

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3856870号
(P3856870)

(45) 発行日 平成18年12月13日(2006.12.13)

(24) 登録日 平成18年9月22日(2006.9.22)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 13/28 (2006.01)

C O 7 C 13/28

B O 1 J 31/26 (2006.01)

B O 1 J 31/26

X

C O 7 C 2/86 (2006.01)

C O 7 C 2/86

C O 7 C 13/465 (2006.01)

C O 7 C 13/465

C O 7 F 17/00 (2006.01)

C O 7 F 17/00

請求項の数 8 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-170981

(22) 出願日 平成8年7月1日(1996.7.1)

(65) 公開番号 特開平9-20694

(43) 公開日 平成9年1月21日(1997.1.21)

審査請求日 平成15年6月25日(2003.6.25)

(31) 優先権主張番号 19523595.9

(32) 優先日 平成7年6月30日(1995.6.30)

(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 500289758

バーゼル・ポリオレフィン・ゲーエムベー
ハードイツ連邦共和国ヴェッセリング5038
9, プリューレル・シュトラッセ 60

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫

(74) 代理人 100075270

弁理士 小林 泰

(74) 代理人 100080137

弁理士 千葉 昭男

(74) 代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74) 代理人 100094008

弁理士 沖本 一暁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1のシクロペンタジエン化合物が置換シクロペンタジエン化合物である、1つまたは2つのシクロペンタジエン化合物LHを、少なくとも1つの塩基と少なくとも1の相間移動触媒の存在下でカルボニル化合物と反応させることによって、炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物を製造する方法であって、該方法が有機溶媒および水を含む2相系で行う炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物を製造する方法。

【請求項2】

塩基が元素周期律表の第I a族、第II a族または第III a族の水酸化物である請求項1に記載の方法。

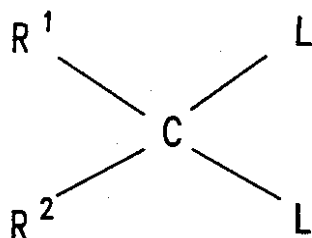
【請求項3】

相間移動触媒が4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩またはクラウン化合物である請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物が、式I：

【化 1】



(1)

(上式において、Lは各々独立に同一または異なるシクロペンタジエン基であって、少なくとも1のL基は置換シクロペンタジエニル基であり、R¹およびR²は同一または異なって各々水素原子またはC₁～C₃₀炭化水素基である)

で表される構造を有する請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】

式Iにおいて、両方のシクロペンタジエン基Lが置換シクロペンタジエン基である請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

a) 請求項1～5のいずれかの方法によって炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物を製造する工程、および、

b) 工程a)で製造した炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物を錯体形成させて炭素架橋ビスシクロペンタジエンメタロセンにする条件下で、工程a)で製造した炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物を、金属化合物M¹X_p(ここにおいて、M¹は元素周期律表の第IIIB族、第IVB族、第VB族または第VIB族の元素であり、XはC₁～C₄₀の原子団、ハロゲンまたはハロゲノイドであり、pは0～4の整数である)と反応させる工程

を含む炭素架橋ビスシクロペンタジエニルメタロセンを製造する方法。

【請求項7】

炭素架橋ビスシクロペンタジエンメタロセンを製造する方法の補工程として、請求項1～5のいずれかに記載の方法の使用。

【請求項8】

少なくとも1のシクロペンタジエン化合物が置換シクロペンタジエン化合物である、1つまたは2つのシクロペンタジエン化合物LHを、有機溶媒および水を含む2相系で元素周期律表のIIA族、IIIA族またはIIIA族の元素の水酸化物の存在下で、カルボニル化合物と反応させることによって、炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物を製造する方法における相間移動触媒の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物を製造する方法、この方法を例えばポリオレフィン製造用触媒成分として使用することができる炭素架橋ビスシクロペンタジエニルメタロセンの製造に使用することに関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリオレフィン、アルミノキサンまたは他の助触媒と組み合わせてメタロセンの存在下で製造することができることが文献公知である。助触媒はルイス酸であることから中性メタロセンをカチオンにして安定化することができる。

【0003】

メタロセンとセミサンドウィッチ錯体は、オレフィンの重合やオリゴマー化に関して関心がもたれているだけでなく、水素化、エポキシ化、異性化やC-Cカップリング触媒としても使用することができる(Chem. Rev. 1992, 92, 965-994)。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

炭素架橋メタロセンは、米国特許第 4 , 8 9 2 , 8 5 1 号明細書および欧州特許公開第 4 1 6 , 5 6 6 号公報などの文献に記載されている。このメタロセンは、炭素架橋ビスシクロペンタジエンリガンド系の製造を経て合成される。しかしながら、炭素架橋ビスシクロペンタジエンリガンド系の製造には、多段階を経由することが不可欠であり、収率も非常に悪い。

【 0 0 0 5 】

欧州特許公開第 4 5 6 , 4 5 5 号公報には、シクロペンタジエンのアルキル化のために 4 級アンモニウム化合物を使用することが記載されている。

【 0 0 0 6 】

オルガノメタリクス (O r g a n o m e t a l l i c s) 1 0 巻 (1 9 9 1 年) 3 7 3 9 - 3 7 4 5 頁には、トリエチルベンジルアンモニウムクロリドをビスシクロペンタジエニルジメチルメタンの製造に使用することが記載されている。

【 0 0 0 7 】

また、シクロペンタジエンに塩基を添加して直接環状ケトンと反応させて架橋ビスシクロペンタジエンリガンドにすることができることが文献公知になっている (J . C h e m . R e s e a r c h (S) (1 9 9 2 年) 1 6 2 頁) 。しかし、この製造方法の収率は低いため、複雑なクロマトグラフィーによる精製を行わなければならない。

【 0 0 0 8 】

【 発明が解決しようとする課題 】

そこで、本発明は、これらの先行技術の問題点に対処した炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物を提供することを課題とした。

【 0 0 0 9 】

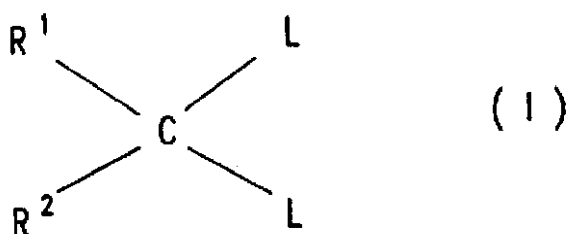
【 課題を解決するための手段 】

本発明は、1 つまたは 2 つのシクロペンタジエン化合物 L H を、1 つ以上の塩基と 1 つ以上の相間移動触媒の存在下でカルボニル化合物と反応させることによって炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物を製造する方法であって、該シクロペンタジエン化合物 L H の 1 つ以上が置換シクロペンタジエンである方法を提供する。

【 0 0 1 0 】

炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物は、式 I :

【 化 2 】



(上式において、L は各々独立に同一または異なるシクロペンタジエン基であって、1 つ以上の L は置換シクロペンタジエニル基であり、R¹ および R² は同一または異なって各々水素原子または C₁₋₃₀ 炭化水素基である) で表される構造を有するのが好ましい。

【 0 0 1 1 】

式 I のシクロペンタジエン基 L は、置換されていてもいなくてもよい。また、L は互いに異なっても同一であってもよいが、同一であるのが好ましい。

【 0 0 1 2 】

置換シクロペンタジエン基 L の例として、テトラメチルシクロペンタジエン、3 - メチルシクロペンタジエン、3 - t e r t - ブチルシクロペンタジエン、メチル - t e r t - ブチルシクロペンタジエン、イソプロピルシクロペンタジエン、ジメチルエチルシクロペンタジエン、トリメチルシクロペンタジエン、トリメチルエチルシクロペンタジエン、3 -

10

20

30

40

50

フェニルシクロペンタジエン、ジフェニルシクロペンタジエン、インデン、2 - メチルインデン、2 - エチルインデン、3 - メチルインデン、3 - *tert* - ブチルインデン、3 - トリメチルシリルインデン、2 - メチル - 4 - フェニルインデン、2 - エチル - 4 - フェニルインデン、2 - メチル - 4 - ナフチルインデン、2 - メチル - 4 - イソプロピルインデン、ベンゾインデン、2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデン、2 - メチル - - アセナフトインデン、2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデン、フルオレン、2 - メチルフルオレンおよび 2 , 7 - ジ - *tert* - ブチルフルオレンを挙げることができる。

【0013】

シクロペンタジエン基 L の一方または両方は、置換シクロペンタジエン基であり、特にインデン誘導体である。インデン誘導体の例として、インデン、2 - メチルインデン、2 - エチルインデン、3 - メチルインデン、3 - *tert* - ブチルインデン、3 - トリメチルシリルインデン、2 - メチル - 4 - フェニルインデン、2 - エチル - 4 - フェニルインデン、2 - メチル - 4 - ナフチルインデン、2 - メチル - 4 - イソプロピルインデン、ベンゾインデン、2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデン、2 - メチル - - アセナフトインデン、2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデンおよびフルオレニル誘導体を挙げることができる。フルオレニル誘導体の例としては、フルオレン、2 - メチルフルオレンおよび 2 , 7 - ジ - *tert* - ブチルフルオレンを挙げることができる。

【0014】

R^1 と R^2 は同一であっても異なってもよいが、同一であるのが好ましい。 R^1 と R^2 は、 C_{1-30} 炭化水素基であり、例えば C_{1-10} アルキルや C_{6-14} アリールがその中に含まれる。 R^1 と R^2 は、 R^1 と R^2 に結合している原子とともに環状構造を形成することもできる。このとき形成される環状構造の炭素数は 4 - 40、特に好ましくは 5 - 15 である。

【0015】

式 I で表される炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物の例として、2 , 2 - ビスインデニルプロパン、2 , 2 - ビスインデニルブタン、2 , 2 - ビスインデニルメタン、2 , 2 - ビスインデニルシクロペンタン、2 , 2 - ビスインデニルシクロヘキサン、1 , 1 - ビスインデニル - 1 - フェニル - エタン、1 , 1 - ビスインデニルエタン、1 , 1 - ビスインデニルプロパン、2 , 2 - ビス (2 ' - メチル - 4 ' - フェニルインデニル) プロパン、2 , 2 - ビス (2 ' - エチル - 4 ' - フェニルインデニル) プロパン、2 , 2 - ビス (2 ' - メチル - 4 ' - ナフチルインデニル) プロパン、2 , 2 - ビス (2 ' - メチル - 4 ' , 5 ' - ベンゾインデニル) プロパン、1 , 1 - ビス (2 ' - メチル - 4 ' - フェニルインデニル - 1 - フェニルエタン、1 , 1 - ビス (2 ' - エチル - 4 ' - フェニルインデニル) - 1 - フェニルエタン、1 , 1 - ビス (2 ' - メチル - 4 ' - ナフチルインデニル) - 1 - フェニルエタン、2 , 2 - ビスシクロペンタジエニルブタン、2 , 2 - ビス (メチルシクロペンタジエニル) プロパン、2 - シクロペンタジエニル - 2 - フルオレニルプロパン、2 - (3 ' - メチルシクロペンタジエニル) - 2 - フルオレニルプロパン、2 - インデニル - 2 - フルオロプロパン、2 - シクロペンタジエニル - 2 - インデニルプロパン、1 - シクロペンタジエニル - 1 - フルオレニル - 1 - フェニルエタン、1 - インデニル - 1 - フルオレニル - 1 - フェニルエタン、2 - (3 ' - *tert* - ブチルシクロペンタジエニル) - 2 - フルオレニルプロパン、1 - シクロペンタジエニル - 1 - インデニル - 1 - フェニルエタンを挙げることができる。

【0016】

2 つのシクロペンタジエン基 L が同一である式 I のビスシクロペンタジエン化合物を製造するときには、1 つのシクロペンタジエン化合物 L H を使用する。2 つのシクロペンタジエン基 L が異なる式 I のビスシクロペンタジエン化合物を製造するときには、2 つの互いに異なるシクロペンタジエン化合物 L H を使用する。

【0017】

本発明の方法で使用するシクロペンタジエン化合物 L H は、置換されていてもいなくてもよいが、1 つ以上のシクロペンタジエン化合物は置換シクロペンタジエン化合物である。

【0018】

10

20

30

40

50

置換シクロペンタジエン化合物 L H の例として、テトラメチルシクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、*tert*-ブチルシクロペンタジエン、メチル-*tert*-ブチルシクロペンタジエン、イソプロピルシクロペンタジエン、ジメチルシクロペンタジエン、トリメチルシクロペンタジエン、トリメチルエチルシクロペンタジエン、フェニルシクロペンタジエン、ジフェニルシクロペンタジエン、インデン、2-メチルインデン、2-エチルインデン、3-メチルインデン、3-*tert*-ブチルインデン、3-トリメチルシリルインデン、2-メチル-4-フェニルインデン、2-エチル-4-フェニルインデン、2-メチル-4-ナフチルインデン、2-メチル-4-イソプロピルインデン、ベンゾインデン、2-メチル-4,5-ベンゾインデン、2-メチル- -アセナフトインデン、2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデン、フルオレン、2-メチルフルオレン および 2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレンを挙げることができる。

10

【0019】

本発明の方法で用いるシクロペンタジエン化合物 L H の一方または両方は、置換シクロペンタジエン化合物である。特にインデン誘導体が好ましい。インデン誘導体の例として、インデン、2-メチルインデン、2-エチルインデン、3-メチルインデン、3-*tert*-ブチルインデン、3-トリメチルシリルインデン、2-メチル-4-フェニルインデン、2-エチル-4-フェニルインデン、2-メチル-4-ナフチルインデン、2-メチル-4-イソプロピルインデン、ベンゾインデン、2-メチル-4,5-ベンゾインデン、2-メチル- -アセナフトインデン、2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデン およびフルオレニル誘導体を挙げることができる。フルオレニル誘導体の例として、フル

20

【0020】

本発明の方法で使用するカルボニル化合物は、ケトンであるのが好ましい。ケトンの例として、アセトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘキサノン、2-ブタノン、2-メチル-3-ペンタノンおよび 2,2-ジメチル-3-ブタノンおよびアルデヒドを挙げることができる。アルデヒドの例としてはアセトアルデヒドやベンズアルデヒドを挙げることができる。

【0021】

元素周期律表の第 I a 族、第 II a 族または第 III a 族の水酸化物を用いることができる塩基の例として、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および $\text{Sr}(\text{OH})_2$ を挙げることができる。 LiOH 、 NaOH 、 KOH などの 1 種類の塩基を用いるのが好ましい。

30

【0022】

使用することができる相間移動触媒は、式： $[\text{R}^3_4\text{Z}]^+\text{X}^-$ で表される 4 級アンモニウム塩とホスホニウム塩である。ここで R^3 は同一または異なっているが、各々水素原子、ハロゲン原子または C_{1-40} 原子団である。 C_{1-40} 原子団の例として、 C_{1-20} アルキル、 C_{1-10} アルコキシ、 C_{6-20} アリール、 C_{2-12} アルケニル、 C_{7-40} アリールアルキル、 C_{7-40} アルキルアリールおよび C_{8-40} アリールアルキルを挙げることができる。これらの原子団は、 $-\text{NR}^4_3$ 、 $-\text{SR}^4_2$ 、 $-\text{SiR}^4_3$ 、 $-\text{OSiR}^4_3$ を有していてもよい。 R^4 は同一または異なっているが、各々ハロゲン原子、 C_{1-10} アルキルまたは C_{6-10} アリールであるか、あるいは、2 つ以上の R^4 が R^4 に結合している原子とともに環状構造を形成する。この環状構造は炭素数は 4 - 40 であるのが好ましく、特に 5 - 15 であるのが好ましい。 Z は窒素またはリンであり、 X^- はハライド、ヒドロキシド、テトラハロボレート（例えばテトラフルオロボレート）、硫酸水素塩、スルフェートまたはヘキサハロホスフェート（例えばヘキサフルオロホスフェート）である。

40

【0023】

相間移動触媒として適当な化合物の例として、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド（特に 40 % 水溶液）、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド（特に 5

50

0 % 水溶液)、エチルヘキサデシルジメチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド(特に20 % 水溶液)、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムフロリドトリヒドレート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラブチルアンモニウムヒドロゲンスルフェート、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド(特に12.5 % メタノール溶液)、ベンゼルトリブチルアンモニウムブロミド、テトラオクチルアンモニウムブロミド、メチルトリオクチルアンモニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムクロリド、トリブチルヘキサデシルホスホニウムブロミド、エチルトリオクチルホスホニウムブロミド、ブチルトリフェニルホスホニウムクロリドおよびテトラフェニルホスホニウムブロミドを挙げることができる。

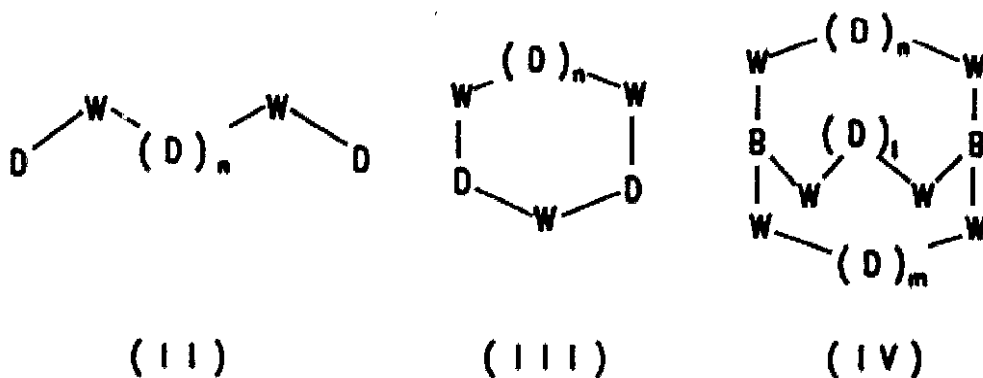
10

【0024】

相間移動触媒としてクラウン化合物も使用することができる。クラウン化合物としては、以下の式II、IIIおよびIVで表される化合物を特に使用しうる。

【0025】

【化3】



20

上式において、DはS、O、NR⁵、PR⁵であり、R⁵は同一または異なっていて各々水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₄₀原子団である。C₁₋₄₀原子団の例として、各々C₁₋₂₀アルキル、C₁₋₁₀アルコキシ、C₆₋₂₀アリール、C₂₋₁₂アルケニル、C₇₋₄₀アリールアルキル、C₇₋₄₀アルキルアリールおよびC₈₋₄₀アリールアルケニルを挙げることができる。C₁₋₄₀原子団は、-NR⁶₃、-SR⁶₂、-SiR⁶₃または-OSiR⁶₃で置換されていてもよい。R⁶は同一または異なって、各々ハロゲン原子、C₁₋₁₀アルキルまたはC₆₋₁₀アリールである。Wは同一または異なって、[R⁷₂C]_nであって、R⁷は同一または異なって、各々水素原子、ハロゲン原子、C₁₋₄₀原子団である。C₁₋₄₀原子団の例として、各々C₁₋₂₀アルキル、C₁₋₁₀アルコキシ、C₆₋₂₀アリール、C₂₋₁₂アルケニル、C₇₋₄₀アリールアルキル、C₇₋₄₀アルキルアリールおよびC₈₋₄₀アリールアルケニルを挙げることができる。C₁₋₄₀原子団は、-NR⁸₃、-SR⁸₂、-SiR⁸₃または-OSiR⁸₃で置換されていてもよい。R⁸は、各々ハロゲン原子、C₁₋₁₀アルキルまたはC₆₋₁₀アリールであるか、あるいは2つ以上のR⁸がR⁸に結合している原子とともに環状構造を形成する。この環状構造の原子数、特に炭素原子数は、4-40、好ましくは5-15である。n, l および m は、同一または異なって、1-40、好ましくは1-5の整数であり、同一であるのが好ましい。Bは同一または異なって、NR⁹またはPR⁹であり、R⁹は水素原子、ハロゲン原子またはC₁₋₄₀原子団である。C₁₋₄₀原子団の例として、各々C₁₋₂₀アルキル、C₁₋₁₀アルコキシ、C₆₋₂₀アリール、C₂₋₁₂アルケニル、C₇₋₄₀アリールアルキル、C₇₋₄₀アルキルアリールおよびC₈₋₄₀アリールアルケニルを挙げることができる。C₁₋₄₀原子団は、-NR¹⁰₃、-SR¹⁰₂、-SiR¹⁰₃または-OSiR¹⁰₃で置換されていてもよい。R¹⁰は同一または異なって、各々ハロゲン原子、C₁₋₁₀アルキルまたはC₆₋₁₀アリールである。

30

40

50

【0026】

クラウン化合物の例として、12 - クラウン - 4、15 - クラウン - 5、ベンゾー15 - クラウン - 5、18 - クラウン - 6 - デシル - 18 - クラウン - 6、ジベンゾ - 18 - クラウン - 6、ジシクロヘキシル - 18 - クラウン - 8、ジベンゾ - 24 - クラウン - 8、(+) - 18 - クラウン - 6 - テトラカルボン酸、N - フェニルアザ - 15 - クラウン - 5、Kryptofix 21TM、Kryptofix 22TM、Kryptofix 22DDTM、Kryptofix 23TM、トリス[2 - (メトキシエトキシ)エチル]アミン、Kryptofix 5TM、Kryptofix 111TM、Kryptofix 211TM、Kryptofix 221TM、Kryptofix 221DTM、Kryptofix 222TM、Kryptofix 222BTM (50%トルエン溶液)、Kryptofix 222BBTM、Kryptofix 222CCTM (50%トルエン溶液)、Kryptofix 222DTM (50%トルエン溶液)、Kryptofix 221BTM (ポリマー)、Kryptofix 222BTM (ポリマー)を挙げることができる。

10

【0027】

本発明の方法では、相間移動触媒を使用するのが好ましい。相間移動触媒の濃度は、使用するシクロペンタジエン化合物LH量に基づいて0.1 - 100モル%、特に好ましくは1 - 20モル%にすることができる。

【0028】

本発明の方法は、単一相系または多相系にて1つ以上の塩基と1つ以上の相間移動触媒の存在下で行う。本発明の方法は多相系で行うのが好ましい。特に芳香族溶媒（例えばトルエン、キシレン）または脂肪族溶媒（例えばテトラヒドロフラン、ヘキサン、ジクロロメタン）などの有機溶媒相と水相からなる2相系で行うのが好ましい。その中でも、トルエン/水、ジクロロメタン/水およびテトラヒドロフラン/水の2相系が好ましい。水相中の塩基濃度は、5 - 70重量%、好ましくは25 - 60重量%にすることができる。

20

【0029】

同じシクロペンタジエン基Lを2つ有する炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物を合成するときは、使用するカルボニル化合物（例えばアセトンやアセトフェノン）に対して過剰量のシクロペンタジエン化合物LHを使用することができ、2 - 3当量のシクロペンタジエン化合物LHを使用するのが好ましい。互いに異なるシクロペンタジエン基Lを2つ有する炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物を合成するときは、2つの互いに異なるシクロペンタジエン化合物LHを使用する。このとき、一方のシクロペンタジエン化合物をまずカルボニル化合物と約1:1の比で反応させる。約30分から100時間、好ましくは30分から20時間の反応時間後、残りのシクロペンタジエン化合物を添加する。

30

【0030】

反応温度は0 - 100、好ましくは0 - 30にする。反応時間は30分から100時間、好ましくは30分から20時間にする。

【0031】

有機相/水（例えばトルエン/水、ジクロロメタン/水およびテトラヒドロフラン/水）の体積比は、10,000:1から1:50、好ましくは100:1から1:10、特に好ましくは10:1から1:1である。

40

【0032】

シクロペンタジエン化合物とカルボニル化合物の混合物はまず有機溶媒中に導入し、その後塩基と相間移動触媒を含む水相を添加する。この他の方法で反応させることもできる。また、カルボニルを1分から100時間、好ましくは15分から4時間かけて、シクロペンタジエン化合物LH、塩基および相間移動触媒を含む2相系（例えばトルエン/水、ジクロロメタン/水およびテトラヒドロフラン/水）に滴下することもできる。

【0033】

本発明の方法を用いて製造することができる炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物は、二重結合に関する異性体であることもある。

【0034】

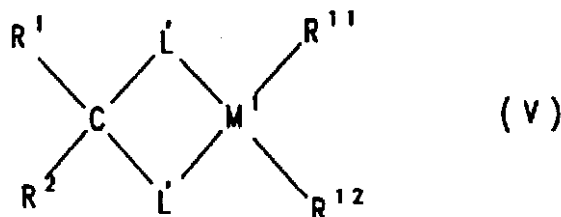
50

本発明の方法によれば、炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物を一段階で簡単に高収率で得ることができる点が特に特徴的である。橋 ($R^1 R^2 C$) とシクロペンタジエン基 L の置換パターンは広範囲に変えることができる。

【0035】

本発明は、炭素架橋ビスシクロペンタジエンメタロセン、特に式 V :

【化 4】



10

の炭素架橋ビスシクロペンタジエンメタロセンの製造方法の補工程として本発明の方法を使用することをも提案する。

【0036】

式 V において、 M は元素周期律表の第 III b 族、第 IV b 族、第 V b 族または第 VI b 族の元素、特に第 IV b 族元素である。L は互いに独立に同一または異なってもよく、シクロペンタジエニル基であり、1 つ以上のシクロペンタジエン基 L' は置換シクロペンタジエン基である。 R^1 および R^2 は同一または異なって、各々水素または C_{1-30} 炭化水素である。 C_{1-30} 炭化水素の例として、 C_{1-10} アルキルまたは C_{6-14} アリールを挙げることができる。 R^1 および R^2 は、 R^1 および R^2 に結合する原子とともに炭素数 4 - 40、好ましくは 5 - 15 の環状構造を形成してもよい。 R^{11} および R^{12} は同一または異なって、各々水素、ハロゲン原子、または C_{1-40} 原子団である。 C_{1-40} 原子団の例として、 C_{1-10} アルキル、 C_{1-10} アルコキシ、 C_{6-14} アリール、 C_{6-14} アリールオキシ、 C_{2-10} アルケニル、 C_{7-40} アリールアルキル、 C_{7-40} アルキルアリール、 C_{8-40} アリールアルケニル、ヒドロキシまたは NR^5_2 を挙げることができる。 R^5 は、 C_{1-10} アルキル、 C_{1-10} アルコキシ、 C_{6-14} アリール、 C_{6-14} アリールオキシ、 C_{2-10} アルケニル、 C_{7-40} アリールアルキル、 C_{7-40} アルキルアリールまたは C_{8-40} アリールアルケニルである。

20

【0037】

式 V のシクロペンタジエニル基 L' は置換されていてもいなくてもよい。 L' は同一でも異なってもよいが、同一であるのが好ましい。

30

【0038】

置換シクロペンタジエニル基 L' の例として、テトラメチルシクロペンタジエニル、3 - メチルシクロペンタジエニル、3 - tert - ブチルシクロペンタジエニル、メチル - tert - ブチルシクロペンタジエニル、イソプロピルシクロペンタジエニル、ジメチルシクロペンタジエニル、トリメチルシクロペンタジエニル、トリメチルエチルシクロペンタジエニル、3 - フェニルシクロペンタジエニル、ジフェニルシクロペンタジエニル、インデニル、2 - メチルインデニル、2 - エチルインデニル、3 - メチルインデニル、3 - tert - ブチルインデニル、3 - トリメチルシリルインデニル、2 - メチル - 4 - フェニルインデニル、2 - エチル - 4 - フェニルインデニル、2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル、2 - メチル - 4 - ジソプロピルインデニル、ベンゾインデニル、2 - メチル - 4 - 5 - ベンゾインデニル、2 - メチル - a - アセナナフトインデニル、2 - メチル - 4 - 6 - ジイソプロピルインデニル、フルオレニル、2 - メチルフルオレニルおよび 2 , 7 - ジ - tert - ブチルフルオレニルを挙げることができる。

40

【0039】

シクロペンタジエニル基 L' の一方または両方は、置換シクロペンタジエニル基、特にインデニル誘導体である。インデニル誘導体の例として、インデニル、2 - メチルインデニル、2 - エチルインデニル、3 - メチルインデニル、3 - tert - ブチルインデニル、3 - トリメチルシリルインデニル、2 - メチル - 4 - フェニルインデニル、2 - エチル -

50

4 - フェニルインデニル、2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル、2 - メチル - 4 - イソプロピルインデニル、ベンゾインデニル、2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル、2 - メチル - アセナナフトインデニル、2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニルおよびフルオレニル誘導体を挙げることができる。フルオレニル誘導体の例として、フルオレニル、2 - メチルフルオレニルおよび 2 , 7 - ジ - t e r t - ブチルフロレニルを挙げることができる。

【 0 0 4 0 】

R^1 および R^2 は同一であっても異なってもよいが、同一であるのが好ましい。 R^1 および R^2 は、 C_{1-10} アルキルや C_{6-14} アリールなどの C_{1-30} 炭化水素である。 R^1 および R^2 は、 R^1 および R^2 が結合している原子とともに環状構造を形成することもできる。この環状構造の炭素数は、好ましくは 4 - 4 0 であり、特に好ましくは 5 - 1 5 である。

10

【 0 0 4 1 】

M^1 は元素周期律表の第 IV 族元素である。第 IV 族元素の例として、チタン、ジルコニウムやハフニウム、特にジルコニウムを挙げることができる。 R^1 および R^2 は同一であっても異なってもよいが、同一であるのが好ましい。 R^1 および R^2 は、水素、 C_{1-10} アルキルまたは C_{6-14} アリールであり、特に C_{1-5} アルキルである。 R^{11} および R^{12} は同一であるのが好ましく、メチルなどの C_{1-4} アルキルまたは塩素などのハロゲン原子である。

【 0 0 4 2 】

本発明のメタロセン製造方法によって製造することができる炭素架橋ビスシクロペンタジエニルメタロセンの例として、イソプロピリデンビス (2 , 3 , 4 , 5 - テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムクロリド、メチルナフチルメチレンビス (2 , 3 , 4 - トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレンビス (2 , 3 , 4 , 5 - テトラメチルシクロペンタジエニル) ジメチルジルコニウム、メチレンビス (1 - インデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンビス (1 - インデニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルメチレンビス (1 - インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレンビス (1 - インデニル) ジルコニウムジクロリド、メチレンビス (1 - (4 - フェニルインデニル)) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンビス (1 - (4 - フェニルインデニル)) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンビス (1 - (4 - ナフチルインデニル)) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルメチレンビス (1 - (4 - フェニルインデニル)) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレンビス (1 - (4 - フェニルインデニル)) ジルコニウムジクロリド、メチレンビス (1 - (4 - イソプロピルインデニル)) ジルコニウムジクロリド、イソプロピルインデンビス (1 - (4 - イソプロピルインデニル)) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルメチレンビス (1 - (4 - イソプロピリデニル)) ジメチルジルコニウム、ジフェニルメチレンビス (1 - (4 - イソプロピリデニル)) ハフニウムジクロリド、メチレンビス (1 - (4 , 5 - ベンゾインデニル)) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンビス (1 - (4 , 5 - ベンゾインデニル)) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルメチレンビス (1 - (4 , 5 - ベンゾインデニル)) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレンビス (1 - (4 , 5 - ベンゾインデニル)) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (1 - インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (1 - インデニル) (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルメチレン (1 - インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (1 - インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (1 - (4 - イソプロピル) インデニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (1 - インデニル) (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデン (1 - インデニル) (3 - メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、メチルフェニルメチレン (1 - インデニル) (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (1 - インデニル) (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデン (1 - インデニル) (9 - 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 (9 -

20

30

40

50

フルオレニル) (3 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (9 - フルオレニル) (3 - *tert* - ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルメチレン (9 - フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (9 - フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (9 - フルオレニル) (3 - フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (1 - (4 - イソプロピル) インデニル) (9 - 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 (9 - フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルメチレン (9 - フルオレニル) (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (9 - フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジメチルチタニウム、ジフェニルメチレン (9 - (2, 7 - *tert* - ブチル) フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (9 - (2, 7 - *tert* - ブチル) フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドを挙げることができる。

10

【0043】

本発明は、炭素架橋ビスシクロペンタジエニルメタロセンの合成方法をも提供する。この方法は以下の工程を含む。

【0044】

a) 1つまたは2つのシクロペンタジエン化合物 LH (そのうちの1つ以上のシクロペンタジエン化合物は置換シクロペンタジエン化合物である) を、1つ以上の塩基と1つ以上の相間移動触媒の存在下でカルボニル化合物と反応させて、炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物にする工程、および、

20

b) 工程 a) で製造した炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物を、工程 a) で製造した炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物を錯体形成させて炭素架橋ビスシクロペンタジエンメタロセンにすることができる条件下で、金属化合物 M^1X_p (ここにおいて、 M^1 は元素周期律表の第IIb族、第IVb族、第Vb族または第VIb族の元素であり、 X は C_{1-40} の原子団 (例えば C_{1-10} アルキル) または NR^{13}_2 である。 R^{13} は C_{1-20} 炭化水素 (例えば C_{1-10} アルキル、 C_{6-16} アリール)、ハロゲンまたはハロゲノイドであり、 p は 0 - 4 の整数である) と反応させる工程。

【0045】

30

炭素架橋ビスシクロペンタジエニルメタロセンの製造方法の第2工程 b) は、文献記載の方法によって行うことができる。該文献として、オーストラリア特許公開第31478 / 89号公報、J. Organomet. Chem. 1988, 342, 21または欧州特許公開第284, 707号公報を例示することができる。これらの文献は本明細書の一部として引用する。炭素架橋ビスシクロペンタジエン化合物は、まず式: $R^{14}M^2$ で表される化合物と反応させ、その後金属化合物 M^1X_p と反応させるのが好ましい。ここで、 M^2 は元素周期律表の第Ia族、第IIa族または第IIla族の金属であり、 R^{14} は C_{1-20} の炭化水素 (例えば C_{1-10} アルキル、 C_{6-14} アリール) である。これらの反応は、脂肪族または芳香族溶媒 (例えばヘキサン、トルエン)、エーテル溶媒 (例えばテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル)、ハロゲン化炭化水素 (例えばメチレンクロリド、*o* - ジクロロベンゼン) などの適当な溶媒中で行うのが好ましい。式 M^1X_p で表される金属化合物の M^1 は元素周期律表の第IIb族の元素であるのが好ましい。また、 X はハロゲン原子または NR^{13} であるのが好ましい。ここで、 R^{13} は C_{1-10} 炭化水素 (例えば C_{1-10} アルキル、 C_{6-10} アリール) であり、 p は 4 であるのが好ましい。炭素架橋ビスシクロペンタジエニル化合物は異性体の混合物として用いることもできる。

40

【0046】

式Vで表される炭素架橋ビスシクロペンタジエニルメタロセンハライドは、文献記載の方法によって対応するモノアルキルまたはジアルキル化合物に転換することができる。この反応は、例えばリチウムアルキルなどのアルキル化剤を用いて行うことができる (J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 6263)。

50

【0047】

式Vで表される炭素架橋ビスシクロペンタジエニルメタロセンは、ラセミ体混合物およびメソ型として製造することができる。ラセミ体の分割、特にメソ型の除去は、概ね公知であり（オーストラリア特許公開第31478/89号公報、J. Organomet. Chem. 1988, 342, 21または欧州特許公開第284,707号公報）、種々の溶媒を用いて抽出または再結晶することによって行うことができる。

【0048】

本発明の方法によって、炭素架橋ビスシクロペンタジエニルメタロセンを高収率で簡単に製造することができる。

【0049】

本発明のメタロセンの製造方法を用いて製造することができる炭素架橋ビスシクロペンタジエニルメタロセンは、助触媒とともに、高活性触媒成分（例えばオレフィンポリマー製造用）として用いることができる。

【0050】

オレフィンの重合、特に式 $R^a - CH = CH - R^b$ (R^a および R^b は同一または異なっているとしてもよく、各々水素原子または炭素数1-20の炭化水素である。 R^a および R^b は、 R^a および R^b に結合している原子とともに環状構造を形成していてもよい)で表されるオレフィンの重合を行うことができる。オレフィンの例として、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、1,3-ブタジエン、イソブレン、ノルボルネン、ジメタノオクタヒドロナフタレン、ノルホルナジエンを挙げることができる。特に、プロピレンおよびエチレンを共重合したり、エチレンを C_{3-20} オレフィンおよび/または C_{4-20} ジエンとともに共重合したり、またはエチレンをシクロオレフィンと共重合することができる。

【0051】

重合は単独重合または共重合のいずれでもよく、溶液中、懸濁液中または気体相中のいずれでも行うことができる。また、連続式またはバッチ式、1段階または多段階のいずれでも行うことができる。重合温度は0-200、好ましくは30-100で行うことができる。

【0052】

重合の助触媒は、概してルイス酸性であるために中性メタロセンをカチオンにして安定化することができる化合物が適当である（不安定な配位）。また、助触媒や助触媒から形成されるアニオンは、形成されるカチオンとともに反応しないものでなければならない（欧州特許公開第427,697号公報）。助触媒は、アルミニウム化合物および/または硼素化合物を用いるのが好ましい。

【0053】

助触媒として、アルミノキサンを使用するのが好ましい（欧州特許公開第129,368号公報、Polyhedron, 1990, 9, 429）。アルミノキサンの代わりか、アルミノキサンに加えて、助触媒として硼素化合物、特に式： $R_x NH_{4-x} BR_4'$ 、 $R_x PH_{4-x} BR_4'$ 、 $R_3 C BR_4'$ または BR_3' を使用することができる。これらの式において、Xは1-4の整数、好ましくは3であり、Rは同一または異なっているとしてもよく、 C_{1-10} アルキル、 C_{6-18} アリールまたは2つのRがRに結合している原子とともに環状構造を形成する。R'は同一または異なっているとしてもよいが、同一であるのが好ましい。R'は C_{6-18} アルキルまたは C_{6-18} アリールであり、アルキル、ハロアルキルまたはフッ素で置換されていてもよい（欧州特許公開第277,003号公報、同第277,004号公報、同第426,638号公報および同第427,697号公報）。

【0054】

メタロセンを助触媒（特にアルミノキサン）を用いて重合反応を行う前にあらかじめ活性化しておくこともできる。これによって重合活性を著しく高めることができる。このようなメタロセンの予備活性化は溶液で行うのが好ましい。ここで、メタロセンはアルミノキサンの不活性炭化水素溶液中に溶解するのが好ましい。不活性炭化水素としては、脂肪

10

20

30

40

50

族または芳香族炭化水素が適当であり、好ましいのはトルエンである。

【0055】

オレフィン中に存在する触媒毒を除去するために、精製はアルミニウム化合物、好ましくはアルミニウムアルキル（例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム）を用いて行うのが好ましい。この精製は、重合系そのものの中で行ってもよいし、重合系に添加する前にオレフィンをアルミニウム化合物に接触させておき、その後再度分離してもよい。

【0056】

分子量を調節したり、触媒活性を上げたりするために、重合工程中で水素を添加することができる。水素添加によって、低分子量のポリオレフィン（例えばワックス）を製造することができる。

10

【0057】

重合反応器の外で行う独立工程として、メタロセンを適当な溶媒を用いて助触媒と反応させるのが好ましい。この工程中にキャリアーに適用することができる。

【0058】

この工程中に、メタロセンによって予備重合を行うことができる。予備重合は、重合で用いるオレフィンの一部または全部を用いて行うのが好ましい。

【0059】

オレフィン重合の触媒はキャリアーに担持してもよい。支持体に単持することによって、例えば製造するポリマー粒子の形態を制御することができる。メタロセンはまずキャリアーと反応させ、次いで助触媒と反応させることができる。助触媒もまず担持してから、メタロセンと反応させることができる。メタロセンと助触媒の反応生成物を担持することもできる。キャリアーの材料は、例えばシリカゲル、酸化アルミニウム、固体アルミノキサン、その他の無機キャリアー材料（例えば塩化マグネシウム）などが適当である。その他のキャリアーの材料として、微粉碎したポリオレフィン粉末も適当である。担持助触媒は、欧州特許公開第567,952号公報に記載される方法によって製造することができる。

20

【0060】

助触媒（例えばアルミノキサン）は、例えばシリカゲル、酸化アルミニウム、固体アルミノキサン、その他の無機キャリアー材料（例えば塩化マグネシウム）、微粉碎したポリオレフィン粉末などに担持し、次いでメタロセンと反応させる。

30

【0061】

この重合を懸濁液または溶液で行うときは、チーグラー低圧工程で常用される不活性溶媒を用いる。例えば、脂肪族または環式脂肪族炭化水素中で重合を行う。そのような溶媒の例として、プロパン、ブタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンを挙げることができる。さらに、石油または水素化ディーゼル油画分も用いることができる。好ましいのは、液体単量体中で重合する場合である。

【0062】

水素を使用するか、重合温度を上げることによって、低分子オレフィン（例えばワックス）を製造することもできる。低分子オレフィンの硬度または融点は、モノマーの含量によって調節することができる。重合工程とモノマーの種類と量を選択することによって、弾性を有するオレフィン共重合体（例えばエチレン/プロピレン/1,4-ヘキサジエンターポリマー）を製造することもできる。

40

【0063】

【実施例】

以下に実施例を挙げて、本発明を説明する。

【0064】

実施例1：2,2-ビスインデニルプロパン

インデン100g（0.86mol）をトルエン400mlに溶解した。水酸化ナトリウム86.2g（2.2mol）とトリエチルベンジルアンモニウムクロリド19.6g（

50

86 mmol) を水 86.2 ml に溶解した溶液 (50% NaOH 溶液) を、インデン溶液に添加した。アセトン 25.0 g (0.43 mol) を 30 分かけて滴下し、5 時間反応させた後、水相を分離してジエチルエーテル 100 ml で 2 回洗浄した。有機相をあわせて硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して、粗生成物をトルエン/ヘキサンを用いて再結晶することによって精製し、黄色粉末の 2, 2 - ビスインデニルプロパンを収率 85% で得た。

【0065】

^1H - NMR (200 MHz, CDCl_3) : 7.4 - 6.9 (m, 8H, 芳香族 H)、6.42 (s, 2H, オレフィン H)、3.35 (s, 4H, CH_2)、1.70 (s, 6H, CH_3)

マスペクトル: 272 M^+ (補正崩壊パターン)

【0066】

実施例 2 : 1, 1 - ビスインデニルエタン

インデン 100.0 g (0.86 mol) をトルエン 400 ml に溶解した。水酸化ナトリウム 86.2 g (2.2 mol) とトリエチルベンジルアンモニウムクロリド 19.6 g (86 mmol) を水 86.2 ml に溶解した溶液 (50% NaOH 溶液) を、インデン溶液に添加した。アセトアルデヒド 18.9 g (0.43 mol) を 30 分かけて滴下し、5 時間反応させた後、水相を分離してジエチルエーテル 100 ml で 2 回洗浄した。有機相をあわせて硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して、粗生成物をトルエン/ヘキサンを用いて再結晶することによって精製し、黄色粉末の 1, 1 - ビスインデニルエタンを収率 82% で得た。

【0067】

^1H - NMR (200 MHz, CDCl_3) : 7.3 - 6.9 (m, 8H, 芳香族 H)、6.47 (s, 2H, オレフィン H)、3.41 (s, 4H, CH_2)、3.10 (s, 1H, CH)、1.65 (s, 3H, CH_3)

マスペクトル: 259 M^+ (補正崩壊パターン)

【0068】

実施例 3 : イソプロピリデンビス (1 - インデニル) ジルコニウムジクロリド

2, 2 - ビスインデニルプロパン 10 g (37 mmol) をジエチルエーテル 30 ml に溶解した溶液をアルゴン保護下で、2.5 M ブチルリチウムのヘキサン溶液 29.6 ml (74 mmol) と室温で一晩攪拌混合した。ヘキサン 20 ml を添加した後、ベージュ色の懸濁液をろ過して、残渣をペンタン 20 ml で洗浄した。ジリチオ塩をオイルポンプで減圧乾燥して、 ZrCl_4 8.6 g (37 mmol) のジクロロメタン懸濁液に -78 で添加した。この混合物を室温まで 1 時間かけて加温して、さらにその温度で 30 分間攪拌した。溶媒を除去して、橙褐色残渣をトルエン 50 ml で抽出した。溶媒を除去することによって橙粉末 8.8 g を得た (55%)。ラセミ体とメソ型の比を測定したところ 2 : 1 であった。トルエンで再結晶して、純粋ラセミ体 4.1 g を得た (26%)。

【0069】

^1H - NMR (200 MHz, CDCl_3) : 7.8 - 6.9 (m, 8H, 芳香族 H)、6.72 (m, 2H, Cp - H)、6.17 (m, 2H, Cp - H)、2.15 (s, 6H, CH_3)

マスペクトル: 432 M^+ (補正崩壊パターン)

10

20

30

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 フランク・キューバー
ドイツ連邦共和国 6 1 4 4 0 オーバーウルセル, ブライビスコプフシュトラッセ 1 0

(72)発明者 ミヒャエル・リーデル
ドイツ連邦共和国 6 0 5 2 9 フランクフルト, ガイセンハイマーシュトラッセ 9 5

審査官 富永 保

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 13/28

C07C 13/465

C07C 2/86

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)