(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3804969号
(P3804969)
(45)発行日　平成18年8月2日(2006.8.2)　(24)登録日　平成18年5月19日(2006.5.19)

(51)Int.Cl.		F I		
C07F 17/00	(2006.01)	C07F	17/00	
B01J 31/22	(2006.01)	B01J	31/22	X
C07C 1/207	(2006.01)	C07C	1/207	
C07C 13/54	(2006.01)	C07C	13/54	
C07C 13/547	(2006.01)	C07C	13/547	

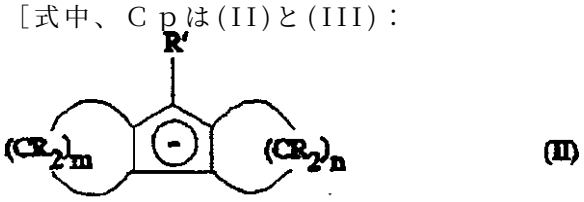
請求項の数 19　(全 24 頁)　最終頁に続く

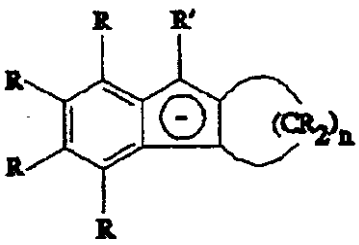
(21)出願番号　特願平7-526050
(86)(22)出願日　平成7年3月31日(1995.3.31)
(65)公表番号　特表平9-501184
(43)公表日　平成9年2月4日(1997.2.4)
(86)国際出願番号　PCT/EP1995/001200
(87)国際公開番号　WO1995/027717
(87)国際公開日　平成7年10月19日(1995.10.19)
審査請求日　平成14年3月14日(2002.3.14)
(31)優先権主張番号　MI94A000645
(32)優先日　平成6年4月6日(1994.4.6)
(33)優先権主張国　イタリア(IT)

(73)特許権者
モンテル　テクノロジー　カンパニー　ビーブイ
オランダ国、エムエス　ホッフッドルプ　２１３２、フークスティーン　６６
(74)代理人
弁理士　野河　信太郎
(72)発明者　ビショップ　クライド　イー.
アメリカ合衆国、ディーイー　１９７０７、ホッケッシン、スタイベサント　ドライブ　５
(72)発明者　ジョーンス、ロベルト、エル.
アメリカ合衆国、エムディー　２１９２１、エルクトン、テレグラフ　ロード　４３０５
最終頁に続く

(54)【発明の名称】メタロセン化合物及びオレフィンの重合用触媒への使用

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式（Ｉ）：
$(YR_p)_q(Cp)(Cp')MX_2$　　（Ｉ）
［式中、Ｃｐは(II)と(III)：


(II)


(III)

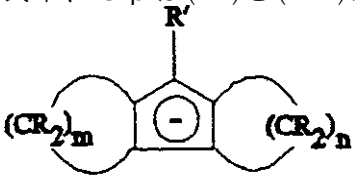
〔式中、ｍとｎは互いに同一または異なって２と６との間の整数であり、
Ｃｐ’は式(II)と(III)：
（式中、（ＹＲ$_p$）$_q$は基ＣｐとＣｐ’との２つの基をブリッジする二価の基であり、Ｙは

Ｃ，Ｓｉ、Ｇｅ、Ｎ及びＰから無関係に選択され、ｐはＹがＮ又はＰのとき１であり、ＹがＣ、Ｓｉ又はＧｅのとき２である、
ｑは０、１、２又は３でありうる、
ＭはＴｉ、Ｚｒ又はＨｆから選択された遷移金属であり、
置換分Ｘは互いに同一または異なってハロゲン原子、－ＯＨ、－ＳＨ、Ｒ、－ＯＲ、－ＳＲ、－NR_2又は－PR_2であり、
置換分Ｒは互いに同一または異なってハロゲン原子、C_1－C_{20}アルキル基、C_3－C_{20}シクロアルキル基、C_2－C_{20}アルケニル基、C_6－C_{20}アリール基、C_7－C_{20}アルキルアリール基又はC_7－C_{20}のアリールアルキル基、これらは任意にＳｉ又はＧｅ原子を含有するかつ付加的にＣｐまたはＣｐ’上の２つの隣接する置換分ＲはC_5－C_8の環を形成してもよく、更に同一のYR_2基または２つの隣接するYR_2基の２つの置換分Ｒは３～８原子からなる環を形成してもよい、
ｑ＝０のとき、置換分Ｒ’は置換分Ｒとして定義され、一方ｑ＝１、２又は３のとき、基ＣｐとＣｐ’の２つの置換分Ｒ’は共に二価の基$(YR_p)_q$を形成する）
のものから選択された基である〕
から選択された基である］
のメタロセン化合物。
【請求項２】
置換分Ｒが、水素原子である請求項１に記載のメタロセン化合物。
【請求項３】
二価の基$(YR_p)_q$が、CR_2、SiR_2、GeR_2、ＮＲ、ＰＲ及び$(CR_2)_2$から選択される請求項１又は２に記載のメタロセン化合物。
【請求項４】
二価の基$(YR_p)_q$が、$Si(CH_3)_2$、CH_2、$(CH_2)_2$及び$C(CH_3)_2$から選択される請求項３に記載のメタロセン化合物。
【請求項５】
遷移金属Ｍが、Ｚｒである請求項１～４のいずれか１つに記載のメタロセン化合物。
【請求項６】
置換分Ｘが、塩素原子又はメチル基である請求項１～５のいずれか１つに記載のメタロセン化合物。
【請求項７】
ｑが０と異なる請求項１～６のいずれか１つに記載のメタロセン化合物。
【請求項８】
ＣｐとＣｐ’基が、互いに同一である請求項７に記載のメタロセン化合物。
【請求項９】
二価の基$(YR_p)_q$が、$Si(CH_3)_2$基である請求項７又は８に記載のメタロセン化合物。
【請求項１０】
二価の基$(YR_p)_q$が、$C(CH_3)_2$基である請求項１～６のいずれか１つに記載のメタロセン化合物。
【請求項１１】
式(XI)：
$(YR_p)_q(CP)(CP')$　　(XI)
（式中、Ｃｐ、Ｃｐ’、$(YR_p)_q$、Ｙ、Ｒ、ｐ及びｑは上記と同一意味を有する）
のシクロペンタジエンリガンド。
【請求項１２】
（Ａ）任意に式AlR^4_3または$Al_2R^4_6$（置換分R^4が互いに同一または異なってR^1またはハロゲン）の有機アルミニウムとの反応生成物として、式（Ｉ）のメタロセン化合物と、
（Ｂ）任意に式AlR^4_3または$Al_2R^4_6$（置換分R^4が互いに同一または異なって上記と

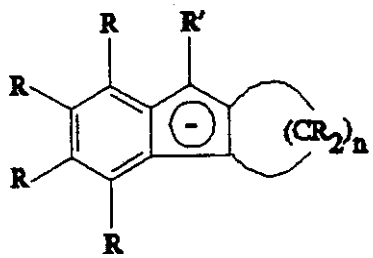
同じ意味）の有機アルミニウム化合物またはアルキルメタロセンカチオンを形成しうる１以上の化合物との混合での、アルモキサン
との間の反応生成物からなるオレフィンの重合用の触媒。
【請求項１３】
式（Ｉ）のメタロセン化合物が、ジメチルシランジイル－ビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ジルコニウムジクロリド及びジメチルシランジイル－ビス（オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリドから選択される請求項１２に記載の触媒。
【請求項１４】
アルモキサンが、メチルアルモキサン及びイソブチルアルモキサン選択される請求項１２又は１３に記載の触媒。
【請求項１５】
請求項１２又は１３のいずれかに記載の触媒の存在下で、少なくともオレフィンモノマーの重合反応からなるオレフィンの重合方法。
【請求項１６】
エチレンが、高級オレフィンと共重合される請求項１５に記載の方法。
【請求項１７】
ＬＬＤＰＥコポリマーが作られる請求項１６に記載の方法。
【請求項１８】
エチレンと、式CH_2＝ＣＨＲ（式中、Ｒは１～１０の炭素原子を有するアルキル基である）のアルファ－オレフィンと、任意にポリエン由来の単位を少割合で含有する弾性コポリマーが作られる請求項１６に記載の方法。
【請求項１９】
請求項１２～１４のいずれか１つに記載の触媒の存在下で、行われるプロピレンのオリゴマー化の方法。
【発明の詳細な説明】
この発明は、一群のメタロセン化合物、そのメタロセン化合物からなるオレフィンの重合用触媒及びその触媒の存在下で行われるオレフィンの重合法に関する。
この発明は、前記メタロセンのリガンド（配位子）の製造法並びに新規な橋状リガンドにも関する。
メタロセン化合物は、オレフィン重合反応における触媒成分として活性であることが知られている。例えば、ヨーロッパ特許出願ＥＰ－Ａ第３５２４２号には、（ａ）遷移金属のシクロペンタジエニル化合物と（ｂ）アルモキサンからなる触媒系の存在下でのエチレンとプロピレンの重合法を開示している。
ヨーロッパ特許出願ＥＰ－Ａ第１２９３６８号は、（ａ）遷移金属とのモノ－、ビ－又はトリ－シクロペンタジニエル配位コンプレックスと（ｂ）アルモキサンとからなるオレフィン重合用の触媒系を開示している。この触媒で、調節された分子量のポリオレフィンを作ることができる。
ヨーロッパ特許出願ＥＰ－Ａ第３５１３９２号は、シンジオタクティックポリオレフィンの製造に使用できる触媒で、２つのシクロペンタジエニル環の１つが他のシクロペンタジニエル環と異なって置換されているブリッジ基で結合した２つのシクロペンタジニエルベースの環を有するメタロセン化合物からなるものであることを開示している。そこでの好ましい化合物は、イソプロピリデン（フルオレニル）（シクロペンタジニエル）ハフニウムジクロリドである。
ＥＰ－Ａ第６０４９０８号は、１つの原子ブリッジで橋状結合した一群のビスフルオレニル化合物を開示している。このメタロセンは、オレフィンの重合用触媒成分として、かつ特に高分子量のアタクチックポリプロピレンの製造に有用である。
オレフィンの重合反応に触媒成分として有利に使用できる新しいメタロセン化合物をここに見出した。
この発明の１つの目的は、式（Ｉ）の新しいメタロセン化合物からなる。

$(YR_p)_q(Cp)(Cp')MX_2$ (I)

式中、Ｃｐは(II)と(III)から選択された基である。



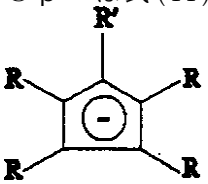
(II)



(III)

式中、ｍとｎは互いに同一または異なって２と６との間、好ましくは３と５との間の整数であり、

Ｃｐ’は式(II)、(III)と(IV)のものから選択された基であり、



(IV)

（YR_p）$_q$は基ＣｐとＣｐ’との２つの基をブリッジする二価の基であり、ＹはＣ，Ｓｉ、Ｇｅ、Ｎ、及びＰから無関係に選択され、ｐはＹがＮ又はＰのとき１であり、ＹがＣ、Ｓｉ又はＧｅのとき２である、

ｑは０、１、２又は３でありうる、

ＭはＴｉ、Ｚｒ又はＨｆから選択された遷移金属であり、

置換分Ｘは互いに同一又は異なってハロゲン原子、－ＯＨ、－ＳＨ、Ｒ、－ＯＲ、－ＳＲ、－NR_2又は－PR_2であり、

置換分Ｒは互いに同一または異なってハロゲン原子、C_1－C_{20}アルキル基、C_3－C_{20}シクロアルキル基、C_2－C_{20}アルケニル基、C_6－C_{20}アリール基、C_7－C_{20}アルキルアリール基又はC_7－C_{20}のアリールアルキル基、これらは任意にＳｉ又はＧｅ原子を含有するかつ付加的にＣｐまたはＣｐ’上の２つの隣接する置換分ＲはC_5－C_8の環を形成してもよく、更に同一のYR_2基または２つの隣接するYR_2基の２つの置換分Ｒは３～８原子からなる環を形成してもよい、

ｑ＝０のとき、置換分Ｒ’は置換分Ｒとして定義され、一方ｑ＝１、２又は３のとき、基ＣｐとＣｐ’の２つの置換分Ｒ’は共に二価の基（YR_p）$_q$を形成する。

好ましい置換分Ｒは、水素、C_1－C_{10}アルキル基、より好ましくはC_1－C_3アルキル基、C_3－C_{10}シクロアルキル基、より好ましくはC_3－C_6シクロアルキル基、C_2－C_{10}アルケニル基、より好ましくはC_2－C_3アリケニル基、C_6－C_{10}アリール基、C_7－C_{10}アルクアリール基又はC_7－C_{10}アラルキル基である。アルキル基は、環状に加えて直鎖または分岐状でもよい。

二価の基（YR_p）$_q$は、CR_2、SiR_2、GeR_2、ＮＲ、ＰＲ及び（CR_2）$_2$から選択するのが好ましい。より好ましくはＳｉ（CH_3）$_2$、CH_2、（CH_2）$_2$とＣ（CH_3）$_2$から選択された基である。

好ましい遷移金属Ｍは、Ｚｒである。

置換分Ｘは、ハロゲン原子又はＲ基が好ましい。塩素またはメチル基がより好ましい。

この発明による式(II)のリガンドの非限定的例として、オクタヒドロフルオレン、９－メチルオクタヒドロフルオレンとビス（シクロトリメチレン）シクロペンタジエンがある。

この発明による式(III)のリガンドの非限定的例として、テトラヒドロフルオレンと１，２－シクロヘキサメチレン－インデンがある。
この発明による式(IV)のリガンドの非限定的な例として、シクロペンタジエニル、インデニルとテトラヒドロインデニルがある。
この発明によるメタロセンの特定な群は、式（Ｉ）（ｑ＝０）の化合物、すなわちＣｐとＣｐ’基が互いにブリッジで結合していないものである。この群のメタロセンの非限定的な例として次のものが挙げられる。
ビス（１，２－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）チタニウムジクロリド、
ビス（１，２－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ジルコニウムジクロリド、
ビス（１，２－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ハフニウムジクロリド、
ビス（１，２－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）チタニウムジメチル、
ビス（１，２－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ジルコニウムジメチル、
ビス（１，２－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ハフニウムジメチル、
ビス（オクタヒドロフルオレニル）チタニウムジクロリド、
ビス（オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、
ビス（オクタヒドロフルオレニル）ハフニウムジクロリド、
ビス（オクタヒドロフルオレニル）チタニウムジメチル、
ビス（オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジメチル、
ビス（オクタヒドロフルオレニル）ハフニウムジメチル、
（シクロペンタジエニル）（１，２－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）チタニウムジクロリド、
（シクロペンタジエニル）（１，２－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ジルコニウムジクロリド、
（シクロペンタジエニル）（１，２－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ハフニウムジクロリド、
（シクロペンタジエニル)(１，２－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）チタニウムジメチル、
（シクロペンタジエニル)(１，２－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ジルコニウムジメチル、
（シクロペンタジエニル)(１，２－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ハフニウムジメチル、
（シクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）チタニウムジクロリド、
（シクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、
（シクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）ハフニウムジクロリド、
（シクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）チタニウムジメチル、
（シクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジメチル、
（シクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）ハフニウムジメチル。
この発明によるメタロセンの他の特定な群は、式（Ｉ）（ｑは０と異なる、基ＣｐとＣｐ’は好ましくは互いに同一で、式(II)(III)のものから選択される）の化合物である。二価の基$(YR_p)_q$はＳｉ$(CH_3)_2$基であるのが好ましい。
上に引用したメタロセンの非限定的例は次のものである。
ジメチルシランジイルビス（２，３－シクロテトラメチルレンインデン－１－イル）－チタニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス（２，３－シクロテトラメチルレンインデン－１－イル）－ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス（２，３－シクロテトラメチルレンインデン－１－イル）－ハフニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス（２，３－シクロテトラメチルレンインデン－１－イル）－チタニウムジメチル、
ジメチルシランジイルビス（２，３－シクロテトラメチルレンインデン－１－イル）－ジ

ルコニウムジメチル、
ジメチルシランジイルビス（２，３－シクロテトラメチルレンインデン－１－イル）－ハフニウムジメチル、
ジフェニルシランジイルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）－チタニウムジクロリド、
ジフェニルシランジイルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）－ジルコニウムジクロリド、
ジフェニルシランジイルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）－ハフニウムジクロリド、
ジフェニルシランジイルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）－チタニウムジメチル、
ジフェニルシランジイルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）－ジルコニウムジメチル、
ジフェニルシランジイルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）－ハフニウムジメチル、
イソプロピリデンビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）チタニウムジクロリド、
イソプロピリデンビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ジルコニウムジクロリド、
イソプロピリデンビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ハフニウムジクロリド、
イソプロピリデンビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）チタニウムジメチル、
イソプロピリデンビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ジルコニウムジメチル、
イソプロピリデンビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ハフニウムジメチル、
ジメチルゲルマンディルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）－チタニウムジクロリド、
ジメチルゲルマンディルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）－ジルコニウムジクロリド、
ジメチルゲルマンディルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）－ハフニウムジクロリド、
ジメチルゲルマンディルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）－チタニウムジメチル、
ジメチルゲルマンディルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）－ジルコニウムジメチル、
ジメチルゲルマンディルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）－ハフニウムジメチル、
ジメチルシランジイルビス（オクタヒドロフルオレニル）チタニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス（オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス（オクタヒドロフルオレニル）ハフニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス（オクタヒドロフルオレニル）チタニウムジメチル、
ジメチルシランジイルビス（オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジメチル、
ジメチルシランジイルビス（オクタヒドロフルオレニル）ハフニウムジメチル。

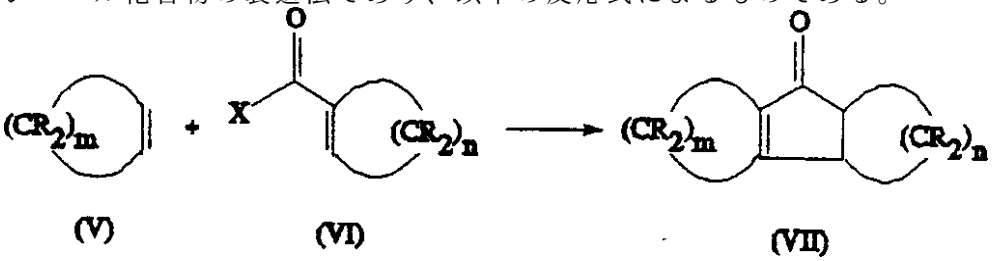
この発明によるメタロセンの他の特定な群は、式（Ｉ）（ｑ＝１、基Ｃｐ’が非置換シクロペンタジエニル基である）の化合物である。二価の基（YR_p）$_q$は、基＞Ｃ（CH_3）$_2$であるのが好ましい。

上で引用した群のメタロセンの非限定的例としては次のものがある。

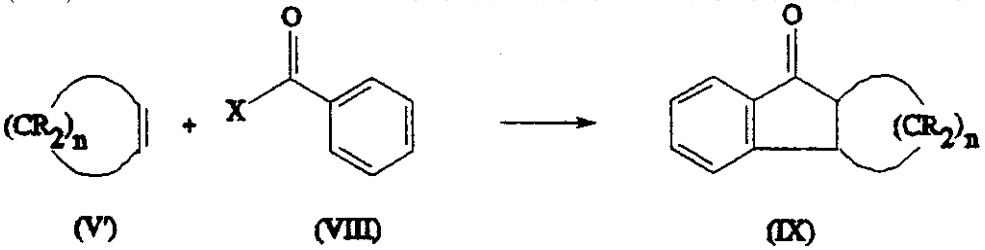
イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（２，３－シクロテトラメチレンインデン－

１－イル）チタニウムジクロリド、
イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ジルコニウムジクロリド、
イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ハフニウムジクロリド、
イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）チタニウムジメチル、
イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ジルコニウムジメチル、
イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ハフニウムジメチル、
イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）チタニウムジクロリド、
イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、
イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）ハフニウムジクロリド、
イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）チタニウムジメチル、
イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジメチル、
イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレニル）ハフニウムジメチル。

この発明の他の目的は、式（Ｖ）のシクロアルケンと式(VI)のシクロアルケン誘導体とを反応させて式(VII)（ｎ、ｍとＲは上記と同一意義を有し、ＸはＯＨ、ＯＲ、Ｏ（ＣＯ）Ｒ、Ｃｌ又はＢｒである）のシクロペンテノンを得ることからなる式(II)のシクロペンタジエニル化合物の製造法であり、以下の反応式によるものである。

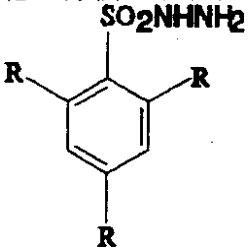


この発明の他の目的は、式（Ｖ'）のシクロアルケンと式(VIII)のベンゼン誘導体とを反応させて式(IX)の化合物（ｎ、ｍ、ＲとＸは上記と同一意義を有す）を得ることからなる式(III)のシクロペンタジエニル化合物の製造法であり、下記の反応式に従うものである。



上で示した反応は共に酸性媒体中で行われる。使用しうる適当な酸性化合物は、単独または組合わせで次のものである。
－ポリリン酸、リン酸、硫酸、塩酸、臭化水素酸のような鉱酸、
－ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、フルオロスルホン酸、メタンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸のような有機酸と過酸、
－銀テトラフルオロボレートのような金属カチオン、

－トリメチルシリルヨーダイド、
－五酸化リン。
ポリリン酸が好ましい酸化合物である。
上記の反応は、メタノール、エタノール、無水酢酸、塩化メチレン、四塩化炭素、１，２－ジクロロエタン、ベンゼン、トルエンのような溶剤中で行うことができる。
反応温度は、一般に－７８℃から３５０℃、好ましくは０℃から２００℃、より好ましくは６５℃から１００℃の範囲からなる。
反応時間は、一般に２分から２４時間、好ましくは１から４時間の範囲からなる。
シクロアルケン（Ｖ）は、市場で入手可能であり、一方１－シクロアルケン誘導体(VI)とベンゼン誘導体(VIII)は市場で入手可能か、又は公知の方法で作ることができる。
続いてシクロペンテノン(VII）と化合物(IX)とは異なる方法を用いてそれぞれ式(II)と(III）のシクロペンタジエニル化合物に変換できる。
例えば、シクロペンテノン(VII）と化合物(IX)は、最初に還元され、次いで脱水されシクロペンタジエン(II)を生成さすことができる。
この還元工程に使用するのに適する還元剤は、例えばジイソプロピルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、リチウムアルミニウムヒドリド、アルミニウムヒドリドと９－ＢＢＮである。
脱水工程は、酸、$SOCl_2$、$POCl_3$の存在下で行うことができる。
これらの反応の条件は、J.Am. Chem.Soc. 、８２、２４９８（１９６０）及び同誌８３、５００３（１９６１）に報告されている。
または、シクロペンテノン(VII）と化合物(IX)とは、J.Chem.Soc.Chem.Comm.、９３５（１９７３）に記載のように金属Ｚｎとトリメチルシリルクロリドとの反応でシクロペンタジエン(II)に直接変換することができる。
他の方法によればシクメペンタノン(VII）と化合物(IX)は、式（Ｘ）



(X)

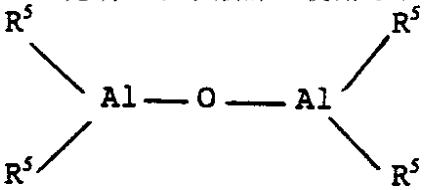
の置換又は非置換ｐ－トルエンスルホンヒドラジドと反応さすことができる。この反応は、例えばアルコール、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、エーテル，ベンゼン又はトルエンのような溶媒中、酸の存在下または非存在下で行われ、トシルヒドラゾンを生じる。この反応中に生成された水は除去できる。
その後このようにして得られたトシルヒドラゾンは、塩基と反応させ所望の生成物とされる。この反応は、例えばヘキサン、ペンタン、ジエチルエーテル、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチル－エチレジンアミンのような溶媒中で行われる。上記反応での使用に適する塩基は、例えばメチルリチウム、ｎ－ブチルリチウム、ｓ－ブチルリチウム，ｔ－ブチルリチウム、リチウム、ナトリウムもしくはカリウムジアルキルアミド、カリウムｔ－ブトキシド、リチウム、ナトリウムもしくはカリウムヘキサメチルジシリルアジド、ナトリウムヒドリド、カリウムヒドリドである。
式（Ｉ）（式中、ｑは０と異なり、基Ｃｐは基Ｃｐ’と同じである）のメタロセン化合物の橋状リガンドの製造は、まず式(II)または(III）の化合物とシクロペンタジエンル環上に脱局在下アニオン（delocalized anion）を形成しうる化合物と反応させ、次いで式（$YR_p)_qZ_2$（式中、Ｙ、Ｒ、Ｚとｑは上の定義と同じ、置換分Ｚは互いに同一または異なってハロゲン原子またはトシレート基である）の化合物と反応さすことによって行うことができる。
式（Ｉ）（式中、ｑは０と異なり、基Ｃｐは基Ｃｐ’と異なる）のメタロセン化合物の橋状リガンドの製造は、シンメトリックもしくはアシンメトリックフルベンと、置換Ｃｐ基

のアニオン塩とを反応させて行うことができる。
式（Ｉ）のメタロセン化合物は、まず上記のようにして作られた橋状リガンド、又は式(II)または(III）のシクロペンタジエニル化合物と、シクロペンタジエニル環上に脱局在下アニオンを形成しうる化合物とを反応させ、次いでMZ_4（式中、Ｍと置換分Ｚは上記の定義と同じ）の化合物と反応さすことによって作ることができる。
式（Ｉ）（式中、ｑ＝０、ＣｐはＣｐ’と異なる）のメタロセン化合物は、リガンドのジアニオンと金属Ｍのテトラハライドとを適当な溶媒中で反応させて作ることができる。
式（Ｉ）（式中、ＣｐとＣｐ’基は共に式(II)（Ｍ＝４）の基から選択される）のメタロセン化合物を製造するのに特に簡便な方法は、対応するメタロセン化合物（ＣｐとＣｐ’は共に式(III）の基から選択される）の水素添加反応である。水素添加反応は、CH_2Cl_2のような溶媒中で、PtO_2のような水素添加触媒と水素の存在下で行われる。水素圧は、１と１００バールの間が好ましく、温度は－５０から５０℃の間が好ましい。
製造される式（Ｉ）のメタロセン化合物における少なくとも１つの置換分Ｘがハロゲンとは異なる場合に、得られたメタロセンの少なくとも１つの置換分Ｚをハロゲンとは異なる少なくとも１つの置換分Ｘで置換することが必要である。
式(VI)の化合物における置換分Ｚとハロゲンとは異なる置換分Ｘとの置換反応は、一般に使用される方法によって行われる。例えば置換分Ｘがアルキル基のとき、メタロセンはアルキルママグネシウムハライド（クリニャール試薬）またはリチオアルキル化合物と反応さすことができる。
式$(YR_p)_qZ_2$の化合物の非限定的例は、ジメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジメチルジクロロゲルマニウム、２，２－ジクロロプロパン、１，２－ジブロモエタン等である。
式MZ_4の化合物の非限定的な例は、チタニウムテトラクロリド、ジルコニウムテトラクロリド、ハフニウムテトラクロリドである。
この発明による方法の具体例によれば、式（Ｉ）（式中、ｑは０と異なり、基Ｃｐは基Ｃｐ’と同じある）のメタロセン化合物の橋状リガンドの合成は、有機リチウム化合物の中性溶媒中の溶液に化合物(II)又は(III）の中性溶媒中の溶液に添加することによって行うことが適当である。このようにしてアニオン型の化合物(II)または(III）の化合物を含有する溶液が得られ、これを式$(YR_p)_qZ_2$の化合物の中性溶媒中の溶液に加えられる。
得られた溶液から橋状リガンドが、一般に使用される方法によって分離される。これを中性の極性溶媒に溶解し、この溶液に有機リチウム化合物の中性溶媒中の溶液が加えられる。このようにして得られた橋状リガンドを分離し、中性の極性溶媒に溶解し、その後化合物MZ_4の中性溶媒中の懸濁液に加える。反応の終わりに反応混合物から一般に使用される技術によって得られる固形生成物を分離する。
全方法中、温度は１８０℃から８０℃の間、好ましくは－２０℃とから４０℃の間に保持される。
上記の方法に使用できる中性溶媒の非限定的な例は、ペンタン、ヘキサン、ベンゼン等である。
上記の方法に使用できる中性の極性溶媒の非限定的な例は、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、トルエン、ジクロロメタン等である。
この発明の更なる目的は、式(XI)のシクロペンタジエンリガンドである。

$(YR_p)_q(Cp)(Cp')$ (XI)

式中Ｃｐ、Ｃｐ’、$(YR_p)_q$、Ｙ、Ｒ、ｐとｑは上記と同一意味を有する。
この発明の更なる目的は、
（Ａ）任意に式AlR^4_3または$Al_2R^4_6$（置換分R^4が互いに同一または異なってR^1またはハロゲン）の有機アルミニウムとの反応生成物として、式（Ｉ）のメタロセン化合物と、
（Ｂ）任意に式AlR^4_3または$Al_2R^4_6$（置換分R^4が互いに同一または異なって上記と同じ意味）の有機アルミニウム化合物またはアルキルメタロセンカチオンを形成しうる１以上の化合物との混合での、アルモキサン

との間の反応生成物からなるオレフィンの重合用触媒である。
成分（Ｂ）として使用されるアルモキサンは、水と、式AlR^4_3または$Al_2R^4_6$（置換分R^4が互いに同一または異なって上記と同じ意味、但し少なくとも１つのR^4はハロゲンではない）の有機アルミニウム化合物との反応によって得ることができる。この場合に反応におけるＡｌ／水のモル割合は１：１と１００：１の間である。
アルミニウムとメタロセンの金属とのモル比は、１０：１から約５０００：１の間、好ましくは約１００：１と約４０００：１との間である。
この発明により触媒に使用されるアルモキサンは、次のタイプ：



（式中、置換分R^5は互いに同一または異なってR^1または基－Ｏ－Ａｌ（R^5）$_2$である）の少なくとも１つの基を含有する直鎖、分岐状もしくは環状化合物であると考える。
この発明より使用に適するアルモキサンの例は、メチルアルモキサン（ＭＡＯ）とイソブチルアルモキサン（ＴＩＢＡＯ）である。異なるアルモキサンの混合物も同様に適する。
式AlR_3または$Al_2R^4_6$のアルミニウム化合物についての非限定的例は、次のものである。

$Al(Me)_3$, $Al(Et)_3$, $AlH(Et)_2$, $Al(iBu)_3$, $AlH(iBu)_2$, $Al(iHex)_3$,

$Al(C_6H_5)_3$, $Al(CH_2C_6H_5)_3$, $Al(Ch_2CMe_3)_3$, $Al(CH_2SiMe_3)_3$, $Al(Me)_2iBu$,

$Al(Me)_2Et$, $AlMe(Et)_2$, $AlMe(iBu)_2$, $Al(Me)_2iBu$, $Al(Me)_2Cl$,

$Al(Et)_2Cl$, $AlEtCl_2$, $Al_2(Et)_3Cl_3$,

ここで、Ｍｅ＝メチル、Ｅｔ＝エチル、ｉＢｕ＝イソブチル、ｉＨｅｘ＝イソヘキシル。
上記のアルミニウム化合物の中でトリメチルアルミニウム（ＴＭＡ）とトリイソブチルアミニウム（ＴＩＢＡＬ）が好ましい。
メタロセンアルキルカチオンを形成しうる化合物についての非限定的な例は、式Y^+Z^-（式中、Y^+はプロトンを与え、式（Ｉ）の化合物の置換分R^2と不可逆的に反応しうるブレンステッド酸であり、Z^-は配位しない、２つの化合物の反応から由来する活性な触媒種を安定化しうるものであり、かつオレフィン基質から十分に除去されやすいものである相容性アニオンである）の化合物である。アニオンZ^-は１以上の硼素原子であるのが好ましい。アニオンZ^-は式$BAr^{(-)}_4$（式中、置換分Ａｒは互いに同一または異なってフェニル、ペンタフルオロフェニル、ビス（トリフロロメチル）フェニルのようなアリール基である）のアニオンであるのがより好ましい。特に好ましいのはテトラキス－ペンタフルオロフェニルボレートである。更に式BAr_3の化合物も使用に適する。
この発明の触媒は、不活性支持体上で使用することもできる。すなわちメタロセン化合物（Ａ）、又はメタロセン（Ａ）と成分（Ｂ）との反応物、又は成分（Ｂ）と続いてメタロセン化合物（Ａ）を、例えばシリカ、アルミナ、スチレン－ジビニルベンゼンコポリマー又はポリエチレンのような不活性支持体に堆積させることによって使用できる。
得られる固体化合物にアルキルアルミニウム化合物をそのまま又は必要により水と予備反応させたものを更に添加して、気相重合に有用に使用される。
この発明の触媒は、オレフィンのホモ－又は共重合反応に有利に使用できる。
従ってこの発明の他の目的は少なくとも１つのオレフィンモノマーを上記の触媒の存在下で重合反応させることからなるオレフィンの重合法からなる。
この方法の特別な具体例によれば、この発明の触媒は、オレフィン特にＨＤＰＥの製造用のエチレンについて、又はプロピレン及び１－ブテンのようなアルファ－オレフィンについてのホモ－重合反応に有益に使用できる。

式（Ｉ）（式中、ｑは０と異なり、基ＣｐはＣｐ’と同じである）の橋状メタロセン化合物を使用したとき、得られたアルファ－オレフィンホモポリマーは、アタクティック構造を有し、そのため実質的にアモルファスである。特にこの発明の触媒でアリル末端を付与する結果となるプロピレンオリゴマーを作ることが可能であり、そのオリゴマーはオレフィンの共重合反応におけるコモノマーとして使用に適する。
従ってこの発明の他の目的は、上記触媒の存在下で行われるプロピレンのオリゴマー化方法である。
または、式（Ｉ）（式中、ｑ＝１、基Ｃｐ’は非置換シクロペンタジエニル基である）のメタロセン化合物を使用したとき、得られるアルファ－オレフィンホモポリマーは優勢にシンジオタクティッ構造を有する。
この発明による触媒の他の興味ある使用は、エチレンと高級オレフィンの共重合用である。
特にこの発明の触媒は、ＬＬＤＰＥの製造に使用できる。得られるＬＬＤＰＥコポリマーは、８０モル％から９９モル％の間からなるエチレン単位含量を有する。その密度は０．８７と０．９５ｇ／ｃｃの間であり、それらはアルファ－オレフィンコモノマーの均一分布で特徴づけられる。
コモノマーとして使用できるオレフィンは、式CH_2＝ＣＨＲ（式中、Ｒは１～２０の炭素原子含有の直鎖、分岐状もしくは環状アルキル基である）のアルファ－オレフィン、及びシクロオレフィンである。
これらのオレフィンの例は、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－エサデセン、１－オクタデセン、１－エイコセン、アリルシクロヘキセン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、４，６－ジメチル－１－ペンテンである。
コポリマーはポリエン特に、例えば１，４－ヘキサジエン、イソプレン、１，３－ブタジエン、１，５－ヘキサジエン、１，６－ヘプタジエンのような直鎖または環状、共役または非共役ジエン由来の単位を少割合含有してもよい。
式CH_2＝ＣＨＲのアルファ－オレフィン、シクロオレフィン及び／又はポリエン由来の単位は、１モル％から２０モル％の量でコポリマーに存在する。
この発明の触媒は、エチレンと式CH_2＝ＣＨＲ（Ｒは１～１０の炭素原子を有するアルキル基である）のアルファ－オレフィンと、任意にポリエン由来の単位を少割合で含有する弾性コポリマーの製造法に用いることもできる。
飽和の弾性コポリマーは、１５モル％から８５モル％のエチレン単位を含有し、１００への補足分は１以上のアルファ－オレフィン及び／又は環化重合しうる非共役ジオレフィンの単位で構成される。不飽和弾性コポリマーは、エチレンとアルファ－オレフィンとの共重合に由来すると共に、１以上のポリエンの共重合に由来する不飽和単位を少割合含有する。不飽和単位の含有量は０．１乃至５重量％に変動でき、０．２乃至２重量％の間が好ましい。
この発明の触媒で得ることのできる弾性コポリマーは、例えば灰分が低含量で、共重合鎖内にコモノマーが均一に分布しているような価値ある性質を有している。
更に、上記弾性コポリマーの価値ある性質としては、その分子量が実際的な興味であるのに十分に高いことである。事実、そのコポリマーの極限粘度数値（I.V.）は、一般に２．０ｄｌ／ｇより高く、３．０ｄｌ／ｇまたはそれ以上の値に達することができる。これは上記引用のヨーロッパ特許出願ＥＰ－Ａ第６０４９０８号によるメタロセン化合物で得られるコポリマーに対してかなりかつ予測できない利点である。
使用しうるアルファ－オレフィンは、例えばプロピレン、１－ブテン、４－メチル－１－ペンテンである。環化重合しうる非共役ジオレフィンとしては、１，５－ヘキサジエン、１，６－ヘプタジエン、２－メチル－１，５－ヘキサジエンが挙げられる。
使用しうるポリエンとしては、不飽和単位を与えうるポリエンであり次のごときものである。
－１，４－ヘキサジエントランス、１，４－ヘキサジエンシス、６－メチル－１，５－ヘ

プタジエン、３，７－ジメチル－１，６－オクタジエン、１１－メチル－１，１０－ドデカジエンのような直鎖非共役ジエン、
－例えば、シス－１，５－シクロオクタジエンと５－メチル－１，５－シクロオクタジエンのような単環ジオレフィン、
－例えば、４，５，８，９－テトラヒドロインデン、６及び／又は７－メチル－４，５，８，９－テトラヒドロインデンのような二環ジオレフィン、
－例えば、５－エチリデン－２－ノルボルネン、５－イソプロピリデン－２－ノルボルネン、エキソ－５－イソプロピル－２－ノルボルネンのようなアルキルまたはアルキリデンノルボルネン、
－例えば、ジシクロペンタジエン、トリシクロ－［６．２．１．$0^{2,7}$］４，９－ウンデカジエン及びその４－メチル誘導体のような多環ジオレフィン、
更に１，５－ヘキサジエン、１，６－ヘプタジエン、２－メチル－１，５－ヘキサンジエンのような環化重合しうる非共役ジオレフィン、
ブタジエンやイソプレンのような共役ジエンが含まれる。
この発明による触媒についての更なる興味ある用途は、シクロオレフィンポリマーの製造である。単環及び多環オレフィンモノマーは、ホモ重合または共重合さすことができ、また直鎖オレフィンモノマーと共重合できる。この発明の触媒で製造できる環状オレフィンポリマーの非限定的な例は、ヨーロッパ特許出願第５０１３７０号及び同４０７８７０号に記載されており、その内容をこれらを挙げた結果としてこの明細書に含まれると理解すべきである。
この発明の触媒を使用する重合法は、液相で不活性な炭化水素溶媒の存在下かまたは非存在下で行うか、または気相で行うことができる。炭化水素溶媒は、例えばトルエンのような芳香族系、または例えばプロパン、ヘキサン、ヘプタン、イソブタン、シクロヘキサンのような脂肪族系のいずれでもよい。
重合温度は、一般に約０℃から約２５０℃の範囲である。特にＨＤＰＥとＬＬＤＰＥの製造には、一般に２０℃乃至１５０℃の間、特に４０℃乃至９０℃の間であり、一方、弾性コポリマーの製造では、０乃至２００℃の間、特に２０℃乃至１００℃の間である。
ポリマーの分子量は、重合温度、触媒成分のタイプまたは濃度を単純に変化することによって変化さすことができる。これは例えば水素のような分子量調整剤を用いることによってこの発明の利点を示す。
この発明の触媒が分子量調整剤としての水素に対して鋭敏であるという事実は、重合を上記引用のヨーロッパ特許出願ＥＰ－Ａ第６０４９０８号によるメタロセン化合物の存在下で行っても、水素は関連量をたとえ用いても得られるポリマーの分子量に影響しないという事実に照らして予期しないことである。
分子量分布は、異なるシクロペンタジエニル化合物の混合物を用いることによって、または重合温度及び／又は分子量調整剤の濃度を異にする多段階で重合を行うことによって変化さすことがてきる。
重合収率は、触媒中のメタロセン成分の純度による。従って、この発明の方法によって得られたメタロセンは、そのまま又は精製処理に付して使用できる。
触媒成分が重合前に接触にされた際に、特に興味ある結果が得られる。接触時間は、一般に１乃至６０分、好ましくは５乃至２０分である。メタロセン成分（Ａ）の予備接触濃度は、10^{-2}と10^{-8}モル／ｌの間であり、一方成分（Ｂ）については１０と10^{-3}モル／ｌの間である。予備接触は、一般に炭化水素溶媒と、任意に少量のモノマーとの存在下で行われる。
以下の実施例は、単に説明のために供するもので、用途を限定するものではない。
特性化
極限粘度数［η］は、テトラヒドロナフタレン中、１３５℃で測定した。
分子量分布は、ウォターズ（WATERS）１５０装置を使用し、オルトジシクロベンゼン中、１３５℃でＧＰＣにより決定した。
メルトインデックス（ＭＩ）は、以下の条件で測定した：

条件Ｅ（I_2：ＡＳＴＭ（アメリカ材料試験協会）Ｄ－１２３８）１９０℃、荷重２．１６ｋｇ、
条件Ｆ（I_{21}：ＡＳＴＭ　Ｄ－１２３８）荷重２１．６ｋｇ、メルトフロー比はI_{21}／I_2に等価。
コポリマー中のコモノマーの重量パーセントは、赤外線（ＩＲ）技術により決定した。
実密度は、ＡＳＴＭ　Ｄ－１５０５方法により、密度勾配カラム中の押出したポリマー試料の深さにより測定した。
示差走査熱量計（ＤＳＣ）測定は、パーキン　エルマー社（Perkin Elmer Co.Ltd.）のＤＳＣ－７装置で、以下の操作により行った。試料約１０ｍｇを、１０℃／分に等価な走査速度で１８０℃に加熱し、試料を１８０℃で５分間保持し、次いで１０℃／分に等価な走査速度で冷却する。次いで、第２走査を第１走査ような同じ様式により行う。報告した数値は、第２走査で得られたものである。
キシレン中における２５℃での可溶分は、以下の様式により決定した。ポリマー約２．５ｇとキシレン２５０ｍｌとを、冷却機及び還流冷却器を備え、窒素下に保持した丸底フラスコに置く。これを１３５℃に加熱し、約６０分間攪拌を保つ。これを攪拌下で２５℃に冷却させる。全量を濾別し、濾液から溶媒の蒸発が一定重量まで達した後、固体部分の重量を計量する。
リガンドの製造
実施例１
２，３－シクロテトラメチレンインデンの合成
安息香酸５０ｇ（４０９ミリモル）とシクロヘキサン３５．２ｇ（４２８ミリモル）との混合物をポリリン酸（アルドリッチ（Aldrich））に加えた。８０～９０℃で３時間攪拌後、硫酸アンモニウムの飽和溶液３００ｍｌを赤褐色の反応混合物に加えた。得られた混合物を、次いでジクロロメタン２００ｍｌで３回抽出した。有機部分を合わせ、水酸化アンモニウムの５％水溶液３００ｍｌと飽和炭酸ナトリウム３００ｍｌで順次、洗浄した。有機層を次いでNa_2SO_4で乾燥し、濃縮し、真空蒸留して（０．１ｍｍＨｇで沸点１１０℃）、２，３－シクロテトラメチレンインダン－１－オン３１．２ｇを得た。
硼水素化ナトリウム４．０ｇを、メタノール２５０ｍｌ中の２，３－シクロテトラメチレンインダン－１－オン２０．０ｇ（１０７ミリモル）と$CeCl_3 \cdot 7H_2O$４０ｇ（１０７ミリモル）との混合物に分けて加えた。激しいガス発生が起こった。４０℃で３時間攪拌後、粗反応物を塩酸１０％水溶液で中和した。混合物を次いでエーテル２５０ｍｌで３回抽出し、Na_2SO_4で乾燥し、濃縮して白色固体を得た。
固体生成物をトルエン１００ｍｌ中のｐ－トルエンスルホン酸一水化物０．１６ｇと混合し、１１０℃で還流した。２時間後、粗反応物を炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液２５０ｍｌと水２５０ｍｌで順次、洗浄した。有機物を次いでNa_2SO_4で乾燥し、濃縮し、真空蒸留して（０．１５ｍｍＨｇで沸点１００℃）、薄黄色液体１２．８６ｇを得、その^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルにより純粋な２，３－シクロテトラメチレンインデンとして同定した。１，２－シクロテトラメチレンインデンの少量も生成物中に検出された。
実施例２
１，２－シクロトリメチレンインデンの合成
無水安息香酸１１６．８ｇ（５１３ミリモル）とシクロペンテン６９．８ｇ（５１３ミリモル）との混合物をポリリン酸（アルドリッチ）１０００ｇに加えた。７０～８０℃で３時間攪拌後、硫酸アンモニウムの飽和溶液（５００ｍｌ）を赤褐色反応混合物に加えた。得られた混合物を、次いでジクロロメタン（３×３００ｍｌ）で抽出した。有機部分を合わせ、水酸化アンモニウム水溶液（５％溶液、５００ｍｌ）と飽和炭酸ナトリウム（５００ｍｌ）で順次、洗浄した。有機溶液を次いでNa_2SO_4で乾燥し、濃縮し、真空蒸留して（６１ｍｍＨｇで沸点１２５℃）、２，３－シクロトリメチレンインダン－１－オン４２ｇを得た。
硼水素化ナトリウム１．０６ｇ（２８．３ミリモル）を、メタノール２５０ｍｌ中の２，３－シクロトリメチレンインダン－１－オン４．８７ｇ（２８．３ミリモル）とＣｅＣｌ

$_3$・$7H_2O$１０．６ｇ（２８．３ミリモル）との混合物に少しずつ加えた。激しいガス発生が起こった。４０℃で３時間攪拌後、粗反応物を塩酸１０％水溶液で中和した。混合物を次いでエーテル２５０ｍｌで３回抽出し、Na_2SO_4で乾燥し、濃縮して白色固体４．２ｇを得た。

ベンゼン（１００ｍｌ）中の上記灰白色固体（４．２ｇ）とｐ－トルエンスルホン酸一水化物（０．８４ｇ）との混合物を８０℃で還流した。２時間後、反応混合物を飽和炭酸水素ナトリウム（１００ｍｌ）と水（１００ｍｌ）で順次、洗浄した。有機層を次いでNa_2SO_4で乾燥し、真空蒸留して（５ｍｍＨｇで沸点１００℃）、薄黄色液体２．３ｇを得、その^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにより１，２－シクロトリメチレンインデンとして同定した。

実施例３

１，２－シクロヘキサメチレンインデンの合成

無水安息香酸（８５．０ｇ、３７６ミリモル）とシクロオクテン（８２．７ｇ、７５１ミリモル）との混合物を、ポリリン酸（アルドリッチ、２００ｇ）に加えた。８０～９０℃で３時間攪拌後、硫酸アンモニウムの飽和溶液（３００ｍｌ）を赤褐色の反応混合物に加えた。得られた混合物を、次いでジクロロメタン（３×２００ｍｌ）で抽出した。有機部分を合わせ、水酸化アンモニウム水溶液（５％溶液、３００ｍｌ）と飽和炭酸ナトリウム（３００ｍｌ）で順次、洗浄した。有機溶液を次いでNa_2SO_4で乾燥し、濃縮し、真空蒸留して（０．３ｍｍＨｇで沸点１２５～１３０℃）、２，３－シクロヘキサメチレンインダン－１－オン６０．５ｇを得た。

硼水素化ナトリウム４．４ｇ（１１９ミリモル）を、メタノール２５０ｍｌ中の２，３－シクロヘキサメチレンインダン－１－オン２５．４ｇ（１１９ミリモル）と$CeCl_3$・$7H_2O$４３．９ｇ（１１９ミリモル）との混合物に分けて加えた。激しいガス発生が起こった。４０℃で３時間攪拌後、粗反応物を塩酸１０％水溶液で中和し、次いでEt_2O（３×２５０ｍｌ）で抽出し、Na_2SO_4で乾燥し、濃縮して白色固体２３．１ｇを得た。

ベンゼン（１００ｍｌ）中の上記白色固体（２３．１ｇ）とｐ－トルエンスルホン酸一水化物（１ｇ）との混合物を８０℃で還流した。２時間後、反応混合物を飽和炭酸水素ナトリウム（２５０ｍｌ）と水（２５０ｍｌ）で順次、洗浄した。有機層を次いでNa_2SO_4で乾燥し、真空蒸留して（０．２ｍｍＨｇで沸点１１５℃）、薄黄色液体１４．６ｇを得、その^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにより１，２－シクロヘキサメチレンインデンとして同定した。

実施例４

オクタヒドロフルオレンの合成

機械攪拌機、温度計及び還流冷却器を備えた２５０ｍｌの３つ口丸底フラスコに、ポリリン酸１６．２７６ｇを充填し、７０℃の温度まで加熱した。１－シクロヘキセンカルボン酸１６．２７６ｇとシクロヘキサン１０．５９２ｇを、反応物の温度を１００℃以下に保持して、１滴ずつ加えた。混合物を７８で更に４．５時間攪拌した。暗褐色反応物に氷２３７ｇを注加し、水４７４ｇ中に硫酸アンモニウム水溶液８９ｇで中和した。得られた混合物を、次いで石油エーテル３００ｍｌとジエチルエーテル３００ｍｌとで４回抽出した。全有機層を合わせ、水酸化アンモニウム５％水溶液、ブラインで順次洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、真空下で濃縮した。この粗生成物の分別蒸留は、１，２，３，４，４ａ，５，６，７，８，９ａ－デカヒドロ－９Ｈ－フルオレン－９－オン１０．２９４ｇを生じた^{1}Ｈ－ＮＭＲ（$CDCl_3$）：δ２．７３（ｑ、Ｊ＝７Ｈｚ、１Ｈ）、２．２－０．５（ｍ、１７Ｈ）。

無水エタノール（５ｍｌ）中の上記生成物（４．０８ｇ、２１．４７ミリモル）とｐ－トルエン－スルホンヒドラジド（４．７９８ｇ、２５．７６ミリモル）との混合物を、２４．５時間還流した。反応混合物を室温まで冷却させ、固体を濾過し、無水エタノール（４×５ｍｌ）で洗浄し、空気乾燥して１，２，３，４，４ａ，５，６，７，８，９ａ－デカヒドロ－フルオレン－９－ｐ－トルエンスルホンヒドラゾン、融点１６０～１６２℃の４

．０６ｇ（５３％）を得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ８．２１（ｂｒｏａｄ（ブロード）ｄ、Ｊ＝８Ｈｚ、２Ｈ）、２．５５（ｄｄ、Ｊ＝１０Ｈｚ、２．８Ｈｚ、１Ｈ）、２．４２（３Ｈ）、２．０７－２．０４（ｍ、４Ｈ）、１．９－１．５５（ｍ、８Ｈ）、１．３０－１．１０（ｍ、５Ｈ）。

Ｅｔ$_{2}$Ｏ（１５ｍｌ）中のこの生成物（２７６．５ｍｇ、０７７ミリモル）の溶液へ、０℃、窒素下でＥｔ$_{2}$Ｏ中の１．４Ｍメチルリチウム１．６５ｍｌ（２．３５ミリモル）を加えた。得られた有機反応混合物を０℃で２時間保持し、次いで室温で１５．５時間攪拌した。ペンタン（１５ｍｌ）と水（５ｍｌ）との混合物を加えた。水層をペンタン（４×２０ｍｌ）で抽出した。全有機層を合わせ、濃縮してオクタヒドロフルオレン１０９．０ｍｇを得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ５．６（ｄ、Ｊ＝２．２１Ｈｚ、１Ｈ）、２．６２－０．８（ｍ、１７Ｈ）。

実施例５

９－メチル－オクタヒドロフルオレンの合成

テトラヒドロフラン（５ｍｌ）中の１，２，３，４，４ａ，５，６，７，８，９ａ－デカヒドロフルオレン－９－オン（９０．７ｍｇ、０．４７７ミリモル）へ、メチルマグネシウムブロマイド（Ｅｔ$_{2}$Ｏ中、３．０Ｍ）０．３５ｍｌ（１．０５ミリモル）を、－７８℃、窒素下で１滴ずつ加えた。得られた濁った混合物を－７８℃で３時間保持し、次いで室温まで温め、１４時間攪拌した。反応混合物を１５％塩酸水溶液（５ｍｌ）で酸性にし、次いでＥｔ$_{2}$Ｏ（４×２０ｍｌ）で抽出した。全有機層に合わせ、水、ブラインで洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で濃縮して２，３，４，４ａ，５，６，７，８－オクタヒドロ－９－メチル－１Ｈ－フルオレンと１，３，４，５，６，７，８，９ａ－オクタヒドロ－９－メチル－２Ｈ－フルオレンとを、３対１の比で得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ２．６－０．９（ｍ）、１３Ｃ　ＮＭＲ：１５５．７７、１３６．４９、１３３．５１、１１１．７０、６１．１２、５０．２９、４２．１４、２９．７４、２７、４１、２５．４６、２５．１１、２３．３８、２２．８１。

実施例６

トリシクロ［６．３．０．０^{3,7}］ウンデカ－１，３（７）－ジエンの合成

１－シクロペンテンカルボン酸（１１．２ｇ、１００ミリモル）とシクロペンテン（１３．６ｇ、２００ミリモル）との攪拌した懸濁液を、２５０ｍｌフラスコ中、６０℃で攪拌しているポリリン酸（アルドリッチ、３００ｇ）へゆっくり加えた。反応混合物を窒素下、７０～８０℃で４時間攪拌した。暗褐色反応混合物を３０℃まで冷却し、氷３００ｇを注加し、冷却浴で激しく攪拌した。褐色物を、次いで硫酸アンモニウムの飽和溶液（２００ｍｌ）で中和した。得られた混合物を、次いでＥｔ$_{2}$Ｏ（５×２００ｍｌ）で抽出した。合わせた有機層を水、飽和炭酸水素ナトリウム溶液及び水で順次洗浄した。洗浄した有機抽出物を、次いで無水ＭｇＳＯ$_{4}$で乾燥し、減圧下で濃縮した。残留物を１３０～１３５℃、４ｍｍＨｇで蒸留して、純度約９０％、３．５ｇ、２５％を得た。この生成物を、純粋なシス－トリシクロ［６．３．０．０^{3,7}］ウンデカ－１（８）－エン－２－オンを得るための溶離剤としてヘキサンとエチルアセテートを用いてシリカゲル上でクロマトグラフを行った。^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ３．２（ｍ、１Ｈ）、３．１（ｍ、１Ｈ）、２．５（ｍ、２Ｈ）、２．４（ｍ、４Ｈ）、１．９（ｍ、１Ｈ）、１．６（ｍ、４Ｈ）、１．３（ｍ、１Ｈ）。

上記エノン（１．６ｇ、１０ミリモル）をメタノール（２５ｍｌ）に溶解し、ｐ－トルエン－スルホンヒドラジド（２．４ｇ、１２．５ミリモル）を溶液に加えた。溶液を窒素下で４時間還流した。溶液を、次いで減圧下で濃縮し、残留物をメチレンクロリド（２５ｍｌ）に溶解し、溶液へヘキサン（１２ｍｌ）を加えた。濁った溶液を冷却し、灰白色の結晶性ヒドラゾン（２．３ｇ）を得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ７．８－７．２（ｍ、４Ｈ）、３．７－３．０（ｍ、１Ｈ）、３．３－２．８（ｄｄｄ、１Ｈ）、２．３（３Ｈ）、２．２－１．２（ｍ、１２Ｈ）。

乾燥ＴＨＦ（１０ｍｌ）中の上記ヒドラゾン（０．７ｇ、２ミリモル）の溶液へ、Ｅｔ$_{2}$Ｏ（７ミリモル）中の１．４Ｍメチルリチウム溶液５ｍｌを窒素下、－７８℃で、ゆっく

り加えた。反応混合物を１時間撹拌し、次いで室温までゆっくり温め、最後に更に３時間撹拌した。反応混合物を飽和塩化アンモニウム溶液（５ｍｌ）で冷却し、Et_2O（２０×３ｍｌ）で抽出した。有機抽出物を合わせ、無水$MgSO_4$で乾燥し、減圧下で濃縮し、残留物を、トリシクロ［６．３．０．$0^{3,7}$］ウンデカ－１，３（７）－ジエン（１３０ｍｇ）を得るための溶離剤としてヘキサンを用いて中性のアルミナ上でクロマトグラフを行った。^{1}Ｈ－ＮＭＲ（$CDCl_3$）：δ５．８（ｄ、１Ｈ）、３．５－３．１（ｍ、１Ｈ）、２．９－１．３（ｍ、１２Ｈ）。

実施例７

ジメチルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）－シランの合成

ｎ－ブチルリチウム１８．８ｍｌ（ヘキサン中、２．５Ｍ）を、無水エーテル１００ｍｌ中の実施例１から得られた２，３－シクロテトラメチレンインデン８．０ｇ（４７ミリモル）の混合物へ、０℃で１滴ずつ加えた。反応混合物を室温で３時間撹拌した。次いで、それを０℃に冷却し、ジクロロジメチルシラン３．０ｇ（２３．５ミリモル）を加えた。室温で１７時間撹拌後、粗反応物を濾過し、濃縮し、蒸留した。生成物を、エタノール中で２回結晶化して、融点１１０～１２０℃を有する生成物３．４ｇを得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲ（$CDCl_3$）：δ７．６０－７．０２（ｍ、８Ｈ）、３．６２及び３．５５（２broad ｓ、２Ｈ　合計）、２．８０－１．４０（ｍ、１６Ｈ）、－０．２０、－０．３０及び－０．３２（３ｓ、６Ｈ合計）。

実施例８

１，２－ビス（１，２－シクロテトラメチレンインデニル）エタンの合成

ｎ－ブチルリチウム２１．２ｍｌ（ヘキサン中、２．５Ｍ）を、無水エーテル１００ｍｌ中の実施例１から得られた２，３－シクロテトラメチレンインデン９．０ｇ（５３ミリモル）の混合物へ、０℃で１滴ずつ加えた。反応混合物を室温で３時間撹拌した。次いで、それを－７８℃に冷却し、ジブロモエタン４．６８ｇ（２６．５ミリモル）を加えた。混合物を室温まで温め、３０分間撹拌した。粗反応物を塩化アンモニウムで洗浄し、濃縮し、いずれの未反応の出発材料も除去するために蒸留した。次いで生成物を、エタノール中で結晶化し、融点１７０～１７３℃を有する生成物３．２ｇを得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲ（$CDCl_3$）：δ７．３－７．０（ｍ、８Ｈ）、３．１５（broad ｓ、２Ｈ）、２．７５－１．２（ｍ、２０Ｈ）。

実施例９

２－シクロペンタジエニル－２－（１，２－シクロテトラメチレンインデニル）プロパンの合成

ｎ－ブチルリチウム（ヘキサン中の２．５Ｍ溶液、７．５ミリモル）を、ＴＨＦ４０ｍｌ中の２，３－シクロテトラメチレンインデン（０．８５ｇ、５ミリモル）の攪拌している溶液へ、０℃で１滴ずつ加えた。溶液を室温まで温め、更に１６時間撹拌した。溶媒を蒸発させ、残りの固体をヘキサンで洗浄した。固体を、次いでＴＨＦに再懸濁し、６，６－ジメチルフルベン（アルドリッチ）を撹拌溶液へ、０℃で１滴ずつ加えた。添加を終えた後、反応物を室温まで温め、更に１２時間撹拌した。反応物を硫酸アンモニウムの飽和溶液で冷却し、有機層を採取し、$MgSO_4$で乾燥し、次いで減圧下で濃縮した。油状生成物を、出発材料を除去するために蒸留によって更に精製し、最後の精製を、上記油をエーテル中のメチルリチウムの２等量（１．４Ｍ、１０ミリモル）で処理し、固体を採取し、無水Et_2Oで不純物を洗浄することにより行った。薄黄色粉末（１．３３ｇ）を採取し、ＮＭＲにより２－シクロペンタジエニル－２－（１，２－シクロテトラメチレンインデニル）プロパンの二リチウム塩として同定した。

メタロセンの製造

実施例１０

ジメチルシランジイルービス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ジルコニウムジクロリドの合成

ジメチルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）シラン２．２ｇ（５．５ミリモル）を、Et_2O１００ｍｌに溶解した。温度を０℃に下げ、Et_2O中のメチ

ルリチウムの１．４モル溶液８ｍｌを、攪拌溶液に１滴ずつ加えた。添加を終えた後、溶液を室温まで温め、１７時間攪拌した。この溶液を、次いで０℃で乾燥ペンタン中に懸濁したＺｒＣｌ$_4$１．３ｇ（５．５ミリモル）を含む攪拌したフラスコ中でカニューレを挿入した。反応混合物を、次いで室温まで温め、８時間攪拌し、濾過した。濾過で採取した固体を、Ｅｔ$_2$Ｏとペンタンで洗浄し、減圧下で乾燥したに。鮮橙色粉末２．５８ｇを得、更にジクロロメタンで抽出することにより精製した。固体、橙色の生成物は、溶媒除去により得られ、ジメチルシランジイルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ジルコニウムジクロリドのラセミとメソの混合物（約１：１）からなり、その^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（ＣＤＣｌ$_3$）：δ７．７－６．７（ｍ、８Ｈ）、３．２－１．３（ｍ、１６Ｈ）、１．４、１．２３、１．１（３状態の比　約１：２：１、６Ｈ合計）を示した。

実施例１１

ジメチルシランジイル－ビス（オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリドの合成

ジメチルシランジイル－ビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ジルコニウムジクロリド１．７４９ｇを実施例１０において得、Ｐｔ$_2$Ｏ１０５ｍｇと新たに蒸留した無水ＣＨ$_2$Ｃｌ$_2$１００ｍｌとを、磁石式攪拌機を備え、窒素下の２５０ｍｌオートクレーブに充填した。窒素雰囲気を水素５バールで置換し、混合物を室温で４時間攪拌した。圧力を放出した後、懸濁液を窒素下で濾過し、残留物を、洗液が無色になるまで無水ＣＨ$_2$Ｃｌ$_2$で洗浄し、残りを濾過で再結合し、全揮発分を減圧下で除去して黄緑色の固体１．３５４ｇを残した。更に固体を、－２０℃でトルエンからの結晶化により精製し、純粋な結晶性ジメチルシランジイル－ビス（オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリド１．０ｇを得、その^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（ＣＤＣｌ$_3$）：δ２．９５－２．７（ｍ、４Ｈ）、２．６５－２．２（ｍ、１２Ｈ　合計）、２．０５－１．３（ｍ、１６Ｈ）、０．８５（ｓ、６Ｈ）を示した。

実施例１２

イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ジルコニウムジクロリドの合成

実施例９に記載したように調製した２－シクロペンタジエニル－２－（１，２－シクロテトラメチレンインデニル）プロパンの二リチウム塩１．３３ｇを含むフラスコへ、ＺｒＣｌ$_4$１．１６ｇ（５ミリモル）を加えた。粉末を新しいペンタン中に懸濁し、一晩中攪拌した。固体を濾過により採取し、ペンタンで洗浄し、次いで減圧下で乾燥した。^{1}Ｈ　ＮＭＲ分析により本題名の製品を示す明褐色粉末（１．８２ｇ）を回収した。

実施例１３

イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ハフニウムジクロリドの合成

実施例９に記載したように調製した２－シクロペンタジエニル－２－（１，２－シクロテトラメチレンインデニル）プロパンの二リチウム塩１．６７ｇを含むフラスコへ、ＨｆＣｌ$_4$１．６ｇ（５ミリモル）を加えた。粉末を新しいペンタン中に懸濁し、一晩中攪拌した。固体を濾過により採取し、ペンタンで洗浄し、次いで減圧下で乾燥した。^{1}Ｈ　ＮＭＲ分析により本題名の製品を示す黄色粉末（２．２２ｇ）を回収した。

重合

メチルアルミノキサン（ＭＡＯ）

市販の製品（シェーリング（Schering）、ＭＷ１４００）をトルエンの３０重量％の溶液として使用した。真空下で揮発性留分を除去した後、ガラス状物質を微細に粉砕して白色粉末を得、更に真空下（０．１ｍｍＨｇ）で４時間、４０℃の温度で処理した。得られた粉末は良好な流動性を示す。

イソブチルアルミノキサン（ＴＩＢＡＯ）

市販の製品（シェーリング）をシクロヘキサンの３０重量％の溶液として上記のように使用した。

変成メチルアルモキサン（Ｍ－ＭＡＯ）
市販の（エチル）イソパー（isoper）Ｃ溶液（６２ｇＡｌ／ｌ）を標準として使用した。
触媒溶液の製造
触媒溶液を、既知量のトルエン中に既知量のメタロセンを溶解することにより製造し、次いで所望量の助触媒を含むトルエン溶液中にこの溶液のアリコートを移し、室温で５～１０分攪拌して透明な溶液を得、次いでモノマーの存在下で重合温度でオートクレーブ中に注入した。

実施例１４

エチレンの重合
ジャケット、らせん型攪拌機及び熱抵抗を備え、温度を制御するためのサーモスタットに接続され、ヘキサンのＡｌｉＢｕ$_3$溶液で脱ガスし、かつ窒素気流下で熱乾燥させた１ｌのガラス本体のビィヒ
(Büchi)
オートクレーブ中に、ｎ－ヘキサン（アルミナカラムを通過さすことにより精製した）０．４ｌを窒素気流中で添加し、温度を５０℃に上げた。
実施例１０に記載したように製造したジメチルシランジイルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ジルコニウムジクロリド０．１ｍｇとＴＩＢＡＯのＡｌとして０．９ミリモル含むトルエン溶液を、エチレン気流下５０℃でオートクレーブに注入し、圧力を４バールに上げ、重合を一定圧力及び温度で１時間行った。極限粘度数１３．４ｄｌ／ｇを有するポリエチレン８．５ｇを分離した。

実施例１５

エチレンの重合
馬蹄形型攪拌機及び熱抵抗を備え、温度を制御するためのサーモスタットに接続され、予めモノマー気流下で７０℃で乾燥させた１．３５ｌのジャケットを備えたステンレス－スチール製オートクレーブ中に、H_2O４５ｍｇ及びヘキサン（活性化アルミナカラムを通過さすことにより精製した）０．７ｌをエチレン気流下で充填した。次いで、オートクレーブを８０℃に調温した。
実施例１０に記載したように製造したジメチルシランジイルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ジルコニウムジクロリド０．５６ｍｇとＡｌｉＢｕ$_3$のＡｌとして５ミリモル含むトルエン溶液５．７ｍｌをステンレス－スチール製バイアルを通してオートクレーブに注入し、圧力を１１バールに上げ、重合を一定圧力及び温度で１時間行った。極限粘度数８．２ｄｌ／ｇを有するポリエチレン１７．２ｇを分離した。

実施例１６

エチレンの重合
H_2O９０ｍｇ、及び実施例１１で製造されたジメチルシランジイルビス（オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリド１．１３ｍｇとＡｌｉＢｕ$_3$のＡｌとして１０ミリモルをトルエン溶液１１ｍｌに溶解して製造された触媒を使用すること以外は、重合を実施例１５のように行った。極限粘度数２．４ｄｌ／ｇを有するポリエチレン１５ｇを分離した。

実施例１７

プロピレンの重合
プロピレン７５０ｇを、攪拌機及び熱抵抗を備え、温度制御のためのサーモスタットに接続され、予めプロピレン気流中で７０℃で乾燥させた２．３ｌのジャケットを備えたステンレス－スチール製オートクレーブ中に充填した。次いで、オートクレーブを５０℃に調温した。実施例１０に記載したように製造したジメチルシランジイルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ジルコニウムジクロリド５ｍｇとＭＡＯ１．０４ｇ含むトルエン溶液２５．８ｍｌを、ステンレススチール製バイアルを通してオートクレーブに注入し、重合を一定温度で１時間行った。極限粘度数０．２６ｄｌ／ｇを有するアタックチックポリプロピレン１０３ｇを分離した。

実施例１８

プロピレンのオリゴマー化

プロピレン７５０ｇを、攪拌機及び熱抵抗を備え、温度制御のためのサーモスタットに接続され、予めプロピレン気流中で７０℃で乾燥させた２．３リットルのジャケットを備えたステンレス－スチール製オートクレーブ中に充填した。次いで、オートクレーブを５０℃に調温した。実施例１１に記載したように製造したジメチルシランジイルビス（オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリド４．６ｍｇとＭＡＯ１．０４ｇ含むトルエン溶液２５．８ｍｌを、ステンレススチール製バイアルを通してオートクレーブに注入し、重合を一定温度で１時間行った。平均オリゴマー化度４５に有するプロピレンオリゴマー４ｇを分離した。^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析は、約９５％アリル末端化されたオリゴマーを示していた。

実施例１９

プロピレンの重合

プロピレン４８０ｇを、攪拌機及び熱抵抗を備え、温度制御のためのサーモスタットに接続され、予めプロピレン気流中で７０℃で乾燥させた１．３５ｌのジャケットを備えたステンレス－スチール製オートクレーブ中に充填した。次いで、オートクレーブを５０℃に調温した。実施例１２に記載したように製造したイソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ジルコニウムジクロリド７ｍｇを、トルエン７ｍｌ及びイソパーＣのＭ－ＭＡＯ溶液７ｍｌ中に溶解し、ステンレススチール製バイアルを通してオートクレーブに注入し、重合を一定温度で１時間行った。極限粘度数０．６１ｄｌ／ｇ、ΔＨ２６．４Ｊ／ｇで融点１０８．８℃、及びM_W/M_N＝２．２９を有するポリプロピレン２０１ｇを分離した。^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析は、ポリマーが主にシンジオタクチックであることを示した。

実施例２０～２３

１－ブテンとエチレンの共重合

羽根攪拌機を備えた２．６２ｌのスチール製オートクレーブ中に、水３．８ミリモル、液体プロパン１．２６ｌ、及び表１に示した量のエチレン、１－ブテン及び水素を、無水窒素雰囲気下で導入した。温度を４５℃に上げ、トリイソブチルアルミニウム（ＴＩＢＡＬ）の７．７ミリモルのトルエン溶液５ｍｌと表１に示した量のジメチルシラニルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ジルコニウムジクロリドを、モノマーの非存在下で５分間予備接触させて、導入した。その後、温度を５０℃に上げ、全試験間中エチレンと水素の圧力を一定に保ち、２時間攪拌下で実行した。未反応モノマーを除去した後、ポリマーをメタノールで洗浄し、真空下で乾燥させて分離した。

重合条件及び収量は表１に示す。得られたコポリマーの特性データは表２に示す。

実施例２４～２７（比較例）

１－ブテンとエチレンの共重合

ジメチルシラニルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ジルコニウムジクロリドの代わりにジメチルシラニルビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドを使用し、重合を４０℃の温度で行うことを異ならせたこと以外は、実施例２０～２３に記載した方法により行った。

重合条件及び収量は表１に示す。得られたコポリマーの特性データは表２に示す。

実施例２０～２３で得られたコポリマーのデータと上記データを比較することにより、重合時に水素が、得られるポリマーの分子量に影響しないと同時に、低量での使用でさえ、この発明による触媒で行われる重合反応時の水素の使用が、工程の収量に消極的な影響を与えないことが明らかであり、実用的に重要なメルトインデックス値まで、得られるポリマーの分子量を調節することが可能となる。

実施例２８～３０

プロピレンとエチレンの共重合

攪拌機、圧力計、温度指示機、触媒供給系、モノマー供給ライン及びサーモスタットジャケットを備え、８０℃でエチレンでパージされた４．２５ｌのオートクレーブ中に、表３に示した量のプロピレン及びエチレンを室温で充填した。次いで、オートクレーブを重合

温度より５℃低い温度に上げた。
触媒溶液を下記により製造した。ＴＩＢＡＯのトルエン溶液（０．２ｇＴＩＢＡＯ／ｍｌ溶液）を、ジメチルシラニルビス（２，３－シクロテトラメチレンインデン－１－イル）ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液（３ｍｌトルエン／ｍｇメタロセン）に添加した。これを２０℃の温度で５分間攪拌下に維持し、次いで溶液を、上記した比濃度を溶液中で維持するために、前記比のエチレン／プロピレンの圧力下でオートクレーブに注入した。次いで、温度を重合に必要な値にまで素早く上げた。得られたポリマーを未反応モノマーを除去することにより分離し、次いで真空下で乾燥させた。
重合条件、収量及び得られたコポリマーの特性データを表３に示す。融点がＤＳＣ分析で測定できない。
ジメチルシラニルビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに基づく触媒で得られたＥＰ－Ａ第６３２０６６号の実施例１～５のコポリマーと上記データを比較することにより、ＥＰ－Ａ第６３２０６６号のポリマーの極限粘度数が、等量のコノモマー量で、この発明の触媒で得られるポリマーのそれより著しく低いことが明らかである。

表1

実　施　例	ｼﾙｺﾉｾﾝ (mg)	Al／Zr (ﾓﾙ)	1-ﾌﾞﾃﾝ (ml)	ｴﾁﾚﾝ (ﾊﾞｰﾙ)	H_2 (ﾊﾞｰﾙ)	収量 (gﾎﾟﾘﾏｰ)	活　性 ($kg_{pol}/g_{z}\cdot h$)
20	4.30	1000	220	17.3	0	172	122.1
21	4.00	1075	220	17.3	0.05	152	116.0
22	4.00	1075	140	18.9	0.06	205	156.4
23	4.00	1075	300	16.4	0.07	206	157.2
24（比較例）	6.00	1000	200	16.2	0.03	160	80.2
24（比較例）	6.00	1000	160	16.7	0.13	265	132.8
25（比較例）	6.00	1000	170	17.3	0.74	125	62.6
26（比較例）	6.00	1000	190	18.3	2.06	15	7.5

表2

実　施　例	〔η〕 (dl/g)	メルトインデックス			1-ブテン (重量%)	密度 (g/ml)	DSC		Mw /Mn	キシレン 可溶分 (重量%)
		I_2 (g/10')	I_{21} (g/10')	MFR			Tm(II) (℃)	ΔHr (J/g)		
20	1.91	n.d.	7.5	n.d.	10.7	0.9051	93	57	n.a.	n.a.
21	1.78	0.57	16.5	28.9	11.1	0.9030	95	73	3.6	3.6
22	1.65	1.10	31.0	28.2	9.1	0.9165	106	88	3.6	n.a.
23	1.48	2.82	68.1	24.1	17.1	0.9026	88	57	n.a.	15.7
24（比較例）	3.66	n.d.	n.d.	n.d.	13.0	0.8940	78	23	n.a.	n.a.
25（比較例）	4.45	n.d.	n.d.	n.d.	9.7	0.9000	92	73	2.9	n.a.
26（比較例）	3.82	n.d.	n.d.	n.d.	13.0	0.9032	92	77	n.a.	0.2
27（比較例）	3.09	n.d.	n.d.	n.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

n.d.＝測定できず　　n.a.＝入手できず

表3

実施例	Zr（ミリモル 10^{-3}）	Al／Zr（モル）	C_2液相（重量%）	P全圧（バール）	T（℃）	時（分）	収量（g）	活性（kg_{pol}/g_{Zr}）	C_2単位（重量%）	I.V.（dl/g）
28	4.31	2610	20.00	29.3	40	120	48	849.4	48.0	2.04
29	4.31	2610	29.00	35.3	40	120	56	941.0	56.1	2.44
30	4.31	2610	34.14	32.0	30	120	80	658.7	64.7	3.07

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
C07C	***13/567***	***(2006.01)***	C07C	13/567	
C07C	***45/46***	***(2006.01)***	C07C	45/46	
C07C	***49/675***	***(2006.01)***	C07C	49/675	
C08F	***4/642***	***(2006.01)***	C08F	4/642	
C08F	***10/00***	***(2006.01)***	C08F	10/00	
C07B	*61/00*	*(2006.01)*	C07B	61/00	300

(72)発明者 ラーマン、クリシナ
アメリカ合衆国、ディーイー １９８１０、ウィルミントン、ウェクスフォード ドライブ ２５０７
(72)発明者 ダン、ヴェー、アン
アメリカ合衆国、ディーイー １９７０１、ベアー、ベロニカ レイン １０２
(72)発明者 ユー、リンチェン
アメリカ合衆国、ディーイー １９７０７、ホッケッシン、クリストファー コート ８１４
(72)発明者 レスコニ ルイジ
イタリア国、フェラーラ アイ－４４１００、ヴィア メンテッシ ４３
(72)発明者 ダルオッコ、ティジャーノ
イタリア国、フェラーラ アイ－４４１００、ヴィア エフ. ネリ ８
(72)発明者 ギャリムベルティ、マウリジオ
イタリア国、ミラノ アイ－２０１３７、ヴィア ヴェルトイバ ４

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特開平０７－０４１５２１（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０４３６２４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07F 17/00
B01J 31/22
C07C 1/207
C07C 13/54
C07C 13/547
C07C 13/567
C07C 45/46
C07C 49/675
C08F 4/642
C08F 10/00
C07B 61/00
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)