロライドを担持したところ、42.13 g（100％）の白色のさらさらした固体を得た。

【0167】

担持したビス（プロピルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロライド及びラセミ／メソ型ビス（1－メチルインデニル）ジルコニウムジクロライドの混合物の作製。ラセミ／メソ型ビス（1－メチルインデニル）ジルコニウムジクロライドと同様の手法で0.299 gのビス（プロピルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロライド、0.405 gのラセミ／メソ型ビス（1－メチルインデニル）ジルコニウムジクロライド及び37.31 gの30重量％MAOを用いてビス（プロピルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロライド及びラセミ／メソ型ビス（1－メチルインデニル）ジルコニウムジクロライドの混合物を担持したところ、42.22 g（101％）の淡黄褐色のさらさらした固体を得た。

10

【0168】

担持したビス（プロピルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロライド及びラセミ／メソ型ビス（1－メチルインデニル）ジルコニウムジクロライドの混合物を用いた重合を実施例23に倣い行った。実施例23及び比較例24の実験及び生成物のデータを表1に示す。

20

【0169】

【表1】

| 実施番号                                                       | 比較例24  | 実施例23 (触媒D) |
|------------------------------------------------------------|--------|-------------|
| H <sub>2</sub> 濃度 (molppm)                                 | 34     | 44          |
| 水素流量 (sccm)                                                | 0.15   | 0.00        |
| コモノマー濃度 (mol%)                                             | 0.95   | 1.67        |
| C <sub>2</sub> 濃度 (mol%)                                   | 35.0   | 35.0        |
| コモノマー/C <sub>2</sub> 流量比                                   | 0.114  | 0.15        |
| C <sub>2</sub> 流量 (g/hr)                                   | 634    | 459         |
| H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> 比                           | 1.0    | 1.3         |
| コモノマー/C <sub>2</sub> 比                                     | 0.027  | 0.048       |
| 反応器圧力 (psig)                                               | 300    | 300         |
| 反応器温度 (F)                                                  | 175    | 175         |
| 平均層重量 (g)                                                  | 1956   | 1938        |
| 生産量 (g/hr)                                                 | 471    | 278         |
| 滞留時間 (hr)                                                  | 4.2    | 7.0         |
| C <sub>2</sub> 使用率 (gC <sub>2</sub> /gC <sub>2</sub> poly) | 1.35   | 1.65        |
| 平均速度 (ft/s)                                                | 1.59   | 1.67        |
| 触媒タイマー (分)                                                 | 45.0   | 30.0        |
| かさ密度                                                       | 0.3855 | 0.4183      |
| 生成物データ                                                     |        |             |
| メルトインディックス (MI)                                            | 1.14   | 1.74        |
| HLMI                                                       | 31.3   | 39.8        |
| HLMI/MI 比                                                  | 27.5   | 22.9        |
| 密度 (g/cc)                                                  | 0.9185 | 0.9192      |
| Mn                                                         | 33370  | 20580       |
| Mw                                                         | 147200 | 103900      |
| Mz                                                         | 567000 | 128000      |
| Mw/Mn                                                      | 4.41   | 5.05        |
| Mz/Mw                                                      | 3.85   | 1.23        |
| 熔融温度 (cN)                                                  | 8.7    | 27          |

10

20

30

## 【0170】

本発明について特定の例を参照することにより記述し、例示してきたが、当技術分野における通常の知識を有する者は、本発明がここに説明されていない多くの異なるバリエーションに適用できることを理解するだろう。そのため、本発明の正確な範囲を決定するに当たっては添付の特許請求の範囲のみを参照すべきである。

## 【0171】

全ての優先権書類は援用が許可される全範囲において本明細書に完全に援用する。更に、ここで引用した全文献は実験手順も含めて援用が許可される全範囲において本明細書に完全に援用する。

40

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
3 April 2003 (03.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/027131 A1(51) International Patent Classification: C07F 17/00.  
17/02, C08F 10/00

(21) International Application Number: PCT/US02/29265

(22) International Filing Date:  
16 September 2002 (16.09.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
09/963,840 26 September 2001 (26.09.2001) US(71) Applicant: UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC  
[US/US]: 5555 San Felipe, Suite 1950, Houston, TX  
77056 (US).(72) Inventors: HOLT CAMP, Matthew, W.; 26935 Carol  
Drive, Huffman, TX 77336 (US); McCULLOUGH,  
Laughlin, G.; 114 Crystal Reef Drive, League City, TX  
77573 (US).(74) Agents: FAULKNER, Kevin, M. et al.; Suite 1950, 5555  
San Felipe, Houston, TX 77056 (US).(81) Designated States (*national*): AI, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,  
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM,  
KR, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
European patent (AT, BL, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SI, SK,  
TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).**Published:**  
with international search report  
— before the expiration of the time limit for amending the  
claims and to be republished in the event of receipt of  
amendmentsFor two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-  
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-  
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 03/027131 A1

(54) Title: LINKED METALLOCENE COMPLEXES, CATALYST SYSTEMS, AND OLEFIN POLYMERIZATION  
PROCESSES(57) Abstract: Disclosed are metallocene complexes containing two or more metallocene components where the components may  
be independently bridged or unbridged. In particular, the invention provides metallocene complexes including a bridged metallocene  
component linked to an unbridged metallocene component where a ligand structure of the unbridged metallocene component is  
linked to the bridging group of the bridged metallocene component. The invention provides metallocene complexes including a first  
unbridged metallocene component linked to second unbridged metallocene component via their ligand structures. The invention also  
provides metallocene complexes including a bridged metallocene component linked to a second bridged metallocene component via  
their ligand structures. The invention further provides methods of preparing the linked metallocene complexes described above,  
catalyst systems including these linked metallocene complexes, polymerization processes utilizing these complexes, and polymers  
made thereby.

**LINKED METALLOCENE COMPLEXES, CATALYST  
SYSTEMS, AND OLEFIN POLYMERIZATION PROCESSES**

5 **FIELD OF THE INVENTION**

[0001] The present invention relates to polymerization catalyst complexes, catalyst systems including these catalyst complexes, and to their use in the polymerization of olefins. In particular, the present invention relates to metallocene complexes, which include two or more metallocene components linked together. Specifically, the metallocene components are linked together through the ligand structure of at least one of the metallocenes. The present invention also relates to catalyst systems containing these metallocene complexes and to their use in olefin polymerization processes.

**BACKGROUND OF THE INVENTION**

15 [0002] Use of metallocene based catalyst systems in polymerization processes to produce a diverse array of new polymers for a wide variety of applications and products is well known in the art. Polymers produced by metallocene catalysts have excellent properties such as mechanical strength and transparency. However, these polymers are typically more difficult to process.

20 [0003] To obtain polymer products having improved physical properties as well as easier processing polymers, the industry has focused on the physical blending of two or more polymers in the hopes that the polymer blend will exhibit the best characteristics of its component polymers. Others have looked at using two or more reactors to produce blends *in situ* in the reactor or at using two or more catalysts to produce the desired polymer product.

25 [0004] Utilizing two different catalysts, however, typically results in a polymer whose characteristics cannot be predicted from those of the polymers that each catalyst would produce if utilized separately. This unpredictability occurs, for example, from competition or other influence between the catalyst or catalyst systems used. In addition, these polymers typically do not have a preferred balance of processability and strength properties. Therefore, there is need in the art for metallocene catalyst systems capable of producing processable polymers having desirable combinations of processing, mechanical and optical properties.

30 [0005] U.S. Patent No. 5,830,958 discloses a process for preparing polynuclear metallocenes by reacting a metallocene in which one of the cyclopentadienyl containing

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 2 -

radicals has a substituent having olefinic or acetylenic unsaturation, with a second metallocene having a metal which comes from groups VIb to Vlb and a metal-hydride bond.

[0006] U.S. Patent No. 6,153,776 discloses a Group 3-6 or Lanthanide metal complex possessing two metal centers, catalyst derived therefrom by combining the same with strong Lewis acids, Bronsted acid salts, salts containing a cationic oxidizing agent or subject to bulk electrolysis in the presence of compatible inert non-coordinating anions.

[0007] U.S. Patent No. 6,262,197 discloses a metallocene compound containing at least two metallocene fragments  $L-MX_2-L$ .

[0008] EP 0 953 581 A1 discloses a supported metallocene having ligands linked to  $R^I OSiR^II_3$  groups where  $R^I$  is a divalent aliphatic hydrocarbon group containing from 1-20 carbon atoms optionally containing heteroatoms or a  $SiR^I_2$  group, and  $R^II$  is a  $C_{1-20}$  alkyl, a  $C_{3-20}$  cycloalkyl,  $C_{6-20}$  aryl,  $C_{3-20}$  alkenyl,  $C_{7-20}$  arylalkyl,  $C_{8-20}$  arylalkenyl, or a  $C_{7-20}$  alkylaryl linear or branched group.

[0009] Spalek et al., in *New Bridged Zirconocenes for Olefin Polymerization: Binuclear and Hybrid Structures*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 128 (1998) 279-287, disclose bridged bisindenyl zirconocenes for the polymerization of liquid propylene.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

[0010] In one aspect, the invention provides a linked metallocene complex having at least one bridged metallocene component linked to at least one unbridged metallocene component where the ligand structure of an unbridged metallocene component is connected to the bridging group of a bridged metallocene component.

[0011] In another aspect, the invention provides a linked metallocene complex having a first bridged metallocene component linked to an unbridged metallocene component linked to a second bridged metallocene component where a first ligand structure of the unbridged metallocene component is connected to the bridging group of the first bridged metallocene component, and a second ligand structure of the unbridged metallocene component is connected to the bridging group of the second bridged metallocene component.

[0012] In another aspect, the invention provides a linked metallocene complex having a first unbridged metallocene component linked to second unbridged metallocene component where a ligand structure of the first unbridged metallocene component is linked to a ligand structure of the second unbridged metallocene component.

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 3 -

[0013] In another aspect, the invention provides a linked metallocene complex having a first unbridged metallocene component linked to second unbridged metallocene component linked to a third unbridged metallocene component where a ligand structure of the first unbridged metallocene component is linked to a first ligand structure of the second unbridged metallocene component and where a second ligand structure of the second unbridged metallocene component is linked to a ligand structure of the third unbridged metallocene component.

[0014] In another aspect, the invention provides a linked metallocene complex containing a first bridged metallocene component linked to a unbridged metallocene component linked to a second bridged metallocene component where a ligand structure of the first bridged metallocene is linked to a first ligand structure of the unbridged metallocene and where a ligand structure of the second bridged metallocene is linked to a second ligand structure of the unbridged metallocene component.

[0015] The invention also provides methods of preparing the linked metallocene complexes described above, catalyst systems including these linked metallocene complexes, polymerization processes utilizing these complexes, and polymers made thereby.

#### **DETAILED DESCRIPTION**

[0016] New catalyst systems including structurally linked metallocenes, and synthetic routes to prepare such linked metallocenes have been discovered. Preferably, the linked metallocene includes two or more metallocene structures connected through the ligand framework of at least one of the metallocene structures.

[0017] For the purposes of this patent specification, the term "catalyst" refers to a metal compound, that when combined with an activator, polymerizes olefins. The term "activator" is used interchangeably with the term "co-catalyst", and the term "catalyst system" refers to the combination of catalyst, activator, and optionally a support material.

#### **Linked Metallocene Complexes of the Invention**

[0018] In one embodiment, the linked metallocene complex contains at least one bridged metallocene component linked to at least one unbridged metallocene component where the ligand structure of the unbridged metallocene component is connected to the bridging group

WO 03/027131

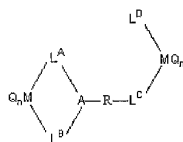
PCT/US02/29265

- 4 -

of the bridged metallocene component. In this embodiment, the two ligand structures are linked together via a linking group.

[0019] In another embodiment, the linked metallocene complex is represented by Formula I.

5



Formula I

[0020] In Formula I, each M is independently a metal atom from the Periodic Table of the Elements and may be a Group 3 to 12 metal or a metal from the lanthanide or actinide series, preferably each M is independently a Group 3 to 10 transition metal, more preferably each M is independently a Group 4, 5 or 6 transition metal, and even more preferably each M is independently zirconium, hafnium or titanium. Most preferably, each M is zirconium.

[0021] In Formula I, each Q represents a leaving group bonded to each M. For the purposes of this patent specification and appended claims the term "leaving group" is any ligand that can be abstracted from a metallocene catalyst compound to form a metallocene catalyst cation capable of polymerizing one or more olefin(s). Each Q is independently a monoanionic ligand, or two radicals Q together form a divalent anionic chelating ligand. In one embodiment, Q is a monoanionic labile ligand having a sigma-bond to M. In a preferred embodiment, two monoanionic leaving groups Q are bonded to each M.

[0022] In one embodiment, each Q is independently a halogen, a hydrocarbyl radical, a hydrocarbyl radical having from 1 to 20 carbon atoms, a hydride, a carboxylate, a diene, an ether, an amide, or a phosphide. Preferably, each Q is independently selected from halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl groups, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aryl groups, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> arylalkyl groups and C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> alkylaryl groups.

[0023] In Formula I, each n is independently 0, 1, or 2, depending on the oxidation state of the metal, such that Formula (I) above represents a neutral compound. In a preferred embodiment, each n is 2.

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 5 -

[0024] In Formula I,  $L^A$ ,  $L^B$  are bonded to a first metal atom M, and  $L^C$  and  $L^D$  are bonded to a second metal atom M.  $L^A$ ,  $L^B$ ,  $L^C$  and  $L^D$  are aromatic ring systems, which may be the same or different, and are typically composed of atoms selected from Groups 13 to 16 of the Periodic Table of Elements. Preferably the atoms are selected from carbon, nitrogen, oxygen, silicon, sulfur, phosphorus, germanium, boron, aluminum and combinations thereof. Most preferably, the aromatic rings or ring systems are unsubstituted or substituted, cyclopentadienyl and cyclopentadienyl-type ligands where "cyclopentadienyl-type" means a ligand comprising a cyclopentadienyl, or a related structure, for example, a structure wherein one or more carbon atoms of a cyclopentadienyl ligand are replaced by one or more heteroatoms such as, e.g., N, O and S. Non-limiting examples thereof include unsubstituted and substituted cyclopentadienyl, indenyl, benzindenyl, fluorenyl, azulenyl, pyrrolyl, pyrazolyl, carbazolyl and borabenzene ligands and the like, including hydrogenated versions thereof, for example, tetrahydroindenyl, tetrahydrofluorenyl and octahydrofluorenyl ligands.

[0025] In one embodiment,  $L^A$ ,  $L^B$ ,  $L^C$  and  $L^D$  are each independently selected from cyclopentadienyl, indenyl, fluorenyl and benzindenyl ligands as well as partially hydrogenated forms thereof, for example, tetrahydroindenyl. Also, these ring systems may be unsubstituted or substituted as described below.

[0026] In another embodiment,  $L^A$ ,  $L^B$ ,  $L^C$  and  $L^D$  are optionally and/or independently substituted with one or more substituent groups. Non-limiting examples of substituent groups are linear, branched and cyclic alkyl, alkenyl and alkynyl radicals, aryl, arylalkyl and alkylaryl radicals, acyl radicals, aroyl radicals, alkoxy radicals, aryloxy radicals, alkylthio radicals, dialkylamino radicals, alkoxy carbonyl radicals, aryloxy carbonyl radicals, carbamoyl radicals, alkyl- and dialkylcarbamoyl radicals, acyloxy radicals, acylamino radicals, aroylamino radicals and combinations thereof. In one embodiment the substituent groups, if any, have up to 50 non-hydrogen atoms, for example, from 1 to 30 carbon atoms, more preferably from 1 to 20 carbon atoms, and even more preferably from 1 to 12 carbon atoms. Moreover these substituent groups may also be halogenated, e.g., fluorinated and/or chlorinated.

[0027] Illustrative, non-limiting examples of optional substituents for  $L^A$ ,  $L^B$ ,  $L^C$  and  $L^D$  include methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, cyclopentyl, cyclohexyl, benzyl, phenyl, tolyl and xylyl groups and the like, including all their isomers, for example tertiary butyl, isopropyl, and the like. Further non-limiting examples of other possible substituents include hydrocarbyl substituted organometalloid radicals such as, e.g., trimethylsilyl, trimethylgermyl,

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 6 -

methyldiethylsilyl and the like; halocarbyl-substituted organometalloid radicals including tris(trifluoromethyl)silyl, methyl-bis(difluoromethyl)silyl, bromomethyl-dimethylgermyl and the like; and disubstituted boryl radicals including dimethylboryl and the like; disubstituted pnictogen radicals including dimethylamino, dimethylphosphino, diphenylamino, methylphenylphosphino and the like; and chalcogen radicals including methoxy, ethoxy, propoxy, phenoxy, methylthio, ethylthio and the like. In general, the non-hydrogen atoms of the substituents are selected from carbon, silicon, boron, aluminum, nitrogen, phosphorus, oxygen, tin, sulfur, germanium and the halogens. Also, at least two substituent groups, preferably two adjacent substituent groups, may be joined to form a ring structure having from 3 to 30 members selected from carbon, nitrogen, oxygen, phosphorous, silicon, germanium, aluminum, boron and combinations thereof.

**[0028]** In another embodiment,  $L^A$ ,  $L^B$ ,  $L^C$  and  $L^D$  are each independently selected from substituted or unsubstituted cyclopentadienyl, indenyl, fluorenyl and benzindenyl ligands as well as partially hydrogenated forms thereof, for example, tetrahydroindenyl. In another embodiment the optional substituents are selected from alkyl groups having 1 to 4 carbon atoms.

**[0029]** In Formula I, A is a bridging group connecting  $L^A$  and  $L^B$ . A is also connected to  $L^C$  via R. In one embodiment, bridging group A contains at least one Group 13 to 16 atom, often referred to as a divalent moiety such as but not limited to at least one of a carbon, oxygen, nitrogen, silicon, aluminum, boron, germanium and tin atom or a combination thereof. Preferably bridging group A contains a carbon, silicon or germanium atom, most preferably A contains at least one silicon atom or at least one carbon atom. In another embodiment, A may also be a long bridging group containing 2 or more Group 13 to Group 16 atoms, preferably 3 or more Group 13 to Group 16 atoms. The bridging group A may also contain substituent groups, as defined above, including halogens. In another embodiment, bridging group A is represented by  $R'C$ ,  $R'Si$ ,  $R'SiR'Si$ ,  $R'Ge$ , P, or  $R'_2Si-O-R'_2Si$ , where R' is independently, a radical group which is hydride, hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl, halocarbyl, substituted halocarbyl, hydrocarbyl-substituted organometalloid, halocarbyl-substituted organometalloid, disubstituted boron, disubstituted pnictogen, substituted chalcogen, or halogen or two or more R' may be joined to form a ring or ring system.

**[0030]** In Formula I, R is a linking group connecting A to  $L^C$ . In one embodiment, linking group R is a substituted or unsubstituted hydrocarbyl group, as defined below, having

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 7 -

from 1 to 100,000 carbon atoms, 1 to 10,000 carbon atoms, 1 to 1000 carbon atoms, 1 to 500 carbon atoms, 1 to 100 carbon atoms, 1 to 20 carbon atoms, 1 to 10 carbon atoms, or 1 to 6 carbon atoms. In another embodiment, linking group R is a substituted or unsubstituted hydrocarbyl group containing more than 3 carbon atom, preferably more than 6, more than 20, or more than 100 carbon atoms. In another embodiment, linking group R is a substituted or unsubstituted alkyl, alkenyl, alkoxy or aryl group, as defined below. In another embodiment, R is a substituted or unsubstituted alkyl group having from 1 to 100,000 carbon atoms, 1 to 1000 carbon atoms, 1 to 500 carbon atoms, 1 to 100 carbon atoms, 1 to 20 carbon atoms, 1 to 10 carbon atoms, or 1 to 6 carbon atoms. In another embodiment linking group R contains at least one heteroatom selected from Groups 13 to 16, and may also include a heterocyclic group. Preferably, the at least one heteroatom is selected from N, P, O, and S or any subset thereof.

**[0031]** In another embodiment, the linked metallocene complex of Formula I includes a first bridged metallocene component which is a good comonomer incorporating metallocene structure and a second unbridged metallocene component which is a poor comonomer incorporator. For purposes of this specification and claims a poor comonomer incorporator is defined as a metallocene catalyst component which incorporates less than 6 mole% comonomer, preferably less than 4 mole% comonomer, preferably less than 2 mole% comonomer, and a good comonomer incorporator is a metallocene catalyst component which incorporates more comonomer relative to the poor comonomer incorporator.

**[0032]** In another embodiment, a linked metallocene complex of Formula I may be prepared, for example, by forming a cyclopentadiene or cyclopentadiene-type ligand having a halogenated alkyl moiety. This is accomplished by reacting the substituted or unsubstituted cyclopentadiene or a cyclopentadiene-type compound with an alkali metal (Li, Na, K) salt such as methyl lithium or n-butyllithium in a suitable solvent, such as tetrahydrofuran, to form the corresponding lithium cyclopentadienide. The lithium cyclopentadienide is then reacted with a compound of the formula X-R-A-X<sub>2</sub>R where X is a halogen, preferably X is chloride; each R is independently as defined above; A is as defined above, preferably A is a silicon or a germanium atom, and more preferably A is a silicon atom.

**[0033]** The product of the above, which may be represented by X-R-AX-Cp1 where Cp1 represents a first cyclopentadiene or cyclopentadiene-type structure, is reacted with a

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 8 -

second lithium cyclopentadienide or cyclopentadienide-type structure, Cp2, which may be the same or different from Cp1, yielding X-R-ACp2Cp1.

[0034] The product, X-R-ACp2Cp1, obtained above is then reacted with a metal amide to yield a metallocene amide containing a reactive halogenated alkyl moiety. For example X-R-ACp2Cp1 is combined with a metal amide having the formula  $M(NR_2)_4$ , where for purposes of this embodiment, M is metal atom, preferably a Group 4 metal, preferably Zr or Hf and more preferably Zr, and R is a alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms. The amide ligands, used here, serve as a protecting group to retain the structural identity of the metallocene group during the building, or attaching, of subsequent metallocene components. For example the -NR2 ligands protect the metal site from undesirable reactions such as butylation or reduction. These protective groups may be replaced later as described below.

[0035] The product obtained above is then reacted with a third lithium cyclopentadienide or a cyclopentadienide-type structure (Cp3), which may be the same or different as Cp1 and/or Cp2, yielding H-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR2)2, which may then be deprotonated for example, via butyl lithium, producing Li-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR2)2.

[0036] Reaction of Li-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR2)2 with Cp4MCl3 yields Cp4MCl2Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR2)2, where Cp4 is a fourth substituted or unsubstituted cyclopentadienide or cyclopentadienide-type structure which may be the same or different for Cp1 and/or Cp2 and/or Cp3.

[0037] Cp4MCl2Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR2)2 may then, for example, be reacted with excess chlorotrimethylsilane to yielding Cp4MCl2Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)MCl2.

[0038] In one embodiment, the linked metallocene complex contains a first bridged metallocene component linked to an unbridged metallocene component linked to a second unbridged metallocene component. In this embodiment, a first ligand structure of the unbridged metallocene component is connected to the bridging group of the first bridged metallocene component, and a second ligand structure of the unbridged metallocene component is connected to the bridging group of the second bridged metallocene component.

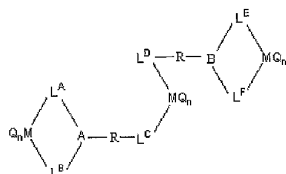
[0039] In another embodiment, the linked metallocene complex is represented by Formula II.

30

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 9 -



Formula II

5 [0040] In Formula II, metal atoms M, leaving groups Q, n, ligands  $L^A$ ,  $L^B$ ,  $L^C$ ,  $L^D$ , bridging group A and linking groups R are defined as above in Formula I.  $L^E$  and  $L^F$  are independently defined the same as  $L^A$ ,  $L^B$ ,  $L^C$  and  $L^D$  were defined in Formula I. B is a bridging group and is defined the same as A in Formula I. B may be the same or different from A.

10 [0041] In one embodiment, in Formula II,  $L^A$ ,  $L^B$ ,  $L^C$ ,  $L^D$ ,  $L^E$  and  $L^F$  are each a substituted or unsubstituted cyclopentadienyl, indenyl, fluorenyl and benzindenyl ligands as well as partially hydrogenated forms thereof, for example, tetrahydroindenyl. In addition, in another embodiment,  $L^A$  is the same as  $L^E$ ,  $L^B$  is the same as  $L^F$ ,  $L^C$  is the same as  $L^D$ , and the metal connected to  $L^A$  and  $L^B$  is the same as the metal atom connected to  $L^E$  and  $L^F$ . In another embodiment, the optional substituents are selected from alkyl groups having 1 to 4 carbon

15 atoms.

[0042] In another embodiment, the linked metallocene complex of Formula II includes a first and second bridged metallocene component which are good comonomer incorporating metallocenes and a unbridged metallocene component which is a poor comonomer incorporator relative to the good comonomer incorporator.

20 [0043] In another embodiment, the linked metallocene complex of Formula II may be prepared, for example, by forming a cyclopentadiene or cyclopentadiene-type ligand having a halogenated alkyl moiety. This is accomplished by reacting the substituted or unsubstituted cyclopentadiene or a cyclopentadiene-type compound with an alkali metal (Li, Na, K) salt such as methyllithium or n-butyllithium in a suitable solvent, such as tetrahydrofuran, to form the corresponding lithium cyclopentadienide. The lithium cyclopentadienide is then reacted with a

25 compound of the formula  $X-R-A-X_2R$  where X is a halogen, preferably X is chloride; each R is

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 10 -

independently as defined above; A is as defined above, preferably A is a silicon or a germanium atom, and more preferably A is a silicon atom.

**[0044]** The product of the above, which may be represented by X-R-AX-Cp1 where Cp1 represents a first cyclopentadiene or cyclopentadiene type structure, is reacted with a second lithium cyclopentadienide or cyclopentadienide type structure, Cp2, which may be the same or different from Cp1, yielding X-R-ACp2Cp1.

**[0045]** The product, X-R-ACp2Cp1, obtained above is then reacted with a metal amide, preferably a Group 4 metal amide to yield a metallocene amide containing a reactive halogenated alkyl moiety. For example, X-R-ACp2Cp1 is combined with a metal amide having the formula  $M(NR_2)_4$ , where for purposes of this embodiment, M is a Group 4 metal, preferably Zr or Hf and more preferably Zr, and R is a alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms.

**[0046]** The product of the above reaction is reacted with a third lithium cyclopentadienide or a cyclopentadienide-type structure (Cp3), which may be the same or different as Cp1 and/or Cp2, yielding H-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2) $M(NR_2)_2$ , which may then be deprotonated, for example, via butyl lithium producing Li-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2) $Zr(NR_2)_2$ .

**[0047]** Two equivalents of the product, Li-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2) $Zr(NR_2)_2$ , is then reacted with  $MCl_4$  yielding  $Cl_2M[Cl-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)Zr(NMe_2)_2]_2$ .

**[0048]**  $Cl_2M[Cl-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)Zr(NMe_2)_2]_2$  is then reacted with excess chlorotrimethylsilane yielding  $Cl_2Zr[Cl-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)ZrCl_2]_2$ .

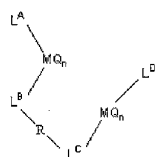
**[0049]** In one embodiment, the linked metallocene complex contains a first unbridged metallocene component linked to second unbridged metallocene component where a ligand structure of the first unbridged metallocene component is linked to a ligand structure of the second unbridged metallocene component.

**[0050]** In another embodiment, the linked metallocene complex is represented by Formula III.

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 11 -



Formula III

[0051] In Formula III, metal atoms M, leaving groups Q, n, ligands  $L^A$ ,  $L^B$ ,  $L^C$ ,  $L^D$  and linking group R are defined as above in Formula I.

[0052] In another embodiment, the linked metallocene complex of Formula III includes a metallocene component which is a good comonomer incorporating metallocene structure, as defined above, and a metallocene component which is a poorer comonomer incorporator than the first. For example, Hf analogs are known to be better comonomer incorporators than their Zr counterparts.

[0053] In another embodiment, the linked metallocene complex of Formula III may be prepared, for example, by forming a cyclopentadiene or cyclopentadiene-type ligand having a halogenated alkyl moiety. This is accomplished by reacting the substituted or unsubstituted cyclopentadiene or a cyclopentadiene-type compound with an alkali metal (Li, Na, K) salt such as methyllithium or n-butyllithium in a suitable solvent, such as tetrahydrofuran, to form the corresponding lithium cyclopentadienide. The lithium cyclopentadienide is then reacted with a compound of the formula Cl-R-Br where each R is independently as defined above; A is as defined above, preferably A is a silicon or a germanium atom, and more preferably A is a silicon atom.

[0054] The product, X-R-Cp1, where Cp1 represents a first cyclopentadiene or cyclopentadiene-type structure, X is a halogen, and R is as defined above, is then reacted with a metal amide, preferably a Group 4 metal amide, to yield a metallocene amide containing a reactive halogenated alkyl moiety. Cl-R-Cp1 is combined with a metal amide having the formula  $M(NR_2)_4$ , where for purposes of this embodiment, M is a Group 4 metal, preferably Zr or Hf and more preferably Zr, and R is an alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms.

[0055] The product of the above reaction,  $(Cl-R-Cp1)M(NR_2)_3$ , is then reacted with chlorotrimethylsilane yielding  $(Cl-R-Cp1)M(NR_2)_2Cl$ .

WO 03/027131

PCT/US02/29265

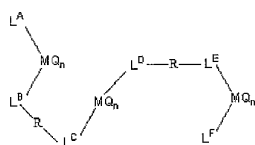
- 12 -

**[0056]** The above product is reacted with two equivalents of a lithium cyclopentadienide or cyclopentadienide-type structure yielding  $(\text{HCp}2\text{-R-Cp}1)\text{Cp}2\text{M}(\text{NR}_2)_2$ . Where Cp2 represents a second cyclopentadiene or cyclopentadiene-type structure which may be the same or different from Cp1.

5 **[0057]** The product,  $(\text{HCp}2\text{-R-Cp}1)\text{Cp}2\text{M}(\text{NR}_2)_2$ , may then be reacted, for example, with butyl lithium producing  $(\text{LiCp}2\text{-R-Cp}1)\text{Cp}2\text{M}(\text{NR}_2)_2$  which may be further reacted with  $\text{Cp}3\text{MCl}_3$ , where Cp3 represents a third cyclopentadiene or cyclopentadiene-type structure, which may be the same or different from Cp1 and/or Cp2, yielding  $(\text{Cl}_2\text{MCp}3\text{Cp}2\text{-R-Cp}1)\text{Cp}2\text{M}(\text{NR}_2)_2$ .

10 **[0058]** The above reaction product may then be reacted with chlorotrimethylsilane producing the product  $(\text{Cl}_2\text{MCp}3\text{Cp}2\text{-R-Cp}1)\text{Cp}2\text{MCl}_2$ .

**[0059]** In one embodiment, the linked metallocene complex contains a first unbridged metallocene component linked to second unbridged metallocene component linked to a third unbridged metallocene component where a ligand structure of the first unbridged metallocene component is linked to a ligand structure of the second unbridged metallocene component and where a ligand structure of the second unbridged metallocene component is linked to a ligand structure of the third unbridged metallocene component. In another embodiment, the linked metallocene complex is represented by Formula IV.



20

Formula IV

**[0060]** In Formula IV, metal atoms M, leaving groups Q, n, ligands  $L^A$ ,  $L^B$ ,  $L^C$ ,  $L^D$ ,  $L^E$ ,  $L^F$  and linking groups R are defined the same as in Formulae I and II.

25 **[0061]** In another embodiment, the linked metallocene complex of Formula IV includes metallocene component(s) which are good comonomer incorporators as well as those which are poor comonomer incorporators.

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 13 -

**[0062]** In one embodiment, in Formula IV,  $L^A$ ,  $L^B$ ,  $L^C$ ,  $L^D$ ,  $L^E$  and  $L^F$  are each a substituted or unsubstituted cyclopentadienyl, indenyl, fluorenyl and benzindenyl ligands as well as partially hydrogenated forms thereof, for example, tetrahydroindenyl. In addition, in another embodiment,  $L^A$  is the same as  $L^F$ ,  $L^B$  is the same as  $L^E$ ,  $L^C$  is the same as  $L^D$ , and the metal atom connected to  $L^A$  and  $L^B$  is the same as the metal atom connected to  $L^E$  and  $L^F$ . In another embodiment, the optional substituents are selected from alkyl groups having 1 to 4 carbon atoms.

**[0063]** In another embodiment, the linked metallocene complex of Formula IV may be prepared, for example, by forming a cyclopentadiene or cyclopentadiene-type ligand having a halogenated alkyl moiety. This is accomplished by reacting the substituted or unsubstituted cyclopentadiene or a cyclopentadiene-type compound with an alkali metal (Li, Na, K) salt such as methyl lithium or n-butyllithium in a suitable solvent, such as tetrahydrofuran, to form the corresponding lithium cyclopentadienide. The lithium cyclopentadienide is then reacted with a compound of the formula Cl-R-Br where R is as defined above. Preferably, R is an alkyl group as defined above in Formula I.

**[0064]** The product, Cl-R-Cp1 is then reacted with a Group 4 metal amide to yield a metallocene amide containing a reactive halogenated alkyl moiety. Cl-R-Cp1 is combined with a metal amide having the formula  $M(NR_2)_4$ , where for purposes of this embodiment, M is a Group 4 metal, preferably Zr or Hf and more preferably Zr, and R is a alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms to form  $(X-R-Cp1)_2 M(NR_2)_2$ .

**[0065]** The  $(X-R-Cp1)_2 M(NR_2)_2$  product of the above reaction is reacted with a lithium cyclopentadienide or a cyclopentadienide-type structure yielding  $(H-Cp2-R-Cp1)_2 M(NR_2)_2$ , where Cp2 is a second cyclopentadiene or cyclopentadiene-type structure, which may be the same or different from Cp1. The product of this reaction may then be deprotonated, for example via butyl lithium, producing  $(Li-Cp2-R-Cp1)_2 M(NR_2)_2$ .

**[0066]** The product,  $(Li-Cp2-R-Cp1)_2 M(NR_2)_2$ , is reacted with  $Cp3MCl_3$  yielding  $(Cp3MCl_2Cp2-R-Cp1)_2 M(NMe_2)_2$ , where Cp3 is a third cyclopentadiene or cyclopentadiene-type structure, which may be the same or different from Cp1 and/or Cp2.

**[0067]**  $(Cp3MCl_2Cp2-R-Cp1)_2 M(NR_2)_2$  may then be reacted, for example, with excess chlorotrimethylsilane yielding  $(Cp3MCl_2Cp2-R-Cp1)_2 MCl_2$ .

**[0068]** In one embodiment, the linked metallocene complex contains a first bridged metallocene component linked to a unbridged metallocene component linked to a second

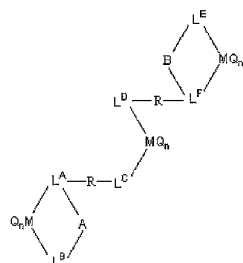
WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 14 -

bridged metallocene component where a ligand structure of the first bridged metallocene is linked to a first ligand structure of the unbridged metallocene and where a ligand structure of the second bridged metallocene is linked to a second ligand structure of the unbridged metallocene component. In this embodiment, the linked metallocene complex is represented by

5 Formula V.



Formula V

[0069] In Formula V, metal atoms M, leaving groups Q, n, ligands L<sup>A</sup>, L<sup>B</sup>, L<sup>C</sup>, L<sup>D</sup>, L<sup>E</sup>, L<sup>F</sup>, bridging groups A and B, and linking groups R are defined the same as in Formulae I and II.

[0070] In one embodiment, in Formula II, L<sup>A</sup>, L<sup>B</sup>, L<sup>C</sup>, L<sup>D</sup>, L<sup>E</sup> and L<sup>F</sup> are each a substituted or unsubstituted cyclopentadienyl, indenyl, fluorenyl and benzindenyl ligands as well as partially hydrogenated forms thereof, for example, tetrahydroindenyl. In addition, in another embodiment, L<sup>A</sup> is the same as L<sup>F</sup>, L<sup>B</sup> is the same as L<sup>E</sup>, L<sup>C</sup> is the same as L<sup>D</sup>, and the metal atom connected to L<sup>A</sup> and L<sup>B</sup> is the same as the metal atom connected to L<sup>E</sup> and L<sup>F</sup>. In another embodiment, the optional substituents are selected from alkyl groups having 1 to 4 carbon atoms.

[0071] In another embodiment, the linked metallocene complex of Formula II includes a first and second bridged metallocene component which is a good comonomer incorporating metallocene structure and an unbridged metallocene component which is a poor comonomer incorporator.

[0072] In another embodiment, the linked metallocene complex of Formula V may be prepared, for example, by forming a cyclopentadiene or cyclopentadiene-type ligand having a halogenated alkyl moiety. This is accomplished by reacting the substituted or unsubstituted

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 15 -

cyclopentadiene or a cyclopentadiene-type compound with an alkali metal (Li, Na, K) salt such as methyllithium or n-butyllithium in a suitable solvent, such as tetrahydrofuran, to form the corresponding lithium cyclopentadienide. The lithium cyclopentadienide is then reacted with a compound of the formula Cl-R-Br where each R is independently as defined above; A is as defined above, preferably A is a silicon or a germanium atom, and more preferably A is a silicon atom.

**[0073]** The product, X-R-Cp1, obtained above is then reacted with a metal amide, preferably a Group 4 metal amide, to yield a metallocene amide containing a reactive halogenated alkyl moiety. Cp1 is a cyclopentadiene or cyclopentadiene-type structure. X-R-Cp1 is combined with a metal amide having the formula  $M(NR_2)_4$ , where for purposes of this embodiment, M is a Group 4 metal, preferably Zr or Hf and more preferably Zr, and R is a alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms.

**[0074]** The product of the above reaction is reacted with a lithium cyclopentadienide or a cyclopentadienide-like structure yielding  $(H-Cp2-R-Cp1)_2M(NR_2)_2$ , which may then be deprotonated via butyl lithium producing  $(Li-Cp2-R-Cp1)_2M(NR_2)_2$ . Cp2 is a cyclopentadiene or cyclopentadiene-type structure, which may be the same or different from Cp1.

**[0075]** The product,  $(Li-Cp2-R-Cp1)_2M(NR_2)_2$ , is reacted with  $X_2A$  yielding  $(X-A-HCp2-R-Cp1)_2M(NR_2)_2$  which may be further reacted with a lithium cyclopentadienide or a cyclopentadienide-like structure yielding  $(HCp3-A-HCp2-R-Cp1)_2M(NR_2)_2$ , where Cp3 is a cyclopentadiene or cyclopentadiene-type structure, which may be the same or different from Cp1 and/or Cp2.

**[0076]**  $(HCp3-A-HCp2-R-Cp1)_2M(NR_2)_2$  may be reacted with  $M(NR_2)_4$  yielding  $((R_2N)_2MCp3-A-Cp2-R-Cp1)_2M(NR_2)_2$  which may be further treated with chlorotrimethylsilane yielding  $(Cl_2MCp3-A-Cp2-R-Cp1)_2MCl_2$ .

**[0077]** Referring to Formulae I to V above, in preferred embodiments, M is a metal selected from Groups 3 to 10 and the lanthanide series of the Periodic Table of Elements, preferably a Group 3 to 6, more preferably a Group 4 metal such as Zr and Hf; The ligands  $L^A$ ,  $L^B$ ,  $L^C$ ,  $L^D$ ,  $L^E$  and  $L^F$ , if present, are independently selected from substituted or unsubstituted cyclopentadienyl ligands and cyclopentadienyl-type ligands, preferably unsubstituted or substituted cyclopentadienyl, indenyl or fluorenyl ligands; A and/or B comprise carbon, silicon, or germanium; R is a substituted or unsubstituted alkyl, alkenyl, alkoxy or aryl group each is Q independently selected from halogen and alkyl groups, or two radicals Q together form a

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 16 -

divalent anionic chelating ligand; and n is 0, 1 or 2, depending on the formal oxidation state of M.

**[0078]** The term "alkyl", as utilized herein, means a straight-chain, branched-chain or cyclic alkyl radical. Examples of such radicals include, but are not limited to, methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, iso-amyl, hexyl, 2-ethylhexyl, octyl, cyclopentyl, cyclohexyl and the like. The cyclic alkyl radicals may be substituted with one or more straight-chain and/or branched-chain alkyl radicals (i.e., may be alkylcycloalkyl radicals such as, e.g., methylcyclohexyl etc.). Conversely, the straight-chain and branched-chain alkyl radicals may be substituted with one or more cyclic alkyl radicals (i.e., may be cycloalkylalkyl radicals such as cyclohexylmethyl etc.). Moreover, unless indicated otherwise, the above alkyl radicals may be substituted by one or more groups preferably and independently selected from halogen (e.g., F, Cl, Br), alkoxy (e.g., methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy and the like), hydroxy, amino, monoalkylamino (e.g., methylamino, ethylamino, propylamino and the like) and dialkylamino (e.g., dimethylamino, diethylamino, dipropylamino, diisopropylamino, piperidino and the like) and trihydrocarbylsilyl (e.g., trimethylsilyl, triphenylsilyl and the like). Unless otherwise stated, the above definition of the term "alkyl" also applies to groups comprising one or more alkyl radicals.

**[0079]** The term "alkenyl", as utilized herein, means "alkyl" as defined above having one or more double and/or triple bonds. Examples of alkenyl radicals include, but are not limited to, ethenyl, propenyl, allyl, butenyl, propargyl, 1,4-butadienyl, isopropenyl, cyclopentenyl, cyclohexenyl, cyclooctenyl, cyclopentadienyl, cyclohexadienyl, cyclooctadienyl and the like.

**[0080]** The term "alkoxy", as utilized herein, means an alkyl or alkenyl ether radical wherein the terms "alkyl" and "alkenyl" are as defined above. Examples of suitable alkyl ether radicals include, but are not limited to, methoxy, ethoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, tert-butoxy, allyloxy, trifluoromethoxy and the like.

**[0081]** The term "aryl", as utilized herein, means an aromatic radical, for example, a phenyl, naphthyl, azulenyl, phenanthryl or anthracenyl radical and the like which optionally contains one or more (e.g., 2 or 3) heteroatoms (preferably selected from N, O and S and combinations thereof) in the ring and/or carries one or more identical or different substituents, for example, alkoxy, aryl, halogen, hydroxy, amino, monoalkylamino, dialkylamino, nitro, trihydrocarbylsilyl, alkyl-CO, alkylsulfonyl, alkyl-OCO etc., these terms being as defined

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 17 -

herein. Illustrative, non-limiting examples of aryl radicals are phenyl, naphthyl, fluorenyl, chlorophenyl, dichlorophenyl, fluorophenyl, perfluorophenyl, hydroxyphenyl, anisyl, biphenyl, nitrophenyl, acetylphenyl, aminophenyl, pyridyl, pyridazolyl, quinolyl, and the like. When carbon numbers are given herein for aryl radicals, ring heteroatoms are counted as carbon atoms.

- 5 Unless otherwise stated, the above definition of the term "aryl" also applies to groups which comprise one or more aryl radicals. For example, the term "aryloxy" means an aryl ether radical wherein the term "aryl" is as defined above.

**[0082]** The term "hydrocarbyl", as utilized herein, encompasses alkyl, alkenyl, arylalkyl, arylalkenyl and alkylaryl groups wherein the terms "alkyl", "alkenyl" and "aryl" are as defined  
10 above. Preferred hydrocarbyl groups comprise 1 to 100,000 carbon atoms, 1 to 10,000 carbon atoms, 1 to 1000 carbon atoms, 1 to 500 carbon atoms, 1 to 100 carbon atoms, 1 to 20 carbon atoms, 1 to 10 carbon atoms, or 1 to 6 carbon atoms.

**[0083]** The term "halogen", as utilized herein, means fluorine, chlorine, bromine and iodine or any subset thereof.

15

#### Activators

**[0084]** The linked metallocene complexes of the invention are typically activated in various ways to yield compounds having a vacant coordination site that will coordinate, insert, and polymerize olefin(s). For the purposes of this patent specification and appended claims,  
20 the term "activator" is defined to be any compound which can activate any one of the catalyst complexes described above by converting the neutral catalyst complex to a catalytically active catalyst complex. Non-limiting examples of activators include aluminoxanes, aluminum alkyls, and ionizing activators, which may be neutral or ionic.

#### **[0085]** Aluminoxane and Aluminum Alkyl Activators

25 **[0086]** In one embodiment, an aluminoxane is utilized to activate the linked metallocene complexes of the invention. Aluminoxanes are generally oligomeric, cyclic or acyclic, compounds containing -Al(R)-O- subunits (generally from 6 to 40), where R is an alkyl group. Illustrative, non-limiting examples of aluminoxanes include methylaluminoxane (MAO), modified methyl aluminoxane (MMAO), ethyl aluminoxane and isobutyl  
30 aluminoxane. Aluminoxanes may be produced by the hydrolysis of the respective trialkylaluminum compound. MMAO may be produced by the hydrolysis of trimethylaluminum and a higher trialkylaluminum compound such as triisobutylaluminum, and

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 18 -

are generally more soluble in aliphatic solvents and more stable during storage. There are a variety of methods for preparing aluminoxane and modified aluminoxanes, non-limiting examples of which are described in U.S. Patent Nos. 4,665,208, 4,952,540, 5,091,352, 5,206,199, 5,204,419, 4,874,734, 4,924,018, 4,908,463, 4,968,827, 5,308,815, 5,329,032, 5,248,801, 5,235,081, 5,157,137, 5,103,031, 5,391,793, 5,391,529, 5,693,838, 5,731,253, 5,731,451, 5,744,656, 5,847,177, 5,854,166, 5,856,256 and 5,939,346 and European publications EP-A-0 561 476, EP-B1-0 279 586, EP-A-0 594-218 and EP-B1-0 586 665, and PCT publications WO 94/10180 and WO 99/15534. Another aluminoxane is a MMAO cocatalyst type 3A (commercially available from Akzo Chemicals, Inc. under the trade name Modified Methylaluminoxane type 3A, covered under U.S. Patent No. 5,041,584).

**[0087]** Illustrative, non-limiting examples of aluminum alkyl compounds which may be utilized as activators for the linked metallocene complexes of the invention include trimethylaluminum, triethylaluminum, triisobutylaluminum, tri-n-hexylaluminum, tri-n-octylaluminum and the like.

**[0088]** B. Ionizing Activators

**[0089]** It is also within the scope of this invention to use an ionizing or stoichiometric activator, neutral or ionic, such as, e.g., tri(n-butyl- ammonium)tetrakis(pentafluorophenyl) boron, a tris(perfluorophenyl) boron metalloid precursor or a tris(perfluoronaphthyl) boron metalloid precursor, polyhalogenated heteroborane anions (see, e.g., WO 98/43983), boric acid (see, e.g., U.S. Patent No. 5,942,459) and combinations thereof. It is also within the scope of this invention to use neutral or ionic activators alone or in combination with aluminoxane or modified aluminoxane activators.

**[0090]** Non-limiting examples of neutral stoichiometric activators include tri-substituted boron, tellurium, aluminum, gallium, indium, and mixtures thereof. The three substituent groups may each independently be selected from alkyl, alkenyl, halogen, substituted alkyl, aryl, arylhalide, alkoxy and halide radicals. Preferably, the three groups are independently selected from halogen, mono- or polycyclic (including halosubstituted) aryl, alkyl, alkoxy and alkenyl radicals and combinations thereof. Preferred are alkyl groups having 1 to 20 carbon atoms, alkenyl groups having 1 to 20 carbon atoms, alkoxy groups having 1 to 20 carbon atoms and aryl groups having 6 to 20 carbon atoms (including substituted aryl groups). More preferably, the three groups are independently selected from alkyl groups having 1 to 4 carbon groups, phenyl and naphthyl groups. Even more preferably, the three groups are

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 19 -

halogenated, preferably fluorinated, aryl groups. Most preferably, the neutral stoichiometric activator is tris(perfluorophenyl) boron or tris(perfluoronaphthyl) boron.

**[0091]** Ionic stoichiometric activator compounds may contain an active proton, or some other cation associated with, but not coordinated to, or only loosely coordinated to, the remaining ion of the ionizing compound. Such compounds are described in European publications EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-B1-0 500 944, EP-A-0 277 003 and EP-A-0 277 004, and U.S. Patent Nos. 5,153,157, 5,198,401, 5,066,741, 5,206,197, 5,241,025, 5,384,299 and 5,502,124 and 5,643,847.

**[0092]** In a preferred embodiment, the stoichiometric activators include a cation and an anion component, and may be represented Formula VI:



wherein L is a neutral Lewis base; H is hydrogen;  $(L-H)^+$  is a Bronsted acid  $A^{d-}$  is a non-coordinating anion having the charge  $d-$ , and  $d$  is an integer from 1 to 3.

**[0093]** The cation component,  $(L-H)_d^+$  may include Bronsted acids such as protons or protonated Lewis bases or reducible Lewis acids capable of protonating or abstracting a moiety, such as an alkyl or aryl group, from the catalyst precursor compound, resulting in a cationic transition metal species.

**[0094]** The activating cation  $(L-H)_d^+$  may be a Bronsted acid, capable of donating a proton to the catalyst precursor resulting in a transition metal cation, including ammonium, oxonium, phosphonium, silylium species, and mixtures thereof, preferably ammonium species derived from methylamine, aniline, dimethylamine, diethylamine, N-methylaniline, diphenylamine, trimethylamine, triethylamine, N,N-dimethylaniline, methyl diphenylamine, pyridine, p-bromo-N,N-dimethylaniline and p-nitro-N,N-dimethylaniline; phosphonium species derived from triethylphosphine, triphenylphosphine, and diphenylphosphine; oxonium species derived from ethers such as dimethyl ether, diethyl ether, tetrahydrofuran and dioxane; sulfonium species derived from thioethers, such as diethyl thioether and tetrahydrothiophene; and mixtures thereof. The activating cation  $(L-H)_d^+$  may also be an abstracting moiety such as a silver, carbonium, tropylium, carbenium, ferrocenium species and mixtures thereof, preferably carbonium or ferrocenium species. Most preferably  $(L-H)_d^+$  is triphenylcarbonium.

**[0095]** The anion component  $A^{d-}$  includes those having the formula  $[M^{k+}Q_n]^{d-}$  wherein  $k$  is an integer from 1 to 3;  $n$  is an integer from 2 to 6;  $n - k = d$ ;  $M$  is an element selected from Group 13 of the Periodic Table of the Elements, preferably boron or aluminum, and  $Q$  is

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 20 -

independently selected from hydride, bridged or unbridged dialkylamido, halide, alkoxide, aryloxy, hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl, halocarbyl, substituted halocarbyl, and halosubstituted-hydrocarbyl radicals, said Q having up to 20 carbon atoms with the proviso that in not more than one occurrence is Q a halide. Preferably, each Q is a fluorinated hydrocarbyl group having 1 to 20 carbon atoms; more preferably each Q is a fluorinated aryl group, and most preferably each Q is a pentafluoroaryl group. Non-limiting examples of suitable  $A^{d-}$  species also include diboron compounds as disclosed in U.S. Pat. No. 5,447,895, fully incorporated herein by reference.

**[0096]** Most preferably, the ionic stoichiometric activator  $(L-H)_d^+ (A^{d-})$  is N,N-dimethylanilinium tetra(perfluorophenyl)borate or triphenylcarbenium tetra(perfluorophenyl)borate.

**[0097]** In one aspect, an activation method using ionizing ionic compounds not containing an active proton but capable of producing a catalyst precursor compound cation and its non-coordinating anion are also contemplated, and are described in EP-A- 0 426 637, EP-A- 0 573 403 and U.S. Patent No. 5,387,568.

**[0098]** The mole ratio of the metal or metalloid of the activator component to the metals of the supported linked metallocene catalyst complex are in the range of between 0.3:1 to 1000:1, preferably 20:1 to 800:1, and most preferably 50:1 to 500:1. Where the activator is an ionizing activator such as those based on the anion tetrakis(pentafluorophenyl) boron, the mole ratio of the metal or metalloid of the activator component to the metal component of the metallocene catalyst is preferably in the range of between 0.3:1 to 3:1.

**[0099]** Where an unsupported metallocene catalyst system is utilized, the mole ratio of the metal or metalloid of the activator component to the metals of the linked metallocene catalyst complex is in the range of between 0.3:1 to 10,000:1, preferably 100:1 to 5000:1, and most preferably 500:1 to 2000:1.

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 21 -

**Support Materials and Methods for Supporting**

**[0100]** The above linked metallocene catalyst complexes may be combined with one or more support materials or carriers using one of the support methods known in the art or as described below. In one embodiment, a method of the invention uses a polymerization catalyst system in supported form, for example deposited on, bonded to, contacted with, or incorporated within, adsorbed or absorbed in, or on, a support or carrier.

**[0101]** The terms "support" or "carrier" are used interchangeably and are any support material, preferably a porous support material, for example, talc, inorganic oxides and inorganic chlorides. Other carriers include resinous support materials such as polystyrene, functionalized or crosslinked organic supports, such as polystyrene divinyl benzene polyolefins or polymeric compounds, zeolites, clays, or any other organic or inorganic support material and the like, or mixtures thereof.

**[0102]** The preferred carriers are inorganic oxides that include those Group 2, 3, 4, 5, 13 or 14 metal oxides. The preferred supports include silica, alumina, silica-alumina, magnesium chloride, and mixtures thereof. Other useful supports include magnesia, titania, zirconia, montmorillonite (EP-B1 0 511 665), zeolites, and the like. Also, combinations of these support materials may be used, for example, silica-chromium, silica-alumina, silica-titania and the like.

**[0103]** It is preferred that the carrier, most preferably an inorganic oxide, has a surface area in the range of from 10 to 700 m<sup>2</sup>/g, pore volume in the range of from 0.1 to 4.0 cc/g and average particle size in the range of from 5 to 500 μm. More preferably, the surface area of the carrier is in the range of from 50 to 500 m<sup>2</sup>/g, pore volume of from 0.5 to 3.5 cc/g and average particle size of from 10 to 200 μm. Most preferably the surface area of the carrier is in the range is from 100 to 400 m<sup>2</sup>/g, pore volume from 0.8 to 3.0 cc/g and average particle size is from 5 to 100 μm. The average pore size of the carrier of the invention typically has pore size in the range of from 10 to 1000 Å, preferably 50 to 500 Å, and most preferably 75 to 350 Å.

**[0104]** Examples of supporting the metallocene catalyst systems of the invention are described in U.S. Patent Nos. 4,701,432, 4,808,561, 4,912,075, 4,925,821, 4,937,217,

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 22 -

5,008,228, 5,238,892, 5,240,894, 5,332,706, 5,346,925, 5,422,325, 5,466,649, 5,466,766, 5,468,702, 5,529,965, 5,554,704, 5,629,253, 5,639,835, 5,625,015, 5,643,847, 5,665,665, 5,698,487, 5,714,424, 5,723,400, 5,723,402, 5,731,261, 5,759,940, 5,767,032 and 5,770,664, 5,468,702, and PCT publications WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187 and WO 97/02297.

[0105] In one embodiment, the linked metallocene complexes of the invention may be deposited on the same or separate supports together with an activator, or the activator may be used in an unsupported form, or may be deposited on a support different from the supported metallocene catalyst compounds of the invention, or any combination thereof.

10 [0106] Procedures for measuring the total pore volume of a porous support are well known in the art. Details of one of these procedures is discussed in Volume 1, *Experimental Methods in Catalytic Research* (Academic Press, 1968) (specifically see pages 67-96). This preferred procedure involves the use of a classical BET apparatus for nitrogen absorption. Another method well known in the art is described in Innes, *Total*  
15 *Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration*, Vol. 28, No. 3, Analytical Chemistry 332-334 (March, 1956).

[0107] In one embodiment the linked metallocene polymerization catalyst complex is used in an unsupported form, preferably in a liquid form such as described in U.S. Patent Nos. 5,317,036 and 5,693,727 and European publication EP-A-0 593 083. The  
20 polymerization catalyst in liquid form can be fed to a reactor as described in PCT publication WO 97/46599.

[0108] In one embodiment, the linked metallocene polymerization catalyst complexes of the invention can be combined with a carboxylic acid salt of a metal ester, for example aluminum carboxylates such as aluminum mono, di- and tri- stearates,  
25 aluminum octoates, oleates and cyclohexylbutyrates, as described in U.S. Application Serial No. 09/113,216, filed July 10, 1998.

#### Polymerization Process

[0109] The linked metallocene catalyst complexes and catalyst systems of the  
30 invention described above are suitable for use in any polymerization process over a wide

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 23 -

range of temperatures and pressures. The temperatures may be in the range of from -60 °C to 280°C, preferably from 50°C to 200°C. In one embodiment, the polymerization process is conducted above 70°C and preferably above 80°C. The pressures employed may be in the range from 1 atmosphere to 500 atmospheres or higher.

5 [0110] Polymerization processes include solution, gas phase, slurry phase and a high pressure process or a combination thereof. Particularly preferred are a gas phase or slurry phase polymerization process of one or more olefins at least one of which is ethylene.

10 [0111] In one embodiment, the process of this invention is directed toward a solution, high pressure, slurry or gas phase polymerization process of one or more olefin monomers having from 2 to 30 carbon atoms, preferably 2 to 12 carbon atoms, and more preferably 2 to 8 carbon atoms. The invention is particularly well suited to the polymerization of two or more olefin monomers of ethylene, propylene, butene-1, pentene-1, 4-methyl-pentene-1, hexene-1, octene-1 and decene-1.

15 [0112] Other monomers useful in the process of the invention include ethylenically unsaturated monomers, diolefins having 4 to 18 carbon atoms, conjugated or nonconjugated dienes, polyenes, vinyl monomers and cyclic olefins. Non-limiting monomers useful in the invention may include norbornene, norbornadiene, isobutylene, isoprene, vinylbenzocyclobutane, styrenes, alkyl substituted styrene, ethylidene norbornene, dicyclopentadiene and cyclopentene.

20 [0113] In the most preferred embodiment of the process of the invention, a copolymer of ethylene is produced, where with ethylene, a comonomer having at least one alpha-olefin having from 4 to 15 carbon atoms, preferably from 4 to 12 carbon atoms, and most preferably from 4 to 8 carbon atoms, is polymerized in a gas phase process.

25 [0114] In another embodiment of the process of the invention, ethylene or propylene is polymerized with at least two different comonomers, optionally one of which may be a diene, to form a terpolymer.

30 [0115] In one embodiment, the invention is directed to a polymerization process, particularly a gas phase or slurry phase process, for polymerizing propylene alone or with one or more other monomers including ethylene, and/or other olefins having from 4 to 12

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 24 -

carbon atoms. Polypropylene polymers may be produced using the particularly bridged bulky ligand metallocene-type catalysts as described in U.S. Patent Nos. 5,296,434 and 5,278,264.

[0116] Typically in a gas phase polymerization process a continuous cycle is employed where in one part of the cycle of a reactor system, a cycling gas stream, otherwise known as a recycle stream or fluidizing medium, is heated in the reactor by the heat of polymerization. This heat is removed from the recycle composition in another part of the cycle by a cooling system external to the reactor. Generally, in a gas fluidized bed process for producing polymers, a gaseous stream containing one or more monomers is continuously cycled through a fluidized bed in the presence of a catalyst under reactive conditions. The gaseous stream is withdrawn from the fluidized bed and recycled back into the reactor. Simultaneously, polymer product is withdrawn from the reactor and fresh monomer is added to replace the polymerized monomer. (See for example U.S. Patent Nos. 4,543,399, 4,588,790, 5,028,670, 5,317,036, 5,352,749, 5,405,922, 5,436,304, 5,453,471, 5,462,999, 5,616,661 and 5,668,228)

[0117] The reactor pressure in a gas phase process may vary from 100 psig (690 kPa) to 500 psig (3448 kPa), preferably in the range of from 200 psig (1379 kPa) to 400 psig (2759 kPa), more preferably in the range of from 250 psig (1724 kPa) to 350 psig (2414 kPa).

[0118] The reactor temperature in a gas phase process may vary from 30°C to 120°C, preferably from 60°C to 115°C, more preferably in the range of from 70°C to 110°C, and most preferably in the range of from 70°C to 95°C.

[0119] Other gas phase processes contemplated by the process of the invention include those described in U.S. Patent Nos. 5,627,242, 5,665,818 and 5,677,375, and European publications EP-A- 0 794 200, EP-A- 0 802 202 and EP-B- 634 421.

[0120] In a preferred embodiment, the reactor utilized in the present invention is capable and the process of the invention is producing greater than 500 lbs of polymer per hour (227 Kg/hr) to 200,000 lbs/hr (90,900 Kg/hr) or higher of polymer, preferably greater than 1000 lbs/hr (455 Kg/hr), more preferably greater than 10,000 lbs/hr (4540 Kg/hr), even more preferably greater than 25,000 lbs/hr (11,300 Kg/hr), still more preferably

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 25 -

greater than 35,000 lbs/hr (15,900 Kg/hr), still even more preferably greater than 50,000 lbs/hr (22,700 Kg/hr) and most preferably greater than 65,000 lbs/hr (29,000 Kg/hr) to greater than 100,000 lbs/hr (45,500 Kg/hr).

**[0121]** A slurry polymerization process generally uses pressures in the range of from 1 to 50 atmospheres and even greater and temperatures in the range of 0°C to 120°C. In a slurry polymerization, a suspension of solid, particulate polymer is formed in a liquid polymerization diluent medium to which ethylene and comonomers and often hydrogen along with catalyst are added. The suspension including diluent is intermittently or continuously removed from the reactor where the volatile components are separated from the polymer and recycled, optionally after a distillation, to the reactor. The liquid diluent employed in the polymerization medium is typically an alkane having from 3 to 7 carbon atoms, preferably a branched alkane. The medium employed should be liquid under the conditions of polymerization and relatively inert. When a propane medium is used the process must be operated above the reaction diluent critical temperature and pressure. Preferably, a hexane or an isobutane medium is employed.

**[0122]** A preferred polymerization technique of the invention is referred to as a particle form polymerization, or a slurry process where the temperature is kept below the temperature at which the polymer goes into solution. Such technique is well known in the art, and described in for instance U.S. Patent No. 3,248,179. Other slurry processes include those employing a loop reactor and those utilizing a plurality of stirred reactors in series, parallel, or combinations thereof. Non-limiting examples of slurry processes include continuous loop or stirred tank processes. Also, other examples of slurry processes are described in U.S. Patent No. 4,613,484.

**Polymer Product of the Invention**

**[0123]** The polymers and blends including the polymers produced in the process of the invention can be used in a wide variety of products and end-use applications. The polymers produced by the process of the invention include linear low density polyethylene, elastomers, plastomers, high density polyethylenes, low density polyethylenes, polypropylene and polypropylene copolymers.

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 26 -

[0124] The polymers, typically ethylene based polymers, have a density in the range of from 0.86 g/cc to 0.97 g/cc, preferably in the range of from 0.88 g/cc to 0.965 g/cc, more preferably in the range of from 0.900 g/cc to 0.96 g/cc, even more preferably in the range of from 0.905 g/cc to 0.95 g/cc, yet even more preferably in the range from 0.910 g/cc to 0.940 g/cc, and most preferably greater than 0.915 g/cc to 0.930 g/cc.

[0125] The melt strength of the polymers produced using the catalyst of the invention are greater than 6 cN, preferably greater than 7 cN, and most preferably 8 cN or higher. For purposes of this patent application and appended claims melt strength is measured with an Instron capillary rheometer in conjunction with the Goettfert Rheotens melt strength apparatus. A polymer melt strand extruded from the capillary die is gripped between two counter-rotating wheels on the apparatus. The take-up speed is increased at a constant acceleration of 24 mm/sec<sup>2</sup>, which is controlled by the Acceleration Programmer (Model 45917, at a setting of 12). The maximum pulling force (in the unit of cN) achieved before the strand breaks or starts to show draw-resonance is determined as the melt strength. The temperature of the rheometer is set at 190°C. The capillary die has a length of one inch (2.54 cm) and a diameter of 0.06" (0.15 cm). The polymer melt is extruded from the die at a speed of 3 inch/min (7.62 cm/min). The distance between the die exit and the wheel contact point should be 3.94 inches (100 mm).

[0126] The polymers produced by the process of the invention typically have a molecular weight distribution, a weight average molecular weight to number average molecular weight ( $M_w/M_n$ ) of greater than 1.5 to 15, particularly greater than 2 to 10, more preferably greater than 2.5 to less than 8, and most preferably from 3.0 to 8.

[0127] In one embodiment, the polymers of the present invention have a  $M_z/M_w$  of greater than or equal to 3, preferably greater than 3.  $M_z$  is the z-average molecular weight. In another preferred embodiment, the polymers of the invention have a  $M_z/M_w$  of greater than or equal to 3.0 to 4. In yet another preferred embodiment, the  $M_z/M_w$  is in the range greater than 3 to less than 4.

[0128] Also, the polymers of the invention may have a narrow composition distribution as measured by Composition Distribution Breadth Index (CDBI). Further details of determining the CDBI of a copolymer are known to those skilled in the art. See,

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 27 -

for example, PCT Patent Application WO 93/03093, published February 18, 1993, which is fully incorporated herein by reference.

**[0129]** The polymers of the invention in one embodiment have CDBI's generally in the range of greater than 50% to 100%, preferably 99%, preferably in the range of 55% to 85%, and more preferably 60% to 80%, even more preferably greater than 60%, still even more preferably greater than 65%. In another embodiment, the polymers have a CDBI less than 50%, more preferably less than 40%, and most preferably less than 30%.

**[0130]** The polymers of the present invention in one embodiment have a melt index (MI) or ( $I_2$ ) as measured by ASTM-D-1238-E in the range from 0.01 dg/min to 1000 dg/min, more preferably from 0.01 dg/min to 100 dg/min, even more preferably from 0.1 dg/min to 50 dg/min, and most preferably from 0.1 dg/min to 10 dg/min.

**[0131]** The polymers of the invention in an embodiment have a melt index ratio ( $I_{21}/I_2$ ) ( $I_{21}$  is measured by ASTM-D-1238-F) of from 30 to less than 200, more preferably from 35 to less than 100, and most preferably from 40 to 95.

**[0132]** The polymers of the invention in a preferred embodiment have a melt index ratio ( $I_{21}/I_2$ ) of from preferably greater than 30, more preferably greater than 35, even more preferably greater than 40, still even more preferably greater than 50 and most preferably greater than 65.

**[0133]** The polymers of the invention may be blended and/or coextruded with any other polymer. Non-limiting examples of other polymers include linear low density polyethylenes produced via conventional Ziegler-Natta and/or metallocene catalysis, elastomers, plastomers, high pressure low density polyethylene, high density polyethylenes, polypropylenes and the like.

**[0134]** Polymers produced by the process of the invention and blends thereof are useful in such forming operations as film, sheet, and fiber extrusion and co-extrusion as well as blow molding, injection molding and rotary molding. Films include blown or cast films formed by coextrusion or by lamination useful as shrink film, cling film, stretch film, sealing films, oriented films, snack packaging, heavy duty bags, grocery sacks, baked and frozen food packaging, medical packaging, industrial liners, membranes, etc. in food-contact and non-food contact applications. Fibers include melt spinning, solution spinning

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 28 -

and melt blown fiber operations for use in woven or non-woven form to make filters, diaper fabrics, medical garments, geotextiles, etc. Extruded articles include medical tubing, wire and cable coatings, geomembranes, and pond liners. Molded articles include single and multi-layered constructions in the form of bottles, tanks, large hollow articles, rigid food containers and toys, etc.

**[0135]** When an amount, concentration, or other value or parameter, is given as a list of upper preferable values and lower preferable values, this is to be understood as specifically disclosing all ranges formed from any pair of an upper preferred value and a lower preferred value, regardless whether ranges are separately disclosed. Moreover, the upper and lower values of any two (or more) ranges given for a specific parameter are to be understood as also disclosing the ranges formed by combining the lower value of a first range with the upper value of a second range and *vice versa*.

#### EXAMPLES

**[0136]** In order to provide a better understanding of the present invention including representative advantages thereof, the following examples are offered.

**[0137]** All reactions were performed under nitrogen in a drybox or connected to Schlenk lines unless stated otherwise. n-Butyl lithium (2.5M in hexanes), and solvents were purchased from Aldrich, Milwaukee, WI. 30 wt% methylaluminoxane in toluene was purchased from Albermarle, Baton Rouge, LA, and was used as received. Triisobutylaluminum was purchased from Akzo Nobel, Houston, TX, and was used as received.  $Zr(NMe_2)_4$  was prepared by the method described by Jordan *et al.* (Organometallics 1995, 14, 5.) or was purchased from Strem Chemicals, Newburyport, MA.  $Hf(NMe_2)_4$  was purchased from Strem Chemicals.  $ClCH_2CH_2CH_2SiCl_2(CH_3)$  & n-butyl<sub>3</sub>SnCl were purchased from Gelest, Tullytown, PA.

**[0138] Example 1: Synthesis of  $ClCH_2CH_2CH_2(CH_3)Si(CpH)(CpMe_4H)$**   
64 mls of n-butyl lithium (2.5M in hexanes) was added dropwise to a solution of tetramethylcyclopentadiene at -35° C in tetrahydrofuran (1 liter, 2 liter flask). An exothermic reaction takes place yielding a thick white precipitate. 30.63 grams of  $ClCH_2CH_2CH_2SiCl_2(CH_3)$  was added to the slurry of lithium tetramethylcyclopentadienyl.  
Over a period of several hours the slurry yields a colorless solution. 11.5 grams of lithium

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 29 -

cyclopentadienyl was added to the solution and allowed to stir for two hours. The solvent was removed. Pentane was added and the resulting slurry was filtered yielding 13.5 grams of lithium chloride. The pentane solution was dried and quantitative yields of  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CpH})(\text{CpMe}_4\text{H})$  was isolated as a golden oil.

5 **[0139] Example 2: Synthesis of**  
 **$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{Cp})(\text{CpMe}_4)\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$**

$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CpH})(\text{CpMe}_4\text{H})$ . (10.0 grams) was combined with  $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$  (8.73 grams) in toluene (200 mls). The solution was stirred at 100 °C for fifteen minutes. The solvent was removed yielding a yellow solid.  
 10 Pentane cooled to -35° C and was used to rinse the solid. 11.0 grams of product was obtained.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ );  $\delta$  0.624 (s), 1.72 (m), 1.89 (s), 1.92 (s), 1.98 (s), 2.02 (d), 2.63 (s), 2.66 (s), 3.55 (t), 5.64 (m), 6.49 (m).

**[0140] Example 3: Synthesis of**

**$\text{HIndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{Cp})(\text{CpMe}_4)\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$**

15 15.2 grams of  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{Cp})(\text{CpMe}_4)\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$  was combined with 3.83 grams of lithium indenide at -35° C in tetrahydrofuran (150 mls). The solution was then heated to 60 °C for 30 minutes. The solvent was removed, and pentane was added. The pentane slurry was filtered removing lithium chloride. Evaporation of the pentane solution yielded a red sticky product.  $^1\text{H}$  NMR (THF-d8);  $\delta$  0.671 (overlapping singlets), 0.705  
 20 ((overlapping singlets), 1.3 (m) 1.96-2.06(overlapping singlets), 2.72-2.75(overlapping singlets), 3.30(s), 2.07(s), 5.69 (m), 5.73 (m), 6.28, 6.55, 6.75, 7.12 (m), 7.38 (m).

**[0141] Example 4: Synthesis of**

**$\text{CpZr}(\text{Cl})_2\text{IndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{Cp})(\text{CpMe}_4)\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$**

2.0 grams of  $\text{HIndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{Cp})(\text{CpMe}_4)\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2$  was cooled to -35°C in diethyl ether. 1.35 mls of *n*-butyl lithium (2.5M in hexanes) was added to the solution dropwise. Cyclopentadienyl zirconium trichloride (0.93 grams) was added to the solution and the resulting slurry was allowed to warm to room temperature and stir overnight. The solvent was removed, and the product (1.7 grams) was extracted with pentane.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ );  $\delta$  0.635 (overlapping singlets), 1.3 (m), 1.33 (m), 1.8-1.99(overlapping singlets),

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 30 -

2.69 (s), 2.96 (m), 3.15 (m), 5.53 (m), 5.67 (m), 6.01 (s), 6.15 (d), 6.47 (m), 6.68 (d), 7.28 (m), 7.63 (m).

**[0142] Example 5: Synthesis of**

**CpZr(Cl)<sub>2</sub>IndCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si(Cp)(CpMe<sub>4</sub>)Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**

- 5 CpZr(Cl)<sub>2</sub>IndCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si(Cp)(CpMe<sub>4</sub>)Zr(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> was dissolved in dichloromethane. Trimethylsilylchloride in large excess was added to the solution and stirred for thirty minutes. Pentane was added to precipitate the product which was filtered and dried under vacuum (1.3 grams). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); δ 0.789 (s), 0.800 (s), 1.33 (m), 1.82(s), 1.83(s), 1.95(s), 1.98(s), 2.99 (m), 3.19 (m), 5.57 (m), 5.69 (m), 6.15 (s), 6.50 (d), 6.69 (d), 6.93 (m), 7.26 (m), 7.64 (t). Note: residual TMSNMe<sub>2</sub> @ 0.428 (s), 1.694 (s).

**[0143] Example 6: Synthesis of ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si((3,4)PrCpH)<sub>2</sub>**

**(isomers)**

- 38.9 grams of ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>) was added to a solution of lithium *n*-propylcyclopentadienyl (46.3 grams) in tetrahydrofuran at -70°C. After one hour the slurry was allowed to warm to room temperature. After two hours the solvent was removed. Pentane was added and the resulting slurry was filtered yielding 17 grams of lithium chloride. The pentane solution was dried and quantitative yields of ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si(PrCpH)<sub>2</sub> was isolated as a reddish brown oil.

**[0144] Example 7: Synthesis of ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si((3,4)PrCp)<sub>2</sub>Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**

**(isomers)**

- 20 ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si((3,4)PrCpH)<sub>2</sub> (30.0 grams) was combined with Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (31.7 grams) in toluene (200 mls). The solution was stirred at 60 °C for three hours. The solvent was removed and pentane was added from which a slight amount of tan powder was removed. The pentane solution was dried under vacuum yielding an oil (40.87 grams) which was further subjected to 70 °C under vacuum for three hours.

**[0145] Example 8: Synthesis of**

**LiIndCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si((3,4)PrCp)<sub>2</sub>Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (isomers)**

- 40.87 grams of ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)Si((3,4)PrCp)<sub>2</sub>Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> was combined with 8.32 grams of lithium indenide at -35° C in tetrahydrofuran (150 mls). The solution was then heated to 60 °C for 3 hours. The solvent was removed, and ether was added. The ether

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 31 -

slurry was filtered removing lithium chloride. The filtered solution was reacted with 225.5 mls of n-butyl lithium (2.5 M in hexanes). The solution was concentrated, and pentane was added precipitating an oil. The oil was washed with 400 mls of pentane yielding an orange solid.

5 **[0146] Example 9: Synthesis of**

**$\text{Cl}_2\text{Zr}[\text{IndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}((3,4)\text{PrCp})_2\text{HfCl}_2]_2$**

10 grams of  $\text{LiIndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}((3,4)\text{PrCp})_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$  was combined with 1.7 grams of  $\text{ZrCl}_4$  in ether at  $-35^\circ\text{C}$ . The solution was warmed to room temperature and stirred overnight. The solvent was removed, and pentane was added. The pentane slurry was filtered, and the resulting pentane solution was dried under vacuum. The resulting orange solid was dissolved into toluene and reacted with a large excess of trimethylsilylchloride overnight at room temperature. The solvent was removed and the addition of pentane yielded an orange slurry which was filtered. The orange yellow solid was dried under vacuum.

15 **[0147] Example 10: Synthesis of  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CpH}$**

11.4 grams of cyclopentadienyl lithium was added to a solution of 1,4-bromochlorobutane (27.2 grams) at  $-70^\circ\text{C}$ . The solution was allowed to warm to room temperature overnight. The solvent was removed, and pentane was added. The pentane slurry was filtered to remove  $\text{LiBr}$ . The filtrate was dried under vacuum yielding a golden oil. The oil was distilled under vacuum (pot temp.  $70^\circ\text{C}$ , distillation temp.  $40-50^\circ\text{C}$ , 500mm Hg).

20 **[0148] Example 11: Synthesis of  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$**

$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CpH}$  (24.0 grams) was combined with  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$  (25.0 grams) in toluene (200 mls). The solution was stirred at  $60^\circ\text{C}$  for one hour. The solvent was removed under vacuum yielding an oil with solidified after several days.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ );  $\delta$  1.61 (m), 1.68 (m), 2.41 (t), 2.72 (s), 3.47 (t), 5.78 (m), 5.91 (m).

25 **[0149] Example 12: Synthesis of  $(\text{HIndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$**

7.7 grams of  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$  was combined with 3.25 grams of lithium indenide in tetrahydrofuran (150 mls). The solution was then heated to  $60^\circ\text{C}$  for 1 hour. The solvent was removed, and pentane was added. The pentane slurry was filtered removing lithium chloride. The resulting pentane solution was evaporated yielding 5.68

30

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 32 -

grams of a golden oil.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ );  $\delta$  1.67 (m), 2.48 (m), 2.73 (s), 3.26 (s), 3.34 (s), 5.78 (m), 5.91 (m), 6.15 (s), 7.11-7.40 (m).

**[0150] Example 13: Synthesis of  $(\text{LiIndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$**

5.68 grams of  $(\text{HIndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$  was combined with 5.82 mls of *n*-butyl lithium (2.5 M in hexanes). Pentane was added, and the pentane slurry was filtered yielding 4.90 grams of yellow powder.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{THF-d}_8$ );  $\delta$  1.67 (m), 1.73 (m), 2.48 (t), 2.78 (s), 2.87 (t), 5.72 (d), 5.79 (m), 5.96 (m), 6.38 (d), 6.42 (m), 7.30 (m).

**[0151] Example 14: Syntheses of  $(n\text{-bu})_3\text{Sn}(\text{MeInd})$**

1(3)-methylindene (20 grams) was dissolved into diethyl ether. The solution was cooled to  $-35^\circ\text{C}$ . 59.2 mls of *n*-butyl lithium (2.5 M in hexanes) was added dropwise. 50.1 grams of *n*-butyl $_3\text{SnCl}$  was added slowly to the solution of lithium 1-methylindenyl. The diethyl ether solvent was removed under vacuum. Pentane was added, and the slurry was filtered. Removal of the pentane under vacuum yielded 58.3 gram of product (yellow oil).

**[0152] Example 15: Synthesis of 1-MeIndZrCl $_3$**

32.4 grams of  $\text{ZrCl}_4$  was placed in a toluene slurry (300 mls). 58.3 grams of  $(n\text{-bu})_3\text{Sn}(\text{MeInd})$  was added dropwise. The reaction was stirred overnight. The orange powder in the slurry was filtered, rinsed with pentane, and dried under vacuum.

**[0153] Example 16: Synthesis of  $(\text{Cl}_2\text{Zr}(1\text{-MeInd})\text{Ind-1-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{HfCl}_2$  (isomers)**

4.9 grams of  $(\text{LiIndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{Hf}(\text{NMe}_2)_2$  was combined with 4.27 grams of 1-MeIndZrCl $_3$  in toluene. The resulting slurry was stirred overnight. The toluene slurry was filtered through celite, and the solution was reacted with excess TMSCl (several hours room temperature). The solution was concentrated, and pentane was added yielding an orange powder.

**[0154] Example 17: Preparation of Catalyst A**

0.024 grams of  $\text{CpZr}(\text{Cl})_2\text{IndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{Cp})(\text{CpMe}_4)\text{ZrCl}_2$  was combined with 1.0 grams of supported methylaluminoxane yielding a toluene slurry. After fifteen minutes the slurry was filtered, rinsed with toluene, and the resulting supported catalyst was dried under vacuum.

**[0155] Example 18: Preparation of Catalyst B**

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 33 -

0.630 grams of  $\text{CpZr}(\text{Cl})_2\text{IndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{Cp})(\text{CpMe}_4)\text{ZrCl}_2$  was combined with 42.0 grams of supported methylaluminoxane yielding a toluene slurry. After thirty minutes the slurry was filtered, rinsed with pentane, and the resulting supported catalyst was dried under vacuum overnight.

5 **[0156] Example 19: Preparation of Catalyst C**

2.0 grams of  $\text{Cl}_2\text{Zr}[\text{IndCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{Si}((3,4)\text{PrCp})_2\text{HfCl}_2]_2$  was combined with 100 grams of supported methylaluminoxane yielding a toluene slurry. After thirty minutes the slurry was filtered, rinsed with pentane, and the resulting supported catalyst was dried under vacuum overnight.

10 **[0157] Example 20: Preparation of Catalyst D**

1.06 grams of  $(\text{Cl}_2\text{Zr}(1\text{-MeInd})\text{Ind-1-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{HfCl}_2$  was combined with 42 grams of supported methylaluminoxane yielding a toluene slurry. After thirty minutes the slurry was filtered, rinsed with pentane, and the resulting supported catalyst was dried under vacuum overnight.

15 **[0158] Example 21: Ethylene-Hexene Polymerization using Catalyst A**

Polymerizations were conducted in a stainless steel, 1-liter Zipperclave autoclave reactor. The reactor was equipped with water jacket for heating and cooling. Injections were performed via a high pressure nitrogen injection. (400 mls isobutane, 10 mls of hexene, and 100µls triisobutylaluminum) Before polymerizations the reactor was purged with  
20 nitrogen for several hours at 100 °C. Upon injection of catalyst ethylene was fed continuously on demand keeping the reactor pressure constant (130 psig ethylene) while maintaining the reaction temperature at 85°C. After the allotted time the reaction was stopped by cooling and venting the pressure and exposing the contents of the reactor to air. The liquid components were evaporated and the poly(ethylene-co-hexene-1) resin was  
25 dried under a N<sub>2</sub> purge. Weight average molecular weight (Mw), number average molecular weight (Mn) and their ratio Mw/Mn were obtained by GPC gel permeation chromatography. Hexene wt% incorporation was obtained from <sup>1</sup>H NMR data.

**[0159]** The above procedure was performed using 25 mgs of Catalyst A. After 40 minutes the reaction was stopped. No reactor fouling was observed. Run 1; 32.7 grams of  
30 polymer resin (1962 g pol. /g cat. h); Mw = 59,400, Mn = 31800, Mw/Mn = 1.86; Hexene

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 34 -

wt% = 3.7. Run 2; 27.6 grams of polymer resin (1655 g pol. /g cat. h); Mw = 62,100, Mn = 34,200, Mw/Mn = 1.81; Hexene wt% = 3.8.

**[0160] Example 22: Ethylene-Hexene Polymerization Procedure utilizing Catalyst B**

- 5 Polymerizations were carried out in the gas phase using an 8 inch fluid bed reactor. Before polymerization, a polyethylene pre-bed was loaded into the reactor. It was then purged with dry nitrogen. Then the catalyst (in the form of dry powder), ethylene monomer, co-monomer (1-hexene), hydrogen and nitrogen gases were continuously injected into the reactor, along with the continuous injection of the indicated organometallic compound
- 10 which was injected through a separate injection port. The gaseous composition was continuously monitored by in-line GC. Polymerization was carried out at 85°C. When the reactor bed weight reached a certain level, polyethylene product was discharged through a discharge port.

**[0161] Example 22A:**

- 15 Polymerization was carried out at 85°C, 220 psia ethylene partial pressure, 350 psig reactor pressure, hexene/ethylene mole ratio of 0.014 and hydrogen/ethylene ratio of 0.0013. About 42 lbs of product was made. The activity of the catalyst B corresponds to 5 ppm Hf and 2.3 ppm Zr in the product. Product had a melt index of 3.8 (gm/10 min) and melt flow ratio of 27 and density of 0.923 g/cc. Average particle size was 0.019 in and the
- 20 bulk density, 26.6 lb/cu.ft.

**[0162] Example 22B:**

- Polymerization conditions were same as in Example 22A but for the hydrogen ratio. No hydrogen was fed to the reactor. Based on the hydrogen generated in the reaction, hydrogen/ethylene ratio was found to be 0.0003. About 43 lbs of product was made. The
- 25 activity of the catalyst corresponds to 4.5 ppm Hf and 1.6 ppm Zr in the product. Product had a melt index of 0.3 (gm/10 min) and melt flow ratio of 58 and density of 0.918 g/cc. Average particle size was 0.019 in and the bulk density, 29 lb/cu.ft.

**[0163] Example 23: Ethylene-Hexene Polymerization Procedure utilizing Catalyst D**

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 35 -

Polymerization were carried out in the gas phase using a gas phase fluidized bed reactor which comprised an 18 inch (45.7 cm) diameter, schedule 60 reactor having an internal diameter of 16.5 inches (41.9 cm). The ethylene concentration was controlled to maintain a constant ethylene partial pressure. The solid supported Catalyst D was injected directly into the fluidized bed using purified nitrogen. The reactor was operated at a total pressure of 300 psig (2069 kPa), a reactor temperature of 85 °C and a superficial gas velocity of 2.25 ft/sec (68.6 cm/sec) was used to achieve fluidization of the granules. To maintain a constant reactor temperature, the temperature of the recycle gas is continuously adjusted up or down to accommodate any changes in the rate of heat generation due to the polymerization. The fluidized bed was maintained at a constant height by withdrawing a portion of the bed at a rate equal to the rate of formation of particulate product. Run and product data for Example 23 and for Comparative Example 24 appear in Table 1.

**[0164] Comparative Example 24: Polymerization utilizing  $\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{1-MeInd})_2$  and  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cp})_2\text{HfCl}_2$  Mixed Catalyst System**

**[0165]** Preparation of rac/meso bis(1-methylindenyl)zirconium dichloride. To a light orange solution of lithium(1-methylindenide) (4.67 g, 34.3 mmol, 2.00 equiv.) in 1,2-dimethoxyethane (80 mL) at -35°C was added  $\text{ZrCl}_4$  (4.00 g, 17.2 mmol, 1.00 equiv.) in portions. The reaction initially turned clear, dark green, then quickly became cloudy with precipitate. The mixture was allowed to warm to room temperature and stir overnight. After stirring 18 hours, the cloudy orange mixture was evaporated *in vacuo*, leaving orange-yellow solid. The solid was extracted with dichloromethane (3 x 25 mL) and the resulting mixture was filtered to give a bright yellow solution and pink solid. The yellow solution was evaporated *in vacuo*, leaving a bright yellow powder. Yield 7.05 g (98%). The isolated product is a 1:1 mixture of rac and meso isomers by  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  2.36 (s, 6H, Me), 2.42 (s, 6H, Me), 5.76 (d, 2H,  $\text{C}_5$  ring-H), 5.94 (d, 2H,  $\text{C}_5$  ring-H), 6.10 (d, 2H,  $\text{C}_5$  ring-H), 6.36 (d, 2H,  $\text{C}_5$  ring-H), 7.28 (m, 8H,  $\text{C}_6$  ring-H), 7.45-7.63 (m, 8H,  $\text{C}_6$  ring-H).

**[0166]** Preparation of bis(propylcyclopentadienyl)hafnium dichloride.  $\text{HfCl}_4$  (30.00 g, 93.7 mmol, 1.00 equiv.) was added in portions to cold (-35°C) ether (400 mL) to give a white suspension. The suspension was stirred briefly and then recooled to

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 36 -

-35°C. Lithium (propylcyclopentadienide) (21.38 g, 187 mmoles, 2.00 equiv.) was added to the cold suspension in portions, giving a light manila-brown mixture. The mixture was allowed to warm to room temperature and stir overnight. After stirring 17 hours, the brown mixture was filtered to give a straw yellow solution and brown solid. The solid was washed with ether, and the combined ether solutions were concentrated to approximately 100 mL *in vacuo*. Light, straw-yellow crystals were filtered from the cold, concentrated solution and dried *in vacuo*. Yield 32.69 g (75%). The mother liquors were concentrated again to approximately 20 mL, and a second crop of crystals was isolated by filtration and dried *in vacuo*. The total yield was 33.59 g (77%). <sup>1</sup>H NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 0.92 (t, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.56 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.60 (t, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.10 (m, 4H, ring-H), 6.21 (m, 4H, ring-H).

**[0167]** Preparation of supported *rac* /*meso* bis(1-methylindenyl)zirconium dichloride. 37.27 g of 30 wt% MAO in toluene and 39.00 g toluene were combined to give a clear, colorless solution. The solution was stirred 15 min., then 0.675 g *rac* /*meso* bis(1-methylindenyl)zirconium dichloride was added. The solution darkened to murky red initially, then soon lightened to clear orange. The reaction was stirred 15 min., then 30.00g Davison 948 silica (50μ, dried at 600°C) was added and the resulting thick mixture was stirred by hand using a spatula for 10 min. The yellow-orange mixture was dried 20 hours *in vacuo* to give 42.41 g (101%) yellow-orange, free-flowing solid.

**[0168]** Preparation of supported bis(propylcyclopentadienyl)hafnium dichloride. Bis(propylcyclopentadienyl)hafnium dichloride was supported in a manner similar to *rac* /*meso* bis(1-methylindenyl)zirconium dichloride using 37.37 g of 30 wt% MAO and 0.747 g bis(propylcyclopentadienyl)hafnium dichloride, which yielded 42.13 g (100%) white, free-flowing solid.

**[0169]** Preparation of supported mixed bis(propylcyclopentadienyl)hafnium dichloride and *rac* /*meso* bis(1-methylindenyl)zirconium dichloride. Mixed bis(propylcyclopentadienyl)hafnium dichloride and *rac* /*meso* bis(1-methylindenyl)zirconium dichloride were supported in a manner similar to *rac* /*meso* bis(1-methylindenyl)zirconium dichloride using 0.299 g

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 37 -

bis(propylcyclopentadienyl)hafnium dichloride, 0.405 g rac /meso bis(1-methylindenyl)zirconium dichloride and 37.31 g of 30 wt% MAO, which yielded 42.22 g (101%) manila-colored, free-flowing solid.

[0170] Polymerization utilizing the supported mixed  
5 bis(propylcyclopentadienyl)hafnium dichloride and rac /meso bis(1-methylindenyl)zirconium dichloride was conducted according with Example 23. Run and product data for Example 23 and for Comparative Example 24 appear in Table 1.

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 38 -

TABLE 1

| Example Number                                                     | Comp. Example 24 | Catalyst D |
|--------------------------------------------------------------------|------------------|------------|
| H <sub>2</sub> conc. (molppm)                                      | 34               | 44         |
| Hydrogen flow (sccm)                                               | 0.15             | 0.00       |
| Comonomer conc. (mol%)                                             | 0.95             | 1.67       |
| C <sub>2</sub> conc. (mol%)                                        | 35.0             | 35.0       |
| Comonomer/C <sub>2</sub> Flow Ratio                                | 0.114            | 0.15       |
| C <sub>2</sub> flow (g/hr)                                         | 634              | 459        |
| H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> Ratio                               | 1.0              | 1.3        |
| Comonomer/C <sub>2</sub> Ratio                                     | 0.027            | 0.048      |
| Rx. Pressure (psig)                                                | 300              | 300        |
| Reactor Temp (F)                                                   | 175              | 175        |
| Avg. Bedweight (g)                                                 | 1956             | 1938       |
| Production (g/hr)                                                  | 471              | 278        |
| Residence Time (hr)                                                | 4.2              | 7.0        |
| C <sub>2</sub> Utilization (gC <sub>2</sub> /gC <sub>2</sub> poly) | 1.35             | 1.65       |
| Avg Velocity (ft/s)                                                | 1.59             | 1.67       |
| Catalyst Timer (minutes)                                           | 45.0             | 30.0       |
| Bulk Density                                                       | 0.3855           | 0.4183     |
| <b>Product Data</b>                                                |                  |            |
| Melt Index (MI)                                                    | 1.14             | 1.74       |
| HLMI                                                               | 31.3             | 39.8       |
| HLMI/MI Ratio                                                      | 27.5             | 22.9       |
| Density (g/cc)                                                     | 0.9185           | 0.9192     |
| Mn                                                                 | 33370            | 20580      |
| Mw                                                                 | 147200           | 103900     |
| Mz                                                                 | 567000           | 128000     |
| Mw/Mn                                                              | 4.41             | 5.05       |
| Mz/Mw                                                              | 3.85             | 1.23       |
| Melt strength (cN)                                                 | 8.7              | 27         |

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 39 -

[0171] While the present invention has been described and illustrated by reference to particular embodiments, it will be appreciated by those of ordinary skill in the art, that the invention lends itself to many different variations not illustrated herein. For these reasons, then, reference should be made solely to the appended claims for purposes of  
5 determining the true scope of the present invention.

[0172] All priority documents are herein fully incorporated by reference for all jurisdictions in which such incorporation is permitted. Further, all documents cited herein, including testing procedures, are herein fully incorporated by reference for all jurisdictions in which such incorporation is permitted.

WO 03/027131

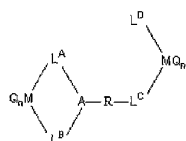
PCT/US02/29265

- 40 -

**CLAIMS**

We claim:

1. A metallocene complex comprising:
  - (a) at least one bridged metallocene component containing a first bridging group; and
  - (b) an unbridged metallocene component having a first aromatic ring system and a second aromatic ring system, wherein the first aromatic ring system of the unbridged metallocene is linked to the first bridging group.
2. The metallocene complex of claim 1 further comprising:
  - (c) a second bridged metallocene component containing a second bridging group, wherein the second aromatic ring system of the unbridged metallocene is linked to the second bridging group.
3. The metallocene complex of claim 1 represented by the formula:



wherein each M is a metal atom;

each Q is independently a leaving group;

n is 0, 1 or 2;

 $\text{L}^{\text{A}}$ ,  $\text{L}^{\text{B}}$ ,  $\text{L}^{\text{C}}$  and  $\text{L}^{\text{D}}$  are each aromatic ring systems composed of atoms selected from Groups 13 to 16 of the Periodic Table of Elements;

A is a bridging group comprising at least one Group 13 to 16 atom; and

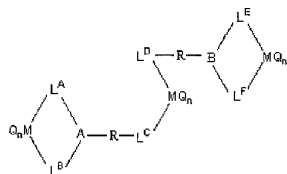
R is a linking group comprising a substituted or unsubstituted hydrocarbyl group.

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 41 -

4. The metallocene complex of claim 2 represented by the formula:



wherein each M is a metal atom;

each Q is independently a leaving group;

n is 0, 1 or 2;

L<sup>A</sup>, L<sup>B</sup>, L<sup>C</sup>, L<sup>D</sup>, L<sup>E</sup> and L<sup>F</sup> are each aromatic ring systems composed of atoms selected from Groups 13 to 16 of the Periodic Table of Elements;

A and B are bridging groups each comprising at least one Group 13 to 16 atom;

and

each R is a linking group comprising a substituted or unsubstituted hydrocarbyl group.

5. The metallocene complex of claim 3 wherein L<sup>A</sup>, L<sup>B</sup>, L<sup>C</sup> and L<sup>D</sup> each comprise a unsubstituted or substituted cyclopentadienyl ligand or cyclopentadienyl group containing ligand.

6. The metallocene complex of claim 4 wherein L<sup>A</sup>, L<sup>B</sup>, L<sup>C</sup>, L<sup>D</sup>, L<sup>E</sup> and L<sup>F</sup> each comprise a unsubstituted or substituted cyclopentadienyl ligand or cyclopentadienyl group containing ligand, each M is a Group 4 atom, A and B independently comprises an atom selected from Si, Ge, and C, R is an alkyl group, and each Q is independently a halogen.

WO 03/027131

PCT/US02/29265

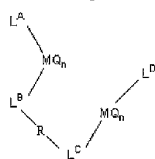
- 42 -

7. The metallocene complex of claim 6 wherein  $L^A$  is the same as  $L^E$ ,  $L^B$  is the same as  $L^F$ ,  $L^C$  is the same as  $L^D$ , the Group 4 atom connected to  $L^A$  and  $L^B$  is the same as the Group 4 atom connected to  $L^E$  and  $L^F$ .

8. The metallocene complex of claim 1 wherein metallocene components comprise at least one good comonomer incorporator and at least one poor comonomer incorporator.

9. A metallocene complex comprising a first unbridged metallocene component containing a first metal atom bonded to a ligand  $L^A$  and a ligand  $L^B$  and a second unbridged metallocene component containing a second metal bonded to a ligand  $L^C$  and a ligand  $L^D$ , wherein  $L^A$ ,  $L^B$ ,  $L^C$  and  $L^D$  are unsubstituted or substituted cyclopentadienyl ligands or cyclopentadienyl group containing ligands, and wherein the ligand  $L^B$  is linked to the ligand  $L^C$  by a first linking group.

10. The metallocene complex of claim 9 represented by the formula:



wherein each M is a metal atom;

each Q is independently a leaving group;

n is 0, 1 or 2;

$L^A$ ,  $L^B$ ,  $L^C$  and  $L^D$  are each aromatic ring systems composed of atoms selected from Groups 13 to 16 of the Periodic Table of Elements; and

R is a linking group comprising a substituted or unsubstituted hydrocarbyl group.

11. The metallocene complex of claim 9 further comprising a third unbridged metallocene structure having a ligand  $L^E$  and a ligand  $L^F$  wherein  $L^E$  and  $L^F$  are

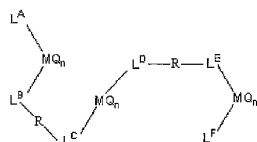
WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 43 -

unsubstituted or substituted cyclopentadienyl ligand or cyclopentadienyl group containing ligand, and wherein  $L^E$  is linked to  $L^D$  by a second linking group.

12. The metallocene complex of claim 11 represented by the formula:



wherein each M is a metal atom;

each Q is independently a leaving group;

n is 0, 1 or 2;

$L^A$ ,  $L^B$ ,  $L^C$ ,  $L^D$ ,  $L^E$  and  $L^F$  are each aromatic ring systems composed of atoms selected from Groups 13 to 16 of the Periodic Table of Elements; and

each R is a linking group comprising a substituted or unsubstituted hydrocarbyl group.

13. The metallocene complex of claim 12 wherein  $L^A$ ,  $L^B$ ,  $L^C$ ,  $L^D$ ,  $L^E$  and  $L^F$  each comprise a unsubstituted or substituted cyclopentadienyl ligand or cyclopentadienyl group containing ligand, each M is a Group 4 atom, R is an alkyl group, and each Q is independently a halogen.

14. The metallocene complex of claim 13 wherein  $L^A$  is the same as  $L^F$ ,  $L^B$  is the same as  $L^E$ ,  $L^C$  is the same as  $L^D$ , the Group 4 atom connected to  $L^A$  and  $L^B$  is the same as the Group 4 atom connected to  $L^E$  and  $L^F$ .

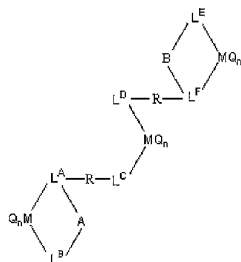
15. The metallocene complex of claim 10 wherein metallocene components comprise at least one good comonomer incorporator and at least one poor comonomer incorporator.

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 44 -

16. A metallocene complex represented by the following formula:



wherein each M is a metal atom;

each Q is independently a leaving group;

n is 0, 1 or 2;

$L^A$ ,  $L^B$ ,  $L^C$ ,  $L^D$ ,  $L^E$  and  $L^F$  are each aromatic ring systems composed of atoms selected from Groups 13 to 16 of the Periodic Table of Elements;

A and B are bridging groups each comprising at least one Group 13 to 16 atom;

and

each R is a linking group comprising a substituted or unsubstituted hydrocarbyl group.

17. The metallocene complex of claim 16 wherein  $L^A$ ,  $L^B$ ,  $L^C$ ,  $L^D$ ,  $L^E$  and  $L^F$  each comprise a unsubstituted or substituted cyclopentadienyl ligand or cyclopentadienyl group containing ligand, each M is a Group 4 atom, R is an alkyl group, and each Q is independently a halogen.

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 45 -

18. The metallocene complex of claim 16 wherein  $L^A$  is the same as  $L^F$ ,  $L^B$  is the same as  $L^E$ ,  $L^C$  is the same as  $L^D$ , the Group 4 atom connected to  $L^A$  and  $L^B$  is the same as the Group 4 atom connected to  $L^E$  and  $L^F$ .

19. The metallocene complex of claim 16 wherein metallocene components comprise at least one good comonomer incorporator and at least one poor comonomer incorporator.

20. A method for preparing a catalyst complex comprising:

(a) reacting  $X-R-A-X-Cp1$ , wherein X is a halogen, each R is a hydrocarbyl group, A is a silicon or a germanium atom and Cp1 represents a first cyclopentadiene or cyclopentadiene-type structure, with a alkali metal containing cyclopentadienide or cyclopentadienide-type structure to form  $X-R-A-Cp2Cp1$ , wherein Cp2 represents a second cyclopentadiene or cyclopentadiene-type structure which may be the same or different from Cp1;

(b) reacting  $X-R-A-Cp2Cp1$  from step a) with a metal amide having the formula  $M(NR_2)_4$ , wherein M is Group 4 metal and R is a alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms to form a first metallocene product;

(c) reacting the first metallocene product from step b) with a third alkali metal cyclopentadienide or a cyclopentadienide-type structure to form  $H-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR_2)_2$  wherein Cp3 represents a third cyclopentadiene or cyclopentadiene-type structure which may be the same or different from Cp1 or Cp2;

(d) deprotonating  $H-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR_2)_2$  from step c) to form  $Li-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR_2)_2$ ; and

(e) reacting  $Li-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR_2)_2$  from step d) with  $Cp4MCl_3$  to form  $Cp4MCl_2Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR_2)_2$ , wherein Cp4 represents a fourth cyclopentadiene or cyclopentadiene-type structure which may be the same or different from Cp1 or Cp2 or Cp3.

WO 03/027131

PCT/US02/29265

- 46 -

21. The method of claim 9 wherein in step e) two equivalents of  $\text{Li-Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR}_2)_2$  are reacted with a metal halide having the formula  $\text{MX}_4$ , wherein M is a Group 4 metal and X is a halogen, to form  $\text{MCl}_2(\text{Cp3-R-A(Cp1)(Cp2)M(NR}_2)_2)_2$ .

22. A method for preparing the catalyst complex of claim 9 comprising:

- (a) reacting a lithium cyclopentadienide with a compound of the formula  $\text{Cl-R-Br}$  where each R is an alkyl group to form  $\text{Cl-R-Cp1}$ , wherein Cp1 represents a first cyclopentadiene or cyclopentadiene-type structure;
- (b) reacting  $\text{Cl-R-Cp1}$  from step a) with a Group 4 metal amide, having the formula  $\text{M(NR}_2)_4$ , wherein M is a Group 4 metal and R is a alkyl group having from 1 to 6 carbon atoms, to yield  $(\text{X-R-Cp1})_2 \text{M(NR}_2)_2$ ;
- (c) reacting  $(\text{X-R-Cp1})_2 \text{M(NR}_2)_2$  from step b) with a second lithium cyclopentadienide to yield  $(\text{H-Cp2-R-Cp1})_2 \text{M(NR}_2)_2$ , where Cp2 is a cyclopentadiene or cyclopentadiene-type structure which may be the same or different from Cp1;
- (d) deprotonating the product of step c) to form  $(\text{Li-Cp2-R-Cp1})_2 \text{M(NR}_2)_2$ ;
- (e) reacting  $(\text{Li-Cp2-R-Cp1})_2 \text{M(NR}_2)_2$  from step d) with  $\text{Cp3MCl}_3$  to yield  $(\text{Cp3MCl}_2\text{Cp2-R-Cp1})_2 \text{M(NMe}_2)_2$ , where Cp3 is a third cyclopentadiene or cyclopentadiene-type structure which may be the same or different from Cp1 or Cp2.

## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                      | International Application No.<br>PCT/US 02/29265   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC 7 C07F17/00 C07F17/02 C08F10/00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                      |                                                    |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                      |                                                    |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 7 C07F C08F                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                      |                                                    |
| Documentation searched other than minimum documentation, to the extent that such documents are included in the fields searched                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                      |                                                    |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                      |                                                    |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                      |                                                    |
| Category *                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                   | Relevant to claim No.                              |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 6 239 299 B1 (SCHOTTENBERGER, H. ET AL.) 29 May 2001 (2001-05-29)<br>the whole document                           | 1-8                                                |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 5 830 958 A (PEIFER, B. ET AL.) 3 November 1998 (1998-11-03)<br>cited in the application<br>the whole document    | 1                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 6 153 776 A (PATTON, J.T. ET AL.) 28 November 2000 (2000-11-28)<br>cited in the application<br>the whole document | 1                                                  |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 6 262 197 B1 (AULBACH, M. ET AL.) 17 July 2001 (2001-07-17)<br>cited in the application<br>the whole document     | 1                                                  |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                      |                                                    |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, each combination being obvious to a person skilled in the art<br>"Z" document member of the same patent family |                                                                                                                      |                                                    |
| Date of the actual completion of the international search                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                      | Date of mailing of the international search report |
| 3 January 2003                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                      | 21/01/2003                                         |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5816 Patentless 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 551 apo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                      | Authorized officer<br><br>Rinkel, L                |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 02/29265

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|----------------------------------------|------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| US 6239299                             | B1               | 29-05-2001              | AT 405834 B 25-11-1999<br>AT 171097 A 15-04-1999<br>WO 9919337 A1 22-04-1999<br>EP 1023304 A1 02-08-2000<br>JP 2001519436 T 23-10-2001                                                                                                                                                                                                                                   |
| US 5830958                             | A                | 03-11-1998              | NONE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| US 6153776                             | A                | 28-11-2000              | US 6235917 B1 22-05-2001<br>US 6284688 B1 04-09-2001<br>AT 222917 T 15-09-2002<br>AU 9837598 A 05-04-1999<br>BR 9812308 A 05-09-2000<br>CA 2303519 A1 25-03-1999<br>CN 1270596 T 18-10-2000<br>DE 69807506 D1 02-10-2002<br>EP 1015462 A1 05-07-2000<br>JP 2001516762 T 02-10-2001<br>NO 20001306 A 14-03-2000<br>TR 200000665 T2 21-09-2000<br>WO 9914222 A1 25-03-1999 |
| US 6262197                             | B1               | 17-07-2001              | DE 19514301 A1 31-10-1996<br>DE 19520599 A1 12-12-1996<br>AU 718870 B2 20-04-2000<br>AU 5080796 A 07-11-1996<br>BR 9602087 A 06-10-1998<br>CA 2175159 A1 28-10-1996<br>CN 1141925 A , B 05-02-1997<br>EP 0739897 A1 30-10-1996<br>JP 8295696 A 12-11-1996<br>NO 961683 A 28-10-1996<br>ZA 9603337 A 27-08-1996                                                           |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1999)

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100129333

弁理士 中島 拓

(72)発明者 マッシュー ダブリュー. ホルトキャンプ

アメリカ合衆国 77336 テキサス、ハフマン、キャロル ドライブ 26935

(72)発明者 ローフリン ジー. マカラク

アメリカ合衆国 77573 テキサス、リーグ シティ、クリスタル リーフ ドライブ 1  
14

F ターム(参考) 4H049 VN01 VN06 VN07 VP02 VQ08 VQ91 VR22 VR24 VR52 VU14

4H050 AB40

4J128 AA01 AA02 AB01 AC01 AC02 AC27 AC28 AD05 AD06 AD07  
AD08 AD11 AD13 AD21 AD23 BA00A BA01A BA01B BB00A BB01A  
BB01B BC15B BC25A BC25B EA01 EB01 EB02 EB04 EB05 EB07  
EB08 EB09 EB10 EB14 EB17 EB18 EB21 EB26 EC02 FA02  
FA04 FA06 GA01 GA05 GA06 GA08 GA09 GA19 GB01