

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4153062号
(P4153062)

(45) 発行日 平成20年9月17日(2008.9.17)

(24) 登録日 平成20年7月11日(2008.7.11)

(51) Int.Cl.

C07F 17/00 (2006.01)
C08F 4/642 (2006.01)

F 1

C07F 17/00
C08F 4/642

請求項の数 8 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平9-300951
 (22) 出願日 平成9年10月31日(1997.10.31)
 (65) 公開番号 特開平10-158288
 (43) 公開日 平成10年6月16日(1998.6.16)
 審査請求日 平成16年8月31日(2004.8.31)
 (31) 優先権主張番号 19644041.6
 (32) 優先日 平成8年10月31日(1996.10.31)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 590000145
 ヘキスト・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュ
 レンクテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国、65926 フランク
 フルト・アム・マイン(番地なし)
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100071124
 弁理士 今井 庄亮
 (74) 代理人 100076691
 弁理士 増井 忠式
 (74) 代理人 100075236
 弁理士 栗田 忠彦
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰

最終頁に続く

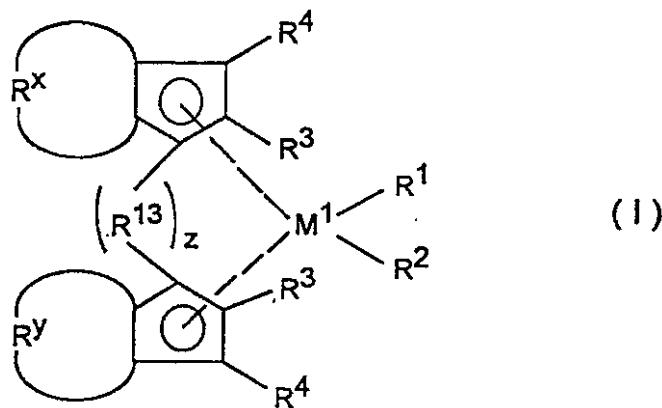
(54) 【発明の名称】部分的に水素化されたアリガンドを含有するメタロセン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I のメタロセン：

【化 1】



(式中、

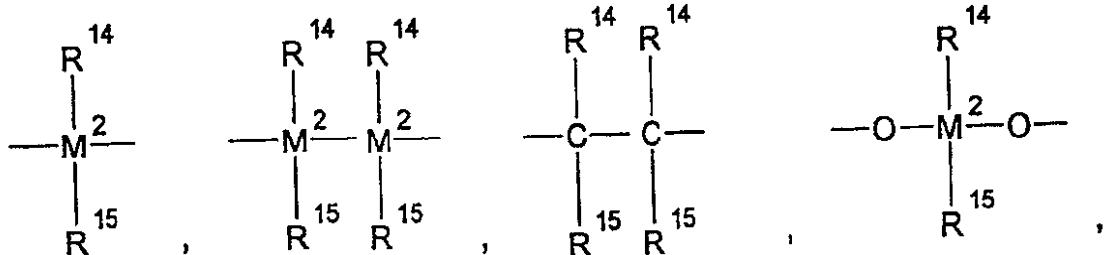
M¹ は、周期律表の I V b、V b または V I b 族の金属であり、R¹ および R² は同一または異なり、各々水素原子、C₁ - C₁₀ アルキル基、C₁ - C₁₀ アルコキシ基、C₆ - C₁₀ アリール基、C₆ - C₁₀ アリールオキシ基、C₂ - C₁₀ アルケニル基、C₇ - C₄₀ アリールアルキル基、C₇ - C₄₀ アルキルアリール基または C₈ - C₄₀ ア

リールアルケニル基、OH基またはハロゲン原子であり、

R³およびR⁴は同一または異なり、各々水素原子、ハロゲン原子、C₁ - C₁₀アルキル基、C₂ - C₁₀アルケニル基またはC₆ - C₁₀アリール基、N R¹⁶₂、S R¹⁶、O S i R¹⁶₃、S i R¹⁶₃またはP R¹⁶₂基(式中、R¹⁶はハロゲン原子、C₁ - C₁₀アルキル基またはC₆ - C₁₀アリール基である)であり、

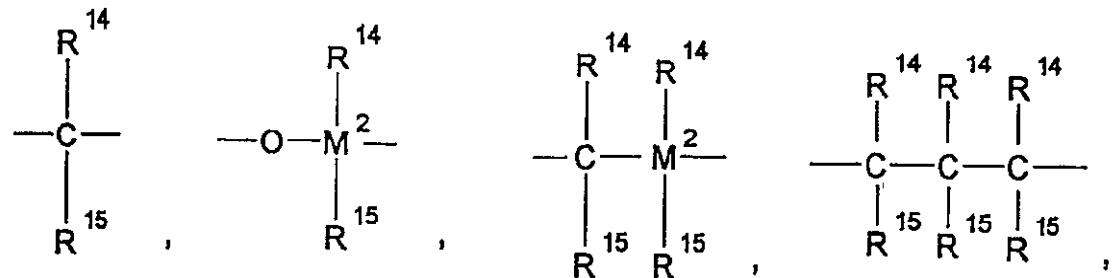
R¹³は以下から選択される架橋、

【化 2】



10

【化 3】



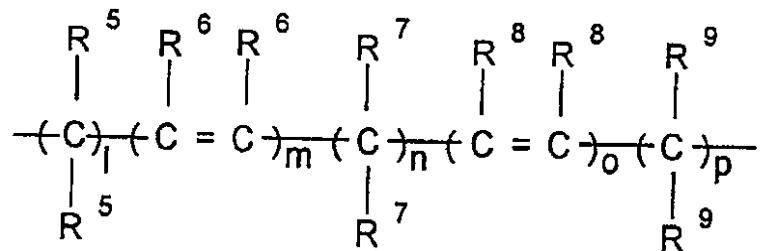
20

= B R ¹⁴、 = A 1 R ¹⁴、 - G e - 、 - O - 、 - S - 、 = S O 、 = S O ₂ 、 = N R ¹⁴ 、 = C O 、 = P R ¹⁴ または = P (O) R ¹⁴ (式中、 R ¹⁴ および R ¹⁵ は同一または異なり、各々水素原子、ハロゲン原子あるいは S i (C ₁ - C ₁₀ アルキル) ₃ 基、 S i (C ₆ - C ₂₀ アリール) ₃ 基、 N (C ₁ - C ₁₀ アルキル) ₂ 基、 N (C ₆ - C ₂₀ アリール) ₂ 基、 B (C ₁ - C ₁₀ アルキル) ₂ 基、 B (C ₆ - C ₂₀ アリール) ₂ 基、 C ₁ - C ₁₀ アルキル基、 C ₁ - C ₁₀ フルオロアルキル基、 C ₆ - C ₂₀ アリール基、 C ₆ - C ₂₀ フルオロアリール基、 C ₁ - C ₁₀ アルコキシ基、 C ₂ - C ₁₀ アルケニル基、 C ₇ - C ₄₀ アリールアルキル基、 C ₈ - C ₄₀ アリールアルケニル基または C ₇ - C ₄₀ アルキルアリール基であるか、あるいは R ¹⁴ および R ¹⁵ はそれらを結合する原子と一緒に環系を形成し、 M ² はケイ素、ゲルマニウムまたは錫である) であり、

z は 0 または 1 であり、

R^x および R^y は同一または異なり、以下の式を有する 4 員基：

【化 4】



40

(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹は同一または異なり、各々水素原子、ハロゲン原子あるいはSi(C₁-C₁₀アルキル)₃基、Si(C₆-C₂₀アリール)₃基、N(C₁-C₁₀アルキル)₂基、N(C₆-C₂₀アリール)₂基、B(C₁-C₁₀アルキル)₂基、B(C₆-C₂₀アリール)₂基、C₁-C₁₀アルキル基、C₁-C₁₀フルオロアルキル基、C₆-C₂₀アリール基、C₆-C₂₀フルオロアリール基、C₁-C₁₀アルコキシ基、C₂-C₁₀ア

50

ルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ アリールアルキル基、 $C_8 - C_{40}$ アリールアルケニル基または $C_7 - C_{40}$ アルキルアリール基であるか、あるいは各々の場合で2個の基 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 はそれらを結合する原子と一緒に環系を形成し、そして、 $1 + n + p = 2$ そして $m + o = 1$ である)

である。)

【請求項2】

式中、

M^1 は、ジルコニウムまたはハフニウムであり、

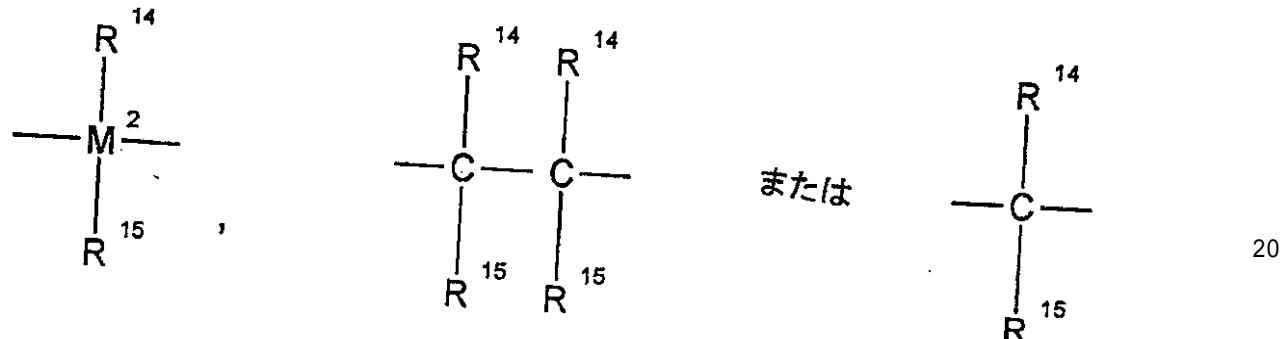
R^1 および R^2 は同一であり、各々ハロゲン原子または $C_1 - C_4$ アルキル基であり、

R^3 は同一であり、各々 $C_1 - C_4$ アルキル基であり、

R^4 は同一であり、各々水素原子であり、

R^{13} は

【化5】



(式中、 M^2 はケイ素またはゲルマニウムであり、 R^{14} および R^{15} は同一または異なり、各々、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基または $C_6 - C_{10}$ アリール基である)であり、

z は1に等しく、そして

R^x および R^y は同一である、

請求項1に記載の式Iのメタロセン。

【請求項3】

ビスインデニルジルコノセンである、請求項1に記載の式Iのメタロセン。

30

【請求項4】

a) 請求項1から3の1項以上に記載の式Iの少なくとも1種のメタロセン、およびb) 少なくとも1種の助触媒、を含むオレフィン類の重合のための触媒。

【請求項5】

助触媒がアルミニノキサンである、請求項4に記載の触媒。

【請求項6】

メタロセンが担持および/または初期重合されている、請求項4または5に記載の触媒。

。

【請求項7】

請求項4から6の1項以上に記載の触媒の存在下でのポリオレフィンの製造方法。

40

【請求項8】

ポリオレフィンを製造するための請求項4から6の1項以上に記載の少なくとも1種の触媒の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、部分的に水素化されたリガンド系を含有するメタロセン、並びにポリオレフィンを製造するための少なくとも1種のそのようなメタロセンの使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

50

E P - A - 5 7 6 9 7 0 は、非常に高い触媒活性と非常に高い立体特異性とともにオレフィン、特にプロピレンをアイソタクチックポリオレフィン、特にアイソタクチックポリプロピレンに転化することができるメタロセンを開示している。

〔 0 0 0 3 〕

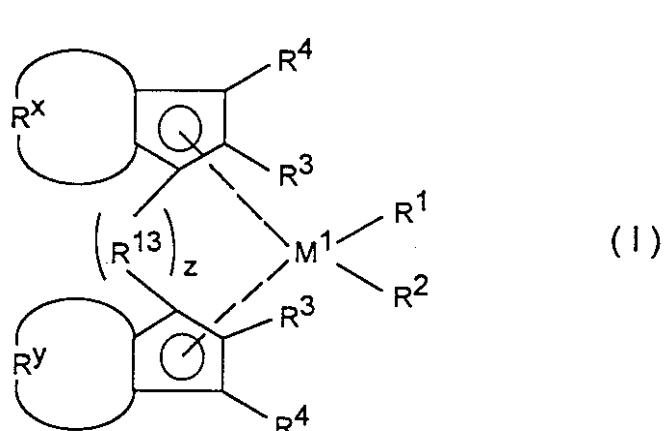
【発明が解決しようとする課題】

非常に高い重合活性において、減少した立体特異性を有するポリマーの製造を同時に可能にするメタロセンを提供することが本発明の目的である。減少した立体特異性を有するポリマーを製造するための経済的で環境に優しい方法を提供することが本発明のさらに別の目的である。

[0 0 0 4]

【課題を解決するための手段】
この目的は、リガンド系が部分的に水素化されている式 I のメタロセンによって達成さ

れる。



式中、

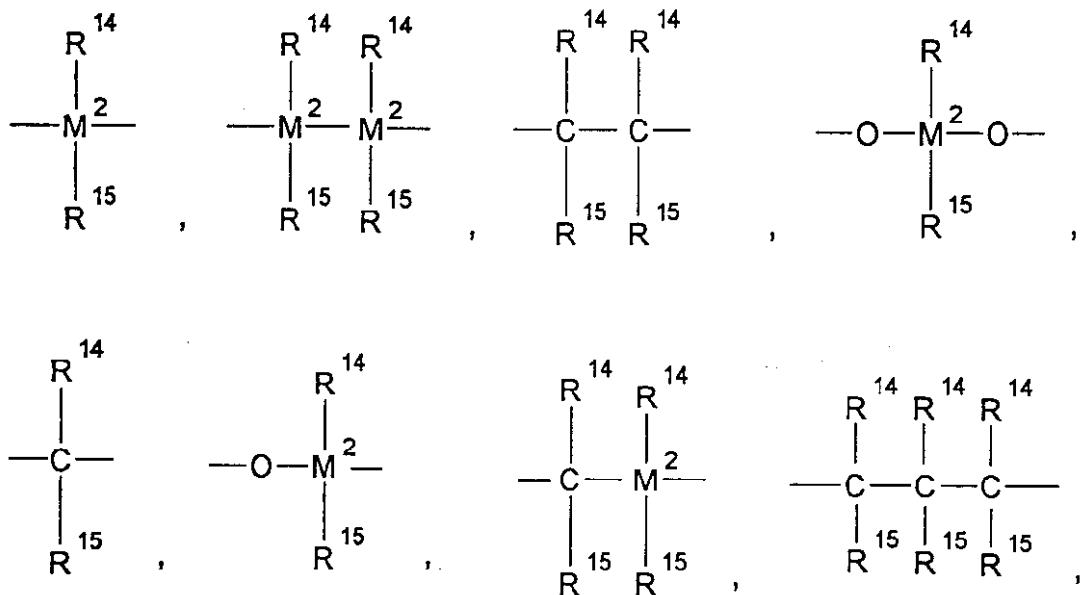
M^+ は、周期律表のIA族、VIA族またはVIB族の金属であり、

R¹およびR²は同一または異なり、各々水素原子、C₁ - C₁₀アルキル基、C₁ - C₁₀アルコキシ基、C₆ - C₁₀アリール基、C₆ - C₁₀アリールオキシ基、C₂ - C₁₀アルケニル基、C₇ - C₄₀アリールアルキル基、C₇ - C₄₀アルキルアリール基またはC₈ - C₄₀アリールアルケニル基などのC₁ - C₁₀基、OH基またはハロゲン原子であり、

R³およびR⁴は同一または異なり、各々水素原子、ハロゲン原子、C₁ - C₁₀アルキル基、C₂ - C₁₀アルケニル基またはC₆ - C₁₀アリール基などのC₁ - C₂₀基、NR¹⁶₂、SR¹⁶、OSiR¹⁶₃、SiR¹⁶₃またはPR¹⁶₂基(式中、R¹⁶はハロゲン原子、C₁ - C₁₀アルキル基またはC₆ - C₁₀アリール基である)であり、

R^{13} は架橋 例えば

【化 7】



10

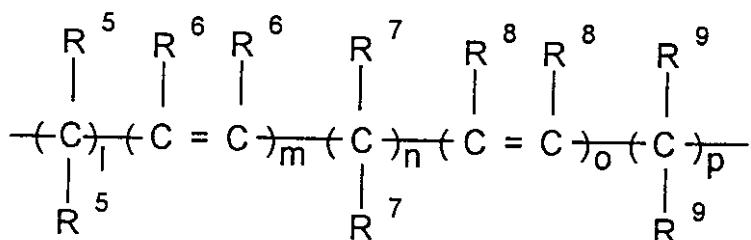
= B R ¹⁴、 = A 1 R ¹⁴、 - G e - 、 - O - 、 - S - 、 = S O 、 = S O ₂ 、 = N R ¹⁴ 、 = C O 、 = P R ¹⁴ または = P (O) R ¹⁴ (式中、 R ¹⁴ および R ¹⁵ は同一または異なり、各々水素原子、ハロゲン原子あるいは S i (C ₁ - C ₁₀ アルキル) ₃ 基、 S i (C ₆ - C ₂₀ アリール) ₃ 基、 N (C ₁ - C ₁₀ アルキル) ₂ 基、 N (C ₆ - C ₂₀ アリール) ₂ 基、 B (C ₁ - C ₁₀ アルキル) ₂ 基、 B (C ₆ - C ₂₀ アリール) ₂ 基、 C ₁ - C ₁₀ アルキル基、 C ₁ - C ₁₀ フルオロアルキル基、 C ₆ - C ₂₀ アリール基、 C ₆ - C ₂₀ フルオロアルキル基、 C ₁ - C ₁₀ アルコキシ基、 C ₂ - C ₁₀ アルケニル基、 C ₇ - C ₄₀ アリールアルキル基、 C ₈ - C ₄₀ アリールアルケニル基または C ₇ - C ₄₀ アルキルアリール基などの C ₁ - C ₄₀ 基であるか、あるいは R ¹⁴ および R ¹⁵ はそれらを結合する原子と一緒に環系を形成し、 M ² はケイ素、ゲルマニウムまたは錫である) であり。

z は 0 または 1 であり、

R^x および R^y は同一または異なり、基：

20

【化 8】



(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹は同一または異なり、各々水素原子、ハロゲン原子あるいはSi(C₁-C₁₀アルキル)₃基、Si(C₆-C₂₀アリール)₃基、N(C₁-C₁₀アルキル)₂基、N(C₆-C₂₀アリール)₂基、B(C₁-C₁₀アルキル)₂基、B(C₆-C₂₀アリール)₂基、C₁-C₁₀アルキル基、C₁-C₁₀フルオロアルキル基、C₆-C₂₀アリール基、C₆-C₂₀フルオロアリール基、C₁-C₁₀アルコキシ基、C₂-C₁₀アルケニル基、C₇-C₄₀アリールアルキル基、C₈-C₄₀アリールアルケニル基またはC₇-C₄₀アルキルアリール基などのC₁-C₄₀基であるか、あるいは各々の場合で2個の基R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹はそれらを結合する原子と一緒に環系を形成し、そして、2l+m+n+o+p=6およびl+n+p=1であり、式中、l、m、n、oおよびpは0、1、2、3または4であり得、これらの指數mおよびoの少なくとも一つは0に等しくなく、但しm=0、o=0そしてl+n+p=4の場合の例外があり、そして同様

40

に $l = 0$ 、 $n = 0$ 、 $p = 0$ そして $m + o = 2$ の場合の例外がある)

である。

【0005】

アルキルは直鎖または分枝のアルキルであり、ハロゲン(ハロゲン化)は、特には、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素であり、好ましくはフッ素または塩素である。環系という用語は、未置換でも置換でもよい単環式および多環式の環系を包含する。同じ指数を有する基はまた、互いに同一でも相違していてもよい。

【0006】

式Iのメタロセンに関して、以下のものが好ましい。

M^1 は、好ましくは Zr 、 Hf または Ti 、特に好ましくは Zr である。

10

R^1 および R^2 は同一または異なり、好ましくは同一であり、各々水素原子、 $C_1 - C_{10}$ - 、好ましくは $C_1 - C_4$ - アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ - 、好ましくは $C_1 - C_3$ - アルコキシ基、 $C_6 - C_{10}$ - 、好ましくは $C_6 - C_8$ - アリール基、 $C_6 - C_{10}$ - 、好ましくは $C_6 - C_8$ - アリールオキシ基、 $C_2 - C_{10}$ - 、好ましくは $C_2 - C_4$ - アルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ - 、好ましくは $C_7 - C_{10}$ - アリールアルキル基、 $C_7 - C_{40}$ - 、好ましくは $C_7 - C_{12}$ - アルキルアリール基、 $C_8 - C_{40}$ - 、好ましくは $C_8 - C_{12}$ - アリールアルケニル基またはハロゲン原子、好ましくは塩素であり、特には、 R^1 および R^2 は、各々 $C_1 - C_{10}$ - アルキル基またはハロゲン原子である。

【0007】

R^3 は好ましくは同一であり、各々、ハロゲン原子、好ましくは塩素、 $C_1 - C_{10}$ - 、好ましくは $C_1 - C_4$ - アルキル基、 $C_2 - C_{10}$ - 、好ましくは $C_2 - C_4$ - アルケニル基、 $C_6 - C_{10}$ - 、好ましくは $C_6 - C_8$ - アリール基、 $NR^{16}{}_2$ 、 $SR^{16}{}_2$ 、 $OSiR^{16}{}_3$ 、 $SiR^{16}{}_3$ または $PR^{16}{}_2$ 基(式中、 R^{16} はハロゲン原子、好ましくは塩素、 $C_1 - C_{10}$ - 、好ましくは $C_1 - C_4$ - アルキル基または $C_6 - C_{10}$ - 、好ましくは $C_6 - C_8$ - アリール基である)であり、特には R^3 は $C_1 - C_{10}$ - アルキル基である。

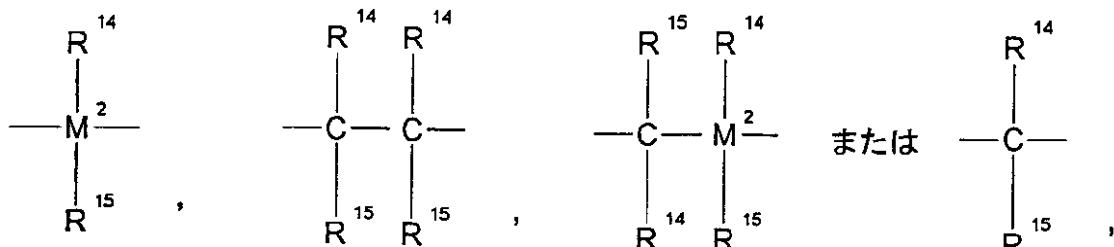
20

R^4 は、好ましくは同一であり、各々水素原子である。

【0008】

R^{13} は好ましくは、

【化9】



30

であり、式中、 R^{14} および R^{15} は同一または異なり、各々水素原子、ハロゲン原子、好ましくは塩素、 $Si(C_1 - C_{10}$ アルキル)₃ 基、好ましくは Si (メチル)₃ 基、 $N(C_1 - C_{10}$ アルキル)₂、好ましくは N (メチル)₂ 基、 $N(C_6 - C_{10}$ アリール)₂ 基、好ましくは N (フェニル)₂ 基、 $Si(C_6 - C_{10}$ アリール)₃ 基、好ましくは Si (フェニル)₃ 基、 $B(C_6 - C_{10}$ アルキル)₂ 基、好ましくは B (メチル)₂ 基、 $B(C_6 - C_{10}$ アリール)₂ 基、好ましくは B (フェニル)₂ 基、 $C_1 - C_{10}$ - 、好ましくは $C_1 - C_4$ - アルキル基、特にメチル基、 $C_1 - C_{10}$ フルオロアルキル基、好ましくは C_6F_3 基、 $C_6 - C_{20}$ - 、好ましくは $C_6 - C_{12}$ - アリール基、 $C_6 - C_{20}$ フルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、 $C_1 - C_{10}$ - 、好ましくは $C_1 - C_4$ - アルコキシ基、特にメトキシ基、 $C_2 - C_{10}$ - 、好ましくは $C_2 - C_4$ - アルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ - 、好ましくは $C_7 - C_{10}$ - アリールアルキル基、 $C_8 - C_{40}$ - 、好ましくは $C_8 - C_{12}$ - アリールアルケニル基または $C_7 - C_{40}$ - 、好ましくは $C_7 - C_{12}$ - アルキルアリール基であるか、あるいは R^{14} および R^{15} はそれらを結合する原子と一緒に環系を形成し、特に R^{14} および R^{15} は各々 $C_1 -$

40

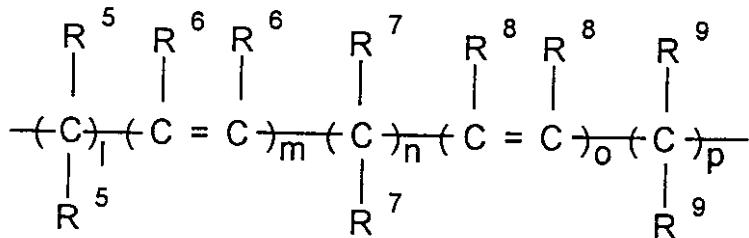
50

C_{10} - アルキル基または C_8 - C_{10} - アリール基であり、
 M^2 はケイ素、ゲルマニウムまたは錫であり、好ましくはケイ素またはゲルマニウムであり、 z は特には1に等しい。

【0009】

R^x および R^y は好ましくは同一であり、各々下記の基である：

【化10】



10

式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は同一または異なり、各々好ましくは水素原子、ハロゲン原子、好ましくは塩素、 $Si(C_1 - C_{10}$ アルキル)₃基、好ましくは Si (メチル)₃基、 $N(C_1 - C_{10}$ アルキル)₂基、好ましくは N (メチル)₂基、 $N(C_6 - C_{10}$ アリール)₂基、好ましくは N (フェニル)₂基、 $Si(C_6 - C_{10}$ アリール)₃基、好ましくは Si (フェニル)₃基、 $B(C_6 - C_{10}$ アルキル)₂基、好ましくは B (メチル)₂基、 $B(C_6 - C_{10}$ アリール)₂基、好ましくは B (フェニル)₂基、 $C_1 - C_{10}$ - 、好ましくは $C_1 - C_4$ - アルキル基、特にメチル基、 $C_1 - C_{10}$ フルオロアルキル基、好ましくは CF_3 基、 $C_6 - C_{20}$ - 、好ましくは $C_6 - C_4$ - アリール基、 $C_6 - C_{20}$ フルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、 $C_1 - C_{10}$ - 、好ましくは $C_1 - C_4$ - アルコキシ基、特にメトキシ基、 $C_2 - C_{10}$ - 、好ましくは $C_2 - C_4$ - アルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ - 、好ましくは $C_7 - C_{10}$ - アリールアルキル基、 $C_8 - C_{40}$ - 、好ましくは $C_8 - C_{12}$ - アリールアルケニル基または $C_7 - C_{40}$ - 、好ましくは $C_7 - C_{12}$ - アルキルアリール基であるか、あるいは各場合で2個の基 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 はそれらを結合する原子と一緒に環系を形成する。特に、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は各々水素原子、 $C_1 - C_{10}$ - アルキル基、 $C_6 - C_{20}$ - アリール基であるか、各場合で2個の基 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 はそれらを結合する原子と一緒に環系を形成する。

20

【0010】

$2 - 1 + m + n + o + p = 5$ であるのが好ましく、 l 、 n 、 m 、 o および p は好ましくは0、1、2または3である。

【0011】

式Iの化合物であって、式中、

M^1 は、ジルコニウムまたはハフニウムであり、

R^1 および R^2 は同一であり、各々ハロゲン原子または $C_1 - C_4$ アルキル基であり、

R^3 は同一であり、各々 $C_1 - C_4$ アルキル基であり、

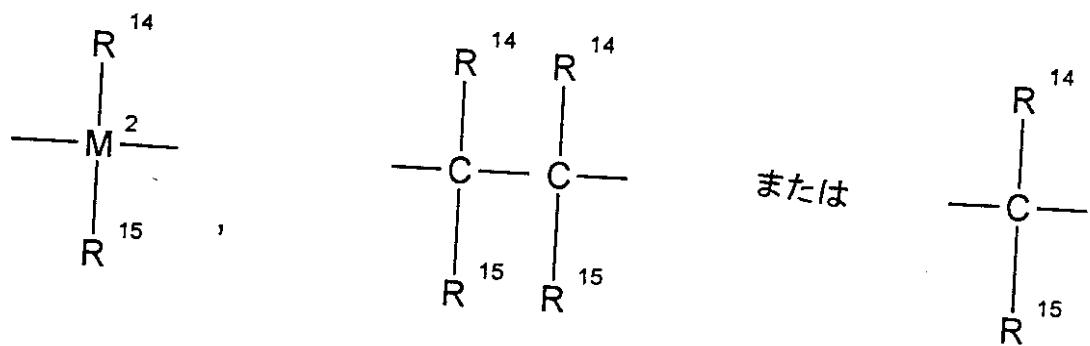
R^4 は同一であり、各々水素原子であり、

R^{13} は

30

【化11】

40



10

(式中、M²はケイ素またはゲルマニウムであり、R¹⁴およびR¹⁵は同一または異なり、各々、C₁ - C₁₀アルキル基またはC₆ - C₁₀アリール基である)であり、

zは1に等しく、そして

R^xおよびR^yは同一であり、各々4員基、即ち、l + n + p = 2そしてm + o = 1、例えば、

l = 1、m = 1、n = 1、oおよびp = 0あるいは

l = 2、m = 1、n、oおよびp = 0あるいは

l = 0、m = 1、n = 2、oおよびp = 0である、

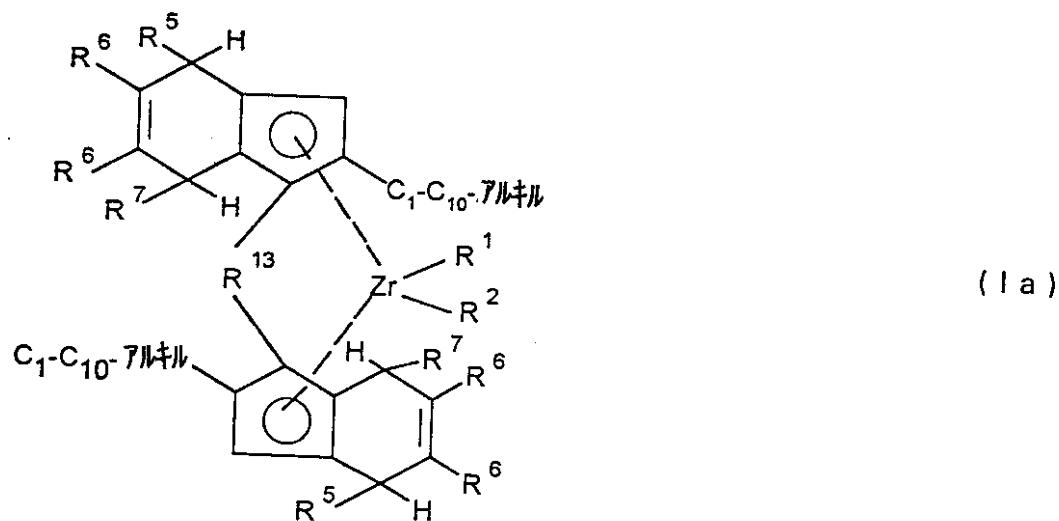
化合物が非常に特に好ましい。

【0012】

20

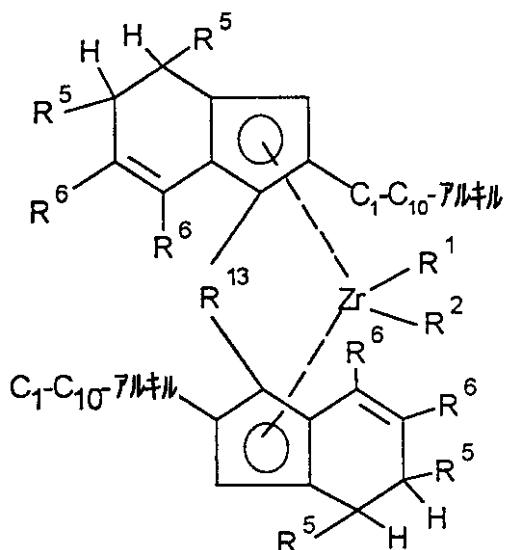
非常に特に好ましい式Iのメタロセンは従って、6員環において部分的に水素化されているビスインデニルジルコノセンである：

【化12】



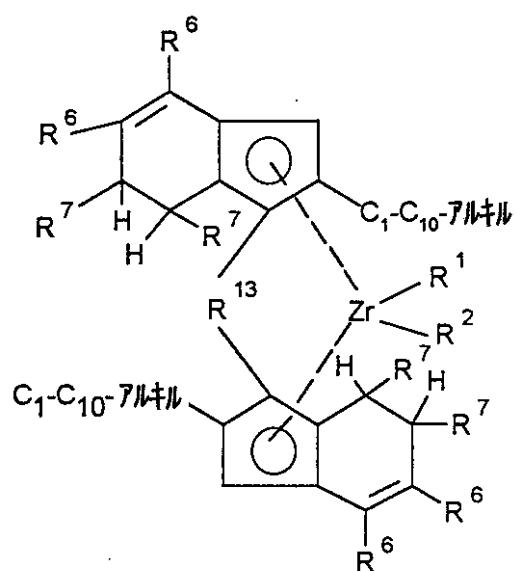
30

【化13】



(Ib)

10



(Ic)

30

(式中、R¹、R²、R⁵、R⁶、R⁷およびR¹³は式Iで定義した通りであり、好ましくはR⁵、R⁶およびR⁷は同一または異なり、各々水素原子またはC₁-C₄₀基、特にはC₁-C₁₀アルキルまたはC₆-C₂₀アリールなどのC₁-C₂₀炭化水素基であるか、各場合で2個の基R⁵、R⁶および/またはR⁷は環系を形成し得る。)

【0013】

式Iの好ましいメタロセンは例示として下記に掲げるが、このリストは限定を意図するものではない。ZrC₁₂誘導体が掲載されるが、対応するZrMe₂誘導体、HfC₁₂誘導体およびHfMe₂誘導体も同様に好ましい。

同じことが、(-CR¹⁴R¹⁵-)₂ (例えば、-CH₂-CH₂-)、R¹⁴R¹⁵C、R¹⁴R¹⁵GeまたはR¹⁴R¹⁵Si (式中、R¹⁴および/またはR¹⁵はメチルではない)などの架橋によるジメチルシランジイル架橋の代替に当てはまる。

【0014】

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,7-ジヒドロ-1-インデニル)ZrC₁₂

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ジヒドロ-1-インデニル)ZrC₁₂

2

40

50

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニル-4,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニル-4,5-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニル-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂

【0015】

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(1-ナフチル)-4,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂ 10

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(1-ナフチル)-4,5-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(1-ナフチル)-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂

ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-フェニル-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂

ジメチルシランジイルビス(2-イソプロピル-4-フェニル-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂

ジメチルシランジイルビス(2-イソプロピル-4-(1-ナフチル)-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂ 20

ジメチルシランジイルビス(2-イソプロピル-4-フェナントリル-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂

【0016】

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾ-4,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾ-4,5-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾ-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂ 30

ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ベンゾ-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂

ジメチルシランジイルビス(2-イソプロピル-4,5-ベンゾ-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピル-4,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピル-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピル-4,5-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂ 40

【0017】

ジメチルシランジイルビス(2,4,6-トリメチル-4,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂

ジメチルシランジイルビス(2,4,6-トリメチル-4,5-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂

ジメチルシランジイルビス(2,4,6-トリメチル-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂

ジメチルシランジイルビス(2,4,6-トリイソプロピル-4,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrCl₂

ジメチルシランジイルビス(2,4,6-トリイソプロピル-4,5-ジヒドロ-1-イ 50

ンデニル) ZrC₁₂

ジメチルシランジイルビス(2,4,6-トリイソプロピル-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrC₁₂

【0018】

ジメチルシランジイルビス(2-エチル-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrC₁₂

ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ジヒドロ-1-インデニル) ZrC₁₂

ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrC₁₂

ジメチルシランジイルビス(2-イソプロピル-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrC₁₂

ジメチルシランジイルビス(2-イソプロピル-4,5-ジヒドロ-1-インデニル) ZrC₁₂

ジメチルシランジイルビス(2-イソプロピル-4,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrC₁₂

【0019】

ジメチルシランジイルビス(2,5,6-トリメチル-4,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrC₁₂

ジメチルシランジイルビス(2,5-ジメチル-4,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrC₁₂

ジメチルシランジイルビス(2,6-ジメチル-4,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrC₁₂

ジメチルシランジイルビス(2-メチル- - -アセナフト-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrC₁₂

ジメチルシランジイルビス(2-エチル- - -アセナフト-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrC₁₂

ジメチルシランジイルビス(2-イソプロピル- - -アセナフト-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrC₁₂

ジメチルシランジイルビス(2,4,7-トリメチル-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrC₁₂

ジメチルシランジイルビス(2,4,7-トリメチル-4,7-ジヒドロ-1-インデニル) ZrC₁₂

ジメチルシランジイルビス(2,4,7-トリメチル-4,5-ジヒドロ-1-インデニル) ZrC₁₂

【0020】

キラルメタロセンが高度にアイソタクチックなポリオレフィンを製造するためのラセミ化合物として使用される。しかしながら、純粋なRまたはS形を使用することも可能である。これらの純粋な立体異性体形は光学活性ポリマーを製造することを可能にする。しかしながら、メタロセンのメソ形は分離されるべきであるが、それはこれらの化合物中の重合活性中心(金属原子)は、中心金属における鏡対象のためにもはやキラルではなく、従ってアイソタクチックポリマーを製造することができないからである。メソ形が分離されない場合、アタクチックポリマーがアイソタクチックポリマーに加えて形成される。しかしながら、これは一定の用途のためにはかなり望ましい場合がある。従って式Iのメタロセンのラック(rac) / メソ混合物を使用することも可能である。さらに、式Iのメタロセンの混合物もまた重合において使用することができ、好ましい場合さえある。立体異性体の分離は原則として既知である。

【0021】

メタロセンIは原則として以下の反応経路によって製造することができる。

【化14】

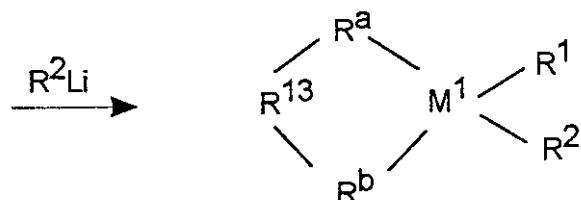
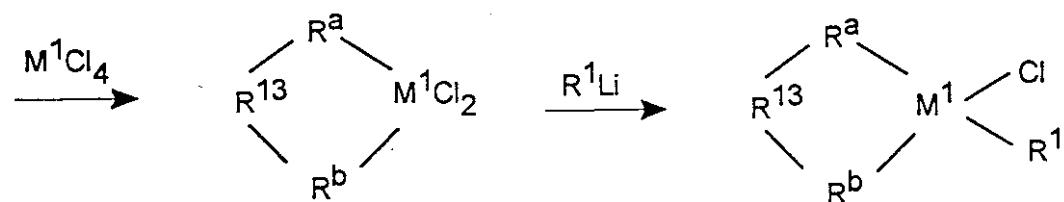
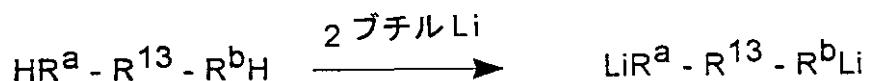
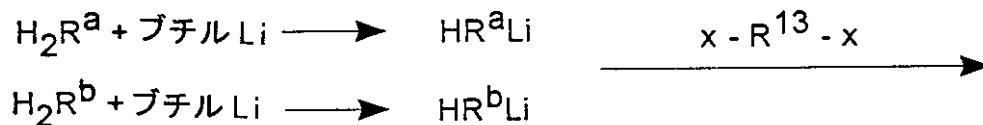
10

20

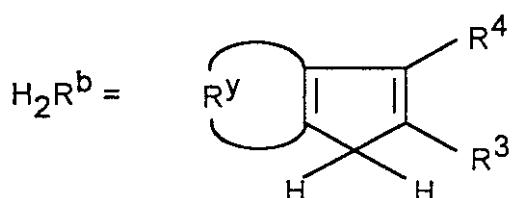
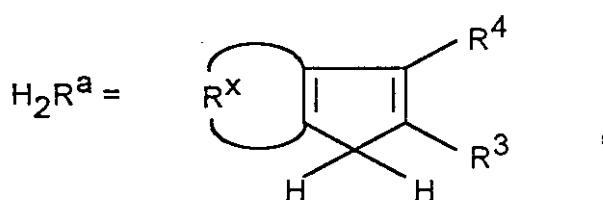
30

40

50



X = Cl, Br, I, o-トシリル；

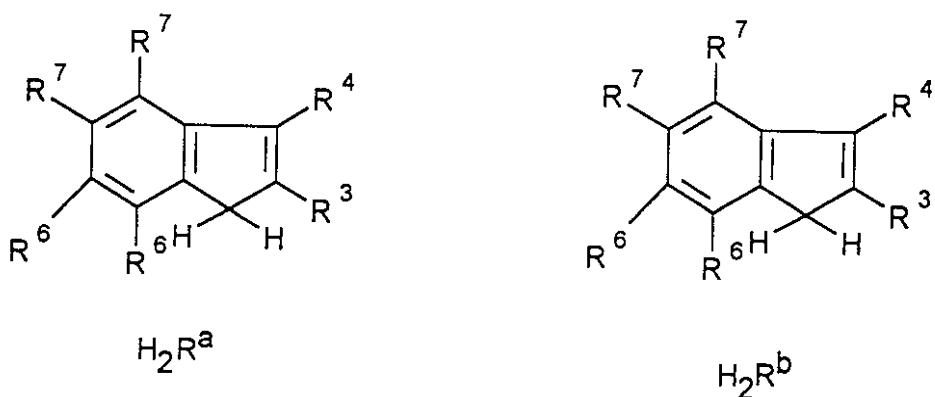


【0022】

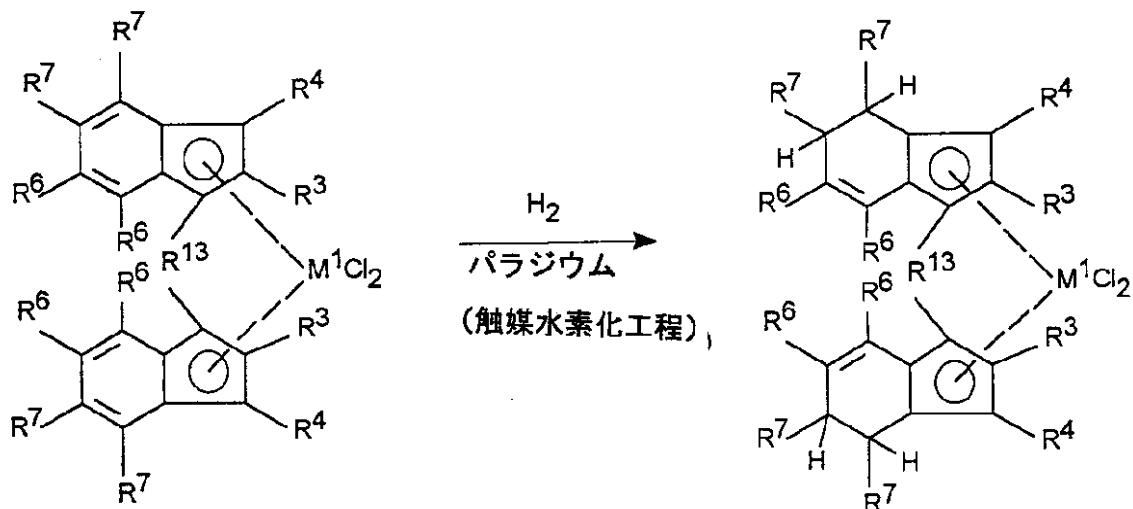
メタロセン化合物のこの製造は原則として既知である。

好ましい別法は、不飽和基 R^x および R^y を使用して式 I のメタロセンを最初に構築して、最後に触媒の存在下でそれらを部分的に水素化することである。これは、式 I のメタロセンが上記概説した通り構築される例によって例示される。しかしながら、 H_2R^a および H_2R^b は、例えば下記のものである。

【化15】



【化16】



【0023】

水素化工程は、無水溶媒、例えば、トルエン、キシレン（異性体の混合物として）、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、メシチレン、テトラリン、アニソール、クメン、1,2-ジエチルベンゼン、1,3-ジエチルベンゼン、1,4-ジエチルベンゼン、1-エチル-2-メチルベンゼン、1-エチル-3-メチルベンゼン、1-エチル-4-メチルベンゼン中で実施される；好ましくはアニソール、トルエン、ベンゼン、キシレン（混合物として、または純粋物質として）およびテトラリンである。

30

【0024】

さらに、酸素含有非プロトン性溶媒、例えば芳香族または脂肪族エーテル、例えば、アニソール、エチルフェニルエーテル、イソプロピルフェニルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフランまたはジオキサンもまた使用できる。さらに、例えば、酢酸エチルおよび酪酸プロピルなどの脂肪族または芳香族カルボン酸のエステルもまた溶媒として使用することができる。

40

例えばジクロロメタンなどの塩素化炭化水素を溶媒として使用することができる。しかしながら、そのような溶媒は技術的および生態学的理由のためにあまり好適ではなく、従つてあまり好ましくはない。

【0025】

水素化工程は0から150、好ましくは15から100で実施される。

水素圧力は5から200bar、好ましくは10から100bar、特に10から70barである。反応時間は10分から24時間、好ましくは0.5から1.5時間、特に1から1.2時間である。水素化のために使用される容器は、例えばスチールオートクレーブである。使用される水素化触媒は、そのような反応に関する文献に記載された化合物、

50

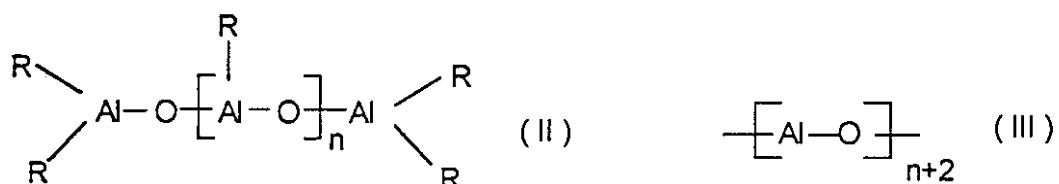
例えば、白金、白金酸化物、パラジウムまたは他の慣用の遷移金属触媒である。特に有用な水素化触媒は、使用される水素化条件下で溶媒を水素化しないか部分的にしか水素化しない化合物または元素である。そのような水素化触媒の例は、活性炭素上のパラジウム、硫酸バリウム上のパラジウム、酸化アルミニウム上のパラジウム、パラジウム黒、パラジウムスポンジ、白金酸化物、白金黒、白金スponジである。パラジウム触媒、特には活性炭素上のパラジウムを使用することが好ましい。かくして得られるハロゲン誘導体 ($R^1 = R^2 = \text{ハロゲン}$ 、例えば Cl) は、上記で概説した方法に従って、 $R^1 \text{Li}$ および / または $R^2 \text{Li}$ (式中、 $R^1, R^2 = \text{アルキル、アリール、または例えばアルケニルである}$) と反応して、それらを式 I の対応するアルキル、アリールまたは、例えば、アルケニル誘導体に転換することができる。

10

【0026】

式 I のメタロセンは、オレフィン重合において触媒成分として使用することができる。ここで、式 I の少なくとも 1 種のメタロセンと、好ましくはアルミニウムまたはホウ素化合物である助触媒も使用される。特には、使用される助触媒は、例えば式 II および / または III (式中、 n は 0 から 50、好ましくは 10 から 35 の整数である) のアルミニキサンである。

【化 17】



【0027】

一般に、基 R は同一または異なり、各々 $C_1 - C_6$ - アルキル基、 $C_1 - C_6$ - フルオロアルキル基、 $C_8 - C_{18}$ - アルキル基、 $C_6 - C_{18}$ - フルオロアルキル基、水素またはハロゲンである。

基 R は好ましくは同一であり、メチル、イソブチル、フェニルまたはベンジル、特に好ましくはメチルである。

30

基 R が異なる場合、それらは好ましくはメチルと水素であるか、あるいはメチルとイソブチルであり、ここで水素またはイソブチルは好ましくは 0.01 ~ 40% (基 R の数) の割合で存在する。アルミニキサンの代わりに、重合において使用される助触媒は、アルミニキサンと AlR_3 (式中 R は上記定義通りである) とを含む混合物も可能である。

【0028】

アルミニキサンは既知の方法によって多様な方法で製造することができる。方法の一つは、例えば、不活性溶媒 (トルエンなど) 中でアルミニウム炭化水素化合物および / またはヒドリドアルミニウム炭化水素化合物を水 (ガス、固体、液体、または、例えば結晶化の水としてなどの結合したもの) と反応させることである。異なるアルキル基 R を有するアルミニキサンを製造するためには、所望の組成物に対応する 2 種の異なるトリアルキルアルミニウム ($\text{AlR}_3 + \text{AlR}'_3$) を水と反応させる (S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* 9 (1990) 429 および EP-A-302-424 を参照)。

40

アルミニキサン II および III の正確な三次元構造は知られていない。

製造方法に関係なく、全てのアルミニキサン溶液は共通して、遊離形態でまたは付加物として存在する未反応のアルミニウム出発化合物の異なる含有量を有する。

【0029】

重合反応で使用する前に、式 (II) および / または (III) のアルミニキサンによって、各々の場合で別々にまたは混合物として一緒に、メタロセンを予備活性化することが可能である。これにより重合活性は有意に増加し、ポリマーの粒子形態が改良される。

メタロセンの予備活性化は溶液中で実施される。好ましくは、固体メタロセンを不活性炭

50

化水素中のアルミニノキサンの溶液中に溶解する。好適な不活性炭化水素は脂肪族または芳香族炭化水素である。トルエンまたはC₆ - C₁₀ - 炭化水素を使用することが好ましい。

【0030】

溶液中のアルミニノキサンの濃度は、各場合において全溶液に対して約1重量%から飽和限界、好ましくは5から30重量%までの範囲内である。メタロセンを同一濃度で使用することができるが、それらは好ましくは、1モルのアルミニノキサン当たり10⁻⁴から1モルの量で使用される。予備活性化時間は1分から60時間、好ましくは5から60分間である。予備活性化は-78から100、好ましくは0から70の温度で実施される。

メタロセンはまた初期重合したり、担体に施すことができる。初期重合は好ましくは、重合で使用されるオレフィン（単数または複数）（またはその一つ）を使用して実施されるが、異なるオレフィンを使用することもできる。

【0031】

好適な担体は、例えば、シリカゲル、酸化アルミニウム、固体アルミニノキサン、シリカゲルまたは他の無機担体材料などの担体上のアルミニノキサンの組み合わせである。他の好適な担体材料は、ポリマー粉末、好ましくは微細に分割した形態のポリオレフィン粉末である。

式(I)の新規なメタロセンはまた、既知のメタロセンとの混合物において使用することができる。そのような混合物は好ましくは、ビスインデニルジルコノセン（ここでインデニルリガンドは、2,2,4,2,4,5,2,4,5,6,2,5,2,6,2,5,6または2,4,7位においてアルキルまたはアリール基によって置換されているかこれらに融合している）とともに、式(I)の新規なメタロセンを含有する。

【0032】

本発明の方法のさらに別の可能な態様は、アルミニノキサンの代わりにまたはこれと一緒に、助触媒として式R_xNH_{4-x}BR'₄または式R₃PHBR'₄のホウ素含有塩様化合物を使用することを含む。これらの式中、x=1、2または3、R=アルキルまたはアリール（同一または異なる）、そしてR'=フッ素化または部分的にフッ素化されていてもよいアリールである。これらの場合、触媒は上記化合物の1種と一緒にメタロセンの反応生成物を含む（EP-A-277004を参照）。

【0033】

オレフィン中に存在する触媒毒を除去するためには、アルミニウムアルキル、例えばAl(i-ブチル)₃、AlMe₃またはAlEt₃を使用する精製が有利である。この精製は重合系それ自体で実施することもできるし、あるいはオレフィンをAl化合物と接触させ、続いて重合系への添加の前に再度分離除去してもよい。

【0034】

重合はホモ重合でも共重合でもよく、溶液中、懸濁液中またはガス相中で、連続式または回分式（バッチワイズ）で、1以上の段階において好ましくは0から200、特には20から100の温度で行うことができる。重合された化合物は、オレフィン、好ましくは式R^c-CH=CH-R^dのオレフィンである。この式中、R^cおよびR^dは同一または異なり、各々水素原子またはC₁-C₂₀-炭化水素基、例えば1から14個の炭素原子を有するアルキル基である。R^cおよびR^dはそれらを結合する炭素原子と一緒に環を形成することもできる。式R^c-CH=CH-R^dに対応するオレフィンの例は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、ノルボルネン、エチリデンノルボルネンまたはノルボルナジエンである。特には、プロピレンおよびエチレンまたはヘキセンが重合される。エチレンの重合またはエチレンと1以上の上記のコモノマーとの共重合においては、z=0である式(I)のメタロセンが好ましい。より少量のエチレンによるプロピレンなどの高級オレフィンの重合においては、z=1である式(I)のメタロセンが好ましい。必要ならば、水素が分子量調節剤として添加される。

【0035】

10

20

30

40

50

重合系の全圧力は 1 から 1 0 0 0 b a r である。重合は好ましくは、産業的に特に重要な圧力範囲である 5 から 6 4 b a r で実施される。

重合において、メタロセンは、溶媒 1 d m³当たりあるいは反応容量 1 d m³当たり、遷移金属に対して、1 0 ⁻³ から 1 0 ⁻⁸ モル、好ましくは 1 0 ⁻⁴ から 1 0 ⁻⁷ モルの遷移金属の濃度で使用される。アルミニノキサンまたはアルミニノキサン / A 1 R₃ 混合物は、溶媒 1 d m³ 当たりあるいは反応容量 1 d m³ 当たり、1 0 ⁻⁵ から 1 0 ⁻¹ モル、好ましくは 1 0 ⁻⁴ から 1 0 ⁻² モルの濃度で使用される。しかしながら、他の濃度もまた現実には可能である。

【 0 0 3 6 】

重合を懸濁または溶液重合として実施する場合、チーグラーの低圧法に慣用される不活性溶媒が使用される。例えば、重合は脂肪族または脂環式炭化水素、例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘブタン、デカン、イソオクタン、シクロヘキサンまたはメチルシクロヘキサン中で実施される。

石油または水素化されたディーゼル油留分を使用することも可能である。トルエンも使用できる。重合を液体モノマー中で実施することが好ましい。

【 0 0 3 7 】

不活性溶媒を使用する場合、モノマーはガスまたは液体の形態で計量される。本発明により使用される重合系は重合活性において非常に僅かな時間依存性の減少しか示さないので、重合時間は所望の通りにすることができる。

【 0 0 3 8 】

産業上特に重要な温度範囲である 4 0 から 8 0 で記載されたメタロセンを使用することにより、非常に高い重合活性により、M_w > 1 0 0 0 0 0 g / モルの高い分子量と減少したポリマー融点とを有するポリマーを製造することが可能になるという事実のために、本方法は価値がある。重合の間に比較的多量の水素を使用して制御することによって、非常に高い触媒活性とともにポリマーワックスを製造することも可能である。

本発明を以下の実施例によって例示する。

【 0 0 3 9 】

【 実施例 】

定義：

V N = 粘度数 (c m³ / g)

M_w = 重量平均分子量 (g / モル) (ゲル透過クロマトグラフィーで測定)

M_w / M_n = 多分散性 (ゲル透過クロマトグラフィーで測定)

D S C (2 0 / 分) による融点測定

n_{pe} = ポリマー鎖中の平均「ポリエチレン」ブロック長 (¹³C - N M R で測定)

【 0 0 4 0 】

メタロセン合成

実施例 1

4 . 0 g (9 . 0 m m o l) の r a c - ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 , 5 - ベンズインデニル) ジルコニウムジクロライドおよび 0 . 3 g (0 . 2 8 m m o l) のパラジウム (活性炭素上 1 0 %) を 1 0 0 m l のトルエンに懸濁し、水素化を 7 0 および 3 0 b a r の水素圧力で実施した。6 時間後、反応混合物を熱いまま濾過し、2 0 0 0 m l の温トルエンで抽出し、抽出物を 3 0 0 m l まで蒸発させた。部分的に水素化した生成物 r a c - ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 6 , 7 - ジヒドロ - 4 , 5 - ベンズインデニル) ジルコニウムジクロライドを 0 ~ 5 で結晶化させた。

収量： 2 . 6 g (4 . 5 m m o l ; 5 0 %)

¹H - N M R (3 0 0 M H z , C D C l₃) : d = 7 . 4 2 (m , 2 H) ; 7 . 3 - 7 . 1 4 (m , 4 H) ; 7 . 2 (m , 2 H) ; 6 . 9 6 (s , 2 H) ; 2 . 8 2 (m , 4 H) ; 2 . 2 5 (s , 6 H) ; 1 . 0 2 (s , 6 H)

【 0 0 4 1 】

実施例 2

4 . 0 g (6 . 4 m m o l) の r a c - ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 - フ

10

20

30

40

50

エニルインデニル)ジルコニウムジクロライドおよび0.3g(0.28mmol)のパラジウム(活性炭素上10%)を100mlのトルエンに懸濁し、水素化を70および50barの水素圧力で実施した。6時間後、反応混合物を熱いまま濾過し、1600mlの温トルエンで抽出し、抽出物を180mlまで蒸発させた。部分的に水素化した生成物rac-ジメチルシランジイルビス(2-フェニル-6,7-ジヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライドを0~5で結晶化させた。

収量: 1.9g(3.0mmol; 47%)

【0042】

実施例3

4.0g(7.3mmol)のrac-1,2-エタンジイルビス(2-メチル-4,5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロライドおよび0.3g(0.28mmol)のパラジウム(活性炭素上10%)を100mlのトルエンに懸濁し、水素化を70および30barの水素圧力で実施した。6時間後、反応混合物を熱いまま濾過し、1800mlの温トルエンで抽出し、抽出物を220mlまで蒸発させた。部分的に水素化した生成物rac-1,2-エタンジイルビス(2-メチル-6,7-ジヒドロ-4,5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロライドを0~5で結晶化させた。

収量: 2.9g(5.3mmol; 72%)

【0043】

重合実施例

実施例4

最初に窒素で、続いてプロパンでフラッシュした乾燥24dm³反応器に12dm³の液体プロパンを充填した。トルエン中の35cm³のメチルアルキノキサン溶液(52mmolのA1に対応、オリゴマー化の平均度数n=20)を添加して混合物を30で5分間攪拌した。これに平行して、1mgのジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾ-6,7-ジヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド(rac:メソ比>20)をトルエン中の13.5cm³のメチルアルミノキサン溶液(20mmolのA1に対応)に溶解し、40で5分間予備活性化した。次いで溶液を反応器に注入し、重合系を(5分間の時間をかけて)70まで加熱して、冷却によって1時間この温度に維持した。次いで、重合をCO₂ガスの添加によって停止し、過剰のプロパンをガス抜きし、ポリマーを80で12時間高い減圧下で乾燥した。これにより1.84kgのポリマーが得られ、これは、1840kgのポリプロピレン/1gのメタロセン×1時間の重合時間というメタロセン活性に相当する。ポリマーは以下の特性を有していた。

VN=127cm³/g;

Mw=140,000g/mol、Mw/Mn=2.1;

融点: 142

【0044】

実施例5

実施例4を50の重合温度で繰り返した。これにより0.75kgのポリマーが得られ、従って、メタロセン活性は750kgのPP/1gのメタロセン×1時間であった。VN=189cm³/g; Mw=232,000g/mol、Mw/Mn=2.3; 融点: 141

【0045】

比較例1および2

メタロセンジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド(rac:メソ比>20)を使用して実施例4および5を繰り返した。比較例1は70の重合温度に対応し、比較例2は50の重合温度に対応する。

【0046】

比較例1の結果

0.61kgのポリマーが得られ、これは、610kgのPP/1gのメタロセン×1時

10

20

30

40

50

間というメタロセン活性に相当する。

$V_N = 296 \text{ cm}^3 / \text{g}$;

$M_w = 358, 500 \text{ g/mol}$ 、 $M_w / M_n = 2.0$;

融点 : 151

比較例 2 の結果

0.27 kg のポリマーが得られ、これは、270 kg の PP / 1 g のメタロセン × 1 時間というメタロセン活性に相当する。

$V_N = 504 \text{ cm}^3 / \text{g}$;

$M_w = 699, 500 \text{ g/mol}$ 、 $M_w / M_n = 2.1$;

融点 : 153

【0047】

実施例 6

最初に窒素で、続いてプロパンでフラッシュした乾燥 24 dm^3 反応器に 60 標準 dm^3 の水素と 12 dm^3 の液体プロパンを充填した。トルエン中の 35 cm^3 のメチルアルキノキサン溶液 (52 mmol の A1 に対応、オリゴマー化の平均度数 $n = 20$) を添加して混合物を 30 で 5 分間攪拌した。これに平行して、0.5 mg のジメチルシランジイルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾ-6, 7-ジヒドロ-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド (rac : メソ比 > 20) をトルエン中の 13.5 cm^3 のメチルアルミニノキサン溶液 (20 mmol の A1 に対応) に溶解し、40 で 5 分間予備活性化した。次いで溶液を反応器に注入し、重合系を (5 分間の時間をかけて) 70 まで加熱して、冷却によって 1 時間この温度に維持した。次いで、重合を CO_2 ガスの添加によって停止し、過剰のプロパンをガス抜きし、ポリマーを 80 で 12 時間高い減圧下で乾燥した。これにより 2.13 kg のポリマーが得られ、これは、4260 kg のポリプロピレン / 1 g のメタロセン × 1 時間の重合時間というメタロセン活性に相当する。ポリマーワックスは以下の特性を有していた。

$V_N = 30 \text{ cm}^3 / \text{g}$;

$M_w = 187, 000 \text{ g/mol}$ 、 $M_w / M_n = 2.0$;

融点 : 142

【0048】

実施例 7

実施例 6 を 50 の重合温度で繰り返した。これにより 0.88 kg のポリマーが得られ、従って、メタロセン活性は 1760 kg の PP / 1 g のメタロセン × 1 時間であった。

$V_N = 41 \text{ cm}^3 / \text{g}$;

$M_w = 346, 000 \text{ g/mol}$ 、 $M_w / M_n = 2.4$;

融点 : 139

【0049】

比較例 3

メタロセンジメチルシランジイルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾ-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド (rac : メソ比 > 20) を使用して実施例 7 を繰り返した。

これにより 0.38 kg のポリマーが得られ、従って、メタロセン活性は 760 kg の PP / 1 g のメタロセン × 1 時間であった。

$V_N = 31 \text{ cm}^3 / \text{g}$;

$M_w = 285, 000 \text{ g/mol}$ 、 $M_w / M_n = 2.7$;

融点 : 150

【0050】

実施例 8

メタロセン 1, 2-エタンジイルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾ-6, 7-ジヒドロ-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド (rac : メソ比 > 20) を使用して実施例 4 を繰り返した。これにより 2.24 kg のポリマーが得られ、これは、 2240 kg のポリプロピレン / 1 g のメタロセン × 1 時間の重合時間というメタロセン活性に相当す

10

20

30

40

50

る。ポリマーは以下の特性を有していた。

$V_N = 117 \text{ cm}^3 / \text{g}$;

$M_w = 142, 500 \text{ g/mol}$ 、 $M_w / M_n = 2.4$;

融点 : 143

【0051】

実施例9

メタロセンジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニル-6,7-ジヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド(rac:メソ比>20)を使用して実施例4を繰り返した。これにより1.64kgのポリマーが得られ、これは、1640kgのポリプロピレン/1gのメタロセン×1時間の重合時間というメタロセン活性に相当する。

【0052】

比較例4

メタロセンジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド(rac:メソ比>20)を使用して実施例9を繰り返した。これにより1.05kgのポリマーが得られ、これは、1050kgのポリプロピレン/1gのメタロセン×1時間の重合時間というメタロセン活性に相当する。

【0053】

実施例10

メタロセンジメチルシランジイルビス(2,5,6-トリメチル-4,7-ジヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド(rac:メソ比>20)を使用して実施例4を繰り返した。これにより0.18kgのポリマーが得られ、これは、180kgのポリプロピレン/1gのメタロセン×1時間の重合時間というメタロセン活性に相当する。

【0054】

比較例5

メタロセンジメチルシランジイルビス(2,5,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド(rac:メソ比>20)を使用して実施例10を繰り返した。これにより0.045kgのポリマーが得られ、これは、45kgのポリプロピレン/1gのメタロセン×1時間の重合時間というメタロセン活性に相当する。

【0055】

比較例6

メタロセンジメチルシランジイルビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド(rac:メソ比>20)を使用して実施例10を繰り返した。これにより0.27kgのポリマーが得られ、これは、270kgのポリプロピレン/1gのメタロセン×1時間の重合時間というメタロセン活性に相当する。

【0056】

比較例7

メタロセンジメチルシランジイルビス(4,7-ジメチル-4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド(rac:メソ比>20)を使用して実施例10を繰り返した。これにより0.16kgのポリマーが得られ、これは、160kgのポリプロピレン/1gのメタロセン×1時間の重合時間というメタロセン活性に相当する。

【0057】

実施例11

最初に窒素で、続いてプロパンでフラッシュした乾燥24dm³反応器に12dm³の液体プロパンを充填した。トルエン中の35cm³のメチルアルキノキサン溶液(52mmolのA1に対応、オリゴマー化の平均度数n=20)を添加して混合物を30で5分間攪拌した。これに平行して、1mgのジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾ-6,7-ジヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド(rac:メソ比>20)をトルエン中の13.5cm³のメチルアルミノキサン溶液(20mmolの

10

20

30

40

50

A 1 に対応) に溶解し、40 で 5 分間予備活性化した。次いで溶液を反応器に注入し、重合系を(3 分間の時間をかけて) 50 まで加熱して、冷却によって 1 時間この温度に維持した。重合の間に、50 g のエチレンを反応器中に均一に計量した。次いで、重合を CO₂ガスの添加によって停止し、過剰のモノマーをガス抜きし、ポリマーを 80 で 12 時間高い減圧下で乾燥した。これにより 0.97 kg のポリマーが得られ、これは、970 kg のコポリマー / 1 g のメタロセン × 1 時間の重合時間というメタロセン活性に相当する。コポリマーは 3.1 重量% のエチレンを含有しており、エチレンはランダムに取り込まれており (NMR スペクトル分析、n_{pe} = 約 1.1) 、融点は 129 であった。

【0058】

実施例 12

乾燥 150 dm³ 反応器を窒素でフラッシュし、100 ~ 200 の沸騰範囲を有する 80 dm³ の石油留分を 20 で充填した。次いで、2 bar のプロパンで与圧し全部で 5 回ガス抜きすることによってガス空間をフラッシュして窒素を除去した。50 dm³ の液体プロパンを添加した後、トルエン中の 20 cm³ のメチルアルキノキサン溶液 (100 mmol の A 1 に対応、クリオスコピック測定による分子量 = 970 g / mol) を添加して、反応器の内容物を 50 まで加熱した。0.1% という反応器のガス空間中の水素含有量を水素の計量添加によって設定し、その後もさらなる計量添加によって最初の重合段階の間は一定に維持した。8 mg のジメチルシランジイルビス (2-メチル-4,5-ベンゾ-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ジルコニウムジクロライド (rac : メソ比 > 20) をトルエン中の 32 cm³ のメチルアルミニノキサン溶液 (50 mmol の A 1 に対応) に溶解し、10 分後に反応器に導入した。最初の重合段階においては、重合は 55 で 4 時間実施した。次いで、反応器を 2 bar の圧力までガス抜きし、2 kg のエチレンガスを供給した。これにより反応器の圧力は 7.3 bar まで増加し、重合を 45 で 8 時間継続し、その後に反応を CO₂ガスを使用して停止した。これにより 17.8 kg のブロックコポリマーが得られ、これは、185.4 kg のポリマー / 1 g のメタロセン × 1 時間というメタロセン活性に相当する。ポリマーを分画した。最初の重合段階のホモポリマーは 142 の融点を有していた: 第 2 の重合段階で生成した EPM ゴムは -52 のガラス転移温度、46 重量% のエチレン含有量を有しており、全ブロックコポリマーの 22% を構成した。

【0059】

実施例 13

担持メタロセン触媒の製造:

142 mg (0.24 mmol) の rac - ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4,5-ベンゾ-6,7-ジヒドロ-1-インデニル) ジルコニウムジクロライドを 8.9 ml (41 mmol) のトルエン中 30% 強度 MAO 溶液 (Albemarle) に溶解した。混合物を光を遮断しながら室温で一晩放置させた。メタロセン / MAO 溶液を続いて 7.1 ml のトルエンで希釈した。8 g のシリカゲル MS 948 (Grase Davison から) (600 で焼成) をワイドにマウントされた容器 (ガラスピーカー、攪拌皿) の中に置き、希釈したメタロセン / MAO 溶液を一度に少量ずつ攪拌しながら添加した (気孔容量の 12.5% 充填)。添加が完了した後、混合物をさらに約 10 分間攪拌した。溶媒を減圧下で除去し、触媒を最大で 5 重量% の残存溶媒含有量になるまで乾燥した。これにより橙色の易流動性粉末 11.65 g が得られ、これは元素分析によれば 0.19% の Zr と 9.5% の A 1 を含んでいた。

【0060】

重合:

最初に窒素で、続いてプロパンでフラッシュした乾燥 16 dm³ 反応器に 10 dm³ の液体プロパンと 2 標準 dm³ の水素を充填した。Varsol (Witco) 中の 8 ml の 20% 強度トリエチルアルミニウム溶液をスキヤベンジャーとして添加して、混合物を 30 で 15 分間攪拌した。次いで、20 ml の Exxsol 中の 0.5 g の担持メタロセン触媒の懸濁物を反応器に導入し、重合系を 65 の重合温度まで加熱して、1 時間 65 に維持した。重合

10

20

30

40

50

を過剰のモノマーをガス抜きすることによって停止し、得られたポリマーを減圧下で乾燥した。これにより 2.3 kg のポリプロピレン粉末が得られた。触媒活性は、220 kg の PP / (1 mmol の Zr × 1 時間) または 4.6 kg の PP / (1 g の触媒 × 1 時間) であった。製造されたアイソタクチックポリプロピレンは以下の特性を有していた。

m.p. = 138 ; M_w = 138,000, M_w / M_n = 2.6 ;
VN = 163 cm³ / g ; バルク密度 = 470 g / dm³ ; d₅₀ = 950 μm

【0061】

実施例 14

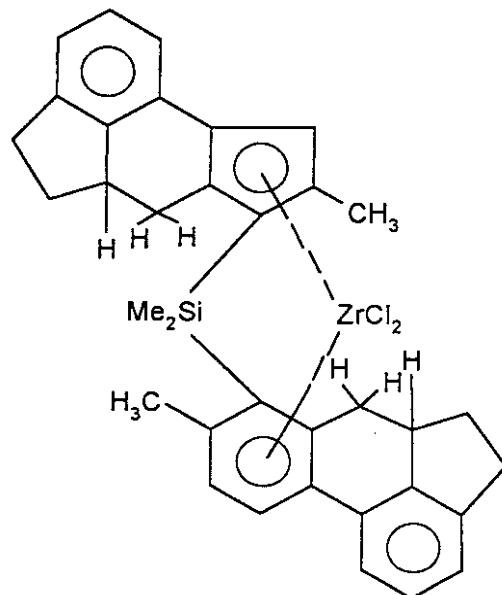
メタロセンジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-アセナフト-6,7-ジヒドロ-1-インデニル)ZrCl₂ (図を参照) (rac : メソ比 > 17) を使用して実施例 4 を繰り返した。メタロセン活性は、1930 kg のポリプロピレン / 1 g のメタロセン × 1 時間の重合時間であった。ポリマーは以下の特性を有していた。

VN = 157 cm³ / g ;
M_w = 172,500 g / mol, M_w / M_n = 2.2 ;

融点 : 143

実施例 14 のメタロセンの構造式

【化18】



10

20

30

【0062】

実施例 15

71 mg の新規メタロセン rac - ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾ-6,7-ジヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドおよび 75 mg の既知のメタロセン rac - ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドから成るメタロセン混合物を使用して実施例 13 を繰り返した。触媒活性は、198 kg の PP / (1 mmol のジルコニウム × 1 時間) または 4 kg の PP / (1 g の触媒 × 1 時間) であった。

40

フロントページの続き

(74)代理人 100104477

弁理士 藍原 誠

(72)発明者 アンドレアス・ヴィンター

ドイツ連邦共和国 6 1 4 7 9 グラスヒュッテン, タウヌスブリック 10

(72)発明者 ローラント・ツェンク

ドイツ連邦共和国 6 5 8 1 2 パート・ゾーデン, レハーヴェーク 6

(72)発明者 フォルカー・フラアイエ

ドイツ連邦共和国 6 0 3 2 5 フランクフルト, リュースターシュトラーセ 15

(72)発明者 フランク・キュバー

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ーセ 10

審査官 藤森 知郎

(56)参考文献 国際公開第 9 6 / 0 3 5 6 9 3 (WO, A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)