

(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2008-522013

(P2008-522013A)

(43) 公表日 平成20年6月26日(2008.6.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 4/6592 (2006.01)	CO8F 4/6592	4 J 1 2 8
CO8F 10/00 (2006.01)	CO8F 10/00 5 1 0	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 106 頁)

(21) 出願番号 特願2007-544500 (P2007-544500) (86) (22) 出願日 平成17年12月1日 (2005. 12. 1) (85) 翻訳文提出日 平成19年7月31日 (2007. 7. 31) (86) 国際出願番号 PCT/US2005/043421 (87) 国際公開番号 W02006/060544 (87) 国際公開日 平成18年6月8日 (2006. 6. 8) (31) 優先権主張番号 11/001, 272 (32) 優先日 平成16年12月1日 (2004. 12. 1) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 505060417 ノボレン テクノロジー ホールディング ス シー・ブイ オランダ国、NL-2596 JJ ザ ハーグ、オストダインラン 75 (74) 代理人 100106002 弁理士 正林 真之 (74) 代理人 100114775 弁理士 高岡 亮一 (74) 代理人 100120891 弁理士 林 一好 (74) 代理人 100122426 弁理士 加藤 清志
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタロセン触媒、その合成、及びオレフィン重合へのその使用

(57) 【要約】

【課題】 新規な触媒システムの調製方法の提供。

【解決手段】 少なくとも1つのアルミノキサンを第1溶媒中に含む第1組成物と担体材料を結合させ、アルミノキサンを結合させた担体材料を与え、アルミノキサンを結合させた担体材料を少なくとも1つのメタロセン化合物、第2溶媒及び共触媒を含む第2組成物と接触させる工程を含む方法であって、前記共触媒が少なくとも1つのアルミノキサンのみ又はイオン化合物及び／又はルイス酸との組み合わせからなる第2部分を含む、前記方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒システムの調製方法であって、

- a) 担体材料と少なくとも 1 つのアルミノキサンを第 1 溶媒に含む第 1 組成物とを結合させ、
 - b) 第 1 溶媒中で少なくとも 1 つのアルミノキサンと混合した前記担体材料を少なくとも 30℃～約 200℃の温度に加熱し、アルミノキサン結合担体材料を形成させ、
 - c) 前記アルミノキサン結合担体材料を、
- 少なくとも 1 つのメタロセン化合物、第 2 溶媒及び共触媒（該共触媒が少なくとも 1 つのアルミノキサンの第 2 部分を単独で、又はイオン化合物及び／若しくはルイス酸との組み合わせで含む）を含む第 2 組成物と接触させる工程を含んでなる方法。

10

【請求項 2】

加熱工程（b）を少なくとも 50℃～約 160℃の温度で実施する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

加熱工程（b）を少なくとも 80℃～約 140℃の温度で実施する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記担体材料が担体材料 1 g 当たり少なくとも約 5 mmol のアルミノキサンと結合する、請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 5】

前記担体材料が担体材料 1 g 当たり少なくとも約 7 mmol のアルミノキサンと結合する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

前記担体材料が担体材料 1 g 当たり少なくとも約 10 mmol のアルミノキサンと結合する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

前記第 1 溶媒がペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、トルエン及びキシレンからなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物を含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

前記担体材料がシリカ担体材料であり、前記アルミノキサンがメチルアルミノキサンであり、前記第 1 溶媒がトルエンであり、前記シリカ担体材料と前記第 1 組成物を約 10℃～30℃未満の温度で接触させ、約 12 時間以下前記温度に維持し、その後加熱工程（b）を約 30 分～約 20 時間、低くとも 30℃の温度で実施する、請求項 1 記載の方法。

30

【請求項 9】

前記担体材料がシリカ担体材料であり、前記アルミノキサンがメチルアルミノキサンであり、前記第 1 溶媒がトルエンであり、前記シリカ担体材料及び前記第 1 組成物を約 18℃～22℃の温度で接触させ、約 0.15 時間～約 2 時間前記温度に保持し、その後加熱工程（b）を約 1 時間～約 6 時間低くとも 30℃の温度で実施する、請求項 1 記載の方法。

40

【請求項 10】

前記担体材料がシリカ担体材料であり、前記アルミノキサンがメチルアルミノキサンであり、前記第 1 溶媒がトルエンであり、前記シリカ担体材料及び前記第 1 組成物を約 18℃～22℃の温度で接触させ、約 0.15 時間～約 2 時間前記温度に保持し、その後加熱工程（b）を約 1 時間～約 6 時間低くとも 50℃の温度で実施する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 11】

前記担体材料がシリカ担体材料であり、前記アルミノキサンがメチルアルミノキサンであり、前記第 1 溶媒がトルエンであり、前記シリカ担体材料及び前記第 1 組成物を約 18℃～22℃の温度で接触させ、約 0.15 時間～約 2 時間前記温度に保持し、その後加熱

50

工程 (b) を約 1 時間～約 6 時間低くとも 80℃の温度で実施する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 12】

前記担体材料がシリカ担体材料であり、前記アルミノキサンがメチルアルミノキサンであり、前記第 1 溶媒がトルエンであり、前記シリカ担体材料及び前記第 1 組成物を約 18℃～22℃の温度で接触させ、約 0.15 時間～約 2 時間前記温度に保持し、その後加熱工程 (b) を約 1 時間～約 6 時間低くとも 110℃の温度で実施する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 13】

前記接触工程 (c) を 0℃～100℃の温度で 1 分～200 時間実施する、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 14】

前記接触工程 (c) を 20℃～30℃の温度で 1 分～200 時間実施する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 15】

接触工程 (c) で、担体材料 1 g 当たり前記アルミノキサン又はアルミノキサンの混合物の前記第 2 部分を少なくとも 0.5 mmol 用いる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 16】

接触工程 (c) で、担体材料 1 g 当たり前記アルミノキサン又はアルミノキサンの混合物の前記第 2 部分を少なくとも 1.0 mmol 用いる、請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 17】

接触工程 (c) で、前記アルミノキサン結合担体材料を約 1 分～約 24 時間前記第 2 組成物と接触させる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 18】

接触工程 (c) で、前記アルミノキサン結合担体材料を約 5 分～約 6 時間前記第 2 組成物と接触させる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 19】

接触工程 (c) が前記第 2 組成物の直接流動による前記アルミノキサン結合担体材料の通過を含んでなる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 20】

接触工程 (c) で、前記第 2 組成物の総体積が前記担体材料の空隙体積の 250% を上回らない、請求項 1 記載の方法。

30

【請求項 21】

工程 (a) 及び (c) で用いるアルミノキサンの総量が、共に担体材料 1 g 当たり 6 mmol～24 mmol のアルミノキサンである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 22】

工程 (a) 及び (c) で用いるアルミノキサンの総量が、共に担体材料 1 g 当たり 8 mmol～20 mmol のアルミノキサンである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 23】

工程 (a) 及び (c) で用いるアルミノキサンの総量が、共に担体材料 1 g 当たり 11 mmol～18 mmol のアルミノキサンである、請求項 1 記載の方法。

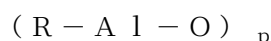
40

【請求項 24】

用いるメタロセン化合物の量が担体材料 1 g 当たり 0.1 mol%～1.7 mol% のアルミノキサンである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 25】

前記少なくとも 1 つのアルミノキサンが次式



の化合物を含み、式中 R が 1～約 10 の炭素原子を有するアルキル基、6～約 18 の炭素原子を有するアリール基、ベンジル基又は水素から選択される基を 1 つ以上含み、p が 2～約 50 の整数である、請求項 1 記載の方法。

50

【請求項 26】

Rがメチル、エチル、イソブチル、n-ブチル、フェニル又はベンジル基である、請求項 25 記載の方法。

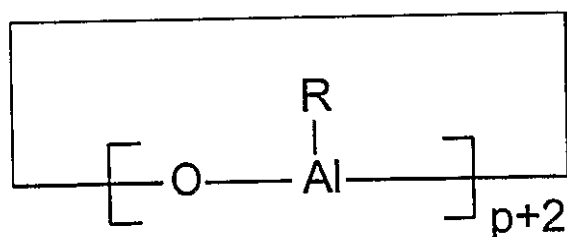
【請求項 27】

Rが、Rの総数に対して少なくとも約60%のメチル基、及び約0.01%～約40%の水素、イソブチル又はn-ブチル基を含んでなる、請求項 25 記載の方法。

【請求項 28】

前記少なくとも1つのアルミノキサンが次式の化合物

【化1】



10

を含み、式中、Rが1～約10の炭素原子を有するアルキル基、6～約18の炭素原子を有するアリール基、ベンジル又は水素から選択される基を1つ以上含み、pが2～約50の整数である、請求項 25 記載の方法。

20

【請求項 29】

Rがメチル、エチル、イソブチル、n-ブチル、フェニル又はベンジル基である、請求項 28 記載の方法。

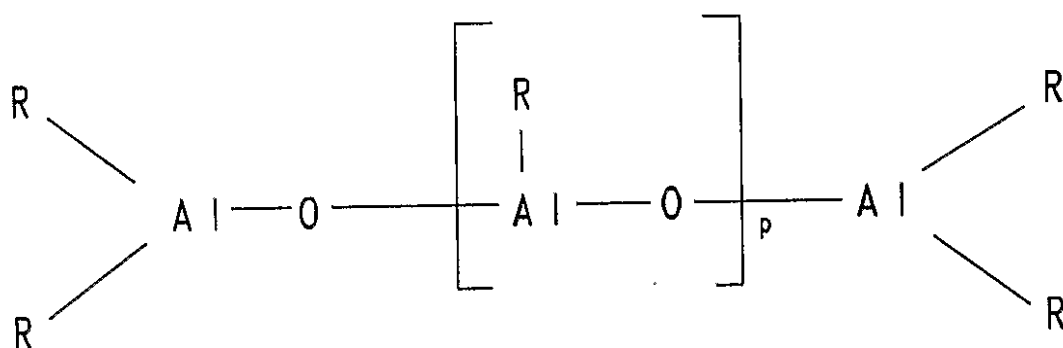
【請求項 30】

Rが、Rの総数に対して少なくとも約60%のメチル基、及び約0.01%～約40%の水素、イソブチル又はn-ブチル基を含んでなる、請求項 28 記載の方法。

【請求項 31】

前記少なくとも1つのアルミノキサンが、次式の化合物

【化2】



30

40

を含む、請求項 1 記載の方法。

(式中、Rは1～約10の炭素原子を有するアルキル基、6～約18の炭素原子を有するアリール基、ベンジル基又は水素から選択される1つ以上の基を含み、pは2～約50の整数である。)

【請求項 32】

Rがメチル、エチル、イソブチル、n-ブチル、フェニル又はベンジル基である、請求項 31 記載の方法。

【請求項 33】

Rが、Rの総数に対して少なくとも約60%のメチル基、及び約0.01%～約40%

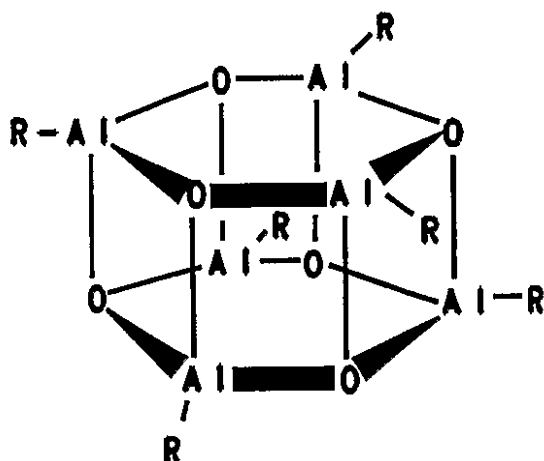
50

の水素、イソブチル又はn-ブチル基を含んでなる、請求項31記載の方法。

【請求項34】

前記少なくとも1つのアルミノキサンが次式の化合物

【化3】



10

を含み、式中、Rが1～約10の炭素原子を有するアルキル基、6～約18の炭素原子を有するアリール基、ベンジル又は水素から選択される基を1つ以上含み、pが2～約50の整数である、請求項1記載の方法。

20

【請求項35】

Rがメチル、エチル、イソブチル、n-ブチル、フェニル又はベンジル基である、請求項34記載の方法。

【請求項36】

Rが、Rの総数に対して少なくとも約60%のメチル基、及び約0.01%～約40%の水素、イソブチル又はn-ブチル基を含んでなる、請求項34記載の方法。

【請求項37】

前記第1溶媒及び第2溶媒が炭化水素化合物である、請求項1記載の方法。

【請求項38】

前記第1溶媒及び第2溶媒がペンタン、イソペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン及びジエチルベンゼンからなる群から独立に選択される、請求項37記載の方法。

30

【請求項39】

前記担体材料が、無機化合物及び微粉末化した重合体粉末からなる群から選択される粒状の多孔質固体を含んでなる、請求項1記載の方法。

【請求項40】

前記担体材料が、シリカ、酸化アルミニウム、アルミノケイ酸塩、ゼオライト、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 ThO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 、アルミニウム/シリカ混合オキシド、マグネシウム/アルミニウム混合オキシド、アルミニウム/マグネシウム混合オキシド、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCl_2$ 、 Na_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 及び $Al(NO_3)_3$ からなる群から選択される粒子状の無機化合物を含んでなる、請求項39記載の方法。

40

【請求項41】

前記担体材料がシリカである、請求項1記載の方法。

【請求項42】

前記担体材料を約80℃～約1000℃の温度で、約1～約24時間、不活性ガス雰囲気下で熱により予備処理する、請求項1記載の方法。

50

【請求項 4 3】

前記担体材料を約 1 5 0 °C～約 4 0 0 °C の温度で、約 1 ～約 2 4 時間、不活性ガス雰囲気下で熱により予備処理する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4 4】

前記担体材料が 0 . 5 重量%以下の乾燥減量、及び 1 重量%以上の強熱減量を特徴とするシリカである、担持触媒システムの調製方法。

【請求項 4 5】

前記担体材料が 0 . 3 重量%以下の乾燥減量、及び 1 . 5 ～3 . 5 重量%の強熱減量の特徴とするシリカである、担持触媒システムの調製方法。

【請求項 4 6】

前記メタロセン化合物が式 (1) で表される、請求項 1 記載の方法。



(式中、n が 0 又は 1 であり、

m が 1、2 又は 3 であり、

q が 1、2 又は 3 であり、

m 及び q の合計が M^1 の酸化状態に等しく、

L^1 は同一又は異なり、各々置換若しくは非置換の単核若しくは多核炭化水素又は 1 つ以上のヘテロ原子を含む炭化水素基であり、 M^1 と配位し、

R^1 は同一又は異なり、各々水素原子、1 ～約 1 0 の炭素原子数のアルキル基、1 ～約 1 0 の炭素原子数のアルコキシ基、6 ～約 2 0 の炭素原子数のアリール基、約 6 ～約 1 0 の炭素原子数のアリールオキシ基、2 ～約 1 0 の炭素原子数のアルケニル基、OH 基、ハロゲン原子又は NR_2^{32} 基であり、式中、 R^{32} は 1 ～約 1 0 の炭素原子数のアリール基又は 6 ～約 1 4 の炭素原子数のアルキル基であり、2 つ又は 3 つの R^1 は 1 つ以上の環系を形成でき、

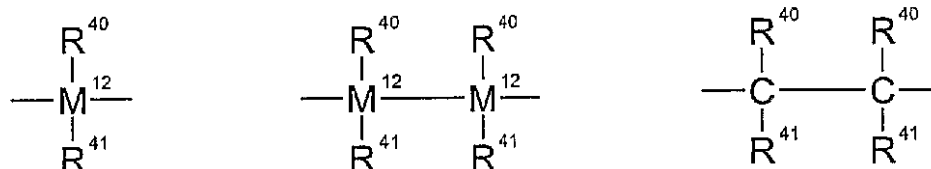
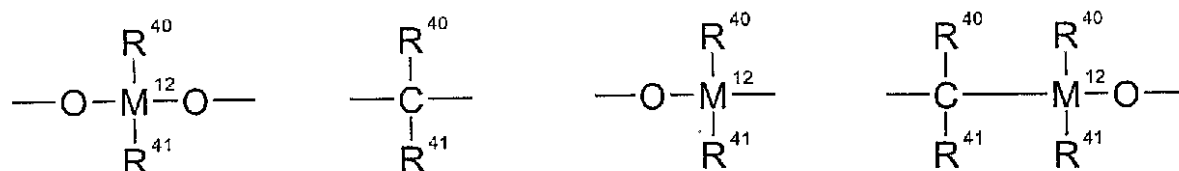
M^1 は元素周期律表の I V b 族の金属であり、

R^9 は以下から選択した 2 つのリガンド L^1 を結合させる架橋基であり、

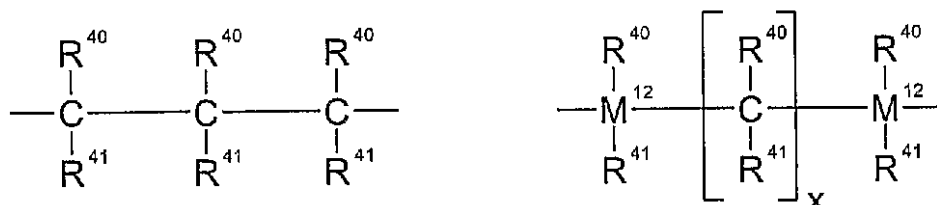
10

20

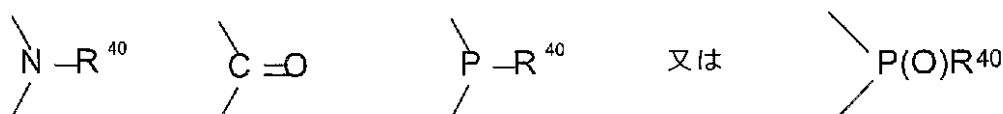
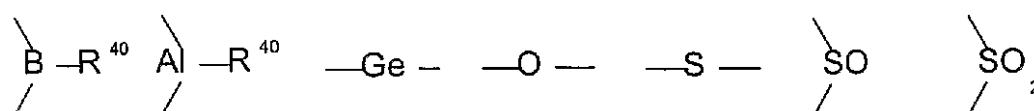
【化 4】



10



20



30

式中、 R^{40} 及び R^{41} は、同じ指数同士の場合も、同一又は異なってもよく、各々水素原子、炭素原子数 1～約 30 個のアルキル基、炭素原子数 6～約 40 個のアリール基、炭素原子数 1～約 10 個のフルオロアルキル基、炭素原子数 1～約 10 個のアルコキシ基、炭素原子数 6～約 10 個のアリールオキシ基、炭素原子数 2～約 10 個のアルケニル基、炭素原子数 7～約 40 個のアリールアルキル基、炭素原子数 7～約 40 個のアルキルアリール基、置換された又は非置換アルキルシリル、アルキル（アリール）シリル又はアリールシリル基、又は炭素原子数 8～約 40 個のアリールアルケニル基などの $C_1 - C_{40}$ 基であり、

40

R^{40} 及び R^{41} はそれらと結合する原子と 1 つ以上の環系を形成できるか、又は R^{40} 及び R^{41} は Si、B、Al、O、S、N 若しくは P、又は Cl 若しくは Br などのハロゲン原子など、更なるヘテロ原子を含んでもよく、

x は 1～18 の整数であり、

M^{12} はケイ素、ゲルマニウム又はスズであり、及び

R^9 もまた式 1 の 2 つの単位を互いに連結できるか、

又は R^9 は $R^9 - Z^1$ 基を形成し、 R^9 は 1 つの L^1 基及び M^1 と結合する Z^1 と結合し、

50

Z^1 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{4,2}$ 又は $PR^{4,2}-$ などの窒素、リン、酸素又は硫黄を含み、 $R^{4,2}$ が水素原子、炭素原子数 1～約 30 のアルキル基、炭素原子数 3～10 のシクロアルキル基、炭素原子数 6～約 40 のアリール基、炭素原子数 1～約 10 のフルオロアルキル基、炭素原子数 1～約 10 のアルコキシ基、炭素原子数 6～約 10 のアリールオキシ基、炭素原子数 2～約 10 のアルケニル基、炭素原子数 7～約 40 のアリルアルキル基、炭素原子数 7～約 40 のアルキルアリール基、置換型又は非置換のアルキルシリル基、アルキル（アリール）シリル基若しくはアリールシリル基、又は炭素原子数 8～約 40 のアリールアルケニル基などの C_1-C_{40} 基である。）

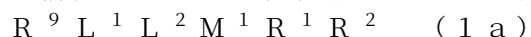
【請求項 47】

前記 L^1 炭化水素基が置換又は非置換シクロペンタジエニル、インデニル、テトラヒドロインデニル、アズレニル、フルオレニル、アザペントレニル、チアペントレニル又はオキサペントレニル基からなる群から選択される、請求項 46 記載の方法。

10

【請求項 48】

前記メタロセン化合物が式 1a で表される、請求項 1 記載の方法。



（式中、 L^1 及び L^2 は同一又は異なり、各々単核であるか多核の炭化水素基又は 1 つ以上のヘテロ原子を含む置換炭化水素であり、サンドイッチ構造を中心原子 M^1 と形成でき

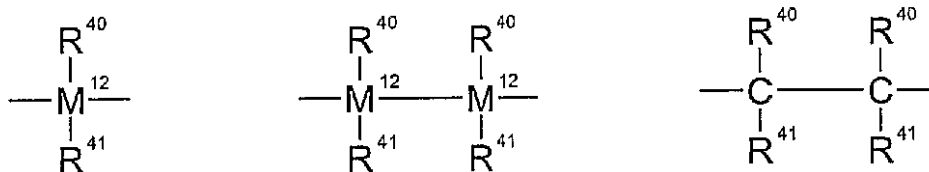
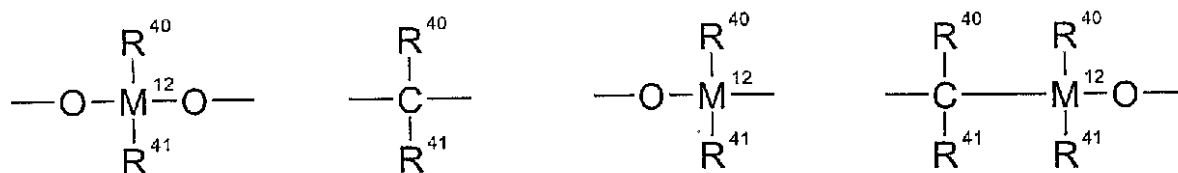
、 R^1 及び R^2 は同一又は異なり、各々水素原子、1～約 10 の炭素原子数のアルキル基、1～約 10 の炭素原子数のアルコキシ基、6～約 20 の炭素原子数のアリール基、約 6～約 10 の炭素原子数のアリールオキシ基、2～約 10 の炭素原子数のアルケニル基、OH 基、ハロゲン原子又は $NR_2^{3,2}$ 基であり、式中、 $R^{3,2}$ は 1～約 10 の炭素原子数のアルキル基又は 6～約 14 の炭素原子数のアリール基であり、 R^1 及び R^2 は 1 つ以上の環系を形成でき、

20

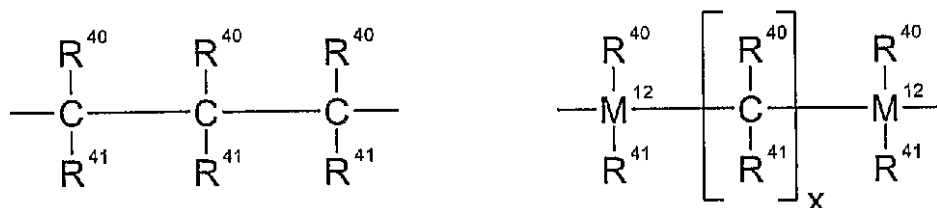
M^1 は元素周期律表の IVb 族の金属であり、

R^9 は 2 つのリガンド L^1 を結合させる架橋基であり、

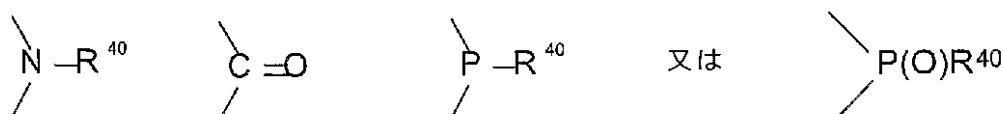
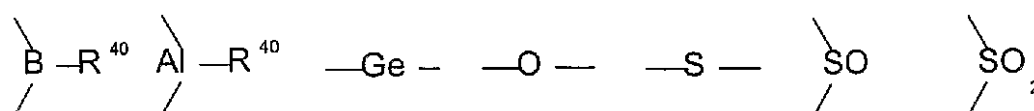
【化 5】



10



20



30

R^{40} 及び R^{41} は、同じ指数同士の場合も、同一又は異なってもよく、各々水素原子、炭素原子数 1～約 30 個のアルキル基、炭素原子数 6～約 40 個のアリール基、炭素原子数 1～約 10 個のフルオロアルキル基、炭素原子数 1～約 10 個のアルコキシ基、炭素原子数 6～約 10 個のアリールオキシ基、炭素原子数 2～約 10 個のアルケニル基、炭素原子数 7～約 40 個のアリールアルキル基、炭素原子数 7～約 40 個のアルキルアリール基、置換された又は非置換アルキルシリル、アルキル（アリール）シリル又はアリールシリル基、又は炭素原子数 8～約 40 個のアリールアルケニル基などの C_1-C_{40} 基であり、

40

R^{40} 及び R^{41} はそれらと結合する原子と 1 つ以上の環系を形成できるか、又は R^{40} 及び／又は R^{41} は Si、B、Al、O、S、N 若しくは P、又は Cl 若しくは Br などのハロゲン原子など、更なるヘテロ原子を含んでもよく、

x は 1～18 の整数であり、

M^{12} はケイ素、ゲルマニウム又はスズであり、及び R^9 もまた式 1 a の 2 つの単位を互いに連結できる。）

【請求項 49】

M^{12} はジルコニウム又はハフニウムであり、

50

L^1 及び L^2 は同一又は異なり、各々置換シクロペンタジエニル、インデニル、テトラヒドロインデニル、アズレニル、フルオレニル、アザペントレニル、チアペントレニル又はオキサペントレニルであり、中心原子 M^1 とサンドイッチ構造を形成でき、

R^9 は $R^{40}R^{41}Si=$ 、 $R^{40}R^{41}Ge=$ 、 $R^{40}R^{41}C=$ 又は $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ であり、式中、 R^{40} 及び R^{41} は同一又は異なり、各々水素原子、炭素原子数 1～約 30 個の炭化水素基（特に炭素原子数 1～約 10 個のアルキル基）、炭素原子数 6～約 40 個のアリール基、炭素原子数 7～約 14 個のアリールアルキル基、炭素原子数 7～約 14 個のアルキルアリール基、又は置換若しくは非置換アルキルシリル、アルキル（アリール）シリル又はアリールシリル基である、請求項 48 記載の方法。

10

【請求項 50】

M^1 はジルコニウムであり、 L^1 及び L^2 は同一又は異なり、各々置換インデニル、アズレニル、フルオレニル、アザペントレニル、チアペントレニル又はオキサペントレニルであり、中心原子 M^1 とサンドイッチ構造を形成でき、

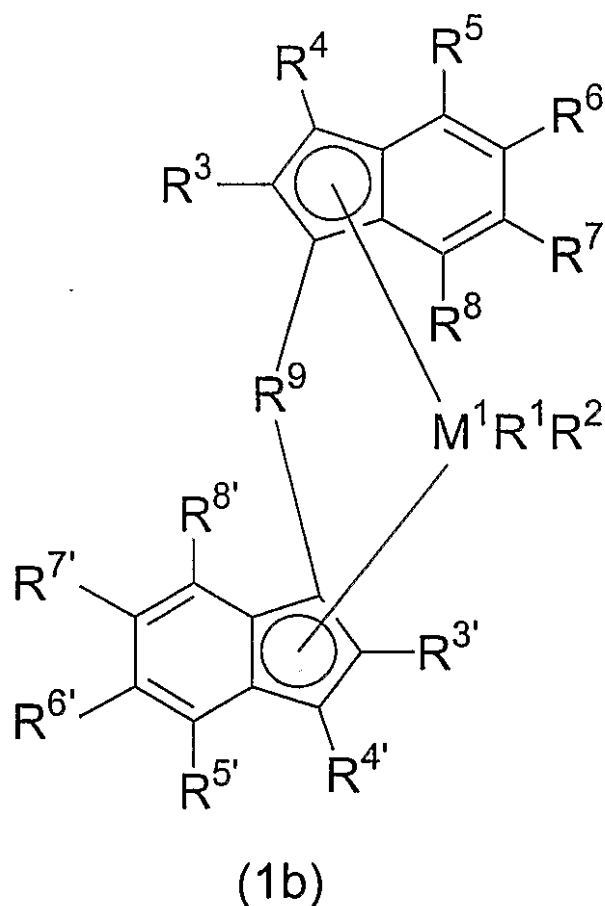
架橋単位 R^9 は $R^{40}R^{41}Si=$ 又は $R^{40}R^{41}Ge=$ であり、式中、 R^{40} 及び R^{41} は同一又は異なり、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、シクロペンチル、シクロペンタジエニル又はシクロヘキシル、フェニル、ベンジル、トリメチルシリル又は 3, 3, 3-トリフルオロプロピル基である、請求項 48 記載の方法。

20

【請求項 51】

前記メタロセン化合物が次式 1b で表される、請求項 48 記載の方法。

【化 6】



30

40

(M^1 は元素周期律表の IVb 族の金属であり、

R^1 及び R^2 は同一又は異なり、各々水素原子、炭素原子数 1～約 10 のアルキル基、

50

炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ～ 約 20 のアリール基、炭素原子数 6 ～ 約 10 のアリールオキシ基、炭素原子数 2 ～ 約 10 のアルケニル基、OH 基、ハロゲン原子又は NR_2^{32} 基（式中、 R^{32} は炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルキル基又は炭素原子数 6 ～ 約 14 のアリール基である。）であり、 R^1 及び R^2 は 1 以上の環を形成してもよく、

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、並びに、 $\text{R}^{3'}$ 、 $\text{R}^{4'}$ 、 $\text{R}^{5'}$ 、 $\text{R}^{6'}$ 、 $\text{R}^{7'}$ 及び $\text{R}^{8'}$ は同一又は異なり、各々水素原子、直鎖状、環状又は分枝状炭化水素基（例えば炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルキル基、炭素原子数 2 ～ 約 10 のアルケニル基、炭素原子数 6 ～ 約 20 のアリール基、炭素原子数 7 ～ 約 40 のアリールアルキル基、炭素原子数 7 ～ 約 40 のアルキルアリール基、又は 8 ～ 約 40 炭素原子のアリールアルケニル基）、又は置換若しくは非置換アルキルシリル基、アルキル（アリール）シリル基又はアリールシリル基であり、但し R^3 及び $\text{R}^{3'}$ は水素でなく、

前記の基は Si、B、Al、O、S、N 又は P などの 1 個以上のヘテロ原子、及び／又は F、Cl 又は Br などのハロゲン原子を含有してもよく、及び／又は 2 つの隣接する基 R^5 と R^6 又は $\text{R}^{5'}$ と $\text{R}^{6'}$ 、 R^6 と R^7 又は $\text{R}^{6'}$ と $\text{R}^{7'}$ 、 R^7 と R^8 又は $\text{R}^{7'}$ と $\text{R}^{8'}$ は各々の場合で炭化水素環を形成してもよく、架橋単位 R^9 は式 1a にて上述した意味を有する。）

【請求項 52】

M^1 はジルコニウム又はハフニウムであり、

R^1 及び R^2 は同一又は異なり、炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ～ 約 10 のアリールオキシ基又はハロゲン原子であるか、又は R^1 及び R^2 は共に 1 以上の環系を形成し、

R^3 及び $\text{R}^{3'}$ は同一又は異なり、各々ハロゲン化してもよい直鎖状、環状又は分枝炭化水素基であり、例えば炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基又は炭素原子数 2 ～ 約 10 のアルケニル基であり、

R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、並びに $\text{R}^{4'}$ 、 $\text{R}^{5'}$ 、 $\text{R}^{6'}$ 、 $\text{R}^{7'}$ 及び $\text{R}^{8'}$ は同一又は異なり、各々水素原子、置換又は非置換アルキルシリル若しくはアリールシリル基、炭素原子数 1 ～ 約 10 の直鎖状、環状若しくは分枝状アルキル基、又は炭素原子数 6 ～ 約 10 のアリール基であり、Si、B、Al、O、S、N 又は P などの 1 以上のヘテロ原子、及び／又は F、Cl 又は Br などのハロゲン原子を含有してもよく、及び／又は 2 つの隣接する基 R^5 と R^6 、又は $\text{R}^{5'}$ と $\text{R}^{6'}$ は炭化水素環を形成してもよく、

R^9 は $\text{R}^{40}\text{R}^{41}\text{Si} =$ 、 $\text{R}^{40}\text{R}^{41}\text{Ge} =$ 、 $\text{R}^{40}\text{R}^{41}\text{C} =$ 又は $-(\text{R}^{40}\text{R}^{41}\text{C}-\text{CR}^{40}\text{R}^{41})-$ であり、式中、 R^{40} 及び R^{41} は同一又は異なり、各々水素原子、炭素原子数 1 ～ 約 30 個の炭化水素基（特に炭素原子数 1 ～ 約 10 個のアルキル基）、炭素原子数 6 ～ 約 40 個のアリール基、炭素原子数 7 ～ 約 14 個のアリールアルキル基、炭素原子数 7 ～ 約 14 個のアルキルアリール基、又は置換若しくは非置換アルキルシリル、アルキル（アリール）シリル又はアリールシリル基である請求項 51 記載の方法。

【請求項 53】

M^1 はジルコニウムであり、

R^1 及び R^2 は同一又は異なり、メチル、塩素又はフェノラートであり、

R^3 及び $\text{R}^{3'}$ は同一又は異なり、各々ハロゲン化してもよい直鎖状、環状又は分枝炭化水素基であり、例えば炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルキル基又は炭素原子数 2 ～ 約 10 のアルケニル基であり、

R^4 及び $\text{R}^{4'}$ は水素であり、

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、並びに $\text{R}^{5'}$ 、 $\text{R}^{6'}$ 、 $\text{R}^{7'}$ 、 $\text{R}^{8'}$ は同一又は異なり、各々水素原子又は炭素原子数 1 ～ 約 10 の直鎖状、環状又は分枝状のアルキル基、又は炭素原子数 6 ～ 約 10 のアリール基であり、及び／又は 2 つの隣接する基 R^5 と R^6 及び $\text{R}^{5'}$ と $\text{R}^{6'}$ は各々共に環系を形成でき、

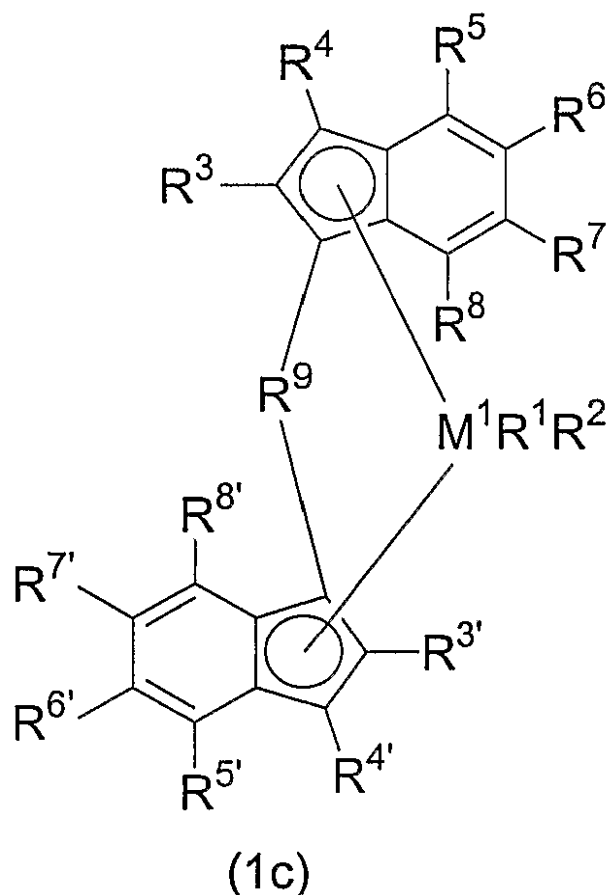
R^9 は $\text{R}^{40}\text{R}^{41}\text{Si} =$ 又は $\text{R}^{40}\text{R}^{41}\text{Ge} =$ であり、式中、 R^{40} 及び R^{41} は

同一又は異なり、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、シクロペンチル、シクロペンタジエニル又はシクロヘキシル、フェニル、ベンジル、トリメチルシリル又は 3, 3, 3-トリフルオロプロピル基である、請求項 51 記載の方法。

【請求項 54】

前記メタロセン化合物が次式 1c で表される、請求項 48 記載の方法。

【化 7】



(前記置換基及び指数が以下の意味を有する：

M^1 は元素周期律表の IVb 族の金属であり、

R^1 及び R^2 は同一又は異なり、各々水素原子、炭素原子数 1～約 10 のアルキル基、炭素原子数 1～約 10 のアルコキシ基、炭素原子数 6～約 20 のアリール基、炭素原子数 6～約 10 のアリールオキシ基、炭素原子数 2～約 10 のアルケニル基、OH 基、ハロゲン原子又は NR_2^{32} 基（式中、 R^{32} は炭素原子数 1～約 10 のアルキル基又は炭素原子数 6～約 14 のアリール基である。）であり、 R^1 及び R^2 は 1 以上の環を形成してもよく、

R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、並びに、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 及び $R^{8'}$ は同一又は異なり、各々水素原子、直鎖状、環状又は分枝状炭化水素基（例えば炭素原子数 1～約 10 のアルキル基、炭素原子数 2～約 10 のアルケニル基、炭素原子数 6～約 20 のアリール基、炭素原子数 7～約 40 のアリールアルキル基、炭素原子数 7～約 40 のアルキルアリール基、又は 8～約 40 炭素原子のアリールアルケニル基）、又は置換若しくは非置換アルキルシリル基、アルキル（アリール）シリル基又はアリールシリル基であり、

但し R^3 及び $R^{3'}$ は水素でなく、 R^5 及び $R^{5'}$ は同一又は異なり、炭素原子数 6～約 40 の置換又は非置換アリール基であり、

炭化水素基は、S i、B、A l、O、S、N又はPなどの1以上のヘテロ原子を含んでもよく、及び／又はF、C l又はB rなどのハロゲン原子を含んでもよく、架橋単位R⁹は、式1 aにて上記された意味を有する。)

【請求項55】

M¹は、ジルコニウム又はハフニウムであり、

R¹及びR²は同一又は異なり、1～約10炭素原子のアルキル基、炭素原子数1～約10のアルコキシ基、炭素原子数6～約10のアリールオキシ基、又はハロゲン原子であるか、又はR¹及びR²は1以上の環系を形成してもよく、

R³及びR³'は同一又は異なり、各々ハロゲン化してもよい直鎖状、環状又は分枝炭化水素基であり、例えば炭素原子数1～約10のアルキル基又は炭素原子数2～約10のアルケニル基であり、

10

R⁴、R⁶、R⁷、R⁸、並びにR⁴'、R⁶'、R⁷'及びR⁸'は同一又は異なり、各々水素原子又は炭素原子数1～約10の直鎖状、環状又は分枝アルキル基であり、S i、B、A l、O、S、N、P、F、C l及びB rからなる群から選択されるヘテロ原子を1つ以上含んでもよく、

R⁵及びR⁵'は同一又は異なり、各々炭素原子数6～約40の置換又は非置換アリール基であり、

R⁹は、R^{4 0}R^{4 1}S i=、R^{4 0}R^{4 1}G e=、R^{4 0}R^{4 1}C=又は-(R^{4 0}R^{4 1}C-CR^{4 0}R^{4 1})-であり、式中、R^{4 0}及びR^{4 1}は同一又は異なり、各々C₁-C₃₀の炭化水素基（特に炭素原子数1～約10のアルキル基）、炭素原子数6～40のアリール基、炭素原子数7～約14のアリールアルキル基、又は炭素原子数7～約14のアルキルアリール基、又は置換若しくは非置換のアルキルシリル基、アルキル（アリール）シリル又はアリールシリル基である、請求項54記載の方法。

20

【請求項56】

M¹はジルコニウムであり、

R¹及びR²は同一であり、メチル、塩素又はフェノラートであり、

R³及びR³'は同一又は異なり、各々直鎖状、環状又は分枝状のメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル又はヘキシル基であり、

R⁴及びR⁴'は水素であり、

R⁶、R⁷、R⁸、並びにR⁶'、R⁷'及びR⁸'は同一又は異なり、各々水素原子、又は炭素原子数1～約10の直鎖状、環状又は分枝状のアルキル基であり、S i、B、A l、O、S、N又はPなどの1以上のヘテロ原子を含んでもよく、及び／又はF、C l又はB rなどのハロゲン原子を含んでもよく、

30

R⁵及びR⁵'は同一又は異なり、ナフチル、パラ-(C₁-C₁₀-アルキル)フェニル、パラ-(C₁-C₁₀-フルオロアルキル)フェニル、メタ-(C₁-C₁₀-アルキル)フェニル、メタ-(C₁-C₁₀-アルキル)フェニル、メタ'- (C₁-C₁₀-アルキル)₂フェニル又はメタ、メタ'- (C₁-C₁₀-フルオロアルキル)₂フェニル基であり、

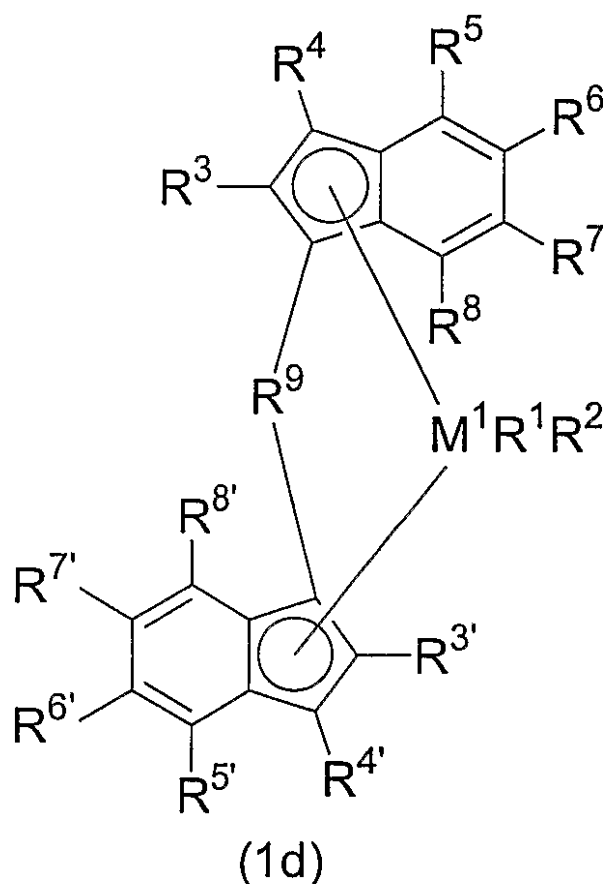
R⁹はR^{4 0}R^{4 1}S i=又はR^{4 0}R^{4 1}G e=であり、式中、R^{4 0}及びR^{4 1}は同一又は異なり、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、シクロペンチル、シクロペンタジエニル又はシクロヘキシル、フェニル、ベンジル、トリメチルシリル又は3, 3, 3-トリフルオロプロピル基である、請求項54記載の方法。

40

【請求項57】

前記メタロセン化合物が次式1 dで表される、請求項48記載の方法。

【化 8】



(M^1 は元素周期表の I V b 族の金属であり、

R^1 及び R^2 は同一又は異なり、各々水素原子、炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ～ 約 20 のアリール基、炭素原子数 6 ～ 約 10 のアリールオキシ基、炭素原子数 2 ～ 約 10 のアルケニル基、OH 基、ハロゲン原子又は NR_2 基（式中、 R^2 は炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルキル基又は炭素原子数 6 ～ 約 14 のアリール基である。）であり、又は R^1 及び R^2 は共に 1 以上の環を形成してもよく、

R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、並びに $R^{4'}$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 及び $R^{8'}$ は同一又は異なり、水素原子又は直鎖状、環状若しくは分枝状の炭化水素基（例えば炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルキル基、炭素原子数 2 ～ 約 10 のアルケニル基、炭素原子数 6 ～ 約 20 のアリール基、炭素原子数 7 ～ 約 40 のアリールアルキル基、炭素原子数 7 ～ 約 40 のアルキルアリール基、又は炭素原子数 8 ～ 約 40 のアリールアルケニル基）、置換若しくは非置換アルキルシリル又はアリールシリル基であり、但し R^5 及び $R^{5'}$ は同一又は異なり、各々炭素原子数 6 ～ 約 40 の置換アリール基であり、前記炭化水素基は Si、B、Al、O、S、N、P、F、Cl 又は Br などの 1 以上のヘテロ原子を含んでもよく、

R^3 は炭化水素基であり、 α 位で環状又は分枝状でなく、例えば炭素原子数 1 ～ 約 20 のアルキル基、炭素原子数 7 ～ 約 40 のアリール置換アルキル基、又は炭素原子数 8 ～ 約 40 のアリール置換アルケニル基であり、前記炭化水素基は Si、B、Al、O、S、N、P、F、Cl 又は Br などの 1 以上のヘテロ原子を含んでもよく、

$R^{3'}$ は α 位が環状若しくは分枝状の、又は β 位が分枝状の炭化水素基であり、及び炭素原子数 3 ～ 約 20 のアルキル基、炭素原子数 3 ～ 約 20 のアルケニル基、炭素原子数 6 ～ 約 20 のアリール基、炭素原子数 7 ～ 約 40 のアリールアルキル基、炭素原子数 7 ～ 約 40 のアルキルアリール基、及び炭素原子数 8 ～ 約 40 のアリールアルケニル基からなる

群より選択され、

前記炭化水素基は Si、B、Al、O、S、N、P、F、Cl 又は Br などの 1 以上のヘテロ原子を含んでもよく、

架橋単位 R⁹ は式 1 a で前述した意味を有する。）

【請求項 58】

M¹ はジルコニウム又はハフニウムであり、

R¹ 及び R² は同一又は異なり、1 ～ 約 10 炭素原子のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ～ 約 10 のアリールオキシ基又はハロゲン原子であり、R¹ 及び R² は、1 以上の環を形成してもよく、

R³ は炭素原子数 1 ～ 約 10 の直鎖アルキル基又は炭素原子数 2 ～ 約 10 のアルケニル基であり、ハロゲン化されていてもよく、

R^{3'} は炭素原子数 3 ～ 約 20 の、α 位が環状又は分枝状アルキル基、炭素原子数 3 ～ 約 20 のアルケニル基、又は炭素原子数 7 ～ 約 20 のアルキルアリール基又はトリメチルシリル基であり、

R⁴、R⁶、R⁷、R⁸、並びに R^{4'}、R^{6'}、R^{7'} 及び R^{8'} は同一又は異なり、各々水素原子又は炭素原子数 1 ～ 約 10 の直鎖状、環状若しくは分枝状アルキル基であり、前記炭化水素基は Si、B、Al、O、S、N、P、F、Cl 又は Br などの 1 以上のヘテロ原子を含んでもよく、

R⁵ 及び R^{5'} は同一又は異なり、各々、フェニル、ナフチル、パラー (C₁ - C₁₀ - アルキル) フェニル、メター (C₁ - C₁₀ - アルキル) フェニル、メタ、メタ' - (C₁ - C₁₀ - アルキル)₂ フェニル基などから選択される、炭素原子数 6 ～ 約 40 の置換アリール基であり、

R⁹ は、R⁴⁰ R⁴¹ Si =、R⁴⁰ R⁴¹ Ge =、R⁴⁰ R⁴¹ C = 又は (R⁴⁰ R⁴¹ C - C R⁴⁰ R⁴¹) - であり、式中、R⁴⁰ 及び R⁴¹ は同一又は異なり、各々 C₁ - C₃₀ 基（特に炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルキル基）、炭素原子数 6 ～ 約 40 のアリール基、炭素原子数 7 ～ 約 14 のアリールアルキル基、炭素原子数 7 ～ 約 14 のアルキルアリール基、又は置換若しくは非置換のアルキルシリル基、アルキル (アリール) シリル若しくはアリールシリル基) である、請求項 57 記載の方法。

【請求項 59】

M¹ はジルコニウムであり、

R¹ 及び R² は同一であり、メチル、塩素又はフェノラートであり、

R³ はメチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル又は n-ヘキシル基であり、

R^{3'} はイソプロピル、イソブチル、n-ブチル、sec-ブチル、シクロブチル、1-メチル-ブチル、1-エチル-ブチル、1-メチル-ペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロペント-2-エニル、シクロペント-3-エニル、シクロヘクス-2-エニル、シクロヘクス-3-エニル、パラ-メチル-シクロヘキシル又はトリメチルシリル基であり、

R⁴ 及び R^{4'} は水素原子であり、

R⁶、R⁷、R⁸、並びに R^{6'}、R^{7'} 及び R^{8'} は同一又は異なり、各々水素原子又は炭素原子数 1 ～ 約 10 の直鎖状、環状若しくは分枝状のアルキル基であり、Si、B、Al、O、S、N 又は P などの 1 以上のヘテロ原子を含んでもよく、及び/又は F、Cl 又は Br などのハロゲン原子を含んでもよく、

R⁵ 及び R^{5'} は同一又は異なり、各々 p-イソプロピル-フェニル、p-tert-ブチル-フェニル、p-s-ブチル-フェニル、p-シクロヘキシル-フェニル、p-トリメチルシリル-フェニル、p-アダマンチル-フェニル、p- (トリスフルオル) トリメチル-フェニル、m、m'-ジメチル-フェニル基であり、及び

R⁹ は、R⁴⁰ R⁴¹ Si = 又は R⁴⁰ R⁴¹ Ge = であり、式中、R⁴⁰ 及び R⁴¹ は同一又は異なり、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、シクロ-ペンチル、シクロ-ペンタジエニル、シク

10

20

30

40

50

ロヘキシル、フェニル、ベンジル、トリメチルシリル又は 3, 3, 3-トリフルオロプロピル基である、請求項 57 記載の方法。

【請求項 60】

前記少なくとも 1 つのメタロセン化合物が

A- (2-イソプロピル-4- (p-イソプロピル-フェニル) インデニル) (2-メチル-4- (p-イソプロピル-フェニル) インデニル) ジルコニウムジクロライド、

A- (2-イソプロピル-4- (p-tert-ブチル-フェニル) インデニル) (2-メチル-4- (p-tert-ブチル-フェニル) インデニル) ジルコニウムジクロライド、

A- (2-イソプロピル-4- (p-tert-ブチル-フェニル) インデニル) (2, 7-ジメチル-4- (p-tert-ブチル-フェニル) インデニル) ジルコニウムジクロライド、

A- (2-イソプロピル-4- (p-tert-ブチル-フェニル) インデニル) (2, 5, 6, 7-テトラメチル-4- (p-tert-ブチル-フェニル) インデニル) ジルコニウムジクロライド、

A- (2-イソプロピル-6-メチル-4- (p-tert-ブチル-フェニル) インデニル) (2, 6-ジメチル-4- (p-tert-ブチル-フェニル) インデニル) ジルコニウムジクロライド、

A- (2-イソプロピル-4- (p-sec-ブチル-フェニル) インデニル) (2-メチル-4- (p-sec-ブチル-フェニル) インデニル) ジルコニウムジクロライド、

A- (2-イソプロピル-4- (p-シクロヘキシル-フェニル) インデニル) (2-メチル-4- (p-シクロヘキシル-フェニル) インデニル) ジルコニウムジクロライド、

A- (2-イソプロピル-4- (p-トリメチルシリル-フェニル) インデニル) (2-メチル-4- (p-トリメチルシリル-フェニル) インデニル) ジルコニウムジクロライド、

A- (2-イソプロピル-4- (p-アダマンチル-フェニル) インデニル) (2-メチル-4- (p-アダマンチル-フェニル) インデニル) ジルコニウムジクロライド、

A- (2-イソプロピル-4- (p-トリス (トリフルオロメチル) メチルフェニル) インデニル) (2-メチル-4- (p-トリス (トリフルオロメチル) メチルフェニル) インデニル) ジルコニウムジクロライド、

A- (2-イソプロピル-4-フェニル-インデニル) (2-メチル-4- (p-tert-ブチル-フェニル) インデニル) -ジルコニウムジクロライド、

A- (2-イソプロピル-4- (p-tert-ブチル-フェニル) インデニル) (2-メチル-4-フェニル-インデニル) -ジルコニウムジクロライド、

A- (2-イソプロピル-4- (p-tert-ブチル-フェニル) インデニル) (2, 7-ジメチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

A- (2-イソプロピル-4- (p-tert-ブチル-フェニル) インデニル) (2, 5, 6, 7-テトラメチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

A- (2-イソプロピル-6-メチル-4- (p-tert-ブチル-フェニル) インデニル) (2, 6-ジメチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

A- (2-イソプロピル-4-フェニル-インデニル) (2, 7-ジメチル-4- (p-tert-ブチル-フェニル) -インデニル) ジルコニウムジクロライド、

A- (2-イソプロピル-4-フェニル-インデニル) (2, 5, 6, 7-テトラメチル-4- (p-tert-ブチル-フェニル) -インデニル) ジルコニウムジクロライド、

A- (2-イソプロピル-6-メチル-4-フェニル-インデニル) (2, 6-ジメチル-4- (p-tert-ブチル-フェニル) インデニル) ジルコニウムジクロライド、

A- (2-イソプロピル-4- (p-tert-ブチル-フェニル) インデニル) (2-メチル-4- (4-ナフチル) -インデニル) インデニル) ジルコニウムジクロライド、

A- (2-イソプロピル-4- (4-ナフチル) -インデニル) インデニル) (2-メチル-4- (p-tert-ブチル-フェニル) インデニル) ジルコニウムジクロライド、

10

20

30

40

50

- A-ビス (4-ナフチル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-メチル-ベンゾ-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-メチル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-メチル-4- (1-ナフチル) -インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-メチル-4- (2-ナフチル) -インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-メチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-メチル-4-t-ブチル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-メチル-4-イソプロピル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-メチル-4-エチル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-メチル-4-アセナフト-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2, 4-ジメチル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-エチル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-エチル-4-エチル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-エチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-メチル-4, 6-ジイソプロピル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-メチル-4, 5-ジイソプロピル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2, 4, 6-トリメチル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2, 5, 6-トリメチル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2, 4, 7-トリメチル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-メチル-5-イソブチル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-メチル-5-t-ブチル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-メチル-4- (tert-ブチル-フェニル) -インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-メチル-4- (4-メチル-フェニル) -インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-メチル-4- (4-エチル-フェニル) -インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-メチル-4- (4-トリフルオロメチル-フェニル) -インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-メチル-4- (4-メトキシ-フェニル) -インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-エチル-4- (4-tert-ブチル-フェニル) -インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-エチル-4- (4-メチル-フェニル) -インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-エチル-4- (4-エチル-フェニル) -インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-エチル-4- (4-トリフルオロメチル-フェニル) -インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-エチル-4- (4-メトキシ-フェニル) -インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス (2-メチル-4- (4-tert-ブチル-フェニル) -インデニル) ジルコニウムジメチル、
 A-ビス (2-メチル-4- (4-メチル-フェニル) -インデニル) ジルコニウムジメチル、
 A-ビス (2-メチル-4- (4-エチル-フェニル) -インデニル) ジルコニウムジメ

チル、

Aービス(2-メチル-4-(4-トリフルオロメチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジメチル、

Aービス(2-メチル-4-(4-メトキシ-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジメチル、

Aービス(2-エチル-4-(4-tert-ブチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジメチル、

Aービス(2-エチル-4-(4-メチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジメチル、

Aービス(2-エチル-4-(4-エチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジメチル、 10

Aービス(2-エチル-4-(4-トリフルオロメチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジメチル、

Aービス(2-エチル-4-(4-メトキシ-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジメチル、

Aービス(2-イソプロピル-4-(tert-ブチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

Aービス(2-イソプロピル-4-(4-メチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

Aービス(2-イソプロピル-4-(4-エチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、 20

Aービス(2-イソプロピル-4-(4-トリフルオロメチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

Aービス(2-イソプロピル-4-(4-メトキシ-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

Aービス(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

Aービス(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル)ハフニウムジクロライド、

Aービス(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル)チタニウムジクロライド、 30

Aービス(2-イソプロピル-4-(4'-メチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

Aービス(2-イソプロピル-4-(4'-n-プロピル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

Aービス(2-イソプロピル-4-(4'-n-ブチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

Aービス(2-イソプロピル-4-(4'-ヘキシル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

Aービス(2-イソプロピル-4-(4'-sec-ブチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、 40

Aービス(2-イソプロピル-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

Aービス(2-イソプロピル-4-(4'-メチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

Aービス(2-イソプロピル-4-(4'-エチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

Aービス(2-イソプロピル-4-(4'-n-プロピル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、

Aービス(2-イソプロピル-4-(4'-n-ブチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、 50

- Aービス (2-イソプロピル-4-(4'-ヘキシル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-イソプロピル-4-(4'-ペンチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-イソプロピル-4-(4'-シクロヘキシル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-イソプロピル-4-(4'-sec-ブチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-メチル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-メチル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル) ハフニウムジクロライド、
- Aービス (2-メチル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル) チタニウムジクロライド、
- Aービス (2-メチル-4-(4'-メチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-メチル-4-(4'-n-プロピル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-メチル-4-(4'-n-ブチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-メチル-4-(4'-ヘキシル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-メチル-4-(4'-sec-ブチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-エチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-エチル-4-(4'-メチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-エチル-4-(4'-エチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-エチル-4-(4'-n-プロピル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-エチル-4-(4'-n-ブチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-エチル-4-(4'-ヘキシル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-エチル-4-(4'-ペンチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-エチル-4-(4'-シクロヘキシル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-エチル-4-(4'-sec-ブチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-エチル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-n-プロピル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-n-プロピル-4-(4'-メチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
- Aービス (2-n-プロピル-4-(4'-エチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド、

A-ビス(2-n-プロピル-4-(4'-イソ-プロピル-フェニル)-インデニル)
 ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス(2-n-プロピル-4-(4'-n-ブチル-フェニル)-インデニル) ジル
 コニウムジクロライド、
 A-ビス(2-n-プロピル-4-(4'-ヘキシル-フェニル)-インデニル) ジルコ
 ニウムジクロライド、
 A-ビス(2-n-プロピル-4-(4'-シクロヘキシル-フェニル)-インデニル)
 ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス(2-n-プロピル-4-(4'-sec-ブチル-フェニル)-インデニル)
 ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス(2-n-プロピル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル
) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス(2-n-ブチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス(2-n-ブチル-4-(4'-メチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウ
 ムジクロライド、
 A-ビス(2-n-ブチル-4-(4'-エチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウ
 ムジクロライド、
 A-ビス、(2-n-ブチル-4-(4'-n-プロピル-フェニル)-インデニル) ジ
 ルコニウムジクロライド、
 A-ビス(2-n-ブチル-4-(4'-イソ-プロピル-フェニル)-インデニル) ジ
 ルコニウムジクロライド、
 A-ビス(2-n-ブチル-4-(4'-n-ブチル-フェニル)-インデニル) ジルコ
 ニウムジクロライド、
 A-ビス(2-n-ブチル-4-(4'-ヘキシル-フェニル)-インデニル) ジルコニ
 ウムジクロライド、
 A-ビス(2-n-ブチル-4-(4'-シクロヘキシル-フェニル)-インデニル) ジ
 ルコニウムジクロライド、
 A-ビス(2-n-ブチル-4-(4'-sec-ブチル-フェニル)-インデニル) ジ
 ルコニウムジクロライド、
 A-ビス(2-n-ブチル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル)
 ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス(2-ヘキシル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロライド、
 A-ビス(2-ヘキシル-4-(4'-メチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウム
 ジクロライド、
 A-ビス(2-ヘキシル-4-(4'-エチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウム
 ジクロライド、
 A-ビス(2-ヘキシル-4-(4'-n-プロピル-フェニル)-インデニル) ジルコ
 ニウムジクロライド、
 A-ビス(2-ヘキシル-4-(4'-イソ-プロピル-フェニル)-インデニル) ジル
 コニウムジクロライド、
 A-ビス(2-ヘキシル-4-(4'-n-ブチル-フェニル)-インデニル) ジルコニ
 ウムジクロライド、
 A-ビス(2-ヘキシル-4-(4'-n-ヘキシル-フェニル)-インデニル) ジルコ
 ニウムジクロライド、
 A-ビス(2-ヘキシル-4-(4'-シクロヘキシル-フェニル)-インデニル) ジル
 コニウムジクロライド、
 A-ビス(2-ヘキシル-4-(4'-sec-ブチル-フェニル)-インデニル) ジル
 コニウムジクロライド、
 A-ビス(2-ヘキシル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル) ジ
 ルコニウムジクロライド、

10

20

30

40

50

A-ビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデニル)ジル
 コニウムビス(ジメチルアミン)
 A-ビス(2-エチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデニル)ジル
 コニウムジベンジル、
 A-ビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデニル)ジル
 コニウムジメチル、
 A-(2-メチル-4-アザペンタレン)(2-メチル-4-(4'-メチルフェニル)
)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、
 A-(2-メチル-5-アザペンタレン)(2-メチル-4-(4'-メチルフェニル)
)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、
 A-(2-メチル-6-アザペンタレン)(2-メチル-4-(4'-メチルフェニル)
)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、
 A-(2-メチル-4-アザペンタレン)(2-メチル-4-(4'-エチルフェニル)
)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、
 A-(2-メチル-4-チアペンタレン)(2-メチル-4-(4'-n-プロピルフェ
 ニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
 A-(2-メチル-4-アザペンタレン)(2-メチル-4-(4'-イソプロピルフェ
 ニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
 A-(2-メチル-6-アザペンタレン)(2-メチル-4-(4'-イソプロピルフェ
 ニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
 A-(2, 5-ジメチル-6-チアペンタレン)(2-メチル-4-(4'-イソプロピ
 ルフェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
 A-(2-メチル-6-オキサペンタレン)(2-メチル-4-(4'-イソプロピル
 フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、
 A-(2-メチル-6-アザペンタレン)(2-メチル-4-(4'-n-ブチルフェ
 ニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、
 A-(2-メチル-5-チアペンタレン)(2-メチル-4-(4'-n-ブチルフェ
 ニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、
 A-(2-メチル-4-オキサペンタレン)(2-メチル-4-(4'-n-ブチルフェ
 ニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、
 A-(2-メチル-4-チアペンタレン)(2-メチル-4-(4'-s-ブチルフェ
 ニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、
 A-(2-メチル-4-オキサペンタレン)(2-メチル-4-(4'-s-ブチルフェ
 ニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド、
 A-(2-メチル-4-アザペンタレン)(2-メチル-4-(4'-tert-ブチル
 フェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
 A-(2-メチル-6-アザペンタレン)(2-メチル-4-(4'-tert-ブチル
 フェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
 A-(2-メチル-4-アザペンタレン)(2-メチル-4-(4'-n-ペンチルフェ
 ニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
 A-(2-メチル-N-フェニル-6-アザペンタレン)(2-メチル-4-(4'-n
 -ペンチルフェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
 A-(2-メチル-4-オキサペンタレン)(2-メチル-4-(4'-n-ペンチル
 フェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
 A-(2-メチル-4-アザペンタレン)(2-メチル-4-(4'-n-ヘキシルフェ
 ニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
 A-(2-メチル-4-チアペンタレン)(2-メチル-4-(4'-n-ヘキシルフェ
 ニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
 A-(2-メチル-6-チアペンタレン)(2-メチル-4-(4'-n-ヘキシルフェ
 ニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、

10

20

30

40

50

- A- (2, 5-ジメチル-4-チアペンタレン) (2-メチル-4- (4'-n-ヘキシル-フェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2, 5-ジメチル-6-チアペンタレン) (2-メチル-4- (4'-n-ヘキシル-フェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2, 5-ジメチル-6-チアペンタレン) (2-メチル-4- (4'-シクロヘキシル-フェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2-メチル-4-アザペンタレン) (2-メチル-4- (4'-トリメチルシリル-フェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2-メチル-4-チアペンタレン) (2-メチル-4- (4'-トリメチルシリル-フェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、 10
- A- (2-メチル-5-チアペンタレン) (2-メチル-4- (4'-トリメチルシリル-フェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2-メチル-6-チアペンタレン) (2-メチル-4- (4'-トリメチルシリル-フェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2, 5-ジメチル-4-アザペンタレン) (2-メチル-4- (4'-アダマンチル-フェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2-メチル-4-チアペンタレン) (2-メチル-4- (4'-アダマンチル-フェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2-メチル-6-チアペンタレン) (2-メチル-4- (4'-アダマンチル-フェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、 20
- A- (2, 5-ジメチル-4-チアペンタレン) (2-メチル-4- (4'-アダマンチル-フェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2-メチル-4-アザペンタレン) (2-メチル-4- (4'-トリリス (トリフルオロメチル) メチルフェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2, 5-ジメチル-4-アザペンタレン) (2-メチル-4- (4'-トリリス (トリフルオロメチル) メチルフェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2-メチル-4-チアペンタレン) (2-メチル-4- (4'-トリリス (トリフルオロメチル) メチルフェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2-メチル-6-チアペンタレン) (2-メチル-4- (4'-トリリス (トリフルオロメチル) メチルフェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、 30
- A- (2-メチル-4-アザペンタレン) (2-エチル-4- (4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2-メチル-5-アザペンタレン) (2-n-ブチル-4- (4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2-メチル-N-フェニル-6-アザペンタレン) (2-メチル-4- (4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2-メチル-4-アザペンタレン) (2-メチルインデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2-メチル-N-フェニル-4-アザペンタレン) (2-メチルインデニル)-ジルコニウムジクロライド、 40
- A- (2-メチル-4-チアペンタレン) (2-メチルインデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2-メチル-5-チアペンタレン) (2-メチルインデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2-メチル-6-チアペンタレン) (2-メチルインデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2-メチル-4-アザペンタレン) (インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2-メチル-5-アザペンタレン) (インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2-メチル-6-アザペンタレン) (インデニル)-ジルコニウムジクロライド、
- A- (2-メチル-N-フェニル-4-アザペンタレン) (インデニル)-ジルコニウムジ 50

Aービス（2－メチル－4－アザペンタレン）ジルコニウムジクロライド、
Aービス（2－メチル－N－フェニル－4－アザペンタレン）ジルコニウムジクロライド
、及び

Aービス（2－メチル－4－チアペンタレン）ジルコニウムジクロライドからなる群から
選択され、

Aはジメチルシランジイル、ジエチルシランジイル、ジプロピルシランジイル、ジブチル
シランジイル、ジペンチルシランジイル、ジフェニルシランジイル、ジヘキシルシランジ
イル、ジヘプチルシランジイル、ジオクチルシランジイル、ジノナニルシランジイル、ジ
デカニルシランジイル、ジウンデカニルシランジイル、ジドデカニルシランジイル、ジメ
チルゲルマンジイル、ジエチルゲルマンジイル、ジプロピルゲルマンジイル、ジブチルゲ
ルマンジイル、ジペンチルゲルマンジイル、ジフェニルゲルマンジイル、ジヘキシルゲル
マンジイル、ジヘプチルゲルマンジイル、ジオクチルゲルマンジイル、ジノナニルゲルマ
ンジイル、ジデカニルゲルマンジイル、ジウンデカニルゲルマンジイル、又は、ジドデカ
ニルゲルマンジイル（ヘキシル（メチル）ゲルマンジイル、エチル（メチル）ゲルマンジ
イル、フェニル（メチル）ゲルマンジイル、エチル（メチル）シランジイル、プロピル（
メチル）シランジイル、3, 3, 3－トリフルオロプロピル（メチル）シランジイル、プロ
ピル（エチル）シランジイル、フェニル（メチル）シランジイル、ブチル（メチル）シ
ランジイル、ブチル（エチル）シランジイル、ブチル（プロピル）シランジイル、ペンチ
ル（メチル）シランジイル、ペンチル（エチル）シランジイル、ペンチル（プロピル）シ
ランジイル、ペンチル（ブチル）シランジイル、ヘキシル（メチル）シランジイル、ヘキ
シル（エチル）シランジイル又はヘキシル（プロピル）シランジイル）、ジプロピルシラ
ンジイル、ジブチルシランジイル、ジペンチルシランジイル、ジヘキシルシランジイル、
ジヘプチルシランジイル、ジオクチルシランジイル、ジノニルシランジイル、ジデシルシ
ランジイル、ジウンデシルシランジイル、ジドデシルシランジイル、ジプロピルゲルマン
ジイル、ジブチルゲルマンジイル、ジペンチルゲルマンジイル、ジヘキシルゲルマンジイ
ル、ジヘプチルゲルマンジイル、ジオクチルゲルマンジイル、ジノニルゲルマンジイル、
ジデシルゲルマンジイル、ジウンデシルゲルマンジイル又はジドデシルゲルマンジイル、
ヘキシル（メチル）ゲルマンジイル、ブチル（メチル）シランジイル、ブチル（エチル）
シランジイル、ブチル（プロピル）シランジイル、ペンチル（メチル）シランジイル、ペ
ンチル（エチル）シランジイル、ペンチル（プロピル）シランジイル、ヘキシル（メチル）
シランジイル、ヘキシル（エチル）シランジイル又はヘキシル（プロピル）シランジイ
ル基、並びにそれらの全ての構造異性体から選択される、請求項1記載の方法。

10

20

30

【請求項61】

前記ルイス酸が、式 $M^2 X^1 X^2 X^3$ で表される化合物であり、 M^2 がホウ素、アルミ
ニウム又はガリウムから選択され、 X^1 、 X^2 及び X^3 が同じ又は異なり、各々独立に水
素、1～約20の炭素原子数のアルキル基、6～約15の炭素原子数のアリール基、又は
アルカリル、アラルキル、ハロアルキル若しくはハロアリール基であってそのアルキル基
が1～約10の炭素原子を有し、そのアリール基が6～約20の炭素原子を有し、前記ハ
ロゲン成分はフッ素、塩素、臭素又はヨウ素であってよい、請求項1記載の方法。

【請求項62】

前記ルイス酸が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、トリブチルアルミニウム、トリフルオロボラン、トリフェニルボラン、トリ
ス（4－フルオロフェニル）ボラン、トリス（3, 5－ジフルオロフェニル）ボラン、トリ
ス（4－フルオロメチルフェニル）ボラン、トリス（2, 4, 6－トリフルオロフェニ
ル）ボラン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリス（トリル）ボラン、トリ
ス（3, 5－ジメチルフェニル）ボラン、トリス（3, 5－ジフルオロフェニル）ボ
ラン及び／又はトリス（3, 4, 5－トリフルオロフェニル）ボランからなる群から選択
される、請求項1記載の方法。

40

【請求項63】

前記イオン化合物がテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラフェニル

50

ボレート、 SbF_6^- 、 CF_3SO_3^- 又は ClO_4^- からなる群から選択される非配位アニオンを含んでなる、請求項1記載の方法。

【請求項64】

以下の工程を含んでなる、担持触媒システムの調製方法：

a) 担体材料に約10～30℃の温度で少なくとも1つのアルミノキサンを第1溶媒に含む第1組成物を接触させ、次いでその混合物を0～12時間、20℃に維持し、次いで得られる混合物を30～200℃の温度に加熱し、次いでその混合物を30分～20時間、30～200℃に維持し、次いで任意に第1溶媒の全部又は一部を除去し、及び／又は次いで任意に適切な溶媒を用い1つ以上の洗浄工程を行い、アルミノキサン結合担体材料を調製し、

10

b) 式1a～1dのメタロセンの少なくとも1つ、並びにアルミノキサン又はアルミノキサンの混合物又はイオン化合物及び／又はルイス酸の第2部分を第2溶媒又は懸濁溶媒中で0～100℃の温度で懸濁又は溶解させ、次いで任意に、10～100℃の温度で1分～200時間予備活性化を行い、飽和溶液を調製し、

c) 10～100℃の温度で、b)で調製した混合液をa)で調製した担体材料を結合させたアルミノキサンに添加し、1分～24時間接触させ、担持触媒を調製し、

d) 得られた混合液から溶媒の大部分を除去し、担持触媒を任意に適切な溶媒で洗浄し、

e) 担持共触媒システムを単離し、

f) 任意に、得られた担持触媒システムを1以上のオレフィン単量体と重合させ、重合した担持触媒システムを得る工程。

20

【請求項65】

以下の工程を含んでなる、担持触媒システムの調製方法：

a) 担体材料を、約20℃の温度で、第1溶媒中に担体材料1g当たり少なくとも5mmolのアルミノキサン又はアルミノキサン混合物を含む第1組成物と接触させ、次いで混合液を0.15～2時間約20℃に維持し、次いで得られた混合液を50～160℃の温度に加熱し、1～6時間混合液を50～160℃に維持し、次いで任意に第1溶媒の全部又は一部を除去し、及び／又は次いで任意に適切な溶媒を用い1つ以上の洗浄工程を行い、アルミノキサン結合担体材料を調製し、

b) 式1a～1dの少なくとも1つのメタロセン、及び担体材料1g当たり少なくとも0.5mmoleのアルミノキサン又はアルミノキサン混合物の第2部分を第2溶媒又は懸濁液媒体中で20～50℃の温度で各々懸濁及び／又は溶解させ（メタロセンが担体材料1g当たりアルミノキサン又はアルミノキサン混合物の総量の少なくとも0.1mol%の量で用いられる）、次いで任意に20～30℃の温度で1分～200時間予備活性化を行い、飽和溶液を調製し、

30

c) 10～100℃の温度で、b)で調製した混合液をa)で調製したアルミノキサン結合担体材料に添加し1分～24時間接触させ、担持触媒を調製し、

c) 担持触媒から溶媒の大部分を除去し、

e) 任意に適切な溶媒で得られた担持触媒を洗浄し、及び／又は30～60℃の温度で得られた担持触媒を乾燥させ、並びに

f) 任意に、得られた担持触媒システムを1以上のオレフィン単量体と予備重合させ、予備重合した担持触媒システムを得る工程。

40

【請求項66】

以下の工程を含んでなる、担持触媒システムの調製方法：

a) 担体材料を、約20℃の温度で、トルエンなどの適切な溶媒中に担体材料1g当たり少なくとも10mmolのアルミノキサンを含む第1組成物と接触させ、次いで得られた混合液を80～140℃に加熱し、1～6時間混合液を80～140℃に維持し、次いで任意にトルエンなどの適切な溶媒の全部又は一部を除去し、及び／又は次いで任意に適切な溶媒を用い1つ以上の洗浄工程を行い、アルミノキサン結合担体材料を調製し、

b) 少なくとも1つのメタロセン、及び担体材料1g当たり少なくとも0.5mmoleのアルミノキサン又はアルミノキサン混合物の第2部分をトルエン中で20～50℃の温

50

度で各々懸濁及び／又は溶解させ、そこでは該メタロセンを担体材料 1 g 当たりアルミノキサン又はアルミノキサン混合物の総量の少なくとも 0.1 mol % の量で用い、次いで任意に 20～30℃の温度で 1 分～200 時間予備活性化を行い、飽和溶液を調製し、
c) 10～100℃の温度で、b) で調製した混合液を a) で調製したアルミノキサン結合担体材料に添加し 1 分～24 時間接触させ、担持触媒を調製し、
d) 担持触媒からトルエンの大部分を除去し、
e) 任意に適切な溶媒で得られた担持触媒を洗浄し、及び／又は 30～60℃の温度で得られた担持触媒を乾燥させ、並びに
f) 任意に、得られた担持触媒システムを 1 以上のオレフィン単量体と予備重合させ、予備重合した担持触媒システムを得る工程。

10

【請求項 67】

以下の工程を含んでなる、担持触媒システムの調製方法：

a) 0.5 重量%以下の乾燥減量 (LOD)、及び 1 重量%以上の強熱減量 (LOI) を特徴とする担体材料を、約 20℃の温度で、トルエン中で担体材料 1 g 当たり少なくとも 10 mmol のメチルアルミノキサンを含む第 1 組成物と接触させ、次いで得られた混合液を 110℃に加熱し、1～6 時間混合液を 110℃に維持し、次いで任意にトルエンの全部又は一部を除去し、及び／又は次いで任意に適切な溶媒を用い 1 つ以上の洗浄工程を行い、アルミノキサン結合担体材料を調製し、
b) 式 1 a～1 d の少なくとも 1 つのメタロセン、及び担体材料 1 g 当たり少なくとも 1 mmol のメチルアルミノキサンの第 2 部分をトルエン中で 20～50℃の温度で各々懸濁及び／又は溶解させ、そこでは該メタロセンを担体材料 1 g 当たりアルミノキサンの総量の少なくとも 0.1 mol % の量で用い、次いで任意に 20～30℃の温度で 1 分～200 時間予備活性化を行い、
c) 10～100℃、1 分～24 時間の接触時間で、b) で調製した混合液を a) で調製したメチルアルミノキサン結合担体材料に、b) の飽和懸濁液又は溶液を直接流動でメチルアルミノキサン結合担体材料を通過させるか、又は初期浸漬法を用いて添加し、担持触媒を調製し、ここで、飽和懸濁液又は溶液の量又は飽和工程で用いる総液体積は各々担体材料の総空隙体積の 250%を上回らず、
d) 得られた混合物からトルエンの大部分を除去し、
e) 任意に適切な溶媒で得られた担持触媒を洗浄し、及び／又は 30～60℃の温度で得られた担持触媒を乾燥させ、並びに
f) 任意に、得られた担持触媒システムを 1 以上のオレフィン単量体と予備重合させ、予備重合した担持触媒システムを得る工程。

20

30

【請求項 68】

以下の工程を含んでなる担持触媒システムの調製方法：

a) 0.3 重量%以下の乾燥減量 (LOD)、及び 1.5～3.5 重量%以上の強熱減量 (LOI) を特徴とする担体材料を、約 20℃の温度で、トルエン中で担体材料 1 g 当たり少なくとも 10 mmol のメチルアルミノキサンを含む第 1 組成物と接触させ、次いで得られた混合液を 110℃に加熱し、1～6 時間混合液を 110℃に維持し、次いで任意にトルエンの全部又は一部を除去し、及び／又は次いで任意に適切な溶媒を用い 1 つ以上の洗浄工程を行い、アルミノキサン結合担体材料を調製し、
b) 式 1 a～1 d の少なくとも 1 つのメタロセン、及び担体材料 1 g 当たり少なくとも 1 mmol のメチルアルミノキサンの第 2 部分をトルエン中で 20～50℃の温度で各々懸濁及び／又は溶解させ、そこでは該メタロセンを担体材料 1 g 当たりアルミノキサンの総量の少なくとも 0.1 mol % の量で用い、次いで任意に 20～50℃の温度で 1 分～200 時間予備活性化を行い、
c) 10～100℃、1 分～24 時間の接触時間で、b) で調製した混合液を a) で調製したメチルアルミノキサン結合担体材料に、b) の飽和懸濁液又は溶液を直接流動でメチルアルミノキサン結合担体材料を通過させるか、又は初期浸漬法を用いて添加し、ここで、飽和懸濁液又は溶液の量又は飽和工程で用いる総液体積は各々担体材料の総空隙体積の

40

50

250%を上回らず、

d) 得られた混合物からトルエンの大部分を除去し、

e) 任意に適切な溶媒で得られた担持触媒を洗浄し、及び／又は30～60℃の温度で得られた担持触媒を乾燥させ、並びに

f) 任意に、得られた担持触媒システムを1以上のオレフィン単量体と予備重合させ、予備重合した担持触媒システムを得る工程。

【請求項69】

オレフィンの重合方法であって、

a) 請求項1の方法に従って触媒システムを調製し、

b) 重合反応条件下で約2～約20の炭素原子を有する1つ以上のオレフィン各々と請求項1の方法に従って調製した該触媒システムとを接触することを含む方法。

10

【請求項70】

少なくとも1つのオレフィンが1-オレフィンである、請求項69記載の方法。

【請求項71】

少なくとも1つのオレフィンが式 $R^m-CH=CH-R^n$ の構造を有し、

式中 R^m 及び R^n が同一でも異なってもよく、各々独立に水素原子又は1～約20個の炭素原子を有する基であるか、又は R^m 及び R^n が共に1つ以上の環を形成する、請求項69記載の方法。

【請求項72】

前記オレフィンがエチレン及び4～約20個の炭素原子を有する1-オレフィンを1つ以上含む、請求項69記載の方法。

20

【請求項73】

前記オレフィンがプロピレンを含む、請求項69記載の方法。

【請求項74】

前記オレフィンがプロピレン及びエチレンを含む、請求項69記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はオレフィン重合において好適に使用できる、メタロセン及び共触媒（例えばアルミノキサン）を含む高活性な担持触媒システム、当該触媒システムの経済的な調製方法、当該触媒システムを用いたオレフィンの重合及び共重合方法、並びに当該触媒システムを使用して調製される重合体に関する。

30

【背景技術】

【0002】

メタロセンは、可能であれば1以上の共触媒と組み合わせてオレフィンの重合及び共重合用の触媒成分として使用できる。特に、ハロゲン含有メタロセンが触媒前駆体として用いられ、それは例えばアルミノキサンによって重合活性のカチオン性メタロセン複合体（特許文献1から3）に変換できる。

【0003】

該メタロセンの合成は周知である（特許文献4から11）。メタロセンは例えば、チタン、ジルコニウム、及びハフニウムなどの遷移金属のハロゲン化物とシクロペンタジエニル金属化合物とを反応させることによって製造できる。

40

【0004】

また、重合活性、立体選択性、レギオ選択性、及び最大達成可能重合体分子量などの、メタロセンの基本的な特性を、リガンド球体の特定の置換パターンによって体系的に制御することも周知である。しかしながら、オレフィンの立体選択的及びレギオ選択的重合に用いるときは異性体的に純粋なラセミ体の調製が不可欠であるが、それは対応するメソ体がアタクチックポリプロピレンなどの望ましくないアタクチック重合体を生成するからである。純粋なラセミ異性体とは、ラセミ：メソの比率が少なくとも5、好ましくは10であること意味すると理解されている。

50

【0005】

オレフィンのポリオレフィン重合、特にプロピレン重合又は他のオレフィンとプロピレンとの共重合に用いる当該立体選択的及び／又はレギオ選択的メタロセンであって、本発明のシステム触媒に用いるメタロセンとして有用かつ好適なものは文献により周知である。例えば、かかるメタロセンは特許文献12から113に開示されている。

【0006】

メタロセンタイプの遷移金属成分及びアルミノキサンタイプの共触媒成分を含む可溶性の均一な触媒システムを用いるポリオレフィンの調製方法が周知である。かかる可溶性の均一な触媒システムを用いた重合では、重合体が固体として得られる場合には反応装置の壁及びスターラー上に重い沈着物が形成される。これらの沈着物は、メタロセン及び／又は共触媒が懸濁液中に溶解した形で存在する場合にはいつでも、重合体粒子の凝集により形成される。反応装置中の沈殿物は迅速に相当な厚さとなり、高い強度を有する。これらは、冷却媒体との熱交換を妨げるため、定期的に除去しなければならない。かかる均一な触媒システムは、液状単量体又はガス相中での産業的利用が不可能である。

【0007】

反応装置中の沈着物形成を回避するために、メタロセン及び／又は共触媒として機能するアルミニウム化合物を無機担体材料上に固定した担持触媒システムが提唱されている。一例として、特許文献114又は115でメタロセン及び対応する担持触媒システムが開示されている。かかる担持触媒システムは重合体、特に約156℃以下の融点を有するポリプロピレンを与える。

【0008】

担持触媒を調製する他の様々な方法が周知である。特許文献116によると、担持メタロセン触媒は例えば、メタロセン及びアルミノキサンを含む溶液と担体材料を混合し、溶媒を真空除去することによって得られる。ゆえに飽和溶液の液量は担体材料の空隙体積より大きい。

【0009】

他の方法では、メタロセンを含む溶液と担体材料を、飽和液量が担体材料の空隙体積と等しいかより小さい態様で混合する（特許文献117）。真空下で溶媒を除去することにより固体触媒を乾燥粉末として分離できる。

【0010】

他の担持メタロセン触媒システムが特許文献118に開示されている。ここではメタロセンを溶媒中に溶解させ、担体材料の存在下で、メタロセン化合物がほとんど溶解しない他の溶媒を添加して沈殿させる。それにより触媒は担体材料の表面、及び孔の内部に固定される。

【0011】

更に別法では、担持メタロセン触媒はメタロセン成分を含む飽和溶液で担体材料を飽和させることによって得ることが可能で、該飽和溶液を担体材料中に流入させることを特徴とする（特許文献119）。

【0012】

一般に、これまでに開発されたかかる担持触媒システムの主要な欠点として、50℃～100℃の産業的に採用される重合温度下での生産性が低いことが挙げられる。ゆえに、これらの触媒の産業的な有用性は、確立されたチーグラ－ナッタチタン触媒への商業的競争力に達しない限り疑問である。必要となるメタロセン及び共触媒などの触媒成分が一般に高価な化学製品であるため、触媒経費を減らして競争力を高めることには限度があり、他の選択肢として触媒生産性を上昇させることが唯一残されているに過ぎない。

【特許文献1】欧州特許出願公開第0129368号公報

【特許文献2】欧州特許出願公開第0284708号公報

【特許文献3】欧州特許出願公開第0302424号公報

【特許文献4】米国特許第4752597号公報

【特許文献5】米国特許第5017714号公報

【特許文献6】	米国特許第5391790号公報	
【特許文献7】	米国特許第5616747号公報	
【特許文献8】	欧州特許第0320762号公報	
【特許文献9】	欧州特許第0416815号公報	
【特許文献10】	欧州特許第0537686号公報	
【特許文献11】	欧州特許第0669340号公報	
【特許文献12】	米国特許第4530914号公報	
【特許文献13】	米国特許第4542199号公報	
【特許文献14】	米国特許第4769910号公報	
【特許文献15】	米国特許第4808561号公報	10
【特許文献16】	米国特許第4871705号公報	
【特許文献17】	米国特許第4931417号公報	
【特許文献18】	米国特許第4933403号公報	
【特許文献19】	米国特許第4937299号公報	
【特許文献20】	米国特許第5017714号公報	
【特許文献21】	米国特許第5026798号公報	
【特許文献22】	米国特許第5057475号公報	
【特許文献23】	米国特許第5120867号公報	
【特許文献24】	米国特許第5132381号公報	
【特許文献25】	米国特許第5145819号公報	20
【特許文献26】	米国特許第5155180号公報	
【特許文献27】	米国特許第5198401号公報	
【特許文献28】	米国特許第5239022号公報	
【特許文献29】	米国特許第5243001号公報	
【特許文献30】	米国特許第5276208号公報	
【特許文献31】	米国特許第5278119号公報	
【特許文献32】	米国特許第5296434号公報	
【特許文献33】	米国特許第5304614号公報	
【特許文献34】	米国特許第5324800号公報	
【特許文献35】	米国特許第5328969号公報	30
【特許文献36】	米国特許第5329033号公報	
【特許文献37】	米国特許第5350723号公報	
【特許文献38】	米国特許第5374752号公報	
【特許文献39】	米国特許第5391790号公報	
【特許文献40】	米国特許第5416178号公報	
【特許文献41】	米国特許第5436305号公報	
【特許文献42】	米国特許第5455366号公報	
【特許文献43】	米国特許第5510502号公報	
【特許文献44】	米国特許第5532396号公報	
【特許文献45】	米国特許第5543373号公報	40
【特許文献46】	米国特許第5554704号公報	
【特許文献47】	米国特許第5576260号公報	
【特許文献48】	米国特許第5612428号公報	
【特許文献49】	米国特許第5616663号公報	
【特許文献50】	米国特許第5629254号公報	
【特許文献51】	米国特許第5635437号公報	
【特許文献52】	米国特許第5661096号公報	
【特許文献53】	米国特許第5672668号公報	
【特許文献54】	米国特許第5679812号公報	
【特許文献55】	米国特許第5723640号公報	50

【特許文献 5 6】	米国特許第 5 7 3 9 3 6 6 号公報	
【特許文献 5 7】	米国特許第 5 7 4 1 8 6 8 号公報	
【特許文献 5 8】	米国特許第 5 7 7 0 7 5 3 号公報	
【特許文献 5 9】	米国特許第 5 7 8 6 4 3 2 号公報	
【特許文献 6 0】	米国特許第 5 8 3 0 8 2 1 号公報	
【特許文献 6 1】	米国特許第 5 8 4 0 6 4 4 号公報	
【特許文献 6 2】	米国特許第 5 8 4 0 9 4 8 号公報	
【特許文献 6 3】	米国特許第 5 8 5 2 1 4 2 号公報	
【特許文献 6 4】	米国特許第 5 9 2 9 2 6 4 号公報	
【特許文献 6 5】	米国特許第 5 9 3 2 6 6 9 号公報	10
【特許文献 6 6】	米国特許第 6 0 1 7 8 4 1 号公報	
【特許文献 6 7】	米国特許第 6 0 5 1 5 2 2 号公報	
【特許文献 6 8】	米国特許第 6 0 5 1 7 2 7 号公報	
【特許文献 6 9】	米国特許第 6 0 5 7 4 0 8 号公報	
【特許文献 7 0】	米国特許第 6 0 8 7 2 9 1 号公報	
【特許文献 7 1】	米国特許第 6 1 0 0 2 1 4 号公報	
【特許文献 7 2】	米国特許第 6 1 1 4 4 7 9 号公報	
【特許文献 7 3】	米国特許第 6 1 1 7 9 5 5 号公報	
【特許文献 7 4】	米国特許第 6 1 2 4 2 3 0 号公報	
【特許文献 7 5】	米国特許第 6 1 4 0 4 3 2 号公報	20
【特許文献 7 6】	米国特許第 6 1 9 4 3 4 1 号公報	
【特許文献 7 7】	米国特許第 6 2 1 8 5 5 8 号公報	
【特許文献 7 8】	米国特許第 6 2 2 8 7 9 5 号公報	
【特許文献 7 9】	米国特許第 6 2 4 2 5 4 4 号公報	
【特許文献 8 0】	米国特許第 6 2 4 5 7 0 6 号公報	
【特許文献 8 1】	米国特許第 6 2 5 2 0 9 7 号公報	
【特許文献 8 2】	米国特許第 6 2 5 5 5 0 6 号公報	
【特許文献 8 3】	米国特許第 6 2 5 5 5 1 5 号公報	
【特許文献 8 4】	米国特許第 6 3 7 6 4 0 7 号公報	
【特許文献 8 5】	米国特許第 6 3 7 6 4 0 8 号公報	30
【特許文献 8 6】	米国特許第 6 3 7 6 4 0 9 号公報	
【特許文献 8 7】	米国特許第 6 3 7 6 4 1 0 号公報	
【特許文献 8 8】	米国特許第 6 3 7 6 4 1 1 号公報	
【特許文献 8 9】	米国特許第 6 3 7 6 4 1 2 号公報	
【特許文献 9 0】	米国特許第 6 3 7 6 4 1 3 号公報	
【特許文献 9 1】	米国特許第 6 3 7 6 6 2 7 号公報	
【特許文献 9 2】	米国特許第 6 3 8 0 1 2 0 号公報	
【特許文献 9 3】	米国特許第 6 3 8 0 1 2 1 号公報	
【特許文献 9 4】	米国特許第 6 3 8 0 1 2 2 号公報	
【特許文献 9 5】	米国特許第 6 3 8 0 1 2 3 号公報	40
【特許文献 9 6】	米国特許第 6 3 8 0 1 2 4 号公報	
【特許文献 9 7】	米国特許第 6 3 8 0 3 3 0 号公報	
【特許文献 9 8】	米国特許第 6 3 8 0 3 3 1 号公報	
【特許文献 9 9】	米国特許第 6 3 8 0 3 3 4 号公報	
【特許文献 1 0 0】	米国特許第 6 3 9 9 7 2 3 号公報	
【特許文献 1 0 1】	米国特許第 6 4 4 4 6 0 6 号公報	
【特許文献 1 0 2】	米国特許第 6 4 6 9 1 1 4 号公報	
【特許文献 1 0 3】	米国特許出願第 2 0 0 1 / 0 2 1 7 5 5 号公報	
【特許文献 1 0 4】	米国特許出願第 2 0 0 3 / 0 1 4 9 1 9 9 号公報	
【特許文献 1 0 5】	欧州特許第 5 7 6 9 7 0 号公報	50

【特許文献106】欧州特許第611773号公報
【特許文献107】国際公開第97/32906号パンフレット
【特許文献108】国際公開第98/014585号パンフレット
【特許文献109】国際公開第98/22486号パンフレット
【特許文献110】国際公開第00/12565号パンフレット
【特許文献111】国際公開第01/48034号パンフレット
【特許文献112】国際公開第03/045964号パンフレット
【特許文献113】国際公開第03/106470号パンフレット
【特許文献114】欧州特許出願公開第0576970号公報
【特許文献115】国際公開第01/48034号パンフレット
【特許文献116】国際公開第94/28034号パンフレット
【特許文献117】国際公開第94/14856号パンフレット
【特許文献118】国際公開第98/01481号パンフレット
【特許文献119】国際公開第00/05277号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の課題は、最新技術であるこの触媒システムの主要な欠点を挙げ、産業的に採用される50℃～100℃の重合温度条件下で改善された重合性能を有する担持触媒システムを提供することである。

【0014】

更にまた、本発明の課題は担持メタロセン触媒の経済的な調製方法を提供することであり、それにより例えば異なるメタロセン成分の場合でも普遍的に適用でき、触媒生産性の向上を伴う触媒システムが実現できる。得られる担持触媒は、均一にロードされなければならない。

【0015】

本発明の他の課題は、上記の方法によって担持メタロセン触媒を提供すること、及び本発明の触媒システムを用いた、産業的に採用される重合条件下でポリオレフィンを調製するための環境にやさしく経済的な方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本明細書では、触媒システムの調製方法を提供する。該方法は、担体材料と少なくとも1つのアルミノキサンを第1溶媒中に含む第1組成物と結合させ、アルミノキサンを結合させた担体材料を調製し、アルミノキサンを結合させた該担体材料に少なくとも1つのメタロセン化合物、第2溶媒及び共触媒を含む第2組成物を接触させる工程を含んでなり、該共触媒は少なくとも1つのアルミノキサンのみ、又はイオン化合物及び／若しくはルイス酸との組み合わせからなる第2部分を含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の課題は、少なくとも1つのメタロセン、少なくとも1つの共触媒、少なくとも1つの担体材料、並びに必要に応じて少なくとも1つの金属化合物及び更なる1つの付加成分を含む、一定の担持触媒システムの調製方法によって提供される。本発明では該触媒システムは、少なくとも1つのメタロセン、少なくとも1つの共触媒、1つの担体材料、並びに必要に応じて少なくとも1つの金属化合物及び1つの更なる付加成分を結合させて調製する。より詳細には、本発明の触媒システムは、適切な溶媒中、高温で少なくとも1つの担体材料をアルミニウムオキサンの第1部分又はアルミノキサン混合物と結合させて調製する。次の飽和工程では、アルミノキサンを結合させた担体材料を、メタロセン成分、及びアルミノキサンの第2部分又はアルミノキサン若しくはイオン化合物及び／若しくはルイス酸の混合物との接触に供される。

【0018】

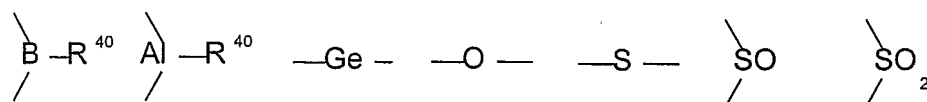
本発明の触媒システムのメタロセン成分として、下記の式 1 の化合物の少なくとも 1 つを用いる。メタロセン成分という用語は、少なくとも 1 つの置換又は非置換のシクロペンタジエニル基を有する式 1 にて表される有機遷移金属化合物であると理解される。

【0019】

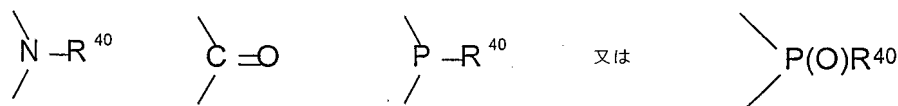


式中、 n は 0 又は 1 であり、 m は 1、2 又は 3 であり、 q は 1、2 又は 3 であり、及び m と q の合計は M^1 の酸化状態に等しく、 L^1 は同一又は異なり、各々置換された又は非置換の置換単核又は多核炭化水素基、又は 1 つ以上のヘテロ原子を含む 1 つ以上の炭化水素基（例えば置換又は非置換シクロペンタジエニル、インデニル、テトラヒドロインデニル、アズレニル、フルオレニル、アザペントレニル、チアペントレニル又はオキサペントレニル基）であって、 M^1 と配位し、 R^1 は同一又は異なり、各々水素原子、炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ～ 約 20 のアリール基、炭素原子数 約 6 ～ 約 10 のアリールオキシ基、炭素原子数 2 ～ 約 10 のアルケニル基、OH 基、ハロゲン原子又は NR^{32} 基（式中、 R^{32} は炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルキル基又は炭素原子数 6 ～ 約 14 のアリール基である。）であり、2 つ又は 3 つの R^1 が 1 以上の環を形成し、 M^1 は元素周期律表の I V b 族の金属であり、 R^9 は 2 つのリガンド L^1 を結合させる架橋基であり、 R^9 は以下から選択され、

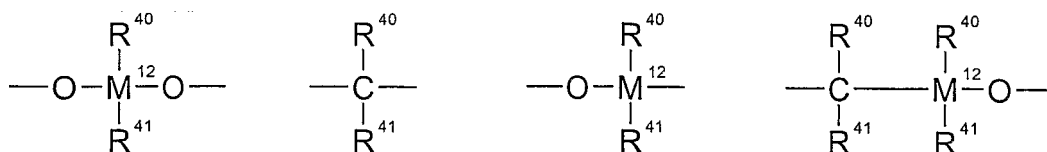
10



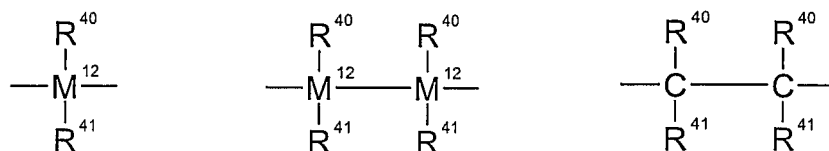
20



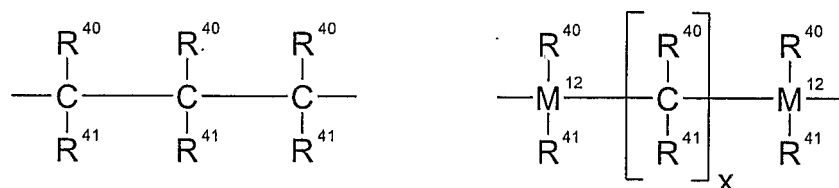
【化 2】



30



40



式中、 R^{40} 及び R^{41} は、同じ指数同士の場合も同一又は異なり、各々水素原子、炭素原子数 1 ～ 約 30 個のアルキル基、炭素原子数 6 ～ 約 40 個のアリール基、炭素原子数 1 ～ 約 10 個のフルオロアルキル基、炭素原子数 1 ～ 約 10 個のアルコキシ基、炭素原子

50

数 6 ～ 約 10 個のアリールオキシ基、炭素原子数 2 ～ 約 10 個のアルケニル基、炭素原子数 7 ～ 約 40 個のアリールアルキル基、炭素原子数 7 ～ 約 40 個のアルキルアリール基、置換された又は非置換アルキルシリル、アルキル（アリール）シリル又はアリールシリル基、又は炭素原子数 8 ～ 約 40 個のアリールアルケニル基などの $C_1 - C_{40}$ 基である。 R^{40} 及び R^{41} はそれらと結合する原子と 1 つ以上の環系を形成できるか、又は R^{40} 及び $/$ 又は R^{41} は Si、B、Al、O、S、N 若しくは P、又は Cl 若しくは Br などのハロゲン原子など、更なるヘテロ原子（すなわち非炭素原子）を含んでもよく、 x は 1 ～ 18 の整数であり、 M^{12} はケイ素、ゲルマニウム又はスズであり、及び R^9 もまた式 1 の 2 つの単位を互いに連結できるか、又は R^9 は $R^9 - Z^1$ 基を形成し、 R^9 は 1 つの L^1 基及び M^1 と結合する Z^1 と結合し、 Z^1 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{42}$ 又は PR^{42} などの窒素、リン、酸素又は硫黄を含み、 R^{42} が水素原子、炭素原子数 1 ～ 約 30 のアルキル基、炭素原子数 3 ～ 10 のシクロアルキル基、炭素原子数 6 ～ 約 40 のアリール基、炭素原子数 1 ～ 約 10 のフルオロアルキル基、炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ～ 約 10 のアリールオキシ基、炭素原子数 2 ～ 約 10 のアルケニル基、炭素原子数 7 ～ 約 40 のアリールアルキル基、炭素原子数 7 ～ 約 40 のアルキルアリール基、置換型又は非置換のアルキルシリル基、アルキル（アリール）シリル基若しくはアリールシリル基、又は炭素原子数 8 ～ 約 40 のアリールアルケニル基などの $C_1 - C_{40}$ 基である。

10

【0020】

本発明に係る触媒システムのメタロセン成分として、好ましくは以下の式 1 a の化合物の少なくとも 1 つを用いる。

20



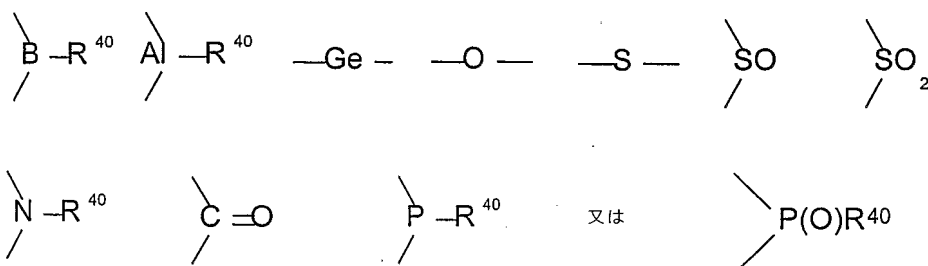
式中、 L^1 及び L^2 は各々独立して、同一又は異なり、各々置換された又は非置換の置換単核又は多核炭化水素基、又は 1 つ以上のヘテロ原子を含む 1 つ以上の炭化水素基（例えば置換又は非置換シクロペンタジエニル、インデニル、テトラヒドロインデニル、アズレニル、フルオレニル、アザペンタレニル、チアペンタレニル又はオキサペンタレニル基）であって、中心原子 M^1 とサンドイッチ構造を形成でき、 R^1 及び R^2 は同一又は異なり、各々水素原子、炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルコキシ基、炭素原子数 6 ～ 約 20 のアリール基、炭素原子数約 6 ～ 約 10 のアリールオキシ基、炭素原子数 2 ～ 約 10 のアルケニル基、OH 基、ハロゲン原子又は NR^{232} 基（式中、 R^{232} は炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルキル基又は炭素原子数 6 ～ 約 14 のアリール基である。）であるか、 R^1 及び R^2 は 1 以上の環を形成する。

30

【0021】

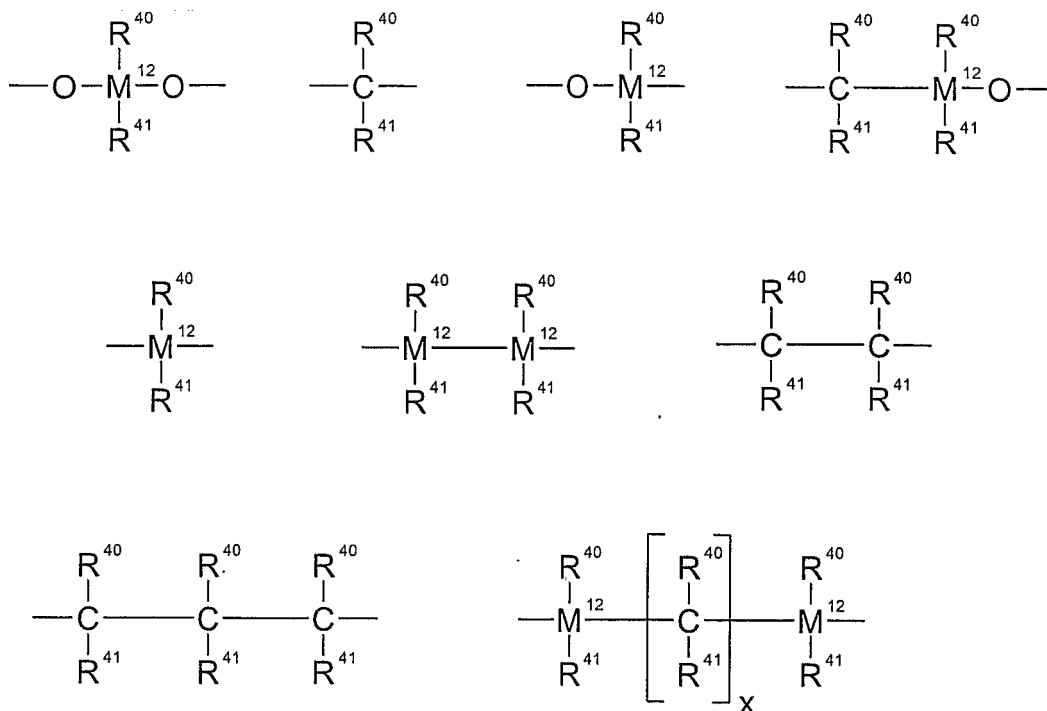
M^1 は元素周期律表の IVb 族の金属であり、 R^9 は配位子 L^1 及び L^2 の間を架橋し、 R^9 は以下から選択され、

【化 3】



40

【化 4】



10

20

30

40

式中、 R^{40} 及び R^{41} は、同じ指数同士の場合も、同一又は異なり、各々水素原子、炭素原子数 1～約 30 個のアルキル基、炭素原子数 6～約 40 個のアリール基、炭素原子数 1～約 10 個のフルオロアルキル基、炭素原子数 1～約 10 個のアルコキシ基、炭素原子数 6～約 10 個のアリールオキシ基、炭素原子数 2～約 10 個のアルケニル基、炭素原子数 7～約 40 個のアリールアルキル基、炭素原子数 7～約 40 個の置換された又は非置換アルキルシリル、アルキル（アリール）シリル又はアリールシリル基、アルキルアリール基、又は炭素原子数 8～約 40 個のアリールアルケニル基などの $C_1 - C_{40}$ 基である。 R^{40} 及び R^{41} はそれらと結合する原子と 1 つ以上の環系を形成できるか、又は R^{40} 及び／又は R^{41} は Si、B、Al、O、S、N 若しくは P、又は Cl 若しくは Br などのハロゲン原子など、更なるヘテロ原子（すなわち非炭素原子）を含んでもよく、 x は 1～18 の整数であり、 M^{12} はケイ素、ゲルマニウム又はスズであり、及び R^9 もまた式 1a の 2 つの単位を互いに連結できる。式 1a では、好ましくは M^1 はジルコニウム又はハフニウムであり、 L^1 及び L^2 は同一又は異なり、各々置換シクロペンタジエニル、インデニル、テトラヒドロインデニル、アズレニル、フルオレニル、アザペンタレニル、チアペンタレニル又はオキサペンタレニルであり、中心原子 M^1 とサンドイッチ構造を形成でき、 R^9 は $R^{40} R^{41} Si =$ 、 $R^{40} R^{41} Ge =$ 、 $R^{40} R^{41} C =$ 又は $-(R^{40} R^{41} C - C R^{40} R^{41}) -$ であり、式中、 R^{40} 及び R^{41} は同一又は異なり、各々水素原子、炭素原子数 1～約 30 個の炭化水素基（特に炭素原子数 1～約 10 個のアルキル基）、炭素原子数 6～約 40 個のアリール基、炭素原子数 7～約 14 個のアリールアルキル基、炭素原子数 7～約 14 個のアルキルアリール基、又は置換若しくは非置換アルキルシリル、アルキル（アリール）シリル又はアリールシリル基である。

【0022】

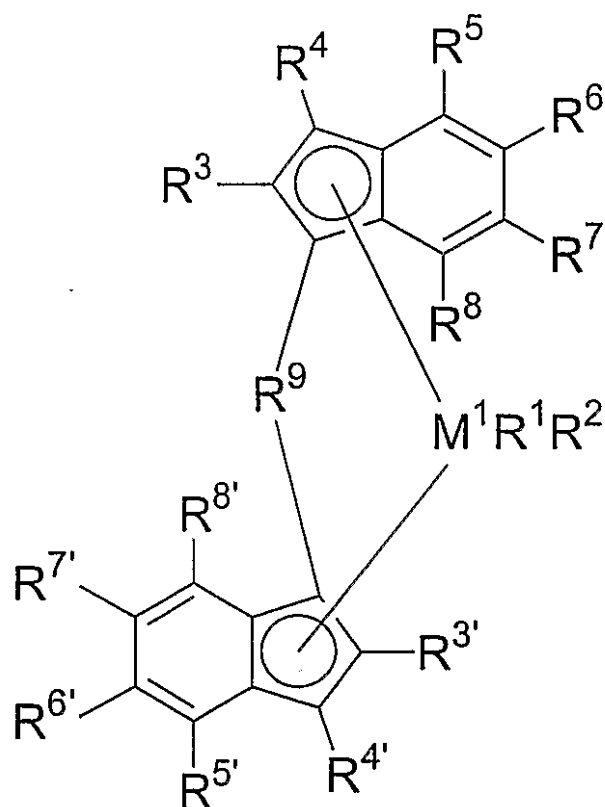
式 1a では、特に好ましくは、 M^1 はジルコニウムであり、 L^1 及び L^2 は同一又は異なり、各々置換インデニル、アズレニル、フルオレニル、アザペンタレニル、チアペンタレニル又はオキサペンタレニルであり、中心原子 M^1 とサンドイッチ構造を形成でき、架橋単位 R^9 は $R^{40} R^{41} Si =$ 又は $R^{40} R^{41} Ge =$ であり、式中、 R^{40} 及び R^{41} は同一又は異なり、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、シクロペンチル、シクロペンタジエニル又はシクロヘキシル、フェニル、ベンジル、トリメチルシリル又は 3, 3, 3-トリフルオロプロピル基である。

50

【0023】

より好ましくは、本発明に係る触媒システムのメタロセン成分として、以下の式1bの化合物の少なくとも1つを用いる。

【化5】



(1b)

式中、置換基及び指数は、以下の意味を有する。M¹は元素周期律表のIVb族の金属であり、R¹及びR²は同一又は異なり、各々水素原子、炭素原子数1～約10のアルキル基、炭素原子数1～約10のアルコキシ基、炭素原子数6～約20のアリール基、炭素原子数6～約10のアリールオキシ基、炭素原子数2～約10のアルケニル基、OH基、ハロゲン原子又はNR₂^{3 2}基（式中、R^{3 2}は炭素原子数1～約10のアルキル基又は炭素原子数6～約14のアリール基である。）であり、R¹及びR²は1以上の環を形成してもよく、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、並びに、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}、R^{6'}、R^{7'}及びR^{8'}は同一又は異なり、各々水素原子、直鎖状、環状又は分枝状炭化水素基（例えば炭素原子数1～約10のアルキル基、炭素原子数2～約10のアルケニル基、炭素原子数6～約20のアリール基、炭素原子数7～約40のアリールアルキル基、炭素原子数7～約40のアルキルアリール基、又は8～約40炭素原子のアリールアルケニル基）、又は置換若しくは非置換アルキルシリル基、アルキル（アリール）シリル基又はアリールシリル基であり、但しR³及びR^{3'}は水素でない。これらの基は、Si、B、Al、O、S、N又はPなどの1個以上のヘテロ原子、及び／又はF、Cl又はBrなどのハロゲン原子を含有してもよく、及び／又は2つの隣接する基R⁵とR⁶又はR^{5'}とR^{6'}、R⁶とR⁷又はR^{6'}とR^{7'}、R⁷とR⁸又はR^{7'}とR^{8'}は各々の場合で炭化水素環を形成してもよく、架橋単位R⁹は式1aにて上述した意味を有する。

【0024】

化合物1bに対応する4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル及び1つ以上のヘテロ原子を含むインデニルアナログも同様に重要である。

【0025】

式1bでは好ましくは M^1 はジルコニウム又はハフニウムであり、 R^1 及び R^2 は同一又は異なり、炭素原子数1～約10のアルキル基、炭素原子数1～約10のアルコキシ基、炭素原子数6～約10のアリールオキシ基又はハロゲン原子であるか、又は R^1 及び R^2 は共に1以上の環系を形成し、 R^3 及び R^3' は同一又は異なり、各々ハロゲン化してもよい直鎖状、環状又は分枝炭化水素基であり、例えば炭素原子数1～10のアルキル基又は炭素原子数2～約10のアルケニル基であり、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、並びに R^4' 、 R^5' 、 R^6' 、 R^7' 及び R^8' は同一又は異なり、各々水素原子、置換又は非置換アルキルシリル若しくはアリールシリル基、炭素原子数1～約10の直鎖状、環状若しくは分枝状アルキル基、又は炭素原子数6～約10のアリール基であり、Si、B、Al、O、S、N又はPなどの1以上のヘテロ原子、及び／又はF、Cl又はBrなどのハロゲン原子を含有してもよく、及び／又は2つの隣接する基 R^5 と R^6 、又は R^5' と R^6' は炭化水素環を形成してもよく、 R^9 は $R^{40}R^{41}Si=$ 、 $R^{40}R^{41}Ge=$ 、 $R^{40}R^{41}C=$ 又は $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ であり、式中、 R^{40} 及び R^{41} は同一又は異なり、各々水素原子、炭素原子数1～約30個の炭化水素基（特に炭素原子数1～約10個のアルキル基）、炭素原子数6～約40個のアリール基、炭素原子数7～約14個のアリールアルキル基、炭素原子数7～約14個のアルキルアリール基、又は置換若しくは非置換アルキルシリル、アルキル（アリール）シリル又はアリールシリル基である。

10

【0026】

20

化合物1bに対応する4，5，6，7-テトラヒドロインデニル及びヘテロ原子（単数又は複数）含有インデニルアナログが同様に重要である。

【0027】

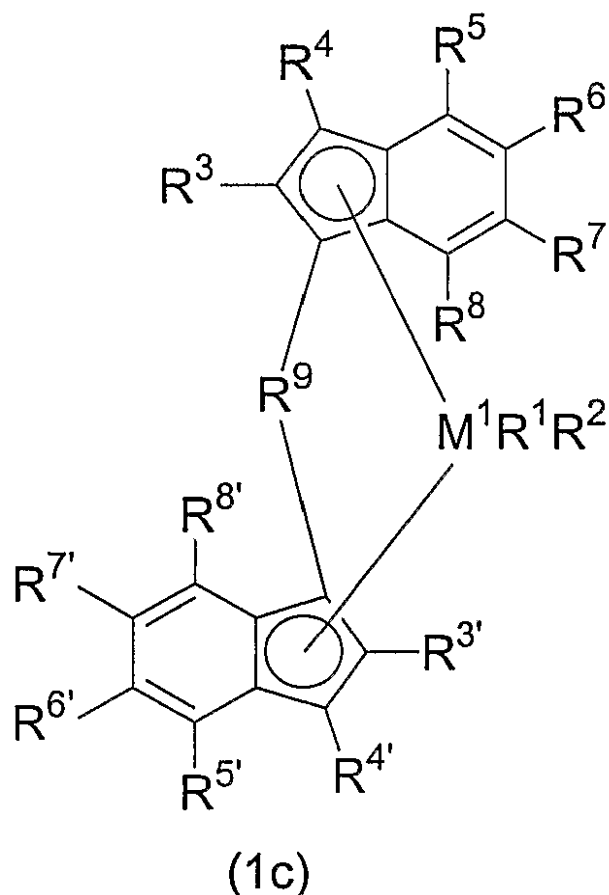
式1bでは、好ましくは M^1 はジルコニウムであり、 R^1 及び R^2 は同一又は異なり、メチル、塩素又はフェノラートであり、 R^3 及び R^3' は同一又は異なり、各々ハロゲン化してもよい直鎖状、環状又は分枝炭化水素基であり、例えば炭素原子数1～約10のアルキル基又は炭素原子数2～約10のアルケニル基であり、 R^4 及び R^4' は水素であり、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、並びに R^5' 、 R^6' 、 R^7' 、 R^8' は同一又は異なり、各々水素原子又は炭素原子数1～約10の直鎖状、環状又は分枝状のアルキル基、又は炭素原子数6～約10のアリール基であり、及び／又は2つの隣接する基 R^5 と R^6 及び R^5' と R^6' は各々共に環系を形成でき、 R^9 は $R^{40}R^{41}Si=$ 又は $R^{40}R^{41}Ge=$ であり、式中、 R^{40} 及び R^{41} は同一又は異なり、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、シクロペンチル、シクロペンタジエニル又はシクロヘキシル、フェニル、ベンジル、トリメチルシリル又は3，3，3-トリフルオロプロピル基である。

30

【0028】

高い剛性が必要な高融点ポリプロピレンの製造のため、最も好ましくは、本発明に係る触媒システムのメタロセン成分として以下の式1cで示される少なくとも1種の化合物を用いる。

【化 6】



10

20

30

40

式中、置換基及び指数は以下の意味を有する。M¹は元素周期律表のⅣb族の金属であり、R¹及びR²は同一又は異なり、各々水素原子、炭素原子数1～約10のアルキル基、炭素原子数1～約10のアルコキシ基、炭素原子数6～約20のアリール基、炭素原子数6～約10のアリールオキシ基、炭素原子数2～約10のアルケニル基、OH基、ハロゲン原子又はNR₂^{3 2}基（式中、R^{3 2}は炭素原子数1～約10のアルキル基又は炭素原子数6～約14のアリール基である。）であり、R¹及びR²は1以上の環を形成してもよく、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、並びに、R^{3'}、R^{4'}、R^{5'}、R^{6'}、R^{7'}及びR^{8'}は同一又は異なり、各々水素原子、直鎖状、環状又は分枝状炭化水素基（例えば炭素原子数1～約10のアルキル基、炭素原子数2～約10のアルケニル基、炭素原子数6～約20のアリール基、炭素原子数7～約40のアリールアルキル基、炭素原子数7～約40のアルキルアリール基、又は8～約40炭素原子のアリールアルケニル基）、又は置換若しくは非置換アルキルシリル基、アルキル（アリール）シリル基又はアリールシリル基であり、但しR³及びR^{3'}は水素でなく、R⁵及びR^{5'}は同一又は異なり、炭素原子数6～約40の置換又は非置換アリール基である。炭化水素基は、Si、B、Al、O、S、N又はPなどの1以上のヘテロ原子を含んでもよく、及び／又はF、Cl又はBrなどのハロゲン原子を含んでもよく、架橋単位R⁹は、式1aにて上記された意味を有する。

【0029】

化合物1cに対応する4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル及びヘテロ原子（単数又は複数）含有インデニルアナログが同様に重要である。

【0030】

式1cでは、好ましくはM¹はジルコニウム又はハフニウムであり、R¹及びR²は同一又は異なり、1～約10炭素原子のアルキル基、炭素原子数1～約10のアルコキシ基

50

、炭素原子数 6 ～ 約 10 のアリールオキシ基、又はハロゲン原子であるか、又は R^1 及び R^2 は 1 以上の環系を形成してもよく、 R^3 及び R^3' は同一又は異なり、各々ハロゲン化してもよい直鎖状、環状又は分枝炭化水素基であり、例えば炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルキル基又は炭素原子数 2 ～ 約 10 のアルケニル基であり、また、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、並びに R^4' 、 R^6' 、 R^7' 及び R^8' は同一又は異なり、各々水素原子又は炭素原子数 1 ～ 約 10 の直鎖状、環状又は分枝アルキル基であり、Si、B、Al、O、S、N 又は P などの 1 以上のヘテロ原子を含んでもよく、及び／又は F、Cl 又は Br などのハロゲン原子を含んでもよく、 R^5 及び R^5' は同一又は異なり、各々炭素原子数 6 ～ 約 40 の置換又は非置換アリール基であり、 R^9 は、 $R^{40}R^{41}Si=$ 、 $R^{40}R^{41}Ge=$ 、 $R^{40}R^{41}C=$ 又は $-(R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41})-$ であり、式中、 R^{40} 及び R^{41} は同一又は異なり、各々 C_1-C_{30} の炭化水素基（特に炭素原子数 1 ～ 約 10 のアルキル基）、炭素原子数 6 ～ 40 のアリール基、炭素原子数 7 ～ 約 14 のアリールアルキル基、又は炭素原子数 7 ～ 約 14 のアルキルアリール基、又は置換若しくは非置換のアルキルシリル基、アルキル（アリール）シリル又はアリールシリル基である。

10

【0031】

化合物 1c に対応する 4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル及び 1 つ以上のヘテロ原子を含むインデニルアナログが同様に重要である。

【0032】

式 1c では、特に好ましくは M^1 はジルコニウムであり、 R^1 及び R^2 は同一であり、メチル、塩素又はフェノラートであり、 R^3 及び R^3' は同一又は異なり、各々直鎖状、環状又は分枝状のメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル又はヘキシル基であり、 R^4 及び R^4' は水素であり、 R^6 、 R^7 、 R^8 、並びに R^6' 、 R^7' 及び R^8' は同一又は異なり、各々水素原子、又は炭素原子数 1 ～ 約 10 の直鎖状、環状又は分枝状のアルキル基であり、Si、B、Al、O、S、N 又は P などの 1 以上のヘテロ原子を含んでもよく、及び／又は F、Cl 又は Br などのハロゲン原子を含んでもよく、 R^5 及び R^5' は同一又は異なり、ナフチル、パラ- (C_1-C_{10} -アルキル) フェニル、パラ- (C_1-C_{10} -フルオロアルキル) フェニル、メタ- (C_1-C_{10} -アルキル) フェニル、メタ、メタ'- (C_1-C_{10} -アルキル)₂ フェニル又はメタ、メタ'- (C_1-C_{10} -フルオロアルキル)₂ フェニル基であり、 R^9 は $R^{40}R^{41}Si=$ 又は $R^{40}R^{41}Ge=$ であり、式中、 R^{40} 及び R^{41} は同一又は異なり、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、シクロペンチル、シクロペンタジエニル又はシクロヘキシル、フェニル、ベンジル、トリメチルシリル又は 3, 3, 3-トリフルオロプロピル基である。

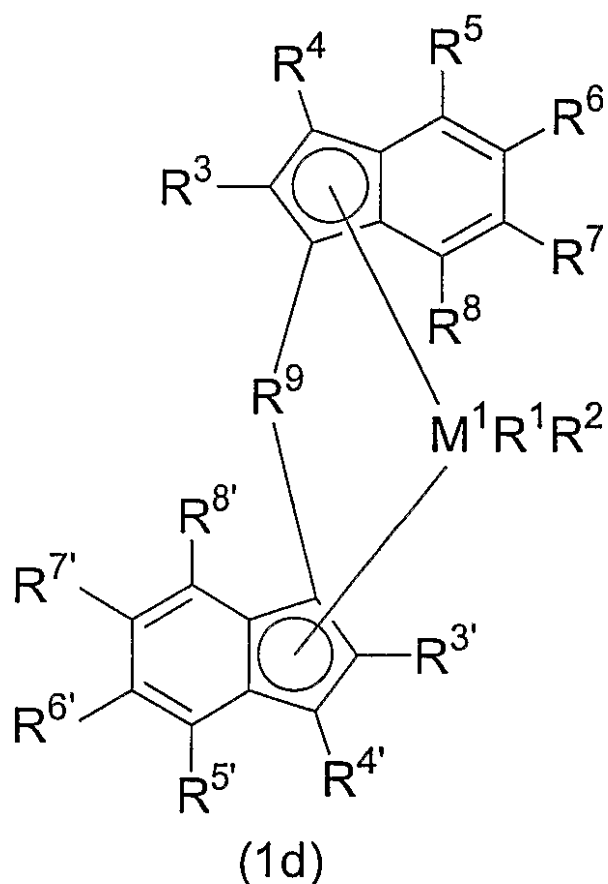
20

30

【0033】

高分子量ランダム共重合体又は共重合体ラバーの製造のため、高分子量の共重合体を含むインパクト共重合体の製造のため、又は高い剛性が必要とされる用途の、155℃より高い融点を持つポリプロピレンの製造のため、最も好ましくは、本発明の触媒システムのメタロセン成分として以下の式 1d で示される少なくとも 1 種の化合物を用いる。

【化 7】



10

20

30

40

50

式中、置換基及び指数は以下の意味を有する。M¹は元素周期表のⅣb族の金属であり、R¹及びR²は同一又は異なり、各々水素原子、炭素原子数1～約10のアルキル基、炭素原子数1～約10のアルコキシ基、炭素原子数6～約20のアリール基、炭素原子数6～約10のアリールオキシ基、炭素原子数2～約10のアルケニル基、OH基、ハロゲン原子又はNR₂^{3,2}基（式中、R^{3,2}は炭素原子数1～約10のアルキル基又は炭素原子数6～約14のアリール基である。）であり、又はR¹及びR²は共に1以上の環を形成してもよく、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、並びにR^{4'}、R^{5'}、R^{6'}、R^{7'}及びR^{8'}は同一又は異なり、水素原子又は直鎖状、環状若しくは分枝状の炭化水素基（例えば炭素原子数1～約10のアルキル基、炭素原子数2～約10のアルケニル基、炭素原子数6～約20のアリール基、炭素原子数7～約40のアリールアルキル基、炭素原子数7～約40のアルキルアリール基、又は炭素原子数8～約40のアリールアルケニル基）、置換若しくは非置換アルキルシリル又はアリールシリル基であり、但しR⁵及びR^{5'}は同一又は異なり、各々炭素原子数6～約40の置換アリール基である。炭化水素基はSi、B、Al、O、S、N又はPなどの1以上のヘテロ原子を含んでもよく、及び／又はF、Cl又はBrなどのハロゲン原子を含んでもよく、R³は炭化水素基であり、α位で環状又は分枝状でなく、例えば炭素原子数1～約20のアルキル基、炭素原子数7～約40のアリール置換アルキル基、又は炭素原子数8～約40のアリール置換アルケニル基である。炭化水素基はSi、B、Al、O、S、N又はPなどの1以上のヘテロ原子を含んでもよく、及び／又はF、Cl又はBrなどのハロゲン原子を含んでもよく、R^{3'}はα位が環状若しくは分枝状の、又はβ位が分枝状の炭化水素基であり、及び炭素原子数3～約20のアルキル基、炭素原子数3～約20のアルケニル基、炭素原子数6～約20のアリール基、炭素原子数7～約40のアリールアルキル基、炭素原子数7～約40のアルキルアリール基、及び炭素原子数8～約40のアリールアルケニル基からなる群より選択される。炭化水素基はSi、B、Al、O、S、N又はPなどの1以上のヘテロ原子を含んでもよく、及び／又はF、Cl又はBrなどのハロゲン原子を含んでもよく、架橋単

位 R^9 は式 1 a で前述した意味を有する。

【0034】

式 1 d では、好ましくは M^1 はジルコニウム又はハフニウムであり、 R^1 及び R^2 は同一又は異なり、1～約10炭素原子のアルキル基、炭素原子数1～約10のアルコキシ基、炭素原子数6～約10のアリールオキシ基又はハロゲン原子であり、 R^1 及び R^2 は、1以上の環を形成してもよく、 R^3 は炭素原子数1～約10の直鎖アルキル基又は炭素原子数2～約10のアルケニル基であり、ハロゲン化されていてもよく、 R^3' は炭素原子数3～約20の、 α 位が環状又は分枝状アルキル基、炭素原子数3～約20のアルケニル基、又は炭素原子数7～約20のアルキルアリール基又はトリメチルシリル基であり、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、並びに R^4' 、 R^6' 、 R^7' 及び R^8' は同一又は異なり、各々水素原子又は炭素原子数1～約10の直鎖状、環状若しくは分枝状アルキル基であり、Si、B、Al、O、S、N又はPなどの1以上のヘテロ原子を含んでもよく、及び／又はF、Cl又はBrなどのハロゲン原子を含んでもよく、 R^5 及び R^5' は同一又は異なり、各々、フェニル、ナフチル、パラー (C_1-C_{10} -アルキル) フェニル、メター (C_1-C_{10} -アルキル) フェニル、メタ、メタ' - (C_1-C_{10} -アルキル)₂ フェニル基などから選択される、炭素原子数6～約40の置換アリール基であり、 R^9 は、 $R^{40}R^{41}Si=$ 、 $R^{40}R^{41}Ge=$ 、 $R^{40}R^{41}C=$ 又は ($R^{40}R^{41}C-CR^{40}R^{41}$) - であり、式中、 R^{40} 及び R^{41} は同一又は異なり、各々 C_1-C_{30} 基 (特に炭素原子数1～約10のアルキル基)、炭素原子数6～約40のアリール基、炭素原子数7～約14のアリールアルキル基、炭素原子数7～約14のアルキルアリール基又は置換若しくは非置換のアルキルシリル基、アルキル (アリール) シリル若しくはアリールシリル基である。

10

20

【0035】

化合物 1 d に対応する、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル及び1つ以上のヘテロ原子を含むインデニルアナログが同様に重要である。

【0036】

式 1 d では、特に好ましくは M^1 はジルコニウムであり、 R^1 及び R^2 は同一であり、メチル、塩素又はフェノラートであり、 R^3 はメチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、 n -ペンチル又は n -ヘキシル基であり、 R^3' はイソプロピル、イソブチル、 n -ブチル、sec-ブチル、シクロブチル、1-メチルーブチル、1-エチルーブチル、1-メチルーペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロペント-2-エニル、シクロペント-3-エニル、シクロヘクス-2-エニル、シクロヘクス-3-エニル、パラメチルーシクロヘキシル又はトリメチルシリル基であり、 R^4 及び R^4' は水素原子であり、 R^6 、 R^7 、 R^8 、並びに R^6' 、 R^7' 及び R^8' は同一又は異なり、各々水素原子又は炭素原子数1～約10の直鎖状、環状若しくは分枝状のアルキル基であり、Si、B、Al、O、S、N又はPなどの1以上のヘテロ原子を含んでもよく、及び／又はF、Cl又はBrなどのハロゲン原子を含んでもよく、 R^5 及び R^5' は同一又は異なり、各々 p -イソプロピルーフェニル、 p -tert-ブチルーフェニル、 p -s-ブチルーフェニル、 p -シクロヘキシルルーフェニル、 p -トリメチルシリルーフェニル、 p -アダマンチルーフェニル、 p -(トリスフルオル)トリメチルーフェニル、 m 、 m' -ジメチルーフェニル基であり、及び R^9 は、 $R^{40}R^{41}Si=$ 又は $R^{40}R^{41}Ge=$ であり、式中、 R^{40} 及び R^{41} は同一又は異なり、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、シクロペンチル、シクロペンタジエニル、シクロヘキシル、フェニル、ベンジル、トリメチルシリル又は3, 3, 3-トリフルオロプロピル基である。

30

40

【0037】

本発明の特に好ましいメタロセン化合物の限定されない例は、以下の式 1 a～1 d の化合物である：

A - (2-イソプロピルー4-(p -イソプロピルーフェニル)インデニル) (2-メチルー4-(p -イソプロピルーフェニル)インデニル) - ジルコニウムジクロリド、

50

- A- (2-イソプロピル-4- (p-トリス (トリフルオロメチル) メチル-フェニル) インデニル) (2-メチル-4- (p-トリス (トリフルオロメチル) メチル-フェニル) インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
- A- (2-イソプロピル-4- (p-tertブチル-フェニル) インデニル) (2, 7-ジメチル-4- (p-tertブチル-フェニル) インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
- A- (2-イソプロピル-4- (p-tertブチル-フェニル) インデニル) (2, 5, 6, 7-テトラメチル-4- (p-tertブチル-フェニル) インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
- A- (2-イソプロピル-6-メチル-4- (p-tertブチル-フェニル) インデニル) (2, 6-ジメチル-4- (p-tertブチル-フェニル) インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
- A- (2-イソプロピル-4- (p-secブチル-フェニル) インデニル) (2-メチル-4- (p-secブチル-フェニル) インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
- A- (2-イソプロピル-4- (p-シクロヘキシル-フェニル) インデニル) (2-メチル-4- (p-シクロヘキシル-フェニル) インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
- A- (2-イソプロピル-4- (p-トリメチルシリル-フェニル) インデニル) (2-メチル-4- (p-トリメチルシリル-フェニル) インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
- A- (2-イソプロピル-4- (p-アダマンチル-フェニル) インデニル) (2-メチル-4- (p-アダマンチル-フェニル) インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
- A- (2-イソプロピル-4- (p-トリス (トリフルオロメチル) メチル-フェニル) インデニル) (2-メチル-4- (p-トリス (トリフルオロメチル) メチル-フェニル) インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
- A- (2-イソプロピル-4-フェニル-インデニル) (2-メチル-4- (p-tertブチル-フェニル) インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
- A- (2-イソプロピル-4- (p-tertブチル-フェニル) インデニル) (2-メチル-4-フェニル-インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
- A- (2-イソプロピル-4- (p-tertブチル-フェニル) インデニル) (2, 7-ジメチル-4-フェニル-インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
- A- (2-イソプロピル-4- (p-tertブチル-フェニル) インデニル) (2, 5, 6, 7-テトラメチル-4-フェニル-インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
- A- (2-イソプロピル-6-メチル-4- (p-tertブチル-フェニル) インデニル) (2, 6-ジメチル-4-フェニル-インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
- A- (2-イソプロピル-4-フェニル-インデニル) (2, 7-ジメチル-4- (p-tertブチル-フェニル) インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
- A- (2-イソプロピル-4-フェニル-インデニル) (2, 5, 6, 7-テトラメチル-4- (p-tertブチル-フェニル) インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
- A- (2-イソプロピル-6-メチル-4-フェニル-インデニル) (2, 6-ジメチル-4- (p-tertブチル-フェニル) インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
- A- (2-イソプロピル-4- (p-tertブチル-フェニル) インデニル) (2-メチル-4- (4-ナフチル) -インデニル) インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
- A- (2-イソプロピル-4- (4-ナフチル) -インデニル) インデニル) (2-メチル-4- (p-tertブチル-フェニル) インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス (4-ナフチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス (2-メチル-ベンゾ-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス (2-メチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス (2-メチル-4- (1-ナフチル) -インデニル) ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス (2-メチル-4- (2-ナフチル) -インデニル) ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス (2-メチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、

- A-ビス (2-メチル-4-tert-ブチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2-メチル-4-イソプロピル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2-メチル-4-エチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2-メチル-4-アセナフト-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2, 4-ジメチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2-エチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2-エチル-4-エチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2-エチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2-メチル-4, 6-ジイソプロピル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2-メチル-4, 5-ジイソプロピル-インデニル) ジルコニウムジクロリド 10
 、
 A-ビス (2, 4, 6-トリメチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2, 5, 6-トリメチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2, 4, 7-トリメチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2-メチル-5-イソブチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2-メチル-5-tert-ブチル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2-メチル-4-(tert-ブチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウ
 ムジクロリド、
 A-ビス (2-メチル-4-(4-メチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジク
 ロリド、 20
 A-ビス (2-メチル-4-(4-エチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジク
 ロリド、
 A-ビス (2-メチル-4-(4-トリフルオロメチル-フェニル)-インデニル) ジル
 コニウムジクロリド、
 A-ビス (2-メチル-4-(4-メトキシ-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジ
 クロリド、
 A-ビス (2-エチル-4-(4-tert-ブチル-フェニル)-インデニル) ジルコ
 ニウムジクロリド、
 A-ビス (2-エチル-4-(4-メチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジク
 ロリド、 30
 A-ビス (2-エチル-4-(4-エチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジク
 ロリド、
 A-ビス (2-エチル-4-(4-トリフルオロメチル-フェニル)-インデニル) ジル
 コニウムジクロリド、
 A-ビス (2-エチル-4-(4-メトキシ-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジ
 クロリド、
 A-ビス (2-メチル-4-(4-tert-ブチル-フェニル)-インデニル) ジルコ
 ニウムジメチル、
 A-ビス (2-メチル-4-(4-メチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジメ
 チル、 40
 A-ビス (2-メチル-4-(4-エチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジメ
 チル、
 A-ビス (2-メチル-4-(4-トリフルオロメチル-フェニル)-インデニル) ジル
 コニウムジメチル、
 A-ビス (2-メチル-4-(4-メトキシ-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジ
 メチル、
 A-ビス (2-エチル-4-(4-tert-ブチル-フェニル)-インデニル) ジルコ
 ニウムジメチル、
 A-ビス (2-エチル-4-(4-メチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジメ
 チル、 50

- A-ビス(2-エチル-4-(4-エチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジメチル、
- A-ビス(2-エチル-4-(4-トリフルオロメチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジメチル、
- A-ビス(2-エチル-4-(4-メトキシ-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジメチル、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(tert-ブチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4-メチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4-エチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4-トリフルオロメチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4-メトキシ-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル)ハフニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル)チタンジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4'-メチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4'-n-プロピル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4'-n-ブチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4'-ヘキシル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4'-sec-ブチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4'-メチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4'-エチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4'-n-プロピル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4'-n-ブチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4'-ヘキシル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4'-ペンチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4'-シクロヘキシル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4'-sec-ブチル-フェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリド、
- A-ビス(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル)

-) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2-メチル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル) ジル
 コニウムジクロリド、
 A-ビス (2-メチル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル) ハフ
 ニウムジクロリド、
 A-ビス (2-メチル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル) チタ
 ンジクロリド、
 A-ビス (2-メチル-4-(4'-メチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジ
 クロリド、
 A-ビス (2-メチル-4-(4'-n-プロピル-フェニル)-インデニル) ジルコニ
 ウムジクロリド、
 A-ビス (2-メチル-4-(4'-n-ブチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウ
 ムジクロリド、
 A-ビス (2-メチル-4-(4'-ヘキシル-フェニル)-インデニル) ジルコニウム
 ジクロリド、
 A-ビス (2-メチル-4-(4'-sec-ブチル-フェニル)-インデニル) ジルコ
 ニウムジクロリド、
 A-ビス (2-エチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2-エチル-4-(4'-メチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジ
 クロリド、
 A-ビス (2-エチル-4-(4'-エチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウムジ
 クロリド、
 A-ビス (2-エチル-4-(4'-n-プロピル-フェニル)-インデニル) ジルコニ
 ウムジクロリド、
 A-ビス (2-エチル-4-(4'-n-ブチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウ
 ムジクロリド、
 A-ビス (2-エチル-4-(4'-ヘキシル-フェニル)-インデニル) ジルコニウム
 ジクロリド、
 A-ビス (2-エチル-4-(4'-ペンチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウム
 ジクロリド、
 A-ビス (2-エチル-4-(4'-シクロヘキシル-フェニル)-インデニル) ジルコ
 ニウムジクロリド、
 A-ビス (2-エチル-4-(4'-sec-ブチル-フェニル)-インデニル) ジルコ
 ニウムジクロリド、
 A-ビス (2-エチル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル) ジル
 コニウムジクロリド、
 A-ビス (2-n-プロピル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2-n-プロピル-4-(4'-メチル-フェニル)-インデニル) ジルコニ
 ウムジクロリド、
 A-ビス (2-n-プロピル-4-(4'-エチル-フェニル)-インデニル) ジルコニ
 ウムジクロリド、
 A-ビス (2-n-プロピル-4-(4'-イソプロピル-フェニル)-インデニル) ジ
 ルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2-n-プロピル-4-(4'-n-ブチル-フェニル)-インデニル) ジル
 コニウムジクロリド、
 A-ビス (2-n-プロピル-4-(4'-ヘキシル-フェニル)-インデニル) ジルコ
 ニウムジクロリド、
 A-ビス (2-n-プロピル-4-(4'-シクロヘキシル-フェニル)-インデニル)
 ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2-n-プロピル-4-(4'-sec-ブチル-フェニル)-インデニル)

10

20

30

40

50

ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス(2-n-プロピル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル)
) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス(2-n-ブチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス(2-n-ブチル-4-(4'-メチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウ
 ムジクロリド、
 A-ビス(2-n-ブチル-4-(4'-エチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウ
 ムジクロリド、
 A-ビス(2-n-ブチル-4-(4'-n-プロピル-フェニル)-インデニル) ジル
 コニウムジクロリド、
 A-ビス(2-n-ブチル-4-(4'-イソプロピル-フェニル)-インデニル) ジル
 コニウムジクロリド、
 A-ビス(2-n-ブチル-4-(4'-n-ブチル-フェニル)-インデニル) ジルコ
 ニウムジクロリド、
 A-ビス(2-n-ブチル-4-(4'-ヘキシル-フェニル)-インデニル) ジルコニ
 ウムジクロリド、
 A-ビス(2-n-ブチル-4-(4'-シクロヘキシル-フェニル)-インデニル) ジ
 ルコニウムジクロリド、
 A-ビス(2-n-ブチル-4-(4'-sec-ブチル-フェニル)-インデニル) ジ
 ルコニウムジクロリド、
 A-ビス(2-n-ブチル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル)
 ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス(2-ヘキシル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス(2-ヘキシル-4-(4'-メチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウム
 ジクロリド、
 A-ビス(2-ヘキシル-4-(4'-エチル-フェニル)-インデニル) ジルコニウム
 ジクロリド、
 A-ビス(2-ヘキシル-4-(4'-n-プロピル-フェニル)-インデニル) ジルコ
 ニウムジクロリド、
 A-ビス(2-ヘキシル-4-(4'-イソプロピル-フェニル)-インデニル) ジルコ
 ニウムジクロリド、
 A-ビス(2-ヘキシル-4-(4'-n-ブチル-フェニル)-インデニル) ジルコニ
 ウムジクロリド、
 A-ビス(2-ヘキシル-4-(4'-n-ヘキシル-フェニル)-インデニル) ジルコ
 ニウムジクロリド、
 A-ビス(2-ヘキシル-4-(4'-シクロヘキシル-フェニル)-インデニル) ジル
 コニウムジクロリド、
 A-ビス(2-ヘキシル-4-(4'-sec-ブチル-フェニル)-インデニル) ジル
 コニウムジクロリド、
 A-ビス(2-ヘキシル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル) ジ
 ルコニウムジクロリド、
 A-ビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル) ジル
 コニウムビス(ジメチルアミン)、
 A-ビス(2-エチル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル) ジル
 コニウムジベンジル、
 A-ビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチル-フェニル)-インデニル) ジル
 コニウムジメチル、
 A-(2-メチル-4-アザペンタレン)(2-メチル-4-(4'-メチル-フェニル)
)-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A-(2-メチル-5-アザペンタレン)(2-メチル-4-(4'-メチル-フェニル

10

20

30

40

50

[illegible]

- フェニル) -インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
 A - (2-メチル-5-チアペンタレン) (2-メチル-4- (4'-トリメチルシリル
 -フェニル) -インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
 A - (2-メチル-6-チアペンタレン) (2-メチル-4- (4'-トリメチルシリル
 -フェニル) -インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
 A - (2, 5-ジメチル-4-アザペンタレン) (2-メチル-4- (4'-アダマンチル
 -フェニル) -インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
 A - (2-メチル-4-チアペンタレン) (2-メチル-4- (4'-アダマンチル-フ
 ェニル) -インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
 A - (2-メチル-6-チアペンタレン) (2-メチル-4- (4'-アダマンチル-フ
 ェニル) -インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
 A - (2, 5-ジメチル-4-チアペンタレン) (2-メチル-4- (4'-アダマンチル
 -フェニル) -インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
 A - (2-メチル-4-アザペンタレン) (2-メチル-4- (4'-トリス (トリフル
 オロメチル) メチル-フェニル) -インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
 A - (2, 5-ジメチル-4-アザペンタレン) (2-メチル-4- (4'-トリス (ト
 リフルオロメチル) メチル-フェニル) -インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A - (2-メチル-4-チアペンタレン) (2-メチル-4- (4'-トリス (トリフル
 オロメチル) メチル-フェニル) -インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A - (2-メチル-6-チアペンタレン) (2-メチル-4- (4'-トリス (トリフル
 オロメチル) メチル-フェニル) -インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A - (2-メチル-4-アザペンタレン) (2-エチル-4- (4'-tert-ブチル
 -フェニル) -インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
 A - (2-メチル-5-アザペンタレン) (2-n-ブチル-4- (4'-tert-ブ
 チル-フェニル) -インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
 A - (2-メチル-N-フェニル-6-アザペンタレン) (2-メチル-4- (4'-t
 ert-ブチル-フェニル) -インデニル) -ジルコニウムジクロリド、
 A - (2-メチル-4-チアペンタレン) (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロ
 リド、
 A - (2-メチル-N-フェニル-4-アザペンタレン) (2-メチルインデニル) ジル
 コニウムジクロリド、
 A - (2-メチル-4-チアペンタレン) (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロ
 リド、
 A - (2-メチル-5-チアペンタレン) (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロ
 リド、
 A - (2-メチル-6-チアペンタレン) (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロ
 リド、
 A - (2-メチル-4-チアペンタレン) (インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A - (2-メチル-5-チアペンタレン) (インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A - (2-メチル-6-チアペンタレン) (インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A - (2-メチル-N-フェニル-4-アザペンタレン) (インデニル) ジルコニウムジ
 クロリド、
 A - (2-メチル-N-フェニル-5-アザペンタレン) (インデニル) ジルコニウムジ
 クロリド、
 A - (2-メチル-N-フェニル-6-アザペンタレン) (インデニル) ジルコニウムジ
 クロリド、
 A - (2, 5-ジメチル-N-フェニル-6-アザペンタレン) (インデニル) ジルコニ
 ウムジクロリド、
 A - (2-メチル-4-チアペンタレン) (インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A - (2-メチル-5-チアペンタレン) (インデニル) ジルコニウムジクロリド、

- A- (2-メチル-6-チアペンタレン) (インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A- (2, 5-ジメチル-4-チアペンタレン) (インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A- (2-メチル-4-オキサペンタレン) (2-メチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A- (2-メチル-5-チアペンタレン) (2-メチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A- (2-メチル-6-アザペンタレン) (2-メチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A- (2-メチル-N-フェニル-4-アザペンタレン) (2-メチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A- (2-メチル-N-フェニル-5-アザペンタレン) (2-メチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A- (2-メチル-4-チアペンタレン) (2-メチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A- (2-メチル-5-チアペンタレン) (2-メチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A- (2-メチル-6-チアペンタレン) (2-メチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A- (2-メチル-4-オキサペンタレン) (2-メチル-4-フェニル-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A- (2-メチル-4-オキサペンタレン) (2-メチル-4, 5-ベンゾ-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A- (2-メチル-N-フェニル-4-アザペンタレン) (2-メチル-4, 5-ベンゾ-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A- (2-メチル-N-フェニル-5-アザペンタレン) (2-メチル-4, 5-ベンゾ-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A- (2-メチル-N-フェニル-6-アザペンタレン) (2-メチル-4, 5-ベンゾ-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A- (2-メチル-4-チアペンタレン) (2-メチル-4, 5-ベンゾ-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A- (2-メチル-5-チアペンタレン) (2-メチル-4, 5-ベンゾ-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A- (2-メチル-6-チアペンタレン) (2-メチル-4, 5-ベンゾ-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A- (2-メチル-4-オキサペンタレン) (2-メチル-4, 5-ベンゾ-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A- (2-メチル-5-オキサペンタレン) (2-メチル-4, 5-ベンゾ-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A- (2-メチル-6-オキサペンタレン) (2-メチル-4, 5-ベンゾ-インデニル) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2-メチル-4-アザペンタレン) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2-メチル-N-フェニル-4-アザペンタレン) ジルコニウムジクロリド、
 A-ビス (2-メチル-4-チアペンタレン) ジルコニウムジクロリド

【0038】

Aはジメチルシランジイル、ジエチルシランジイル、ジプロピルシランジイル、ジブチルシランジイル、ジペンチルシランジイル、ジフェニルシランジイル、ジヘキシルシランジイル、ジヘプチルシランジイル、ジオクチルシランジイル、ジノナニルシランジイル、ジデカニルシランジイル、ジウンデカニルシランジイル、ジドデカニルシランジイル、ジメチルゲルマンジイル、ジエチルゲルマンジイル、ジプロピルゲルマンジイル、ジブチル

ゲルマンジイル、ジペンチルゲルマンジイル、ジフェニルゲルマンジイル、ジヘキシルゲルマンジイル、ジヘプチルゲルマンジイル、ジオクチルゲルマンジイル、ジノニルゲルマンジイル、ジデカニルゲルマンジイル、ジウンデカニルゲルマンジイル、又は、ジドデカニルゲルマンジイル（ヘキシル（メチル）ゲルマンジイル、エチル（メチル）ゲルマンジイル、フェニル（メチル）ゲルマンジイル、エチル（メチル）シランジイル、プロピル（メチル）シランジイル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル（メチル）シランジイル、プロピル（エチル）シランジイル、フェニル（メチル）シランジイル、ブチル（メチル）シランジイル、ブチル（エチル）シランジイル、ブチル（プロピル）シランジイル、ペンチル（メチル）シランジイル、ペンチル（エチル）シランジイル、ペンチル（プロピル）シランジイル、ペンチル（ブチル）シランジイル、ヘキシル（メチル）シランジイル、ヘキシル（エチル）シランジイル又はヘキシル（プロピル）シランジイル）、ジプロピルシランジイル、ジブチルシランジイル、ジペンチルシランジイル、ジヘキシルシランジイル、ジヘプチルシランジイル、ジオクチルシランジイル、ジノニルシランジイル、ジデシルシランジイル、ジウンデシルシランジイル、ジドデシルシランジイル、ジプロピルゲルマンジイル、ジブチルゲルマンジイル、ジペンチルゲルマンジイル、ジヘキシルゲルマンジイル、ジヘプチルゲルマンジイル、ジオクチルゲルマンジイル、ジノニルゲルマンジイル、ジデシルゲルマンジイル、ジウンデシルゲルマンジイル又はジドデシルゲルマンジイル、ヘキシル（メチル）ゲルマンジイル、ブチル（メチル）シランジイル、ブチル（エチル）シランジイル、ブチル（プロピル）シランジイル、ペンチル（メチル）シランジイル、ペンチル（エチル）シランジイル、ペンチル（プロピル）シランジイル、ヘキシル（メチル）シランジイル、ヘキシル（エチル）シランジイル又はヘキシル（プロピル）シランジイル基である。上記架橋要素Aのリストにおいて、その架橋原子上の置換基の命名が、実際にされているものに対応する全ての構造異性体を含むことを意味すると理解される。例えば、ジブチルシランジイル基は同時にジ（n-ブチル）シランジイル、ジ（sec-ブチル）シランジイル、ジ（tert-ブチル）シランジイル、又はこれらの構造異性体の混合物を含む。同様に、ジペンチルシランジイルと称するときは例えばジ（シクロペンチル）シランジイルも含み、又はヘキシル（メチル）シランジイルと称するときは例えばシクロヘキシル（メチル）シランジイルも含む。

10

20

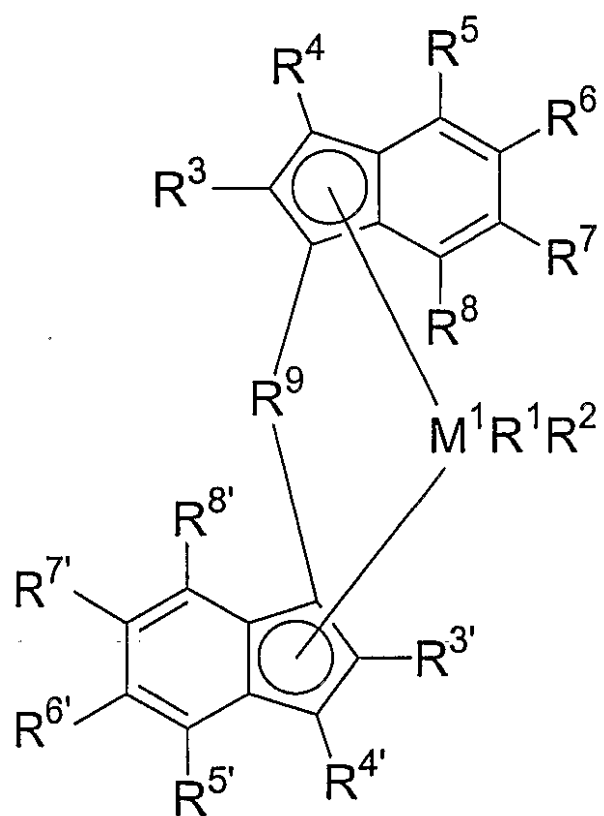
【0039】

式1a～1dの好ましい純粋なキラル架橋ラセミ又は擬似ラセミメタロセン化合物の代わりに、触媒調製物中に式1a～1dのメタロセン及び対応するメソ又は擬似メソメタロセン化合物の混合物を使用してもよい。しかし、対応するメソ型が望ましくないアタクチックポリプロピレン（「PP」）を生じうるため、オレフィンのアイソタクチックポリオレフィンへの重合にメタロセンを用いる場合は異性体として純粋なラセミ型を調製することが特に好ましい。異性体的に純粋なラセミ体は、rac：メソ比率が少なくとも5：1、好ましくは10：1、最も好ましくは20：1を意味すると理解される。

30

【0040】

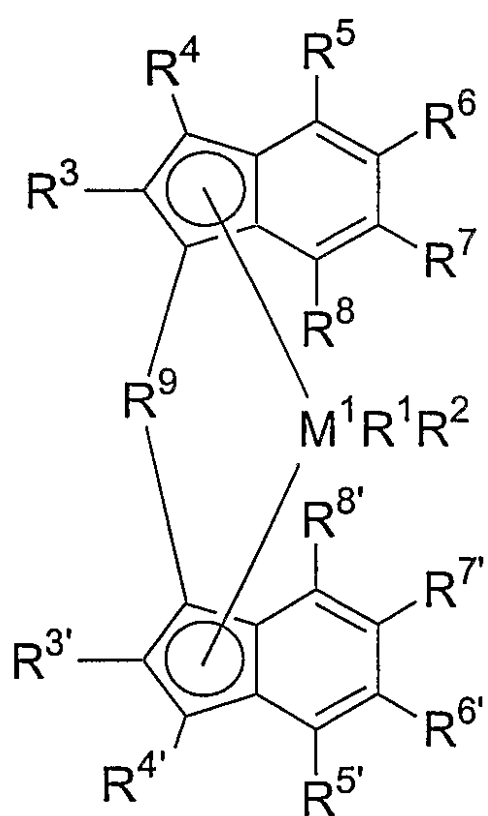
【化 8】



10

20

ラセミ／擬似ラセミ異性体
【化 9】



30

40

メソ／擬似メソ異性体

50

【0041】

上記のように、本発明は式1a～1dの少なくとも1種の化合物、少なくとも1種の担体材料及び少なくとも1種の共触媒を含む触媒システムに関する。

【0042】

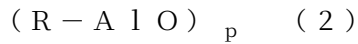
本発明の触媒システムに存在する適切な共触媒成分は、少なくとも1種のアルミノキサン型の化合物を含む。

【0043】

アルミノキサンはアルミニウム酸素化合物のオリゴマー又は重合体であり、直鎖状、環状、ケージド、重合体の形で存在しうる。アルミノキサンの正確な構造は未だ周知ではないが、アルキルアルミノキサンが一般式2で表されることが周知である。

10

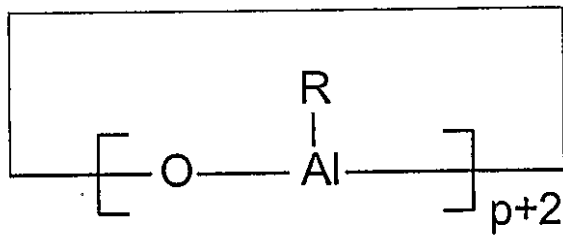
【0044】



【0045】

アルミノキサンの環状、直鎖状又はケージ構造の例を式3、4及び5で表す。

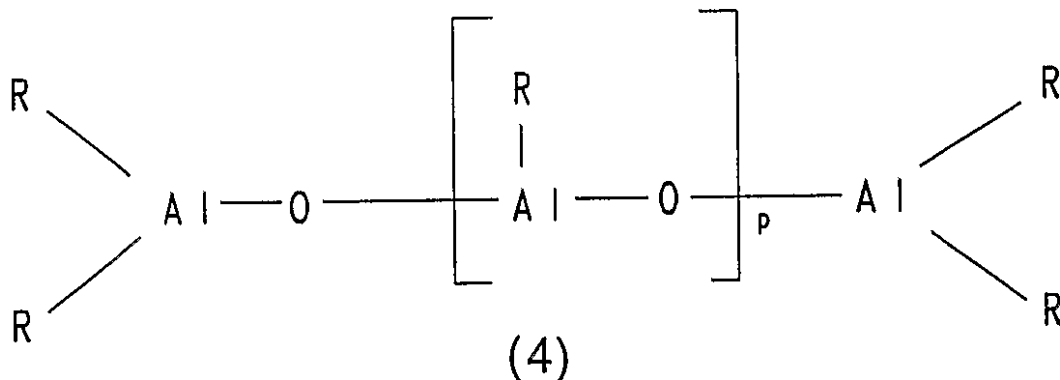
【化10】



20

(3)

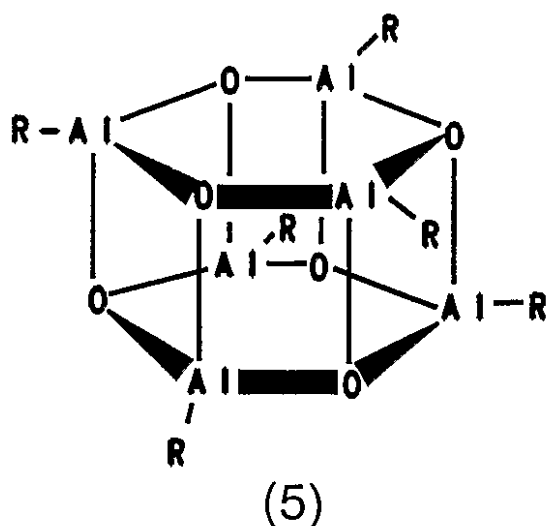
【化11】



30

(4)

【化 1 2】



10

(5)

【0046】

式(2)、(3)、(4)及び(5)における基Rは同一また異なり、各々炭素原子数1～約6のアルキル基、炭素原子数6～約18のアリール基、ベンジルなどの炭化水素基又は水素原子であり、pは2～50、好ましくは10～35の整数である。

20

【0047】

好ましくは基Rは同一であり、メチル、イソブチル、n-ブチル、フェニル又はベンジル基であり、特にメチル基が好ましい。

【0048】

基Rが異なる場合、これらは好ましくはメチル及び水素、メチル及びイソブチル又はメチル及びn-ブチルであり、水素、イソブチル又はn-ブチル基は(基Rの数に対して)0.01～40%の比率で存在するのが好ましい。

【0049】

アルミノキサンは、周知の多様な方式で調製可能である。1つの方法は、トルエンなどの不活性溶媒中で、ガス状、固体状、液状又は結晶水としてのアルミニウム-炭化水素化合物及び／又はヒドリドアルミニウム-炭化水素化合物と水とを反応させることを含む。異なるアルキル基Rを有するアルミノキサンを調製するため、望ましい組成物及び反応性に対応する2つの異なるトリアルキルアルミニウム($AlR^3 + AlR'^3$)を水と反応させる(S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429及び欧州特許出願公開第0302424号公報)。

30

【0050】

調製法は何であれ、全てのアルミノキサン溶液は一般に、遊離型又は付加化合物として存在する任意の量の未反応アルミニウム出発化合物を有する。

40

【0051】

更に、式2、3、4又は5のアルミノキサン化合物の代わりに、炭化水素基又は水素原子が、アルコキシ、アリールオキシ、シロキシ又はアミド基によって部分的に置換されている修飾アルミノキサンを用いることもまた可能である。

【0052】

担持触媒システムの調製に用いるアルミノキサン及びメタロセンの量を一定範囲内で変化させることができる。しかし、式1a～1dのメタロセン化合物とアルミノキサン化合物を、アルミノキサン化合物中のアルミニウムとメタロセン化合物中の遷移金属との原子比率が10:1～1000:1の範囲、好ましくは20:1～500:1、及び特に30:1～400:1の範囲となる量で用いるのが好ましいことを見出した。メチルアルミノ

50

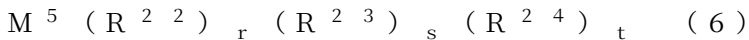
キサンの場合、30%以上の強度のトルエン溶液の使用が好ましいが、10%の強度の溶液の使用もまた可能である。

【0053】

本発明では、アルミノキサン及びイオン化合物を含む混合物及び／又はルイス酸を用いることも可能である。

【0054】

本発明の触媒システムでは、更なる成分として、式6の金属化合物を含めることができる。



式中、 M^5 は元素周期表のアルカリ、アルカリ土類金属又は13族の金属であり、 R^{22} は、水素原子、炭素原子数1～約10のアルキル、炭素原子数6～約15のアリール、又は各々炭素原子数1～10のアルキル部分及び炭素原子数6～20のアリール部分を有するアルキルアリール又はアリールアルキル基であり、 R^{23} 及び R^{24} は、各々水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～約10のアルキル、炭素原子数約6～約15の C_6-C_{15} -アリール、又は各々炭素原子数1～10のアルキル部分及び炭素原子数6～20のアリール基を有するアルキルアリール、アリールアルキル又はアルコキシ基であり、 r は1～3の整数であり、 s 及び t は0～2の整数であり、 $r+s+t$ の合計は M^5 の価数に対応し、この成分が上述した共触媒化合物と同一でない。また、式6の金属化合物の多様な混合物を用いることも可能である。

【0055】

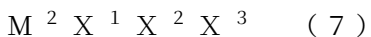
式6の金属化合物の中で、 M^5 がリチウム、マグネシウム又はアルミニウムであり、 R^{23} 及び R^{24} が各々炭素原子数1～約10のアルキルであるのが好ましい。式6の特に好ましい金属化合物は、 n -ブチルリチウム、 n -ブチル- n -オクチル-マグネシウム、 n -ブチル- n -ヘプチルマグネシウム、トリ- n -ヘキシルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムヒドライド、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム又はこれらの混合物である。

【0056】

式6の金属化合物を用いる場合、 M^5 と式1a～1dのメタロセン化合物中に由来する遷移金属とのモル比が好ましくは800:1～1:1、特に200:1～2:1で触媒システムに存在することが好ましい。

【0057】

ルイス酸として、式7の化合物を用いることがより好ましい。



式中、 M^2 は元素周期表の13族の元素であり、特にB、Al又はGa、好ましくはB又はAlであり、 X^1 、 X^2 及び X^3 は同一又は異なり、各々水素原子、炭素原子数1～約20のアルキル基、炭素原子数6～約15のアリール基、各々アルキル基中に1～10の炭素原子を有し、アリール基中に6～20の炭素原子を有するアルキルアリール、アリールアルキル、ハロアルキル基、又はハロアリール基、又はフッ素、塩素、臭素若しくはヨウ素である。 X^1 、 X^2 及び X^3 はメチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル又はトリフルオロメチル、アリール又はハロアリールなどの不飽和基（例えばフェニル、トリル、ベンジル基、 p -フルオロフェニル、3, 5-ジフルオロフェニル、ペンタクロロフェニル、ペンタフルオロフェニル、3, 4, 5-トリフルオロフェニル及び3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)基であることが好ましい。

【0058】

好ましいルイス酸としてはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリフルオロボラン、トリフェニルボラン、トリス(4-フルオロフェニル)ボラン、トリス(3, 5-ジフルオロフェニル)ボラン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)ボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(トリル)ボラン、トリス(3, 5-ジメチルフェニル)ボラン、トリス(3, 5-ジフルオロフ

フェニル) ボラン及び／又はトリス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ボランが挙げられる。

【0059】

トリス(ペンタフルオロフェニル) ボランであることが特に好ましい。

【0060】

イオン性共触媒として、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラフェニルボレート、 SbF_6^- 、 CF_3SO_3^- 又は ClO_4^- などの非配位アニオンを含有する化合物を用いることが好ましい。適切な対イオンは、ルイス酸又はブレンステッド酸カチオンのいずれかである。

【0061】

ブレンステッド酸としては、特にプロトン化アミン又はアニリン誘導体を用いることが好ましく、例えばメチルアンモニウム、アニリニウム、ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、N-メチルアニリニウム、ジフェニルアンモニウム、N, N-ジメチルアニリニウム、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリ-n-ブチルアンモニウム、メチルジフェニルアンモニウム、ピリジニウム、p-ブロモ-N, N-ジメチルアニリニウム又はp-ニトロ-N, N-ジメチルアニリニウムが挙げられる。適切なルイス酸カチオンは式8で示されるカチオンである。

$$[(Y^+) Q^1 Q^2 \dots Q^z]_d^+ \quad (8)$$

式中、Yは元素周期表の1~16族の元素であり、 $Q^1 \sim Q^z$ は、 $C_1 \sim C_{28}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ -アリール、アリール基中に6~約20炭素原子を有し、アルキル基中に1~約28炭素原子を有するアルキルアリール、アリールアルキル、ハロアルキル、ハロアリール、炭素原子数3~約10のシクロアルキル基(更に置換基として炭素原子数1~約10のアルキル基を有していてもよい)、ハロゲン、炭素原子数1~28のアルコキシ基、炭素原子数6~15のアリールオキシ基、シリル又はメルカプチル基などの一価の負電荷基である。

【0062】

aは1~6の整数であり、zは0~5の整数であり、dはa~zに依存するが1以上である。特に適切なカチオンは、カルボニウムカチオン(例えばトリフェニルカルベニウム)、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン(例えばテトラヒドロチオフェニウム)、ホスホニウムカチオン(例えばトリエチルホスホニウム、トリフェニルホスホニウム及びジフェニルホスホニウム)、及びカチオン性遷移金属複合体(例えば銀カチオン及び1, 1'-ジメチルフェロセニウムカチオン)である。

【0063】

本発明では、使用可能な好ましいイオン性化合物としては：

トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ボレート、
 トリブチルアンモニウムテトラ(フェニル)ボレート、
 トリメチルアンモニウムテトラ(トリル)ボレート、
 トリブチルアンモニウムテトラ(トリル)ボレート、
 トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
 トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、
 トリプロピルアンモニウムテトラ(ジメチルフェニル)ボレート、
 トリブチルアンモニウムテトラ(トリフルオロメチルフェニル)ボレート、
 トリブチルアンモニウムテトラ(4-フルオロフェニル)ボレート、
 N, N-ジメチルシクロヘキシルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
 N, N-ジメチルベンジルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
 N, N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ボレート、
 N, N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ボレート、
 N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート、
ジ（プロピル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
ジ（シクロヘキシル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
トリフェニルホスホニウムテトラキス（フェニル）ボレート、
トリエチルホスホニウムテトラキス（フェニル）ボレート、
ジフェニルホスホニウムテトラキス（フェニル）ボレート、
トリ（メチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（フェニル）ボレート、
トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（フェニル）ボレート、
トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート、
トリフェニルカルベニウムテトラキス（フェニル）アルミネート、
フェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート及び／又は
フェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネートが挙げられる。特に
トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジ
メチルシクロヘキシルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート又は
N, N-ジメチルベンジルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート
が好ましい。

10

【0064】

上記及び下記のカチオン形成化合物の全ての混合物を用いることもまた可能である。アルミノキサン及びイオン性化合物、及び／又はルイス酸を含む混合物であることが好ましい。

20

【0065】

ルイス酸、又はルイス酸若しくはブレンステッド酸カチオンを有するイオン性化合物の量は、式1a～1dのメタロセン化合物に対して0.1～20当量、好ましくは1～10当量である。

【0066】

本発明に係る触媒システムの担体材料成分は、いかなる有機又は無機不活性固体であってもよく、特に多孔質固体（例えばハイドロタルサイト）、タルク、無機オキシド及び微粉末化重合体粉末が挙げられる。

【0067】

適切な無機オキシドとしては、元素周期表2、3、4、5、13、14、15及び16族の金属オキシドが挙げられ、例えばシリカ、酸化アルミニウム、アルミノシリケート、ゼオライト、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 又は B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 ThO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 LiO_2 、又は Al/Si オキシド、 Mg/Al オキシド又は $Al/Mg/Si$ オキシドなどの混合オキシドが含まれる。他の適切な無機担体材料としては Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCl_2$ 、 Na_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 及び $Al(NO_3)_3$ が挙げられる。

30

【0068】

適切な重合体粉末としてはホモ重合体、共重合体、架橋重合体又は重合体混合物が挙げられる。かかる重合体の例としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリスチレン、ジビニルベンゼン架橋ポリスチレン、塩化ポリビニル、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリアミド、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアセタール又はポリビニルアルコールが挙げられる。

40

【0069】

好ましい担体材料は、 $10 \sim 1000 m^2/g$ の範囲の比表面積、 $0.1 \sim 5 cm^3/g$ の範囲の細孔容積及び $1 \sim 500 \mu m$ の平均粒子径を有する。 $50 \sim 500 m^2/g$ の範囲の比表面積、 $0.5 \sim 3.5 cm^3/g$ の範囲の細孔容積及び $5 \sim 250 \mu m$ の平均粒子径を有する担体材料であることがより好ましい。 $200 \sim 400 m^2/g$ の範囲の比表面積、 $0.8 \sim 3.0 cm^3/g$ の範囲の細孔容積及び $10 \sim 100 \mu m$ の平均粒子径を有する担体材料であることが特に好ましい。

50

【0070】

キャリアーの特定の性質（例えば水又はヒドロキシル基の含量）を調整するために担体材料を熱的及び化学的に前処理することも可能である。

【0071】

担体材料の水分含量が低いか、又は残留する溶媒量が少ない場合、使用前の脱水又は乾燥を省くことも可能である。担体材料としてシリカゲルを用いた場合など、これが当てはまらない場合には脱水又は乾燥が適切である。減圧下で、同時に不活性ガス（窒素）ブランケティングを行い、担体材料の熱脱水又は乾燥を実施することも可能である。乾燥温度は100℃～1000℃、好ましくは150℃～800℃、最も好ましくは150℃～400℃の範囲である。乾燥プロセスの時間は、1～24時間とすることができる。しかし、これより短い又は長い乾燥時間であってもよい。

10

【0072】

本発明の好ましい実施態様では、0.5重量%以下の乾燥減量（LOD）、好ましくは0.3重量%以下のLODの担体材料が用いられる。1重量%までの高い量で物理的に水吸着させることも可能であるが、触媒活性の減少につながる。担体材料の強熱減量（LOI）は好ましくは1重量%以上、又は1.5～3.5重量%が好ましい。乾燥減量（LOD）はゆえに室温～300℃の間の重量減少、及び強熱減量（LOI）は300℃～1000℃間の重量減少として定義される。

【0073】

更に、担体材料の脱水又は乾燥を化学的手段、すなわち吸着水及び／又は表面ヒドロキシル基を適切な不動態化剤と反応させることによっても実施できる。不動態化試薬との反応により、ヒドロキシル基を完全に又は部分的に触媒活性中心との不都合な相互作用をまったく示さない型に変換することも可能である。適切な不動態化剤は、ハロゲン化ケイ素、シラン又はアミンであり、例えば四塩化ケイ素、クロロトリメチルシラン、ジクロロジアルキルシラン、ジメチルアミノトリクロロシラン、N,N-ジメチルアニリン、又はN,N-ジメチルベンジルアミン、又はアルミニウム、ホウ素及びマグネシウムの有機金属化合物、例えばアルミノキサン、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、トリエチルボラン又はジブチルマグネシウムなどが挙げられる。

20

【0074】

上に概説するように、微粉末化ポリオレフィン粉末などの有機担体材料を用いることもまた可能であり、同様に使用前に付着した水分、溶媒残渣又は他の不純物を適切な精製及び乾燥操作によって取り除かなければならない。

30

【0075】

定義済みのパラメータを有するシリカゲルを担体材料として用いるのが好ましい。メソ及びマクロ孔、空腔及びチャネルを本質的に呈する噴霧乾燥シリカグレードが顆粒状シリカグレードの中では好ましい。

【0076】

本発明は担持メタロセンの調製方法であって、適切な溶媒中に少なくとも1つの共触媒の第1部分と少なくとも1つの担体材料とを接触させる第1工程を含む方法に関する。第2段階（飽和工程）では、共触媒を結合させた担体材料を少なくとも1つのメタロセン及び少なくとも1つの共触媒の第2部分を適切な溶媒に含む懸濁液又は溶液で浸漬する。好適な共触媒はアルミノキサン又はアルミノキサンの混合物である。アルミノキサン及びイオン性化合物、及び／又はルイス酸を含む混合物であることが好ましい。

40

【0077】

より詳細には、本発明の触媒システムは、高温でアルミノキサンの第1部分又はアルミノキサン混合物と少なくとも1つの担体材料とを適切な溶媒中で接触させることにより調製する。次の飽和工程では、下で定義済みの適切な溶媒中で、アルミノキサンを結合させた担体材料を、上記の式1a～1dのメタロセン成分の少なくとも1つ、及びアルミノキサンの第2部分又はアルミノキサン混合物又はイオン化合物及び／又はルイス酸を含む懸

50

濁液又は溶液と接触させる。以上で得られた担持触媒を均一に結合させることで、高い触媒活性を示し、良好な重合体粒子の形態となる。

【0078】

本発明によれば、アルミノキサン第1部分又はアルミノキサン混合物と担体材料との反応は、空気及び水分の非存在下で、担体材料の適切な溶媒中の懸濁液と、アルミノキサンの第1部分又はアルミノキサンの混合物の脂肪族化合物又は芳香族炭化水素（例えばペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、トルエン又はキシレン）などの適切な溶媒への溶液を混合させることにより実施する。反応は30℃～200℃、好ましくは50℃～160℃、特に好ましくは80℃～140℃で実施する。反応時間は、30分間～20時間、好ましくは1～6時間である。その後、アルミノキサンを結合させた担体材料を濾過又は不活性条件下での固体の堆積及び溶媒のデカントにより分離し、上記の通りに任意に適切な不活性溶剤で1時間以上洗浄する。アルミノキサンを結合させた担体材料を不活性ガス流、又は減圧下でその後乾燥するか、又は適切な溶媒中に分散させる。

10

【0079】

本発明の担持メタロセンを調製する過程では、好ましくは、担体材料（好ましくは予め熱処理したシリカ）をトルエンなどの適切な溶媒の中に懸濁させ、その懸濁液を10～30℃の温度で、適切な溶媒中でアルミノキサン類又はアルミノキサン（好ましくはメチルアルミノキサン）の溶液と接触させることにより、担体材料をアルミノキサン混合物の第1部分又はアルミノキサン混合物と反応させる。アルミノキサンの添加終了後、反応混合物は0～12時間、好ましくは0.15～2時間、加熱前に20℃に維持することができる。次の工程では、担体材料／アルミノキサン混合物を30℃～200℃の温度、好ましくは50℃～160℃、最も好ましくは80℃～140℃の温度に加熱する。これらの高温での反応時間は30分～20時間、好ましくは1～6時間が好ましい。

20

【0080】

本発明によれば、触媒調製工程の第1工程では、アルミノキサン混合物又はアルミノキサン（好ましくはメチルアルミノキサン）の一部だけを添加する。用いる量は一定範囲内で任意に調節可能であるが、担体材料を担体材料1g当たり少なくとも5mmole、好ましくは7mmole、最も好ましくは10mmoleのアルミノキサン又はアルミノキサン混合物で処理するのが好適であることを見出した。

【0081】

飽和工程で用いる懸濁液又は溶液は通常、適切な溶媒中で、式1a～1dのメタロセン成分のうちの少なくとも1つ、アルミノキサン又はアルミノキサン混合物の第2部分又はイオン化合物及び／又はルイス酸及び必要に応じて他の添加物（下記で定義）を懸濁又は溶解させて調製する。

30

【0082】

好ましい溶媒は炭化水素及び炭化水素混合物であって、選択した反応温度で液体であり、好ましくは個々の成分が溶解している。しかし、飽和工程が完了したとき、更に未溶解の成分が選択された溶媒中に存在しないことが確実である限り、個々の成分の溶解性は問題ではない。適切な溶媒としては、例えばペンタン、イソペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、シクロアルカンなどのアルカン、例えばシクロペンタン及びシクロヘキサン、並びに例えばベンゼン、トルエン、エチルベンゼン及びジエチルベンゼンなどの芳香族が挙げられる。トルエン、ヘプタン及びエチルベンゼンを用いることが特に好ましい。

40

【0083】

飽和懸濁液又は飽和工程に用いる溶液の調製は0℃～100℃の温度、好ましくは20℃～30℃で実施する。より高い温度又はより低い温度でも可能である。固体の形の式1a～1dのメタロセンのうちの少なくとも1つを、アルミノキサン又はアルミノキサン混合物又はイオン化合物及び／又はルイス酸などの共触媒の溶液を適切な溶媒中に溶解する。また、適切な溶媒中に別々にメタロセンを溶解し、この溶液を共触媒溶液と混合することも可能である。トルエンの使用が好ましい。必要に応じて、得られる懸濁液又は溶液を

50

予備活性化してもよい。予備活性化する時間は1分間～200時間である。予備活性化するときは、10～100℃までの温度、好ましくは20～30℃で行うことができる。個々の場合では、より高い温度を用いることで、予備活性化に必要な時間の減少、及び活性の増強が可能となる。この場合、30℃～100℃に温度を上昇させる。

【0084】

本発明の飽和工程では、共触媒を結合させた担体材料を、上記で定義した適切な溶媒中で、上記の式1a～1dのメタロセン成分のうちの少なくとも1つ、及びアルミノキサン又はアルミノキサン混合物又はイオン化合物及び／又はルイス酸などの適切な共触媒を含む飽和懸濁液又は溶液と接触させる。この工程で使用される共触媒の量を一定範囲内で変更できる。しかし、担体材料1g当たり少なくとも0.5mmoleの共触媒、好ましくは担体材料1g当たり少なくとも1.0mmoleの共触媒の使用が有利であることを見出した。

【0085】

本発明の触媒調製手順で使用するアルミノキサン又はアルミノキサンの混合物などの共触媒の総量はメタロセン化合物の性質及び担体材料の物理的性質に依存し、通常担体材料1g当たり6mmole～24mmoleのアルミノキサンである。好ましくは、担体材料1g当たり8～20mmoleのアルミノキサンを用い、特に好ましくは担体材料1g当たり11mmole～18mmoleアルミノキサンを用いる。メタロセンの結合は、各々のメタロセンのタイプ及び機能特性に応じて変化させることができるが、好ましくはアルミノキサンを担体材料1g当たり0.1～1.7mol%である。

【0086】

飽和工程そのものは様々な方法で実施できる。一般に、上記の飽和懸濁液又は溶液を共触媒を結合した担体材料と結合し、乾燥粉末の形、又は前述したいずれか1つの溶媒中の懸濁液として調製する。通常、共触媒を結合させた担体材料は乾燥粉末の状態を用いるか、又は懸濁液媒体からの分離後に得られる状態を用いる。飽和懸濁液又は溶液を共触媒を結合した担体材料に添加することもでき、あるいは共触媒を結合した担体材料を初めにチャージした飽和懸濁液又は溶液に導入されることができる。飽和懸濁液又は溶液の量は、使用する担体材料の総空隙体積の100%を上回ってもよく、あるいは総空隙体積の最高100%未満であってもよい。

【0087】

飽和懸濁液又は溶液を共触媒をロードした担体材料と接触させる温度は10℃～100℃の範囲で調節できる。飽和懸濁液又は溶液と担体材料を結合させた共触媒とを接触させ、それらの各々を反応させる時間は、1分～24時間、好ましくは5分～6時間である。

【0088】

本発明の好ましい実施態様では、飽和工程は飽和懸濁液又は溶液を直接担体材料を結合させた共触媒中に流入させることにより実施する。通常、この手順は共同触媒を結合させた担体材料で充填した、注入・排出装置を有するカラム、シリンダー、チューブ、円錐上の反応容器で実施される。飽和工程は各々米国特許第6589905号及び国際公開第00/05277号にて説明したように、他の3つの変法においても実施でき、その各々が参照によって本明細書に援用される。

【0089】

他の好ましい実施態様では、本発明の触媒システムは初期浸漬法により形成され、飽和工程で用いる飽和懸濁液若しくは溶液の量又は総液体積は、各々担体材料の総空隙体積の250%を上回らない。

【0090】

本発明では、特に好ましくは、触媒調製手順の第一段階において担体材料1g当たり少なくとも10mmoleのアルミノキサン又はアルミノキサン混合物を使用し、共触媒を結合させた担体材料中に飽和懸濁液又は溶液を直接流入させることによって飽和工程を実施する。

【0091】

本発明の一実施態様では、得られる担持メタロセン触媒システムを任意に洗浄し、次いで乾燥させ、溶媒を確実に担体材料の孔から完全に、又はほとんど除去する。流動性の粉末として担持触媒が得られる。本発明の他の実施例では、担持触媒を回収し、芳香族炭化水素及び／又はパラフィン炭化水素の溶媒で任意に洗浄する。次いで、単離した触媒をパラフィン系炭化水素溶媒、ミネラルオイル又はワックスなどの非反応性の懸濁媒体に分散させる。

【0092】

溶媒を完全に又は大部分担持触媒システムから除去しつつ混合物を攪拌し、また必要に応じて加熱することもできる。好ましくは、可視部分及び担体材料の孔中部分両方の溶媒を除去する。減圧及び／又は不活性ガスのバージを用いる慣用的な方法で溶媒の除去を行うことも可能である。乾燥工程中、フリーの溶媒が除去されるまで混合物を加熱することが可能であり、通常30℃～60℃の好適な温度で1～3時間を要する。フリーの溶媒とは混合物中の溶媒の可視部分である。本発明の場合、残りの溶媒は孔中に存在する部分である。

【0093】

また、溶媒の完全除去の代替法として、ある程度の残渣溶媒量しか残らず、遊離溶媒が完全に取り除かれるまで、担持触媒システムを乾燥させることも、可能である。続いて、担持触媒システムを例えばペンタン、ヘキサン又はヘプタンなどの低沸点の炭化水素で洗浄し、及び再び乾燥させることも可能である。

【0094】

このように、本発明の流動性担持触媒システムの調製方法は、以下の工程を含む。

- a) 担体材料に約10～30℃の温度で少なくとも1つのアルミノキサンを第1溶媒に含む第1組成物を接触させ、次いでその混合物を0～12時間20℃に維持し、次いで得られる混合物を30～200℃の温度に加熱し、次いでその混合物を30分～20時間、30～200℃に維持し、次いで任意に第1溶媒の全部又は一部を除去し、及び／又は次いで任意に適切な溶媒を用い1つ以上の洗浄工程を行い、
- b) 式1a～1dのメタロセンの少なくとも1つ、並びにアルミノキサン又はアルミノキサンの混合物又はイオン化合物及び／又はルイス酸の第2部分を第2溶媒又は懸濁溶媒中で0～100℃の温度で懸濁又は溶解させ、次いで任意に、10～100℃の温度で1分～200時間予備活性化を行い、
- c) 10～100℃の温度で、b)で調製した混合液をa)で調製した担体材料を結合させたアルミノキサンに添加し、1分～24時間接触させ、
- d) 得られた混合液から溶媒の大部分を除去し、得られた担持触媒を任意に適切な溶媒で洗浄し、
- e) 担持共触媒システムを単離し、
- f) 任意に、得られた担持触媒システムを1以上のオレフィン単量体と重合させ、重合した担持触媒システムを得る工程。

【0095】

より詳細には、本発明の流動性担持触媒システムの調製方法は以下の工程を含む。

- a) 担体材料を、約20℃の温度で、第1溶媒中に担体材料1g当たり少なくとも5mmolのアルミノキサン又はアルミノキサン混合物を含む第1組成物と接触させ、次いで混合液を0.15～2時間約20℃に維持し、次いで得られた混合液を50～160℃の温度に加熱し、1～6時間混合液を50～160℃に維持し、次いで任意に第1溶媒の全部又は一部を除去し、及び／又は次いで任意に適切な溶媒を用い1つ以上の洗浄工程を行い、
- b) 式1a～1dの少なくとも1つのメタロセン、及び担体材料1g当たり少なくとも0.5mmoleのアルミノキサン又はアルミノキサン混合物の第2部分を第2溶媒又は懸濁液媒体中で20～50℃の温度で各々懸濁及び／又は溶解させ（メタロセンが担体材料1g当たりアルミノキサン又はアルミノキサン混合物の総量の少なくとも0.1mol%の量で用いられる）、次いで任意に20～30℃の温度で1分～200時間予備活性化を

行い、

c) 10～100℃の温度で、b)で調製した混合液をa)で調製したアルミノキサン結合担体材料に添加し1分～24時間接触させ、

d) 得られた混合物から溶媒の大部分を除去し、

e) 任意に適切な溶媒で得られた担持触媒を洗浄し、及び／又は30～60℃の温度で得られた担持触媒を乾燥させ、並びに

f) 任意に、得られた担持触媒システムを1以上のオレフィン単量体と予備重合させ、予備重合した担持触媒システムを得る工程。

【0096】

好ましい実施態様では、本発明の流動性担持触媒システムの調製方法は以下の工程を含んでなる。

a) 担体材料を、約20℃の温度で、トルエンなどを含む適切な溶媒中に担体材料1g当たり少なくとも10mmolのアルミノキサンを含む第1組成物と接触させ、次いで得られた混合液を80～140℃に加熱し、1～6時間混合液を80～140℃に維持し、次いで任意にトルエンなどの適切な第1溶媒の全部又は一部を除去し、及び／又は次いで任意に適切な溶媒を用い1つ以上の洗浄工程を行い、

b) 式1a～1dの少なくとも1つのメタロセン、及び担体材料1g当たり少なくとも0.5mmoleのアルミノキサン又はアルミノキサン混合物の第2部分をトルエン中で20～50℃の温度で各々懸濁及び／又は溶解させ、そこでは該メタロセンを担体材料1g当たりアルミノキサンの総量の少なくとも0.1mol%の量で用い、次いで任意に20～30℃の温度で1分～200時間予備活性化を行い、

c) 10～100℃の温度で、b)で調製した混合液をa)で調製したアルミノキサン結合担体材料に添加し1分～24時間接触させ、

d) 得られた混合物からトルエンの大部分を除去し、

e) 任意に適切な溶媒で得られた担持触媒を洗浄し、及び／又は30～60℃の温度で得られた担持触媒を乾燥させ、並びに

f) 任意に、得られた担持触媒システムを1以上のオレフィン単量体と予備重合させ、予備重合した担持触媒システムを得る工程。

【0097】

更に好ましい実施態様では、本発明の流動性担持触媒システムの調製方法は、以下の工程を含む：

a) 0.5重量%以下の乾燥減量(LOD)、及び1重量%以上の強熱減量(LOI)を特徴とする担体材料を、約20℃の温度で、トルエン中で担体材料1g当たり少なくとも10mmolのメチルアルミノキサンを含む第1組成物と接触させ、次いで得られた混合液を110℃に加熱し、1～6時間混合液を110℃に維持し、次いで任意にトルエンの全部又は一部を除去し、及び／又は次いで任意に適切な溶媒を用い1つ以上の洗浄工程を行い、

b) 式1a～1dの少なくとも1つのメタロセン、及び担体材料1g当たり少なくとも1mmoleのメチルアルミノキサン又はアルミノキサン混合物の第2部分をトルエン中で20～50℃の温度で各々懸濁及び／又は溶解させ、そこでは該メタロセンを担体材料1g当たりアルミノキサンの総量の少なくとも0.1mol%の量で用い、次いで任意に20～30℃の温度で1分～200時間予備活性化を行い、

c) 10～100℃、1分～24時間の接触時間で、b)で調製した混合液をa)で調製したメチルアルミノキサン結合担体材料に、b)の飽和懸濁液又は溶液を直接流動でメチルアルミノキサン結合担体材料を通過させるか、又は初期浸漬法を用いて添加し、ここで、飽和懸濁液又は溶液の量又は飽和工程で用いる総液体積は各々担体材料の総空隙体積の250%を上回らず、

d) 得られた混合物からトルエンの大部分を除去し、

e) 任意に適切な溶媒で得られた担持触媒を洗浄し、及び／又は30～60℃の温度で得られた担持触媒を乾燥させ、並びに

10

20

30

40

50

f) 任意に、得られた担持触媒システムを1以上のオレフィン単量体と予備重合させ、予備重合した担持触媒システムを得る工程。

【0098】

特に好ましい実施態様では、本発明の流動性担持触媒システムの調製方法は以下の工程を含む：

a) 0.3重量%以下の乾燥減量(LOD)、及び1.5～3.5重量%以上の強熱減量(LOI)を特徴とする担体材料を、約20℃の温度で、トルエン中で担体材料1g当たり少なくとも10mmolのメチルアルミノキサンを含む第1組成物と接触させ、次いで得られた混合液を110℃に加熱し、1～6時間混合液を110℃に維持し、次いで任意にトルエンの全部又は一部を除去し、及び／又は次いで任意に適切な溶媒を用い1つ以上の洗浄工程を行い、

b) 式1a～1dの少なくとも1つのメタロセン、及び担体材料1g当たり少なくとも1mmoleのメチルアルミノキサンの第2部分をトルエン中で20～50℃の温度で各々懸濁及び／又は溶解させ、そこでは該メタロセンを担体材料1g当たりアルミノキサンの総量の少なくとも0.1mol%の量で用い、次いで任意に20～30℃の温度で1分～200時間予備活性化を行い、

c) 10～100℃、1分～24時間の接触時間で、b)で調製した混合液をa)で調製したメチルアルミノキサン結合担体材料に、b)の飽和懸濁液又は溶液を直接流動でメチルアルミノキサン結合担体材料を通過させるか、又は初期浸漬法を用いて添加し、ここで、飽和懸濁液又は溶液の量又は飽和工程で用いる総液体積は各々担体材料の総空隙体積の250%を上回らず、

d) 得られた混合物からトルエンの大部分を除去し、

e) 任意に適切な溶媒で得られた担持触媒を洗浄し、及び／又は30～60℃の温度で得られた担持触媒を乾燥させ、並びに

f) 任意に、得られた担持触媒システムを1以上のオレフィン単量体と予備重合させ、予備重合した担持触媒システムを得る工程。

【0099】

本発明に従って調製した担持触媒システムを、オレフィン重合に直接使用しても、又は重合工程で用いる前に、モル質量制御剤として水素の使用を伴い又は伴わずに、1以上のオレフィン単量体と予備重合させて使用してもよい。担持触媒システムを予備重合する方法は国際公開第94/28034号に記載されている。

【0100】

米国出願第08/365,280号に記載のように、活性増強成分又は静電防止剤として、スチレン又はフェニルジメチルビニルシランなどの少量のオレフィン、好ましくは α -オレフィンを添加剤として、担持触媒システムの調製中又は調製後に添加することも可能である。添加物の式1a～1dのメタロセン成分に対するモル比は、好ましくは1:1000～1000:1、非常に特に好ましくは1:20～20:1である。

【0101】

本発明はまた、少なくとも1つの遷移金属成分を含む式1a～1dに係る本発明の触媒システムの存在下で、1以上のオレフィンを重合させることによるポリオレフィン調製法も提供する。本発明における重合という用語は、ホモ重合及び共重合の両方を指し、また共重合という文言には、三重合又は4以上の異なる単量体の共重合が含まれる。

【0102】

式 $R^m-CH=CH-R^n$ で示されるオレフィンの重合であることが好ましく、式中、 R^m 及び R^n は同一又は異なり、各々独立に水素原子、又は炭素原子数1～約20、特に炭素原子数1～10の基であり、及び R^m 及び R^n は、これらと結合する原子と共に1以上の環を形成できる。

【0103】

適切なオレフィンとしては、例えばエテン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン又は1-オクテン、スチレン等の1-オレフィン

、例えば 1, 3-ブタジエン、1, 4-ヘキサジエン、ビニルノルボルネン、ノルボルナジエン、エチルノルボルナジエン等のジエン、例えばノルボルネン、テトラシクロドデセン又はメチルノルボルネン等の環状オレフィンが挙げられる。本発明の方法では、プロペン又はエテンのホモ重合、又はプロペンとエテン及び／又は 4～20 の炭素原子を有する 1 以上の 1-オレフィン、例えば 1-ブテン又はヘキセン、及び／又は 4～20 の炭素原子を有する 1 以上のジエン、例えば 1, 4-ブタジエン、ノルボルナジエン、エチリデンノルボルネン又はエチルノルボルナジエンとの共重合であることが好ましい。非常に適切な共重合体としては、エテン-プロペン共重合体、プロペン-1-ペンテン・共重合体及びエテン-プロペン-1-ブテン、エテン-プロペン-1-ペンテン又はエテン-プロペン-1, 4-ヘキサジエン三元重合体である。

10

【0104】

重合は、-60℃～300℃、好ましくは 50℃～200℃、非常に特に好ましくは 50℃～95℃で行われる。圧力は 0.5～2000 bar、好ましくは 5～100 bar である。

【0105】

重合は溶液中、バルク中、懸濁物中、又はガス相中で、連続又はバッチ方式で、1 以上の工程で行ってもよい。例えば、インパクト共重合体を、好ましくは 1 以上の工程で製造する。かかる重合体のホモ重合体又はランダムな共重合体成分を最初の段階で製造し、共重合体ゴム成分を一連の段階で製造することができる。幅広い分子重量分布を有するホモ重合体若しくはランダム共重合体、又は 2 ピーク性又は多モード性の分子重量分布を有するホモ重合体又はランダム共重合体は、異なる水素及び／又は異なるモノマー濃度によって、2 又は複数の反応装置のカスケードで製造できる。更に、2 又は複数の反応装置のカスケードにおいて異なるモノマー成分を適用することによって、幅広、2 ピーク性又は多モード性の溶融動態を有する重合体を得られる。

20

【0106】

本発明に従って調製される担持触媒システムは、オレフィン重合のための唯一の触媒成分として、又は好ましくは周期表の第 I～III 族元素の少なくとも 1 種のアルキル化合物、例えばアルキルアルミニウム、アルキルマグネシウム又はアルキルリチウム又はアルミノキサンと組み合わせて用いることも可能である。アルキル化合物を単量体又は懸濁媒体に添加して、これを触媒活性を阻害する物質の単量体の除去に利用する。添加するアルキル化合物の量は用いる単量体の性質により異なる。

30

【0107】

広い分子量分布又は 2 ピーク性の分子量分布、又は広い融解範囲又は 2 ピーク性の融解範囲を有するオレフィン重合体を調製するためには、2 以上の異なるメタロセン及び／又は 2 以上の異なる共触媒を含む触媒システムを用いることが好ましい。あるいは、本発明の 2 以上の異なる触媒システムを混合物として用いることも可能である。

【0108】

モル質量制御剤として、及び／又は活性を増加させるために、必要に応じて水素を添加してもよい。

【0109】

触媒は、固体として、又は炭化水素中の懸濁物の形で、重合系に添加することが可能であり、また、パラフィン、油又はワックスなどの不活性成分と共に処理して、より良好な計測を可能にすることもできる。触媒システムを重合させる単量体又は重合させる単量体混合物と共に反応装置中に測り入れる場合、混合装置及び計測ラインを冷却することが好ましい。

40

【0110】

更に本発明の方法では、静電防止剤又はアルコールなどの添加剤を用いて、例えばオレフィン重合体の粒子形態を改善することも可能である。一般的にオレフィン重合に適する全ての静電防止剤が使用可能である。用いる触媒システムと共に、又は別個に、静電防止剤を直接、重合システムに投入することが好ましい。

50

【0111】

本発明の触媒システムを用いて調製した重合体は均一な粒子形態を示し、また微粉を含まない。本発明の触媒システムを用いた重合では凝集粉又は沈着物が生じない。

【0112】

本発明の触媒システムによりポリプロピレンなどの重合体を得られ、それは残留する触媒を含まず、高分子量で、広範囲の立体特異性及び位置特異性を有する。

【0113】

本発明の式1dで表されるメタロセン系の触媒システムを用いて調製できる共重合体は、先行技術と比較し明らかに高いモル質量を有する。同時に、本発明の触媒システムを用いることで、沈着物の形成を伴わずに、高い生産性及び産業的に適切な工程パラメータで共重合体を調製することも可能である。

10

【0114】

本発明の方法により調製される重合体は特に、優れた特性の繊維、フィラメント、射出生成物、フィルム、シート、キャップ、蓋、ボトル又はパイプなどの大型の中空体を製造するのに適する。

【0115】

以下の実施例で本発明を更に例示するが、それらに限定されない。比較例は、比較のみを目的として示すものであり、本発明を例示するものではない。

【実施例】

【0116】

20

<一般的方法>

アルゴン雰囲気下で、シュレンク管又はグローブボックスを用い、有機金属化合物の前処理及び調製を行った。全ての溶媒にアルゴンを通し、使用前に分子篩により脱水した。

【0117】

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、DSC、GPC及びIR分光法によって、生成した重合体及び用いたメタロセンを同定した。

【0118】

以下の略語を用いる。

PP = ポリプロピレン

MC = メタロセン

30

Cat = 担持触媒システム

h = 時間

$VN = \text{cm}^3 / \text{g}$ で表す粘度

$MW = \text{g} / \text{mol}$ で表す重合体の重量平均モル質量

MW / Mn = ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) によって測定した多分散性

$MFR = 2, 16 \text{ kg}$ を装填して 230°C で測定した溶融流れ速度 (ISO 1133)

m. p. = 重合体融点 ($^\circ\text{C}$) (第1加熱/冷却/第2加熱 ($20^\circ\text{C} / \text{分の加熱速度}$) による示差走査熱量測定法 (DSC、ISO 3146) で測定)

Tg = ガラス転移温度 ($^\circ\text{C}$) (示差走査熱量測定法 (DSC、条件に関しては上記を参照) により測定)

40

室温: 20°C 。

共重合体のエチレン含有量はIR及び $^{13}\text{C-NMR}$ 分光法により測定した。

【0119】

(実施例1): ジー n-ヘキシルシランジイルビス (2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル) インデン) の調製

10.9 g (41.5 mmol) の 2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-1-インデンを、室温で、190 mL のトルエン及び11 mL のテトラヒドロフラン中に添加し、引き続き、17.4 mL の n-ブチルリチウム (トルエン中、2.5 M) を添加した。この添加終了後、混合物を 80°C に加熱し、この温度で1時間攪拌した。次いで、これを 40°C に冷却し、5.8 mL (20.7 mmol) の ジー n-ヘキシルジク

50

ロロシランを、徐々に一滴ずつ添加した。次いで、添加後に、反応溶液を60℃で3時間攪拌し、室温で一晩攪拌した。60mLの水を添加し、形成される相を分離した。有機相を100mLの水で洗浄し、水相を総量100mLのトルエンで3回抽出した。複合有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥させた。硫酸マグネシウムを分離した後、溶媒を取り除き、及びカラムクロマトグラフィーを用いて残渣を精製した。所望のジ-n-ヘキシルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデン)を収量6.6g(44%)(純度98%)で単離した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): 7.42-7.04 (m, 14H, 芳香族-H), 6.72 (s, br, 2H, オレフィン-Hインデン), 3.60, 3.48 (各s, 各1H, SiC-H), 2.04, 2.02 (各s, 各3H, CH_3), 1.33, 1.31 (各s, 各9H, tert-ブチル), 1.20-1.02 (m, 16H, 脂肪族-H), 0.78-0.72 (m, 6H, CH_3), 0.67-0.50 (m, 4H, 脂肪族-H)。

【0120】

(実施例2): ジ-n-ヘキシルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロリドの調製

7.3g(10.1mmol)のジ-n-ヘキシルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデン)を室温で80mLのジエチルエーテルに添加し、8.1mLのn-ブチルリチウム溶液(トルエン中、2.5M)を添加した。添加終了後、この温度で混合物を一晩攪拌した。次いで0℃に冷却し、2.36g(10.1mmol)の四塩化ジルコニウムを徐々に添加した。次いで、ジエチルエーテルを20ml添加した後、混合物を室温に加温し、この温度で2時間攪拌した。形成した沈殿物を、G3フリットガラスフィルターを通して分離し、20mLのジエチルエーテルで一回洗浄した。次いで、残渣を真空オイルポンプで乾燥させた。目的生成物の収量は4.9g(55%)であり、rac:メソ比は>20:1であった。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): 7.60-6.96 (m, 16H, 芳香族-H), 2.22 (s, 6H, CH_3), 1.87-1.35 (m, 20H, 脂肪族-H), 1.31 (s, 18H, tert-ブチル), 0.92 (t, 6H, CH_3)。

【0121】

(実施例3): ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロリドの調製

143g(0.54mol)の2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-1-インデンを室温で2.4lのトルエン及び143mLのテトラヒドロフランに添加し、続いて234mLのn-ブチルリチウム溶液(トルエン中、2.5M)を添加した。この添加終了後、混合物を80℃に加熱し、この温度で1時間攪拌した。次いで40℃まで冷却し、33.6g(0.26mol)のジメチルジクロロシランをこの反応溶液に滴下した。反応溶液を60℃で3時間攪拌した。次いで、室温まで冷却し、218mLのn-ブチルリチウム溶液(トルエン中、2.5M)を滴下した。この添加終了後、溶液を80℃に加熱し、この温度で1時間攪拌した。次いで、室温まで冷却し、71.1g(0.305mol)の四塩化ジルコニウムを徐々に添加した。溶液を45℃で2時間攪拌し、形成した沈殿物をG3フリットガラスフィルター濾過によって分離し、700mLのテトラヒドロフランで注意深く洗浄した。残渣を真空オイルポンプで乾燥させて、収量155g(80%)及び1:1のrac:メソ比で生成物を得た。プロピレン重合の選択的触媒を得るには、更なる工程で異性体を分離しなければならない。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): 7.63-6.85 (m, 16H, 芳香族-H), 2.44 (s, 3H, メソ- CH_3), 2.24 (s, 3H, rac- CH_3), 1.46 (s, 1.5H, メソ-SiMe₂), 1.33-1.29 (m, 21H, tert-ブチル, rac-SiMe₂), 1.23 (s, 1.5H, メソ- CH_3)。

【0122】

(実施例4): ジメチルビス(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)シランの調製

65 mL のテトラヒドロフラン中の 2-メチル-4, 5-ベンゾインデン及び 2-メチル-6, 7-ベンゾインデンの 7.0 g (38.8 mmol) の異性体混合物の溶液を、15.6 mL の n-ブチルリチウム溶液 (ヘキサン中、2.5 M) で処理し、還流下で 1 時間加熱した。次いで、得られた赤色溶液を室温で 10 mL のテトラヒドロフラン中の 2.51 g (19.4 mmol) のジメチルジクロロシランの溶液に滴下し、得られた溶液を還流下で 5~6 時間加熱した。次いで、反応溶液を室温まで冷却し、氷水に注いだ。60 mL のジエチルエーテルで、水相を繰り返し抽出した。硫酸マグネシウムで有機相を乾燥後、溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィーを用いて残渣を精製した。目的生成物を収量 4.85 g (60%) で単離した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : 8.01-7.36 (m, 12 H, 芳香族-H), 7.21 (s, br, 2 H, オレフィン-H インデン), 3.96 (s, 2 H, SiC-H), 2.43 (s, 6 H, CH_3), -0.22 (s, 6 H, SiMe₂)。

【0123】

(実施例 5) : ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリドの調製

30 mL のテトラヒドロフラン中の 3.0 g (7.2 mmol) のジメチルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) シランの溶液を、5.8 mL の n-ブチルリチウム溶液 (ヘキサン中、2.5 M) で処理し、室温で 16 時間撹拌した。反応溶液を 0℃まで冷却し、1.68 g (7.2 mmol) の四塩化ジルコニウムを徐々に添加した。この添加後、溶液を室温まで加温し、この温度で 2 時間撹拌した。形成された沈殿物を、G3 フリットガラスフィルターを通して濾過し、残渣を 5 mL のジエチルエーテルで一回洗浄した。次いで、残渣を真空中で乾燥させ、収量 2.32 g (56%)、rac:meso 比がほぼ 1:1 で目的生成物を得た。プロピレン重合の選択的触媒を得るには、更なる工程で異性体を分離しなければならない。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : 7.85-7.10 (m, 14 H, 芳香族-H), 2.25 (s, 6 H, CH_3), 1.30 (s, 6 H, CH_3)。

【0124】

(実施例 6) : ジメチルシランジイルビス (2-メチリデンビス) ジルコニウムジクロリドの調製

8.0 g (61.4 mmol) の 2-メチルインデンを室温で 175 mL のトルエン及び 13 mL のテトラヒドロフランに添加し、続いて 24.6 mL の n-ブチルリチウム (トルエン中、2.5 M) を添加した。この添加終了後、混合物を 80℃に加熱し、この温度で 1 時間撹拌した。次いで 40℃に冷却し、3.96 g (30.7 mmol) のジメチルジクロロシランを徐々に滴下した。次いで、添加後に反応溶液を 60℃で 3 時間撹拌し、室温で一晩撹拌した。70 mL の水を添加し、形成された相を分離した。有機相を 100 mL の水で洗浄し、水相を総量 100 mL のトルエンで 3 回抽出した。複合有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥させた。硫酸マグネシウムを分離した後、溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィーを用いて残渣を精製した。目的生成物を収量 8.16 g (84%) (純度 99%) で単離した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : 7.55-7.12 (m, 8 H, 芳香族-H), 6.40 (s, br, 2 H, オレフィン-H インデン), 3.51, 3.48 (各 s, 各 1 H, SiC-H), 2.09, 2.04 (各 s, 各 3 H, CH_3), 1.71 (s, 6 H, CH_3), 0.08 (s, 6 H, SiMe₂)。

【0125】

(実施例 7) : ジメチルビス (2-メチル 4-フェニリデニル) シランの調製

45 mL のテトラヒドロフラン中の 5.0 g (15.8 mmol) のジメチルビス (2-メチルインデニル) シランの溶液を 12.6 mL の n-ブチルリチウム溶液 (ヘキサン中、2.5 M) で処理し、室温で 16 時間撹拌した。反応溶液を 0℃に冷却し、1.84 g (7.9 mmol) の四塩化ジルコニウムを徐々に添加した。この添加後、溶液を室温に加熱し、この温度で 2 時間撹拌した。形成された沈殿物を、G3 フリットガラスフィル

ターを通して濾過し、残渣を10 mLのジエチルエーテルで一回洗浄した。次いで残渣を真空中で乾燥させ、収量1.89 g (50%)、1:1に近いrac:メソ比で目的生成物を得た。プロピレン重合の選択的触媒を得るには、更なる工程で異性体を分離しなければならない。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.75–6.85 (m, 10H, 芳香族–H), 2.24 (s, 6H, CH_3), 1.25 (s, 6H, 脂肪族–H)。

【0126】

(実施例8): ジメチルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリドの調製

8.0 g (38.8 mmol)の2-メチル-4-フェニルインデンを室温で180 mLのトルエン及び10 mLのテトラヒドロフランに添加し、次いで15.5 mLのn-ブチルリチウム溶液(トルエン中、2.5 M)を添加した。この添加終了後、混合物を80°Cに加熱し、この温度で1時間攪拌した。40°Cに冷却し、次いで2.5 g (19.4 mmol)のジメチルジクロロシランを徐々に滴下した。次いで、添加後に反応溶液を60°Cで3時間攪拌し、室温で一晩攪拌した。80 mLの水を添加し、形成された相を分離した。有機相を80 mLの水で洗浄し、水相を総量80 mLのトルエンで3回抽出した。複合有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥させた。硫酸マグネシウムを分離した後、溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィーを用いて残渣を精製した。目的生成物を収量7.27 g (80%) (純度97%)で単離した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.73–7.12 (m, 16H, 芳香族–H), 6.75 (s, br, 2H, オレフィン–Hインデン), 3.76 (s, 2H, SiC–H), 2.17 (s, 6H, CH_3), –0.20 (m, 6H, SiMe₂)。

【0127】

(実施例9): ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリドの調製

5.0 g (10.7 mmol)のジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニル)インデンを室温で80 mLのジエチルエーテルに添加し、8.6 mLのn-ブチルリチウム溶液(トルエン中、2.5 M)を添加した。添加終了後、この温度で混合物を一晩攪拌した。次いで0°Cまで冷却し、2.49 g (10.7 mmol)の四塩化ジルコニウムを徐々に添加した。ジエチルエーテルを20 mL添加し、次いで溶液を室温に加熱し、この温度で2時間攪拌した。形成された沈殿物をG3フリットガラスフィルターを通して濾過し、20 mLのジエチルエーテルで一回洗浄した。次いで、残渣を真空オイルポンプで乾燥させ、収量3.70 g (55%)、約1:1のrac:メソ比で目的生成物を得た。プロピレン重合の選択的触媒を得るには、更なる工程で異性体を分離しなければならない。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.69–6.93 (m, 18H, 芳香族–H), 2.24 (s, 6H, CH_3), 1.30 (s, 6H, SiMe₂)。

【0128】

(実施例10): ジー-n-ヘキシルゲルマンジイルビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデン)の調製

12.3 g (46.9 mmol)の2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-1-インデンを室温で190 mLのトルエン及び11 mLのテトラヒドロフランに添加し、続いて18.8 mLのn-ブチルリチウム(トルエン中、2.5 M)を添加した。この添加終了後、混合物を80°Cに加熱し、この温度で1時間攪拌した。次いで40°Cまで冷却し、7.4 g (23.5 mmol)のジー-n-ヘキシルジクロロゲルマンを徐々に滴下した。次いで、添加後に反応溶液を60°Cで3時間攪拌し、室温で一晩攪拌した。70 mLの水を添加し、形成された相を分離した。有機相を100 mLの水で洗浄し、水相を総量100 mLのトルエンで3回抽出した。硫酸マグネシウムを分離した後、溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィーを用いて残渣を精製した。目的生成物であるジー-n-ヘキシルゲルマンジイルビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)イ

ンデン)を収量11.0g(61%)(純度95%)で単離した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): 7.50–7.14(m, 14H, 芳香族–H), 6.75(s, br, 2H, オレフィン–Hインデン), 3.63, 3.50(各s, 各1H, SiC–H), 2.06, 2.02(各s, 各3H, CH_3), 1.36, 1.33(各s, 各9H, tert–ブチル), 1.23–1.07(m, 16H, 脂肪族–H), 0.79–0.71(m, 6H, CH_3), 0.65–0.50(m, 4H, 脂肪族–H)。

【0129】

(実施例11): ジ–n–ヘキシルゲルマンジイルビス(2–メチル–4–(4′–tert–ブチルフェニル)–インデニル)ジルコニウムジクロリドの調製

6.3g(8.2mmol)のジ–n–ヘキシルゲルマンジイルビス(2–メチル–4–(4′–tert–ブチルフェニル)–インデン)を室温で80mLのジエチルエーテルに添加し、6.6mLのn–ブチルリチウム溶液(トルエン中、2.5M)を添加した。添加終了後、この温度で混合物を一晩攪拌した。0℃まで冷却し、次いで1.9g(8.2mmol)の四塩化ジルコニウムを徐々に添加した。次いで、ジエチルエーテルを20mL添加した後、混合物を室温に加温し、この温度で2時間攪拌した。形成された沈殿物をG3フリットガラスフィルターを通して分離し、10mLのジエチルエーテルで一回洗浄した。次いで残渣を真空オイルポンプで乾燥させた。収量3.6g(47%)及びrac:メソ比が>20:1以上の目的生成物を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): 7.74–7.03(m, 16H, 芳香族–H), 2.23(s, 6H, CH_3), 1.92–1.40(m, 20H, 脂肪族–H), 1.36(s, 18H, tert–ブチル), 0.94(t, 6H, CH_3)。

【0130】

(実施例12): シクロヘキシル(メチル)シランジイルビス(2–メチル–4–(4′–tert–ブチルフェニル)–インデン)の調製

4.0g(15.2mmol)の2–メチル–4–(4′–tert–ブチルフェニル)–1–インデンを室温で68mLのトルエン及び4mLのテトラヒドロフランに添加し、続いて6.5mLのn–ブチルリチウム(トルエン中、2.5M)を添加した。この添加終了後、混合物を80℃に加熱し、この温度で1時間攪拌した。次いで40℃まで冷却し、5.8mL(20.7mmol)のシクロヘキシル(メチル)ジクロロシランを徐々に滴下した。次いで、添加後に反応溶液を60℃で3時間攪拌し、室温で一晩攪拌した。50mLの水を添加し、形成される相を分離した。有機相を25mLの水で洗浄し、水相を総量20mLのトルエンで2回抽出した。複合有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥させた。硫酸マグネシウムを分離した後、溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィーを用いて残渣を精製した。目的生成物であるシクロヘキシル(メチル)シランジイルビス(2–メチル–4–(4′–tert–ブチルフェニル)–インデン)を収量2.35g(48%)(純度97%)で単離した。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): 7.45–7.02(m, 14H, 芳香族–H), 6.76(s, 1H, オレフィン–Hインデン), 3.61(s, 1H, SiC–H), 3.50(s, 2H, ベンジル–H), 2.21, 2.06(各s, 各3H, CH_3), 1.81–1.23(m, 11H, 脂肪族–H), 1.38, 1.37(各s, 各9H, tert–ブチル), 0.18(s, 3H, Me)。

【0131】

(実施例13): シクロヘキシル(メチル)シランジイルビス(2–メチル–4–(4′–tert–ブチルフェニル)–インデニル)ジルコニウムジクロリドの調製

7.0g(10.8mmol)のシクロヘキシル(メチル)シランジイルビス(2–メチル–4–(4′–tert–ブチルフェニル)–インデン)を室温で70mLのジエチルエーテルに添加し、8.6mLのn–ブチルリチウム溶液(トルエン中、2.5M)を添加した。添加終了後、この温度で混合物を一晩攪拌した。次いで0℃まで冷却し、2.51g(10.8mmol)の四塩化ジルコニウムを徐々に添加した。溶液を室温で2時間

攪拌した。形成された沈殿物をG3フリットガラスフィルターを通して濾過によって分離し、6 mLのジエチルエーテルで2回洗浄した。次いで、残渣を真空オイルポンプで乾燥させ、及び収量4.66 g (53%)、rac:メソ比が>20:1以上の目的生成物を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.40–6.97 (m, 16 H, 芳香族-H), 2.22 (s, 6 H, CH_3), 2.19–1.46 (m, 11 H, 脂肪族-H), 1.32 (s, 18 H, tert-ブチル), 1.27 (s, 3 H, CH_3)。

【0132】

(実施例14): (2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-1-インデニル)ジメチルクロロシランの調製

15.0 g (57.2 mmol)の2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-1-インデンを室温で180 mLのトルエン及び8.4 mLのテトラヒドロフランに添加し、続いて23.2 mLのn-ブチルリチウム溶液(トルエン中、2.5 M)を添加した。この添加終了後、混合物を80℃に加熱し、この温度で1時間攪拌した。−40℃に冷却した190 mLのテトラヒドロフラン中の25.3 mL (169 mmol)のジエチルジクロロシランの溶液に、得られた反応溶液を徐々に滴下した。次いで溶液を室温に加温し、一晩攪拌した。溶媒を真空オイルポンプで除去し、残渣を75 mLのトルエンに溶解させた。不溶の塩化リチウムをG4ガラスフィルタで濾過した。次いで残渣を真空オイルポンプで乾燥させた。所望の生成物を24.8 g (98%)の収率で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.3–7.0 (m, 7 H, 芳香族-H) 6.7 (s, 1 H, オレフィン-H-インデン) 3.5 (s, 1 H, H-インデン) 2.1 (s, 3 H, CH_3) 1.3 (s, 9 H, tert-ブチル) 0.3, 0.05 (各s、各3 H, CH_3 -Si)。

【0133】

(実施例15): ジエチルシランジイル(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-1-インデニル)(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドの調製

16.4 g (56.5 mmol)の2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-1-インデンを室温で120 mLのトルエン及び4.0 mLのジメトキシエタンに入れ、及び続いて22.6 mLのn-ブチルリチウム溶液(トルエン中、2.5 M)を添加した。この添加終了後、混合物を80℃に加熱し、この温度で1時間攪拌した。次いで室温に冷却した。得られた反応溶液を滴下により1時間にわたり246 mLのトルエンの(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-1-インデニル)ジメチルクロロシランの20.5 g (57.7 mmol)の溶液に添加した。混合液を室温で一晩攪拌した。60 mLの水を添加し、形成される相を分離した。有機相を100 mLの水で洗浄し、水相を総量100 mLのトルエンで3回抽出した。複合有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥させた。硫酸マグネシウムを濾過して除去した後に、溶媒を除去し、残りは油ポンプ真空で乾燥させた。所望の製品は、31.6 g (90%) (純度: 90%)の収量で単離した。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.51–7.1 (m, 14 H, arom-H) 6.71, 6.62 (各s、各1 H, オレフィン-H-インデン) 3.35, 3.31 (各s、各2 H, CH_2 -H) 2.65 (m, 1 H, CH-イソプロピル) 2.41 (s, 3 H, CH_3 -H) 1.35, 1.33 (各s、各9 H, tert-ブチル) 1.15 (d, 6 H, イソプロピル CH_3) 0.2, 0.0 (各d、各3 H, SiCH_3)。

【0134】

(実施例16): ジメチルシランジイル(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-1-インデニル)(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドの調製

36.6 g (60 mmol)のジメチルシランジイル(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-1-インデン)(2-イソプロピル-4-(4'-tert-

r t -ブチルフェニル) - 1 -インデン) の 3 6 6 m L のジエチルエーテルに添加し、4 4 . 9 m L の n -ブチルリチウム溶液 (トルエンの 2 . 6 8 M) を室温で連続的に添加した。添加終了後、この温度で混合物を一晩攪拌した。反応溶液を 0 °C に冷却し、1 . 8 4 g (7 . 9 m m o l) の四塩化ジルコニウムを徐々に添加した。この添加後、反応溶液を室温に加温し、この温度で 2 時間攪拌した。形成した沈殿物を G 3 フリットガラスフィルターにより濾過して分離し、次いで 2 0 m l 部分のテトラヒドロフランで注意深く洗浄した。残渣を真空オイルポンプで乾燥させて、収量 1 5 5 g (8 0 %) 及び 1 : 1 の r a c : メソ比で生成物を得た。プロピレン重合の選択的触媒を得るには、更なる工程で異性体を分離しなければならない。

¹ H - N M R (4 0 0 M H z , C D C l ₃) : 7 . 7 - 6 . 9 (m , 1 4 H , a r o m - H) 3 . 2 6 (m , 1 H , C H - イソプロピル) 2 . 2 3 (s , 3 H , C H ₃) 1 . 3 1 (s , 1 8 H , t e r t - ブチル) 1 . 3 3 , 1 . 3 2 (各 s , 各 3 H , S i - C H ₃) 1 . 0 8 , 1 . 0 3 (各 d , 各 3 H , イソプロピル C H ₃) 。

【 0 1 3 5 】

(実施例 1 7 a) : メチルアルミノキサン処理シリカの調製

2 2 . 4 g のシリカ (グレイス X P O 2 1 0 7 、 1 6 時間、 1 8 0 °C 及び 1 m b a r で乾燥、 L O D < 0 . 5 重量% 及び L O I = 2 . 6 重量%) の 1 1 2 m L のトルエン中の攪拌懸濁液に、室温で 5 7 m L のトルエン (A l b e m a r l e 社) 中のメチルアルミノキサンの 3 0 重量% 溶液を徐々に添加した。添加の間、温度を 3 0 °C 以下に厳密に制御した。添加終了後、混合物を室温で 3 0 分間攪拌し、更に加熱し、4 時間還流させた。室温に冷却後、溶媒を濾過により分離した。残渣を 1 1 2 m L のトルエンで 2 回、及び 1 1 2 m L のイソヘキサンで 3 回洗浄し、一定の重量となるまで真空乾燥した。メチルアルミノキサン処理シリカを、3 6 . 2 g の収量で流動性粉末として得た。

【 0 1 3 6 】

(実施例 1 7 b) : メチルアルミノキサン処理シリカの調製

2 9 . 0 g のシリカ (グレイス X P O 2 1 0 7 、 1 6 時間、 9 0 °C 及び 1 m b a r で乾燥、 L O D = 0 . 9 重量% 及び L O I = 2 . 6 重量%) の 1 4 5 m L のトルエン中の攪拌懸濁液に、室温でメチルアルミノキサンの 3 0 重量% トルエン (A l b e m a r l e 社) の溶液 7 3 m L を徐々に添加した。添加の間、温度を 3 0 °C 以下に厳密に制御した。添加終了後、混合物を室温で 3 0 分間攪拌し、更に加熱し、4 時間還流させた。室温に冷却後、溶媒を濾過により分離した。残渣を 1 4 5 m L のトルエンで 2 回、及び 1 4 5 m L のイソヘキサンで 3 回洗浄し、一定の重量となるまで真空乾燥した。メチルアルミノキサン処理シリカを 5 3 . 7 g の収量で流動性粉末として得た。

【 0 1 3 7 】

(実施例 1 7 c) : メチルアルミノキサン処理シリカの調製

2 8 . 1 g のシリカ (グレイス X P O 2 1 0 7 、 真空乾燥し、アルゴンを 5 回通し、 L O D > 2 w t %) の 1 4 0 m L のトルエン中の攪拌懸濁液に、室温でメチルアルミノキサンの 3 0 重量% トルエン (A l b e m a r l e 社) 溶液 7 1 m L を徐々に添加した。添加の間、温度を 3 0 °C 以下に厳密に制御した。添加終了後、混合物を室温で 3 0 分間攪拌し、更に加熱し、4 時間還流させた。室温に冷却後、溶媒を濾過により分離した。残渣を 1 4 0 m L のトルエンで 2 回、及び 1 4 0 m L のイソヘキサンで 3 回洗浄し、一定の重量となるまで真空乾燥した。メチルアルミノキサン処理シリカを、4 9 . 8 g の収量で流動性粉末として得た。実施例 1 7 a 及び 1 7 b と比較し、M A O を添加したとき激しい反応を観察した。得られたメチルアルミノキサン処理シリカは大量の小さい粒子 (断片) の状態を呈していた。

【 0 1 3 8 】

(実施例 1 8 a) : 担持メタロセン触媒の調製

実施例 1 7 a で調製した 1 7 . 5 g のメチルアルミノキサン処理シリカを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、3 1 3 m g の r a c - ジメチルシランジイルビス (2 - メチルー 4 , 5 - ベンゾインデニル)

ジルコニウムジクロライドと、44 mLのトルエン及び4.9 mLのトルエン（Albemarle社）中の30重量%メチルアルミノキサン溶液を混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、赤色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。17.1 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0139】

（実施例18b）：担持メタロセン触媒の調製

実施例17bで調製したメチルアルミノキサン処理シリカ17.0 gを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、265 mgのrac-ジメチルシランジイルビス（2-メチルー4,5-ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロライドに、40 mLのトルエン及びトルエン（Albemarle社）中の30重量%メチルアルミノキサン溶液4.2 mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、赤色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。16.2 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0140】

（実施例18c）：担持メタロセン触媒の調製

実施例17cで調製したメチルアルミノキサン処理シリカ15.4 gを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、251 mgのrac-ジメチルシランジイルビス（2-メチルー4,5-ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロライドに、36 mLのトルエン及びトルエン（Albemarle社）中の30重量%メチルアルミノキサン溶液4.0 mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、赤色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。20.1 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0141】

（比較例19）：メチルアルミノキサン処理シリカの調製

8.3 gのシリカ（グレイスXPO2107、16時間、180℃及び1 mbarで乾燥、LOD<0.5重量%及びLOI=2.6重量%）の41 mLのトルエン中の攪拌懸濁液に、室温でトルエン（Albemarle社）中の30重量%メチルアルミノキサン溶液20.9 mLを徐々に添加した。添加の間、温度を30℃以下に厳密に制御した。添加終了後、混合物を室温で2時間攪拌された。溶媒を濾過して除去し、MAO処理シリカを窒素流中で乾燥させた。

【0142】

（比較例20）：担持メタロセン触媒の調製

比較例19で調製したメチルアルミノキサン処理シリカを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、239 mgのrac-ジメチルシランジイルビス（2-メチルー4,5-ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロライドに、34 mLのトルエン及びトルエン（Albemarle社）中の30重量%メチルアルミノキサン溶液3.9 mLを混合した。スラリーを1時間室温で攪拌し、深赤色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、

乾燥させた。14.5 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0143】

(比較例21)：メチルアルミノキサン処理シリカの調製

19.7 gのシリカ(グレイスXPO2107、16時間、180℃及び1 mbarで乾燥、LOD<0.5重量%及びLOI=2.6重量%)の98 mLのトルエン中の攪拌懸濁液に、室温でトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液20 mLを徐々に添加した。添加の間、温度を30℃以下に厳密に維持した。添加終了後、混合物を室温で30分間攪拌し、更に加熱し、4時間還流させた。室温に冷却後、溶媒を濾過により分離した。残渣を100 mLのトルエンで2回、及び100 mLのイソヘキサンで3回洗浄し、一定の重量となるまで真空乾燥した。メチルアルミノキサン処理シリカを、24.3 gの収量で流動性粉末として得た。

10

【0144】

(比較例22)：担持メタロセン触媒の調製

比較例21で調製したメチルアルミノキサン処理シリカ10.3 gを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、243 mgのrac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドに、34 mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液16.4 mLを混合した。スラリーを1時間室温で攪拌し、深赤色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。14.4 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

20

【0145】

(比較例23)：メチルアルミノキサン処理シリカの調製

16.0 gのシリカ(グレイスXPO2107、16時間、180℃及び1 mbarで乾燥、LOD<0.5重量%及びLOI=2.6重量%)の80 mLのトルエン中の攪拌懸濁液に、室温でトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液16.3 mLを徐々に添加した。添加の間、温度を30℃以下に厳密に維持した。添加終了後、混合物を室温で2時間攪拌した。溶媒を濾過して除去し、MAO処理シリカを窒素流中で乾燥させた。

30

【0146】

(比較例24)：担持メタロセン触媒の調製

比較例23で調製したメチルアルミノキサン処理シリカを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、464 mgのrac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドに、65 mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液31.6 mLを混合した。スラリーを1時間室温で攪拌し、深赤色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。26.5 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

40

【0147】

(比較例25)：メチルアルミノキサン処理シリカの調製

9.8 gのシリカ(グレイスXPO2107、16時間、LOD<0.5重量%及びLOI=180℃及び1 mbarで2.6重量%を乾燥させた)の49 mLのトルエン中の攪拌懸濁液に、室温でトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液10.0 mLを徐々に添加した。添加の間、温度を30℃以下に厳密に維持した。添加終了後、混合物を室温で2時間攪拌した。溶媒を濾過して除去し、MAO処理シ

50

リカを75 mLのイソヘキサンで3回洗浄し、窒素流中で乾燥させた。

【0148】

(比較例26)：担持メタロセン触媒の調製

比較例25で調製したメチルアルミノキサン処理シリカを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、283 mgのr a cージメチルシランジイルビス(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドに、40 mLのトルエン及びトルエン(A l b e m a r l e社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液19.3 mLを混合した。スラリーを1時間室温で攪拌し、深赤色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。16.6 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

10

【0149】

(比較例27)：担持メタロセン触媒の調製

実施例17aで調製したメチルアルミノキサン処理シリカの13.1 gを80 mLのトルエン中で懸濁させた。独立したフラスコ中で、234 mgのr a cージメチルシランジイルビス(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドに、20 mLのトルエン及びトルエン(A l b e m a r l e社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液3.8 mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌して深赤色の溶液を得、更にメチルアルミノキサン処理シリカ懸濁液に添加した。メタロセンのフラスコを20 mLのトルエンでリンスした。溶液を室温で2時間攪拌した。更に、溶媒を濾過して除去し、触媒を140 mLのイソヘキサンで3回洗浄し、一定の重量となるまで窒素流中で乾燥させた。14.0 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

20

【0150】

(比較例28)：メチルアルミノキサン処理シリカの調製

21.0 gのシリカ(グレイスX P O 2 1 0 7、16時間、180℃及び1 m b a rで乾燥、L O D < 0.5重量%及びL O I = 2.6重量%)の105 mLのトルエン中の攪拌懸濁液に、室温でトルエン(A l b e m a r l e社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液62.5 mLを徐々に添加した。添加の間、温度を30℃以下に厳密に維持した。添加終了後、混合物を室温で2時間攪拌した。溶媒を濾過して除去し、残りが100 mLのトルエンで2回、及び100 mLのイソヘキサンで3回洗浄し、一定の重量となるまで真空乾燥した。30.9 gの収量で流動性粉末としてM A O処理シリカを得た。

30

【0151】

(比較例29)：担持メタロセン触媒の調製

比較例28で調製した12.2 gのメチルアルミノキサン処理シリカを41 mLのトルエン中で懸濁させた。独立したフラスコ中で、240 mgのr a cージメチルシランジイルビス(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドに41 mLのトルエンを混合した。メタロセン懸濁液を5分間攪拌し、更にメチルアルミノキサン処理シリカ懸濁液に添加した。メタロセンフラスコを5 mLのトルエンでリンスした。溶液を室温で2時間攪拌した。更に溶媒を濾過して除去し、触媒を115 mLのイソヘキサンで3回洗浄し、一定の重量となるまで窒素流中で乾燥させた。14.9 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

40

【0152】

(比較例30)：メチルアルミノキサン処理シリカの調製

28.3 gのシリカ(グレイスX P O 2 1 0 7、16時間、180℃及び1 m b a rで乾燥、L O D < 0.5重量%及びL O I = 2.6重量%)の141 mLのトルエン中の攪拌懸濁液に、室温でトルエン(A l b e m a r l e社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液84.5 mLを徐々に添加した。添加の間、温度を30℃以下に厳密に維持した。添加終了後、混合物を室温で30分間攪拌し、更に加熱し、4時間還流させた。室温に

50

冷却後、溶媒を濾過により分離した。残渣を280 mLのトルエンで2回、及び280 mLのイソヘキサンで3回洗浄し、一定の重量となるまで真空乾燥した。41.8 gの収量で流動性粉末としてメチルアルミノキサン処理シリカを得た。

【0153】

(比較例31)：担持メタロセン触媒の調製

実施例30で調製したメチルアルミノキサン処理シリカ11.5 gを69 mLのトルエン中で懸濁させた。独立したフラスコ中で、231 mgの*rac*-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドに、20 mLのトルエンを混合した。メタロセン懸濁液を5分間攪拌し、更にメチルアルミノキサン処理シリカ懸濁液に添加した。メタロセンフラスコを5 mLのトルエンでリンスした。溶液を室温で2時間攪拌した。更に、溶媒を濾過して除去し、触媒を115 mLのイソヘキサンで3回洗浄し、一定の重量となるまで窒素流中で乾燥させた。11.4 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

10

【0154】

(比較例32)：メチルアルミノキサン処理シリカの調製

25.0 gのシリカ(グレイスXPO2107、16時間、180℃及び1 mbarで乾燥、 $LOD < 0.5$ 重量%及び $LOI = 2.6$ 重量%)の250 mLのトルエン中の攪拌懸濁液に、室温でトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液80.0 mLを徐々に添加した。添加の間、温度を30℃以下に厳密に維持した。添加終了後、混合物を室温で30分間攪拌し、更に加熱し、4時間還流させた。室温に冷却後、溶媒を濾過により分離した。残渣を250 mLのトルエンで2回、及び250 mLのイソヘキサンで3回洗浄し、一定の重量となるまで真空乾燥した。42.1 gの収量で流動性粉末としてメチルアルミノキサン処理シリカを得た。

20

【0155】

(比較例33)：担持メタロセン触媒の調製

実施例32で調製したメチルアルミノキサン処理シリカ11.8 gを34 mLのトルエン中で懸濁させ、アイスバスで0℃に冷却した。独立したフラスコ中で、203 mgの*rac*-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドに34 mLのトルエンを混合し、更に0℃に冷却した。メタロセン懸濁液を5分間攪拌し、更にメチルアルミノキサン処理シリカ懸濁液に添加した。触媒混合液を0℃で2時間攪拌した。更に、溶媒を濾過して除去し、触媒を120 mLのイソヘキサンで3回洗浄し、一定の重量となるまで窒素流中で乾燥させた。11.4 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

30

【0156】

(実施例34)：担持メタロセン触媒の調製

実施例17aで調製したメチルアルミノキサン処理シリカの16.5 gを滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、296 mgの*rac*-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドに、トルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液40 mLのトルエン及び4.8 mLを混合した。スラリーを1時間室温で攪拌し、深赤色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、触媒を50 mLのイソヘキサンで3回洗浄し、一定の重量となるまで真空乾燥した。18.5 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

40

【0157】

(実施例35)：担持メタロセン触媒の調製

実施例17aで調製した12.7 gのメチルアルミノキサン処理シリカをフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、228 mgの*rac*-ジメチルシランジ

50

イルビス（２－メチルー４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロライドに、３３ｍＬのトルエン及びトルエン（Albemarle社）中の３０重量％メチルアルミノキサン溶液３．７ｍＬを混合した。スラリーを１時間室温で攪拌し、深赤色の溶液を得た。この溶液を更にメチルアルミノキサン処理シリカに添加した。全ての固体粒子が同じ色を示すまで、混合液をスパチュラで完全に攪拌した。触媒を更に１時間静置した。残留する溶媒は徐々に濾過して除去し、一定の重量となるまで窒素流中で乾燥させた。１３．８ｇの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【０１５８】

（実施例３６）：メチルアルミノキサン処理シリカの調製

３０．３ｇのシリカ（グレイスXPO2107、１６時間、１８０℃及び１ｍｂａｒで乾燥、L O D < ０．５重量％及びL O I = ２．６重量％）の１５６ｍＬのトルエン中の攪拌懸濁液に、室温でトルエン（Albemarle社）中の３０重量％メチルアルミノキサン溶液７９ｍＬを徐々に添加した。添加の間、温度を３０℃以下に厳密に維持した。添加終了後、混合物を室温で３０分間攪拌し、更に加熱し、１時間還流させた。室温に冷却後、溶媒を濾過により分離した。残渣を１５５ｍＬのトルエンで２回、及び１５５ｍＬのイソヘキサンで３回洗浄し、一定の重量となるまで真空乾燥した。５５．０ｇの収量で流動性粉末としてメチルアルミノキサン処理シリカを得た。

【０１５９】

（実施例３７）：担持メタロセン触媒の調製

実施例３６で調製したメチルアルミノキサン処理シリカ１６．５ｇを滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、２６２ｍｇのｒａｃ－ジメチルシランジイルビス（２－メチルー４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロライドに、３７ｍＬのトルエン及びトルエン（Albemarle社）中の３０重量％メチルアルミノキサン溶液４．２ｍＬを混合した。スラリーを１時間室温で攪拌し、深赤色の溶液を得た。更にこの溶液を慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約３０分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に１時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。１７．０ｇの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【０１６０】

（実施例３８）：メチルアルミノキサン処理シリカの調製

２９．０ｇのシリカ（グレイスXPO2107、１６時間、１８０℃及び１ｍｂａｒで乾燥、L O D < ０．５重量％及びL O I = ２．６重量％）の１４５ｍＬのトルエン中の攪拌懸濁液に、室温でトルエン（Albemarle社）中の３０重量％メチルアルミノキサン溶液６２．１ｍＬ徐々に添加した。添加の間、温度を３０℃以下に厳密に維持した。添加終了後、混合物を室温で３０分間攪拌し、更に加熱し、４時間還流させた。室温に冷却後、溶媒を濾過により分離した。残渣を１４５ｍＬのトルエンで２回、及び１４５ｍＬのイソヘキサンで３回洗浄し、一定の重量となるまで真空乾燥した。４９．８ｇの収量で流動性粉末としてメチルアルミノキサン処理シリカを得た。

【０１６１】

（実施例３９）：担持メタロセン触媒の調製

実施例３８で調製したメチルアルミノキサン処理シリカ１６．５ｇを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、２７７ｍｇのｒａｃ－ジメチルシランジイルビス（２－メチルー４，５－ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロライドに、４０ｍＬのトルエン及びトルエン（Albemarle社）中の３０重量％メチルアルミノキサン溶液６．５ｍＬを混合した。スラリーを１時間室温で攪拌し、深赤色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約３０分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に１時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒

素供給し、乾燥させた。17.2 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0162】

(実施例40)：メチルアルミノキサン処理シリカの調製

29.2 gの噴霧乾燥シリカ(16時間180℃及び1 mbarで乾燥、平均粒子直径：20ミクロン、特定表面：310 m²/g、空隙体積：1.5 ml/g、LOD<0.3重量%及びLOI=2.5重量%)の146 mLのトルエン中の攪拌懸濁液に、室温でトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液74 mLを徐々に添加した。添加の間、温度を30℃以下に厳密に維持した。添加終了後、混合物を室温で30分間攪拌し、更に加熱し、4時間還流させた。室温に冷却後、溶媒を濾過により分離した。残渣を150 mLのトルエンで2回、及び150 mLのイソヘキサンで3回洗淨し、一定の重量となるまで真空乾燥した。53.2 gの収量で流動性粉末としてメチルアルミノキサン処理シリカを得た。

10

【0163】

(実施例41)：担持メタロセン触媒の調製

実施例40で調製したメチルアルミノキサン処理シリカ14.9 gを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、236 mgのrac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドに、34 mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液3.8 mLを混合した。スラリーを1時間室温で攪拌し、深赤色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。14.7 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

20

【0164】

(実施例42)：担持メタロセン触媒の生産

20 kgの担持触媒を、パイロットプラントで、実施例17a及び18aに従って調製した。

【0165】

(実施例43)：担持メタロセン触媒の調製

実施例17aで調製したメチルアルミノキサン処理シリカ12.7 gを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、303 mgのrac-ジメチルシランジイル(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロライドに、溶液32 mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン3.7 mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、色の濃い溶液を得た。この溶液を慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。14.4 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

30

40

【0166】

(実施例44)：担持メタロセン触媒の調製

実施例17aで調製したメチルアルミノキサン処理シリカ16.7 gを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、320 mgのrac-ジメチルシランジイル(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロライドを、42 mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液4.8 mLと混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、色の濃い溶液を得た。この溶液は、慎重にメチルアルミノキサン処

50

理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。18.2gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0167】

(実施例45)：担持メタロセン触媒の調製

実施例17aで調製したメチルアルミノキサン処理シリカの14.3gを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、205mgのr a c – ジメチルシランジイル(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロライドを、35mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液4.1mLと混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、色の濃い溶液を得た。この溶液を慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。15.6gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0168】

(比較例46)：メチルアルミノキサン処理シリカの調製

メチルアルミノキサン処理シリカを、8.4gのシリカ、42mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液8.6mLを用い比較例19に従って調製した。

【0169】

(比較例47)：担持メタロセン触媒の調製

比較例46で調製したメチルアルミノキサン処理シリカを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、259mgのジメチルシランジイル(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロライドを、34mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液16.6mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、色の濃い溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。14.6gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0170】

(比較例48)：メチルアルミノキサン処理シリカの調製

メチルアルミノキサン処理シリカを、8.4gのシリカ、42mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液21.3mLを用い比較例19に従って調製した。

【0171】

(比較例49)：担持メタロセン触媒の調製

比較例48で調製したメチルアルミノキサン処理シリカを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、259mgのジメチルシランジイル(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロライドを、34mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液3.9mLに混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、色の濃い溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過

工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。13.6gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0172】

(比較例50)：担持メタロセン触媒の調製

比較例30で調製したメチルアルミノキサン処理シリカ11.8gを71mLのトルエン中で懸濁させた。独立したフラスコ中で、247mgの*rac*-ジメチルシランジイル(2-メチル-4-(4'-*tert*-ブチルフェニル)インデニル)(2-イソプロピル-4-(4'-*tert*-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロライドを、20mLのトルエンと混合した。メタロセン懸濁液を5分間攪拌し、更にメチルアルミ
10
ノキサン処理シリカ懸濁液に添加した。メタロセンフラスコを5mLのトルエンでリンスした。溶液を室温で2時間攪拌した。更に、溶媒を濾過して除去し、触媒を120mLのイソヘキサンで3回洗浄し、一定の重量となるまで窒素流中で乾燥させた。12.6gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0173】

(実施例51)：担持メタロセン触媒の調製

実施例17aで調製したメチルアルミノキサン処理シリカ9.02gを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、133mgの*rac*-ジメチルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロ
20
ライドは、トルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液23mLのトルエン及び2.6mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、色の濃い溶液を得た。この溶液を慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。9.8gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0174】

(比較例52)：メチルアルミノキサン処理シリカの調製

メチルアルミノキサン処理シリカは比較例19に従って、51mLのトルエン及びトル
30
エン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液10.25gのシリカ、10.4mLを使用し調製した。

【0175】

(比較例53)：担持メタロセン触媒の調製

比較例52で調製しメチルアルミノキサン処理シリカをなめらかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、244mgの*rac*-ジメチルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライドを、42mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキ
40
サン溶液20.2mLに混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、色の濃い溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。17.2gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0176】

(実施例54) 担持メタロセン触媒の調製

実施例17aで調製したメチルアルミノキサン処理シリカ14.2gを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、322mgの*rac*-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジル
50
コニウムジクロライドに、35mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液4.1mLを混合した。スラリーを室温で1時間

攪拌し、色の濃い溶液を得た。この溶液は、慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。15.3 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0177】

(比較例55)：メチルアルミノキサン処理シリカの調製

メチルアルミノキサン処理シリカは比較例19に従って、8.5 gのシリカ、43 mLのトルエン及びトルエン (Albemarle社) 中の30重量%メチルアルミノキサン溶液8.7 mLを使用し調製した。

10

【0178】

(比較例56)：担持メタロセン触媒の調製

比較例55で調製したメチルアルミノキサン処理シリカを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、312 mgのrac-ジメチルシランジイルビス (2-メチルー4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロライドに、35 mLのトルエン及びトルエン (Albemarle社) 中の30重量%メチルアルミノキサン溶液16.8 mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、色の濃い溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。14.3 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

20

【0179】

(実施例57)：担持メタロセン触媒の調製

実施例17aで調製したメチルアルミノキサン処理シリカ13.1 gを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、330 mgのrac-シクロヘキシル (メチル) シランジイルビス (2-メチルー4-(4'-tert-ブチルフェニル) インデニル) ジルコニウムジクロライドは、トルエン (Albemarle社) 中の30重量%メチルアルミノキサン溶液33 mLのトルエン及び3.8 mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、色の濃い溶液を得た。この溶液を慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。14.9 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

30

【0180】

(比較例58)：メチルアルミノキサン処理シリカの調製

メチルアルミノキサン処理シリカを比較例19に従って、9.3 gのシリカ、47 mLのトルエン及びトルエン (Albemarle社) 中の30重量%メチルアルミノキサン溶液9.5 mLを使用し調製した。

40

【0181】

(比較例59)：担持メタロセン触媒の調製

比較例58で調製したメチルアルミノキサン処理シリカを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、376 mgのrac-シクロヘキシル (メチル) シランジイルビス (2-メチルー4-(4'-tert-ブチルフェニル) インデニル) ジルコニウムジクロライドに、38 mLのトルエン及びトルエン (Albemarle社) 中の30重量%メチルアルミノキサン溶液18.3 mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、色の濃い溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュ

50

ラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。16.2gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0182】

(実施例60)：担持メタロセン触媒の調製

実施例17aで調製したメチルアルミノキサン処理シリカ12.9gを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、298mgのrac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロライドに、33mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液5.4mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、色の濃い溶液を得た。この溶液を慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。14.3gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

10

【0183】

(実施例61)：担持メタロセン触媒の調製

実施例38で調製したメチルアルミノキサン処理シリカの14.6gを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、314mgのrac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロライドに、42mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液5.8mLを混合した。この添加終了後、混合物を80℃に加熱し、この温度で1時間攪拌した。この溶液を慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。15.6gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

20

【0184】

(比較例62)：メチルアルミノキサン処理シリカの調製

メチルアルミノキサン処理シリカは比較例19に従って、7.6gのシリカ、38mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液7.7mLを使用し調製した。

30

【0185】

(比較例63)：担持メタロセン触媒の調製

比較例62で調製したメチルアルミノキサン処理シリカを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、285mgのrac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロライドに、31mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液15.0mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、色の濃い溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。13.2gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

40

【0186】

(実施例64)：担持メタロセン触媒の調製

実施例17aで調製したメチルアルミノキサン処理シリカ14.4gを、滑らかな表面

50

を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、394 mgのr a c – ジー n – ヘキシルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライドに、36 mLのトルエン及びトルエン(A l b e m a r l e 社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液4.1 mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、色の濃い溶液を得た。この溶液を慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。17.1 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

10

【0187】

(比較例65)：メチルアルミノキサン処理シリカの調製

メチルアルミノキサン処理シリカは比較例19に従って、10.8 gのシリカ、54 mLのトルエン及びトルエン(A l b e m a r l e 社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液11.0 mLを使用し調製した。

【0188】

(比較例66)：担持メタロセン触媒の調製

比較例65で調製したメチルアルミノキサン処理シリカを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、476 mgのr a c – ジー n – ヘキシルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライドに、44 mLのトルエン及びトルエン(A l b e m a r l e 社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液21.3 mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、色の濃い溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。17.9 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

20

【0189】

(実施例67)：担持メタロセン触媒の調製

実施例17aで調製したメチルアルミノキサン処理シリカの12.9 gを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、372 mgのr a c – ジー n – ヘキシルゲルマンジイルビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライドに、33 mLのトルエン及びトルエン(A l b e m a r l e 社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液3.4 mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、色の濃い溶液を得た。この溶液を慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。14.8 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

30

40

【0190】

(比較例68)：メチルアルミノキサン処理シリカの調製

メチルアルミノキサン処理シリカは比較例19に従って調製し、8.8 gのシリカ、44 mLのトルエン及びトルエン(A l b e m a r l e 社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液8.9 mLを使用した。

【0191】

(比較例69)：担持メタロセン触媒の調製

比較例68で調製したメチルアルミノキサン処理シリカを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、405 mgのr a c

50

ージー n -ヘキシルゲルマンジイルビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライドを、36 mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液17.3 mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、色の濃い溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。14.3 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0192】

10

(実施例70)：担持メタロセン触媒の調製

223 mgの rac -ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドを、トルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液3.6 mLに溶解させた。溶液を11 mLのトルエンで希釈し、室温で1時間攪拌した。更に、攪拌しながらこの溶液を実施例17aで調製したメチルアルミノキサン処理シリカ12.4 gに添加した。飽和溶液の量は、担体材料の空隙体積の125%であった。添加終了後、混合液を更に5~10分間攪拌し、更に1時間静置した。一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。触媒は、12.9 gの収量で流動性の粉末として得た。

【0193】

20

(実施例71)：担持メタロセン触媒の調製

231 mgの rac -ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドを、トルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液3.7 mLに溶解させた。溶液を14.5 mLのトルエンで希釈し、室温で1時間攪拌した。更に、攪拌しながらこの溶液を実施例17aで調製したメチルアルミノキサン処理シリカの12.9 gに添加した。飽和溶液の量は、担体材料の空隙体積の150%であった。添加終了後、混合液を更に5~10分間攪拌し、次いで1時間静置した。一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。13.3 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0194】

30

(実施例72)：担持メタロセン触媒の調製

224 mgの rac -ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドを、トルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液3.6 mLに溶解させた。溶液を19.9 mLのトルエンで希釈し、室温で1時間攪拌した。更に、攪拌しながらこの溶液を実施例17aで調製したメチルアルミノキサン処理シリカの12.5 gに添加した。飽和溶液の量は、担体材料の空隙体積の200%であった。添加終了後、混合液を更に5~10分間攪拌し、更に1時間静置した。一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。13.5 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0195】

40

(実施例73)：担持メタロセン触媒の調製

233 mgの rac -ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドを、トルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液3.7 mLに溶解させた。溶液を26.7 mLのトルエンで希釈し、室温で1時間攪拌した。更に、攪拌しながらこの溶液を実施例17aで調製したメチルアルミノキサン処理シリカの13.0 gに添加した。飽和溶液の量は、担体材料の空隙体積の250%であった。添加終了後、混合液を更に5~10分間攪拌し、更に1時間静置した。一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。14.0 gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0196】

50

(実施例 74) : メチルアルミノキサン処理シリカの調製

263 g のシリカ (グレイス XPO2107、16 時間、180 °C 及び 1 mbar で乾燥、 $LOD < 0.5$ 重量% 及び $LOI = 2.6$ 重量%) の 1300 mL のトルエン中の攪拌懸濁液に、室温でトルエン (Albemarle 社) 中の 30 重量% メチルアルミノキサン溶液 670 mL を徐々に添加した。添加の間、温度を 30 °C 以下に厳密に維持した。添加終了後、混合物を室温で 30 分間攪拌し、更に加熱し、4 時間還流させた。室温に冷却後、溶媒を濾過により分離した。残渣を 1300 mL のトルエンで 2 回、及び 1300 mL のイソヘキサンで 3 回洗浄し、一定の重量となるまで真空乾燥した。メチルアルミノキサン処理シリカを、471 g の収量で流動性粉末として得た。

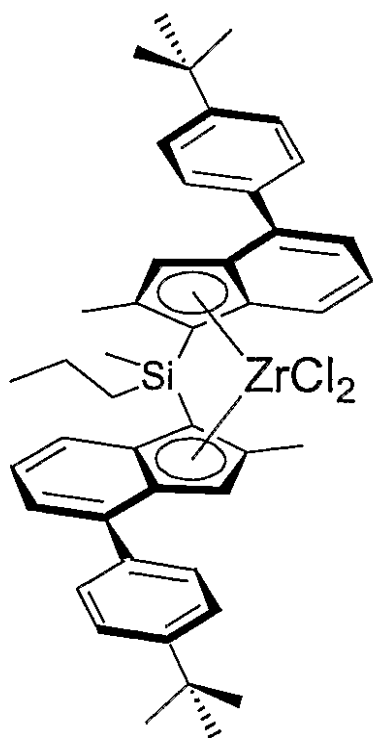
【0197】

10

(実施例 75) :

a) メタロセン化合物であるメチル (n-プロピル) シランジイルービスー (2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル) インデニル) ジルコニウムジクロライドの調製

【化 13】



20

30

5 g (19 mmol) の 4-(4'-tert-ブチルフェニル)-2-メチル-1H-インデンを、250 mL のフラスコ中で 50 mL のトルエン及び 5 mL の THF に溶解した。7.6 mL (1 当量) の n-ブチルリチウム (トルエン中 2.6 M) を室温で添加し、溶液は 80 °C で 1 h 攪拌した。45 °C まで冷却した後に、メチル (n-プロピル) (ジクロロ) シラン 1.5 g (0.5 当量) を添加し、攪拌を 60 °C で 3 時間継続させた。7.6 mL (リガンドに対し 2 当量) の n-ブチルリチウム (トルエン中 2.6 M) を添加し、溶液を 80 °C で 1 h 攪拌した。室温に冷却した後、2.2 g (リガンドに対し 0.5 当量) の四塩化ジルコニウムを添加し、混合液を 45 °C で 2 時間攪拌した。塩化リチウムを濾過により除去し、各々 5 mL のトルエンで 2 回洗浄した。濾過物を真空濃縮し、1.2 : 1 の rac/メソ比率を有する粗複合体 (量的) を得た。ヘプタンによる分画結晶化により、13 : 1 の rac/メソ比率を有する複合体 500 mg (0.65 mmol、7%) を得た。

40

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、 CDCl_3) : $\delta = 7.63$ 、 7.56 、 7.43 、 7.35 、 7.09 (5×m、14 H、芳香族化合物) 6.98 (s、2 H、インデニル-H) 2.23 (s、6 H、インデニル- CH_3) 1.91 – 1.82 (m、4 H、脂肪族化

50

合物) (1.31 (s, 18H) C, CH₃) 31.27 (m, 5H, H₃C) Si, C
H₂CH₂CH₃ ppm.

【0198】

b) 担持メタロセン触媒の調製

実施例74で調製したメチルアルミノキサン処理シリカの15.3gを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、メチル(n-プロピル)シランジイルビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロライド329mgに、35mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液5.8mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、色の濃い溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。15.8gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0199】

(実施例76)：

a) メタロセン化合物であるジエチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロライドの調製

a1) ビス[4-(4'-tert-ブチルフェニル)-2-メチル-1H-インデン-1-イル]-ジエチルシランの調製：

4-(4'-tert-ブチルフェニル)-2-メチル-1H-インデン52.5g(200mmol)を、525mLのトルエン及び53mLのTHFに溶解した。更に、n-ブチルリチウム溶液(トルエンの2.5M)80ml(200mmol)を室温で添加し、混合液を80℃で1時間攪拌した。40℃に冷却した後、15.7g(100mmol)のジクロロジエチルシランを添加した。混合液を60℃で12時間攪拌した。室温に冷却した後、100mLの水を添加し、層を分離させた。有機相を25mLの水で洗浄し、水相を総量20mLのトルエンで2回抽出した。複合有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥させた。硫酸マグネシウムの分離の後、溶媒を真空除去し、茶色のガラス質の固体63gを得た。カラムクロマトグラフィ(シリカ、溶離剤：ヘプタン/ジクロロメタン9：1)による精製を行い、15.2g(25mmol、25%)のビス[4-(4'-tert-ブチルフェニル)-2-メチル-1H-インデン-1-イル]-ジエチルシランを得た。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃)：δ=7.53-7.03(m, 14H, aromatic-H) 6.72(s, 1H, オレフィン-H) 6.67(s, 1H, オレフィン-H) 3.73(s, 1H, -CH) 3.59(s, 1H, -CH) 2.05, 2.01(2×s, 6H, -CH₃) 1.36(s, 9H, t-Bu) 1.35(s, 9H, t-Bu) 1.03(t, J=7.7Hz, 6H, -CH₃) 0.91-0.71(m, 4H, -CH₂-) ppm.

【0200】

a2) ジエチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロライドの調製

15.2g(25mmol)のビス[4-(4'-tert-ブチルフェニル)-2-メチル-1H-インデン-1-イル]-ジエチルシランを、150mLのトルエン及び15mLのTHFに溶解した。更に、n-ブチルリチウム溶液(トルエンの2.5M)20ml(50mmol)を室温で添加し、混合液を80℃で1時間攪拌した。0℃に冷却した後、5.83g(25mmol)の四塩化ジルコニウムを段階的に添加した。懸濁液を室温で2時間攪拌し、固体複合体はG3フリットガラスフィルタで濾過して分離し、各々5mLの冷却したトルエンで二度洗浄した。複合体を合計200mLの加熱したトルエンで抽出し、真空濃縮し、濾過物を合計50ml得た。一晩室温で結晶化し、G3フリッ

トガラスフィルタで濾過し、真空乾燥し、明るい黄色の粉末 (rac/meso > 50 : 1) として、rac-ジエチルシランジイルビス (2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライド 3.97 g (5.16 mmol、21%) を得た。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 7.69-7.01 (m, 14H, arom-H) 6.99 (s, 2H, arom-H) 2.24 (s, 6H, rac-CH₃) 1.51-1.41 (m, 4H, -CH₂-) 1.32 (s, 18H, tert-Bu) 1.07 (t, J = 6.9 Hz, 6H, -CH₃) ppm.

【0201】

b) 担持メタロセン触媒の調製

10

実施例74で調製したメチルアルミノキサン処理シリカの17.5gを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、378mgのrac-ジエチルシランジイルビス (2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライドに、40mLのトルエン及びトルエン (Albemarle社) 中の30重量%メチルアルミノキサン溶液4.6mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、色の濃い溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。18.3gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

20

【0202】

(実施例77) :

a) メタロセン化合物であるジエチルシランジイル-ビス- (2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデニル) ジルコニウムジクロライドの調製
a1) ビス [4-(4'-tert-ブチルフェニル)-2-イソプロピル-1H-インデン-1-イル] -ジエチルシランの調製 :

4-(4'-tert-ブチルフェニル)-2-イソプロピル-1H-インデン 58.1g (200 mmol) を、580mLのトルエン及び58mLのTHFに溶解した。更に、n-ブチルリチウム溶液 (トルエンの2.5M) 80ml (200 mmol) を室温で添加し、混合液を80℃で1時間攪拌した。40℃に冷却した後、15.7g (100 mmol) のジクロロジエチルシランを添加した。混合液を60℃で12時間攪拌した。室温に冷却した後、100mLの水を添加し、層を分離させた。有機相を25mLの水で洗浄し、水相を総量20mLのトルエンで2回抽出した。複合有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥させた。硫酸マグネシウムの分離の後、溶媒を真空除去し、茶色のガラス質の固体66gを得た。カラムクロマトグラフィ (シリカ、溶離剤 : ヘプタン/ジクロロメタン9:1) による精製を行い、11.3g (17 mmol、17%) のビス [4-(4'-tert-ブチルフェニル)-2-イソプロピル-1H-インデン-1-イル] -ジエチルシランを得た。

30

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 7.49-7.01 (m, 14H, arom-H) 6.77 (s, 1H, オレフィン-H) 6.72 (s, 1H, オレフィン-H) 3.81 (s, 1H, -CH) 3.69 (s, 1H, -CH) 2.33, 2.27 (2×m, 2H, -iPr-CH-) 1.37 (s, 18H, t-Bu) 1.30-0.71 (m, 22H, Si-CH₂CH₃, iPr-CH₃) ppm.

40

【0203】

a2) ジエチルシランジイル-ビス- (2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデニル) -ジルコニウムジクロライドの調製

11.3g (17 mmol) のビス [4-(4'-tert-ブチルフェニル)-2-イソプロピル-1H-インデン-1-イル] -ジエチルシランを、250mLのフラスコ中で113mLのジエチルエーテルに溶解させた。13.6mLのn-ブチルリチウ

50

ム（トルエンの 2.5 M）を室温で添加し、溶液を一晩攪拌した。更に、4 g（17 mmol）の四塩化ジルコニウムを添加し、室温で 5 時間攪拌を継続させた。懸濁液を濾過し、固体を各々 15 mL のジエチルエーテルで二回洗浄した。乾燥し、rac/meso の比率 = 1.6 : 1 を有する粗複合体 8.93 g を得た。トルエン及び分別晶出による抽出を行い、明るい黄色の粉末（rac/meso > 50 : 1）として、純粋なラセミ複合体 3.11 g（3.8 mmol、22%）を得た。

¹H-NMR（400 MHz, CDCl₃）：δ = 7.76–7.11（m、14 H、arom-H）6.81（s、2 H、arom-H）2.84–2.71（m、2 H、iPr-CH-）1.47–1.43（m、4 H、-CH₂-）1.35（s、18 H、tert-Bu）1.15–0.96（m、12 H、iPr-CH₃）ppm.

10

【0204】

b) 担持メタロセン触媒の調製

実施例 74 で調製したメチルアルミノキサン処理シリカ 13.7 g を、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、319 mg の rac-ジエチルシランジイルビス（2-イソプロピル-4-（4'-tert-ブチルフェニル）インデニル）-ジルコニウムジクロライドに、32 mL のトルエン及びトルエン（Albemarle 社）中の 30 重量%メチルアルミノキサン溶液 3.6 mL を混合した。スラリーを室温で 1 時間攪拌し、赤色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約 30 分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に 1 時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。14.0 g の収量で流動性粉末として触媒を得た。

20

【0205】

（実施例 78）：

a) メタロセン化合物であるジメチルシランジイルビス（2-イソプロピル-4-（4'-tert-ブチルフェニル）インデニル）ジルコニウムジクロライドの調製

a1) ジメチルビス（4-（4'-tert-ブチルフェニル）-2-イソプロピル-1H-インデン-1-イル）シランの調製

20 g（68.9 mmol）の 2-イソプロピル-4-（4'-tert-ブチルフェニル）-1-インデンを室温で 145 mL のトルエン及び 4.5 mL のジメトキシエタンに添加し、続いて 27.6 mL の n-ブチルリチウム溶液（トルエン中、2.5 M）を添加した。この添加終了後、混合物を 80 °C に加熱し、この温度で 1 時間攪拌した。40 °C に冷却し、次いで 2.5 g（19.4 mmol）のジメチルジクロロシランを徐々に滴下した。次いで、添加後に反応溶液を 60 °C で 3 時間攪拌し、室温で一晩攪拌した。80 mL の水を添加し、形成された相を分離した。有機相を 100 mL の水で洗浄し、水相を総量 100 mL のトルエンで 3 回抽出した。複合有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥させた。硫酸マグネシウムを分離した後、溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィーを用いて残渣を精製した。目的生成物を収量 4.85 g（60%）で単離した。

30

¹H-NMR（400 MHz, CDCl₃）：δ = 7.51–7.02（m、14 H、arom-H）6.76（s、2 H、オレフィン-H）3.41（s、2 H、-CH）2.80–2.71（m、2 H、-CH-）1.38（s、18 H、t-Bu）1.07（d、J = 7.1 Hz、6 H、-CH₃）-0.18（s、6 H、-CH₃）ppm.

40

【0206】

ジメチルシラネジイルビス（2-n-プロピル-4-（4'-tert-ブチルフェニル）-インデニル）ジルコニウムジクロライドの調製

ジメチルビス（4-（4'-tert-ブチルフェニル）-2-イソプロピル-1H-インデン-1-イル）シラン 6.8 g（10.7 mmol）を、60 mL の無水トルエン及び 3 mL の無水 THF に添加した。9.0 mL の n-ブチルリチウム溶液（トルエン中、2.5 M）を室温で添加した。この添加終了後、混合液を 80 °C で 1 時間攪拌

50

した。次いで0℃まで冷却し、2.49g(10.7mmol)の四塩化ジルコニウムを徐々に添加した。添加終了後、反応混合物を50℃で1時間攪拌した。混合液を室温に冷却し、G3フリットガラスフィルタを通じて濾過した。残渣を真空乾燥し、オレンジ色の粉末3.9gを得た。この粉末をトルエン/THFで分別晶出により精製し、ジメチルシランジイルービスー(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライドの純粋なラセミ異性体1.0gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3): δ = 7.57–7.05 (m, 14H, arom-H) 6.98 (s, 2H, arom-H) 3.22–3.17 (m, 2H, -CH) 1.34 (s, 6H, -CH₃) 1.33 (s, 18H, t-Bu) 1.10 (d, J = 7.0Hz, 6H, -CH₃) ppm.

【0207】

b) 担持メタロセン触媒の調製

実施例74で調製したメチルアルミノキサン処理シリカ16.4gを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、365mgのrac-ジメチルシランジイルービス(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライドに、40mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液4.4mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、色の濃い溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。16.9gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0208】

(実施例79): 担持メタロセン触媒の調製

実施例74で調製したメチルアルミノキサン処理シリカの15.6gを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、167mgのrac-ジメチルシランジイル(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデニル)(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド及び175mgのrac-シクロヘキシル(メチル)シランジイルビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライドに、トルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液35mLのトルエン及び4.0mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、赤紫色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。15.6gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0209】

(実施例80): 担持メタロセン触媒の調製

実施例74で調製したメチルアルミノキサン処理シリカ15.8gを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、169mgのrac-ジメチルシランジイル(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデニル)(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデニル)ジルコニウムジクロライド及び105mgのrac-ジメチルシランジイルービスー(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライドに、トルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液36mLのトルエン及び4.1mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、ピンク色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチ

ユラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。16.0gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0210】

(実施例81)：担持メタロセン触媒の調製

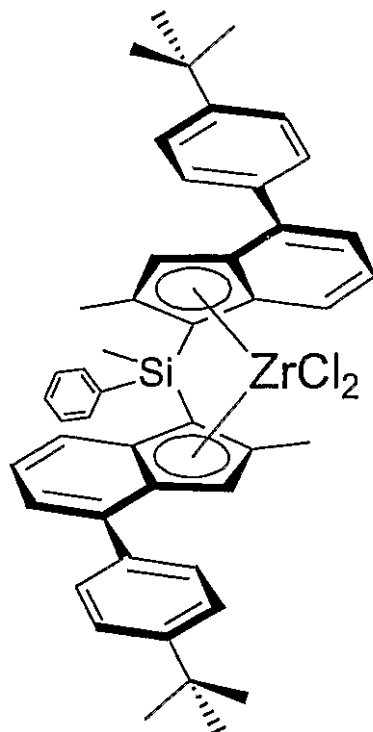
実施例74で調製したメチルアルミノキサン処理シリカ18.2gを、滑らかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、219mgの*rac*-シクロヘキシル(メチル)シランジイルービス-(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロライド及び121mgの*rac*-ジメチルシランジイルービス-(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライドに、トルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液40mLのトルエン及び4.7mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、紫色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量になるまで触媒に窒素供給し、乾燥させた。18.9gの収量で流動性粉末として触媒を得た。

【0211】

(実施例82)：

a)メタロセン化合物である(メチル)(フェニル)-シランジイルービス-(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)-ジルコニウムジクロライドの調製

【化14】



10g(38mmol)の4-(4'-tert-ブチルフェニル)-2-メチル-1H-インデンを、170mLのトルエン及び10mLのTHFに溶解した。16ml(1.05当量)の*n*-ブチルリチウム(トルエン中2.6M)を室温で添加し、溶液を80℃で1時間攪拌した。45℃まで冷却した後、3.64g(0.5当量)の(メチル)(フェニル)ジクロロシランを添加し、60℃で17時間攪拌を継続させた(リガンドのGC収率：93%)。溶媒を真空除去し、残留する油状物を200mLのジエチルエーテルに溶解した。16ml(1.05当量)の*n*-ブチルリチウム(トルエン中2.6M)を

室温で添加し、溶液を12時間室温で攪拌した。更に4.71g（リガンドに対し0.5当量）の四塩化ジルコニウムを添加し、混合物を室温で4時間攪拌した。複合体を濾過により分離し、15mLのジエチルエーテルで洗浄し、塩化リチウムと共にラセミ複合体（rac/meso=18:1）5.18gを得た。複合体をジクロロメタンで抽出し、溶媒を真空除去し、明るい黄色の粉末（rac/meso>135:1）として4.01g（5mmol、インデンに対して26%）を得た。

$^1\text{H-NMR}$ （400MHz、 CDCl_3 ）： δ =7.58–6.83（m、21H、芳香族化合物、インデニル-H）2.53、2.34、1.95（3×s、6H、インデニル- CH_3 ）1.36（s、3H、Si- CH_3 ）1.32（s、18H、C（ CH_3 ）3）ppm.

10

【0212】

b) 担持メタロセン触媒の調製

実施例74で調製したメチルアルミノキサン処理シリカ13.5gを、なめらかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、325mgのrac-（メチル）（フェニル）シランジイルビス-（2-メチル-4-（4'-tert-ブチルフェニル）インデニル）ジルコニウムジクロライドに、トルエン（Albemarle社）中の30重量%メチルアルミノキサン溶液33mLのトルエン及び3.8mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、濃く着色した溶液を得た。この溶液を慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程は止められる。及び、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。流動性の粉末として担持触媒を得た。

20

【0213】

（実施例83）：メチルアルミノキサン処理シリカの調製

33.4gのシリカ（グレイスXPO2107、16時間、180℃及び1mbarで乾燥、 $\text{LOD}<0.5$ 重量%及び $\text{LOI}=2.6$ 重量%）の160mLのトルエン中の攪拌懸濁液に、室温でトルエン（Albemarle社）中の30重量%メチルアルミノキサン溶液84.3mLを徐々に添加した。添加の間、温度を30℃以下に厳密に維持した。添加終了後、混合物を室温で30分間攪拌し、更に加熱し、4時間還流させた。室温に冷却後、溶媒を濾過により分離した。残渣を160mLのトルエンで2回、及び160mLのイソヘキサンで3回洗浄し、一定の重量になるまで真空乾燥させた。メチルアルミノキサン処理シリカを、60.8gの収量で流動性粉末として得た。

30

【0214】

（実施例84）：メチルアルミノキサンを用いた担持メタロセン触媒の調製

実施例83で調製したメチルアルミノキサン処理シリカ19.1gを、なめらかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、303mgのrac-ジメチルシランジイルビス（2-メチル-4,5-ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロライドに、トルエン（Albemarle社）中の30重量%メチルアルミノキサン溶液42.8mLのトルエン及び4.9mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌しオレンジ色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、濾過物ケーキをスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。流動性の粉末として担持触媒を得た。

40

【0215】

（実施例84b）：メチルアルミノキサン／アルミニウムアルキル混合物を用いた異なる一連の担持メタロセン触媒の調製

実施例84にて説明したように、実施例83で調製したメチルアルミノキサン処理シリカを用いる。独立したフラスコ中で、rac-ジメチルシランジイルビス（2-メチル-

50

4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライドにトルエンを混合した。実施例 84 とは対照的に、トルエン (Albemarle 社) 中の 30 重量%メチルアルミノキサン溶液を用いる代わりに、トルエン (Albemarle 社) 中の 30 重量%メチルアルミノキサン溶液、及び、ヘプタン中の 10 重量%アルキルアルミニウム溶液の混合物を用いた。スラリーを室温で 1 時間攪拌し、オレンジ色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約 30 分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物を慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に 1 時間静置した。残留する溶媒は濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。流動性の粉末として担持触媒を得た。一連の異なる触媒を調製するために、混合物中のメチルアルミノキサン/アルキルアルミニウムの分子比率を変化 (10:1、5:1、2:1、1:1、1:2、1:5 に及び 1:10 に) させ、また使用するアルキルアルミニウムのタイプを変化 (トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム) させた。実施例 84 (表 7、重合例 P109) で調製した触媒で明らかとなった触媒生産効率と比較して、合成した触媒の変形例は全て低い触媒生産効率を示した。例えば、メチルアルミノキサン及びトリイソブチルアルミニウムの 1:1 のモル比混合物を用いて得た触媒では、13, 800 g の PP/g 触媒×時間の生産効率を示した。

【0216】

(比較例 85) : メチルアルミノキサンの代わりにトリイソブチルアルミニウムを用いる担持メタロセン触媒の調製

実施例 83 で調製したメチルアルミノキサン処理シリカ 15.29 g を、なめらかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、236 mg の r a c -ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライドに、10 mL のトルエン及びヘプタン (Akzo Nobel 社) 中の 10 重量%トリイソブチルアルミニウム溶液 51.1 mL を混合した。スラリーを室温で 1 時間攪拌し、オレンジ色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン処理シリカに添加し、約 30 分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に 1 時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。流動性の粉末として担持触媒を得た。

【0217】

(比較例 86) : メチルアルミノキサン/トリイソブチルアルミニウム処理シリカの調製
16.71 g のシリカ (グレイス XPO2107、16 時間、LOD < 0.5 重量%及び LOI = 180 °C 及び 1 mbar で 2.6 重量%を乾燥させた) の 83 mL のトルエン中攪拌懸濁液に、室温でトルエン (Albemarle 社) 中の 30 重量%メチルアルミノキサン溶液 21.1 mL、続いてヘプタン (Akzo Nobel 社) 中の 25 重量%トリイソブチルアルミニウム溶液 112.6 mL を徐々に添加した。添加の間、温度を 30 °C 以下に厳密に維持した。添加終了後、混合物を室温で 30 分間攪拌し、更に加熱し 4 時間還流させた。室温に冷却後、溶媒を濾過により分離させた。残渣を 85 mL のトルエンで 2 回、及び 85 mL のイソヘキサンで 3 回洗浄し、一定の重量になるまで真空乾燥した。メチルアルミノキサン/トリイソブチルアルミニウム処理したシリカを 25.4 g の収量で流動性粉末として得た。

【0218】

(比較例 87) : メチルアルミノキサンを用いる担持メタロセン触媒の調製

比較例 86 からのメチルアルミノキサン/トリイソブチルアルミニウム処理シリカ 14.57 g を、なめらかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、277 mg の r a c -ジメチルシランジイルビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロライドに、39 mL のトルエン及びトルエン (Albemarle 社) 中の 30 重量%メチルアルミノキサン溶液 4.5 mL を混合した。スラリーを室温で 1 時間攪拌し、オレンジ色の溶液を得た。この溶液を更に慎重に

メチルアルミノキサン／トリイソブチルアルミニウム処理したシリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。流動性の粉末として担持触媒を得た。

【0219】

(比較例88)：トリイソブチルアルミニウムを用いる担持メタロセン触媒の調製

比較例86からのメチルアルミノキサン／トリイソブチルアルミニウム処理したシリカ10.91gを、なめらかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、208mgの*rac*-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドに、室温で、15mLのトルエン及びヘプタン(Aldrich社)中の25重量%トリイソブチルアルミニウム溶液15mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、オレンジ色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にメチルアルミノキサン／トリイソブチルアルミニウム処理したシリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。流動性の粉末として担持触媒を得た。

10

【0220】

(比較例89)：トリイソブチルアルミニウム処理シリカの調製

20.84gのシリカ(グレイスXPO2107、16時間、180℃及び1mbarで乾燥、LOD<0.5重量%及びLOI=2.6重量%)の85mLのトルエン中攪拌懸濁液に、室温でヘプタン(Akzo Nobel社)中の25重量%トリイソブチルアルミニウム溶液328.0mLを徐々に添加した。添加の間、温度を30℃以下に厳密に維持した。添加終了後、混合物を室温で30分間攪拌し、更に加熱し、4時間還流させた。室温に冷却後、溶媒を濾過により分離させた。残渣を100mLのトルエンで2回、及び100mLのイソヘキサンで3回洗浄し、一定の重量となるまで真空乾燥した。25.31gの収量で流動性粉末としてトリイソブチルアルミニウム処理シリカを得た。

20

【0221】

(比較例90)：メチルアルミノキサンを用いる担持メタロセン触媒の調製

比較例89からのトリイソブチルアルミニウム処理シリカ10.7gを、なめらかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、254mgの*rac*-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドに、室温で37mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液4.1mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、オレンジ色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にトリイソブチルアルミニウム処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。流動性の粉末として担持触媒を得た。

30

40

【0222】

(比較例91)：トリイソブチルアルミニウムを用いる担持メタロセン触媒の調製

比較例89からのトリイソブチルアルミニウム処理シリカ12.47gを、なめらかな表面を有するカラム状のフリットガラスフィルタに添加した。独立したフラスコ中で、297mgの*rac*-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドに、10mLのトルエン及び室温でトルエン(Aldrich社)中の25重量%トリイソブチルアルミニウム溶液21.4mLを混合した。スラリーを室温で1時間攪拌し、オレンジ色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にトリイソブチルアルミニウム処理シリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重

50

重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。流動性の粉末として担持触媒を得た。

【0223】

(比較例92)：トリイソブチルアルミニウム／メチルアルミノキサンを用いた担持メタロセン触媒の調製

22.0gのシリカ(グレイスXPO2107、16時間、180℃及び1mbarで乾燥、LOD<0.5重量%及びLOI=2.6重量%)の110mLのトルエン中の攪拌懸濁液に、室温でヘプタン(Akzo Nobel社)のトリイソブチルアルミニウムの25重量%の溶液の148.0mL、続くトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液27.8mLを徐々に添加した。添加の間、温度を30℃以下に厳密に維持した。添加終了後、混合物を室温で30分間攪拌し、更に加熱し、4時間還流させた。室温に冷却後、溶媒を濾過により分離させた。残渣を100mLのトルエンで2回、及び100mLのイソヘキサンで3回洗浄し、一定の重量になるまで真空乾燥した。独立したフラスコ中で、634mgのラージメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライドに、室温で90mLのトルエン及びトルエン(Albemarle社)中の30重量%メチルアルミノキサン溶液10.3mLを混合した。スラリー室温で1時間攪拌し、オレンジ色の溶液を得た。この溶液を更に慎重にトリイソブチルアルミニウム／メチルアルミノキサン処理されたシリカに添加し、約30分間徐々に濾過して除去した。着色溶液の液面がシリカの表面に至ったとき、濾過工程を停止し、ケーキ状の濾過物をスパチュラで慎重かつ完全に攪拌した。触媒を更に1時間静置した。残留する溶媒を濾過して除去し、一定の重量となるまで触媒を窒素流中で乾燥させた。流動性の粉末として担持触媒を得た。

【0224】

<重合手順A>

乾燥させ窒素を通した、らせんスターラーを装備した5dm³のオートクレーブに、適宜100gのメタロセンポリマーを付着させたベッド、1cm³のトリイソブチルアルミニウム(ヘプタン中10重量%溶液)及び1500cm³の液体プロピレンを添加した。混合物を20℃で少なくとも5分間(スターラー速度200rpm)で攪拌した。70~100mgの担持メタロセン触媒(白油中5cm³を懸濁)に液体プロピレン1500cm³を注入した。反応装置を10分以内に内部温度65℃まで加熱した。65℃で60分間重合反応を進行させた。液体単量体を遊離させ、反応装置を冷却して重合を停止させた。重合体を減圧下で放出し、乾燥させた。

【0225】

<重合手順B(モル重量調節物質として水素を使用)>

乾燥させ窒素を通した、らせんスターラーを装備した5dm³のオートクレーブに、適宜100gのメタロセンポリマーを付着させたベッド、1cm³のトリイソブチルアルミニウム(ヘプタン中10重量%溶液)、24.3mmolの水素及び1500cm³の液体プロピレンを添加した。混合物を20℃で少なくとも5分間(スターラー速度200rpm)で攪拌した。40~70mgの担持メタロセン触媒(白油中5cm³を懸濁)に液体プロピレン1500cm³を注入した。反応装置を11分以内に内部温度65℃まで加熱した。65℃で60分間重合反応を進行させた。液体単量体を遊離させ、反応装置を冷却して重合を停止させた。重合体を減圧下で放出し、乾燥させた。

【0226】

<重合手順C(プロピレン／エチレン共重合)>

乾燥させ窒素を通した、らせんスターラーを装備した5dm³のオートクレーブに、0.049gの水素、1cm³のトリイソブチルアルミニウム(ヘプタン中10重量%溶液)及び1500cm³の液体プロピレンを添加した。混合物を20℃で少なくとも5分間(スターラー速度200rpm)で攪拌した。次いで、およそ50mgの各々のメタロセン触媒(実施例4)を5cm³のホワイトオイルに懸濁させ、及び1500cm³の液体プロピレンとともに注入した。オートクレーブを10分以内に内部温度65℃まで加熱し

た。65℃で90分間、重合反応を進行させた。オートクレーブへの触媒の注入後にモノマーの添加を開始し、加熱及び重合時間の間一定の速度で続けた。単量体を遊離させ、反応装置を冷却し、共重合を停止させた。産生した共重合体を80℃で減圧乾燥させた（添加したモノマー量及び共重合の結果を表5及び表6に示す）。

【0227】

表1：重合結果（重合手順A）

【表1】

重 合 例	担 持 触 媒	生産効率 [g PP/g 触媒×h]
P 1	実施例18a	8,700
P 2	実施例18b	7,600
P 3	実施例18c	1,900
P 4	比較例20	3,800
P 5	比較例22	4,200
P 6	比較例24	4,500
P 7	比較例26	4,400
P 8	比較例27	4,700

重 合 例	担 持 触 媒	生産効率 [g PP/g 触媒×h]
P 9	比較例29	3,300
P 10	比較例31	7,400
P 11	比較例33	7,200
P 12	実施例34	8,700
P 13	実施例35	7,900
P 14	実施例37	7,700
P 15	実施例39	8,900
P 16	実施例41	8,900
P 17	実施例42	7,500
P 18	実施例43	5,300
P 19	実施例44	4,400
P 20	実施例45	4,800
P 21	比較例47	3,100
P 22	比較例49	3,800
P 23	比較例50	3,400
P 24	実施例51	7,500
P 25	比較例53	4,600
P 26	実施例54	6,300
P 27	比較例56	2,600
P 28	実施例57	9,300
P 29	比較例59	4,200
P 30	実施例60	9,800
P 31	実施例61	10,300
P 32	比較例63	4,700
P 33	実施例64	11,400
P 34	比較例66	5,100
P 35	実施例67	10,900
P 36	比較例69	4,900
P 37	実施例70	7800
P 38	実施例71	8700
P 39	実施例72	7800
P40	実施例73	7600

10

20

30

【 0 2 2 8 】

表 2 : モル重量調節物質として水素を用いた重合結果 (重合手順 B)

【表 2】

重 合 例	担 持 触 媒	生産効率 [g PP/g 触媒 × h]
P 41	実施例18a	18,000
P 42	実施例18b	16,600
P 43	実施例18c	3,400
P 44	比較例20	6,100
P 45	比較例22	7,200
P 46	比較例24	8,100
P 47	比較例26	8,000
P 48	比較例27	8,800
P 49	比較例29	5,900
P 50	比較例31	11,900
P 51	比較例33	13,000
P 52	実施例34	17,600
P 53	実施例35	16,000
P 54	実施例37	15,700
P 55	実施例39	18,100
P 56	実施例41	17,500
P 57	実施例42	16,500
P 58	実施例43	22,400
P 59	実施例44	16,500
P 60	実施例45	18,400
P 61	比較例47	12,600
P 62	比較例49	15,300
P 63	比較例50	15,900
P 64	実施例51	11,700
P 65	比較例53	6,900
P 66	実施例54	11,200
P 67	比較例56	5,100
P 68	実施例57	21,600
P 69	比較例59	7,700
P 70	実施例60	24,100
P 71	実施例61	22,900

10

20

30

重 合 例	担 持 触 媒	生産効率 [g PP/g 触媒 × h]
P 72	比較例63	8,400
P 73	実施例64	24,700
P 74	比較例66	9,100
P 75	実施例67	23,000
P 76	比較例69	8,600
P 77	実施例70	15,600
P 78	実施例71	16,700
P 79	実施例72	15,900
P 80	実施例73	15,100

40

【0229】

表 3：ポリマー特性

【表 3】

重 合 例	重合体の融点 (°C)	MFR (g/10分)	M _w [kg/mol]	M _w /M _n	可溶性キシレン (重量%)
P 1	145	4.6	272	2.9	1.0
P 18	156	1.8	404	3.1	1.0
P 24	147	14	193	2.7	1.2
P 26	150	0.15	856	2.7	1.1
P 28	150	0.18	1020	3.3	1.3
P 30	151	0.30	920	3.2	0.9
P 33	153	0.16	768	3.0	1.2
P 35	151	0.21	870	3.0	1.1
P 41	-	65	-	-	-
P 58	157	35	-	-	-
P 64	-	30	200	2.8	-
P 66	-	5.8	-	-	-
P 68	152	3.7	-	-	-
P 70	-	4.3	-	-	-
P 73	152	7.6	-	-	-
P 74	-	6.8	-	-	-

* - = 測定せず

【 0 2 3 0 】

表 4：重合手順 C：共重合条件及び触媒の生産効率

【表 4】

重 合 例	担持触媒（実施例）	添加共重合体 (gエチレン)	触媒生産効率 (g共重合体/g触媒×h)
P 81	57	25	23,900
P 82	57	50	25,100
P 83	43	30	20,600
P 84	43	60	22,100
P 85	43	300	22,000
P 86	18a	25	20,900

表 5：重合手順 C：共重合の特性

【表 5】

重 合 例	エチレン含量 (重量%)	重合体の融点 [°C]	MFR [dg/分]
P 81	2.0	145	10
P 82	3.5	138	35
P 83	2.5	150	20
P 84	4.8	135	5
P 85	25.5	T _g = - 41	0.5
P 86	1.8	140	100

(重合例 P 8 7)

重合例 P 8 5 を反復したが、30 mg の触媒及び 0.05 N d m³ の水素を使用し、重合時間を 90 分間とし、共重合体の添加は触媒の添加から 60 分以内には行わず、エチレンの量をオートクレープに重合時間の残り 30 分の間に添加した。エチレンは 300 g でなく、200 g のみ添加した。

【 0 2 3 1 】

単離した耐衝撃性の共重合体は10dg／分のMFRを有していた。重合体を分画した結果、ホモ重合体部分（80重量％）は157℃の融点を示し、一方、共重合体のラバー部分（20重量％）は-9℃のTg及び10.2重量％のエチレン含量を示した。0.05重量％のステアリン酸カルシウム、各0.1％のIrganox1010及びIrgafos168を添加し上記重合体を用いて製造した射出成形物は優れた白化現象を示した。

【0232】

（重合例P88）

重合例P32を繰り返したが、エチレンは180gではなく、60gのみを添加した。

【0233】

10

単離した耐衝撃性共重合体は20dg／分のMFRを有していた。重合体を分画した結果、ホモ重合体部分（80重量％）は157℃の融点を示し、一方、共重合体のラバー部分（20重量％）は-9℃のTg及び10.2重量％のエチレン含量を示していた。0.25重量％のMillad3988、0.05重量％のステアリン酸カルシウム、0.1重量％のIrganox1010及び0.1重量％のIrgafos168を添加して、上記重合体を用いて得た射出成形物は剛性、透過性及び低温衝撃力の優れた組み合わせを示した。

【0234】

（重合例P89）

重合例P32を繰り返したが、エチレンは180gではなく60gのみを添加した。

20

【0235】

単離した耐衝撃性の共重合体は20dg／分のMFRを有していた。重合体を分画した結果、ホモ重合体部分（81重量％）は157℃の融点を示し、一方、共重合体のラバー部分（19重量％）は-35℃のTg及び18.2重量％のエチレン含量を示していた。0.2重量％のMillad3988、0.05重量％のステアリン酸カルシウム、0.1重量％のIrganox1010及び0.1重量％のIrgafos168を添加して上記重合体を用いて得た射出成形部分は、剛性、透過性及び0℃での衝撃力の優れた組み合わせを示していた。

【0236】

（重合例P90）

30

重合例P87を繰り返した。しかし、共重合体の添加は以下の方法で行った。触媒を添加した後、第1の重合の60分間、30gのエチレンを添加し、重合時間の残りの30分間に更に120gのエチレンを添加した。

【0237】

単離した耐衝撃性の共重合体は10dg／分のMFRを有していた。重合体を分画した結果、ランダム共重合体部分（85重量％）は149℃の融点及び2.2重量％のエチレン含量を示し、一方、共重合体のラバー部分（15重量％）は-45℃のTg及び25.5重量％のエチレン含量を示した。0.22重量％のMillad3988、0.05重量％のステアリン酸カルシウム、0.1重量％のIrganox1010及び0.1重量％のIrgafos168を添加し、上記重合体を用いて得た射出成形物は剛性、透過性及び30℃の低温衝撃力の優れた組み合わせを示した。

40

【0238】

（重合例P91～P100）

実施例75～82、84及び比較例85の担持メタロセン触媒を重合手順Aに従って重合した。

結果を表6に示す。

【0239】

表6：重合結果（重合手順A）

【表 6】

重 合 例	担 持 触 媒	生産効率 [g PP/g 触媒×h]
P 91	実施例75	9,300
P 92	実施例76	9,500
P 93	実施例77	n.m.
P 94	実施例78	n.m.
P 95	実施例79	7,200
P 96	実施例80	8,000
P 97	実施例81	11,700
P98	実施例82	10,800
P99	実施例84	9,000
P100	比較例85	5,400

10

【0240】

(重合例 P 1 0 1 ~ P 1 1 0)

実施例 7 5 ~ 8 2、8 4 及び比較例 8 5 の担持メタロセン触媒を、モル重量調節物質として水素を用いた重合手順 B に従って重合した。結果を表 7 に示す。

【0241】

表 7：重合結果（水素を用いた重合手順 B）

20

【表 7】

重 合 例	担 持 触 媒	生産効率 [g PP/g 触媒×h]
P 101	実施例75	21,500
P 102	実施例76	23,200
P 103	実施例77	n.m.
P 104	実施例78	n.m.
P105	実施例79	22,800
P 106	実施例80	24,500
P 107	実施例81	36,400
P 108	実施例82	30,100
P 109	実施例84	17,500
P 110	比較例85	10,700

30

【0242】

表 8：重合例 P 9 1 ~ P 1 1 0 で調製した重合体の特性

【表 8】

重 合 例	重合体の 融点 (°C)	MFR (g/10分)	M _w [kg/mol]	M _w /M _n
P 91	149	0.04	865	3.2
P 92	151	0.25	965	3.3
P 93	152	29	276	3.0
P 94	153	25	328	3.4
P 95	152	0.1	674	3.5
P 96	153	4.4	250	2.6
P 97	151	1.3	758	3.4
P 98	153	0.7	782	3.0
P 101	151	3.7	295	3.7
P 102	151	4.0	286	2.5
P 103	152	155	104	3.0
P 104	152	167	98	2.4
P 105	154	4.6	316	3.9
P 106	154	38	133	2.3
P 107	150	2.6	359	3.3
P 108	153	1.7	410	2.9
P 110	145	91	146	2.2

【0243】

2つの異なるメタロセン（実施例79、80及び81）を塗布した触媒は、わずか1つのメタロセンを使用したタイプの比較用の触媒より高い生産効率を示すことが予想外にも明らかとなった（算出結果（表9）を参照）。驚くべき結果として、活性成分間の相乗効果の存在が示唆された。高い活性メタロセンと低い活性のメタロセンとの混合により、高い活性のメタロセンと比較しより高い活性が得られることは、従来知られていなかった。

【0244】

更に、実施例79、80及び81の触媒を使用して生産した重合体の性能プロファイルは各々、各タイプのメタロセンを使用した場合に得られる重合体混合物の予想される性能プロファイルを示さなかった。重合例P95、P96、P97、P105、P106及びP107の特性は予想外であったが、それは触媒に担持されている二つの異なるメタロセン間での現在までに知られていない相互作用によるものとし説明することができない。

【0245】

表9：2つの異なるメタロセンを有する触媒を用いた生産効率の向上

【表 9】

実施例	MCの 由来する 実施例	MC 結合量 [$\mu\text{mole/g MAO}$ 処理シリカ]	MAO 結合量 [ml/ μmole MC]	生産効率 [gPP/g 触媒 x h]		MC 結合量 当たりの 生産効率		MC 結合量 当たりの 予測生産効率*	
				w/o H ₂	w H ₂	w/o H ₂	w H ₂	w/o H ₂	w H ₂
57	13	31.25	0.091	9,300	21,600	298	691		
51	7	30.98	0.091	7,500	11,700	242	378		
43	16	31.07	0.092	5,300	22,400	171	721		
79	16/13	13.94 + 13.92 = 27.86	0.100	7,200	22,800	258	818	234	706
80	16/7	13.93 + 13.96 = 27.89	0.101	8,000	24,500	287	878	207	549
81	13/7	14.93 + 13.97 = 28.90	0.097	11,700	36,400	405	1,260	271	540
						A	B	C	D

10

MC = メタロセン

MAO = メチルアルモノキサン

*MC 結合量当たりの予測生産効率 = 使用したメタロセンの付加的な生産効率の貢献分を排除（実施例 57、51 及び 43 からの生産効率及び対応する実施例 79、80 及び 81 で用いた触媒の MC 結合量を用いて算出）

20

【0246】

カラム A と C、及びカラム B と D との比較により、全ての場合で実験的に解明した生産効率 A 及び B が予想生産効率 C 及び D（計算値）より高いことが明らかとなり、それはオレフィン重合においてもメタロセン合成混合物の相乗作用の相互作用を示唆する実施例 79、80 及び 81 と符合することを示す。

【0247】

（比較例 87～92 の触媒を用いた重合試験）

比較例（CE）87、88、90、91 及び 92 からの触媒を、重合手順 B を使用して重合した。生産効率は、わずか 2,000（CE87）、2,700（CE88）、280（CE90）、440（CE91）及び 1,000（CE92）g の PP / g 触媒 × 時間であった。

30

【0248】

以上の説明には多くの詳細が含まれているが、それらの詳細は本発明の範囲を限定するものではなく、単に好ましい実施例を例示するものと解釈すべきである。当業者であれば、本明細書に添付の請求項記載の本発明の範囲及び技術的思想の範疇で、他の多くの可能性に想到するであろう。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
/US2005/043421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 124 229 A (BECKER ET AL) 26 September 2000 (2000-09-26) example 3	1-74
Y	US 6 211 109 B1 (SHAMSHOUM EDWAR S ET AL) 3 April 2001 (2001-04-03) the whole document	1-74
Y	US 5 359 015 A (JEJELOWO ET AL) 25 October 1994 (1994-10-25) the whole document	1-74
Y	US 2003/229186 A1 (MAWSON SIMON ET AL) 11 December 2003 (2003-12-11) the whole document	1-74
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *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
- *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
- *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, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 April 2006

Date of mailing of the international search report

26/04/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Balmer, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
/US2005/043421

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2003/166457 A1 (PETERSON THOMAS HENRY ET AL) 4 September 2003 (2003-09-04) the whole document	1-74
Y	EP 1 153 944 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD) 14 November 2001 (2001-11-14) the whole document	1-74
Y	EP 1 055 673 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD; IDEMITSU KOSAN CO., LTD) 29 November 2000 (2000-11-29) the whole document	1-74
Y	WO 03/089485 A (EQUISTAR CHEMICALS, LP) 30 October 2003 (2003-10-30) the whole document	1-74
Y	US 2003/176275 A1 (FRAAIJE VOLKER ET AL) 18 September 2003 (2003-09-18) the whole document	1-74
Y	WO 01/46271 A (BASELL POLYPROPYLEN GMBH; SUELING, CARSTEN; SPAETHER, WOLF; HUESGEN, N) 28 June 2001 (2001-06-28) the whole document	1-74
Y	US 2004/204311 A1 (GUO SHAO-HUA ET AL) 14 October 2004 (2004-10-14) the whole document	1-74
Y	WO 2004/029102 A (EQUISTAR CHEMICALS, LP) 8 April 2004 (2004-04-08) the whole document	1-74

International Application No. PCT/US2005 /043421

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/SA/ 210

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.5), should the problems which led to the Article 17(2) declaration be overcome.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2005/043421

Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

/US2005/043421

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6124229	A	26-09-2000	AT 153675 T CA 2178378 A1 DE 59500269 D1 EP 0763546 A1 ES 2104455 T3 JP 3034804 B2 JP 9110915 A	15-06-1997 14-03-1997 03-07-1997 19-03-1997 01-10-1997 17-04-2000 28-04-1997
US 6211109	B1	03-04-2001	US 6166153 A US 6239058 B1	26-12-2000 29-05-2001
US 5359015	A	25-10-1994	NONE	
US 2003229186	A1	11-12-2003	US 2003008980 A1	09-01-2003
US 2003166457	A1	04-09-2003	AU 1797702 A BR 0115982 A CA 2430215 A1 CN 1481280 A EP 1349655 A2 JP 2004515576 T WO 0245854 A2 US 2002107137 A1	18-06-2002 06-01-2004 13-06-2002 10-03-2004 08-10-2003 27-05-2004 13-06-2002 08-08-2002
EP 1153944	A	14-11-2001	WO 0100693 A1 JP 2001064322 A TW 555766 B US 6800706 B1	04-01-2001 13-03-2001 01-10-2003 05-10-2004
EP 1055673	A	29-11-2000	DE 69924977 D1 DE 69924977 T2 WO 0034290 A1 JP 2000169480 A US 6737379 B1	02-06-2005 22-09-2005 15-06-2000 20-06-2000 18-05-2004
WO 03089485	A	30-10-2003	AU 2003214198 A1 CA 2480399 A1 CN 1646583 A EP 1497343 A1 US 2003195306 A1	03-11-2003 30-10-2003 27-07-2005 19-01-2005 16-10-2003
US 2003176275	A1	18-09-2003	AT 255601 T AT 255602 T AU 7750801 A BR 0111583 A BR 0111589 A CA 2412333 A1 CN 1636022 A CN 1436199 A DE 10028432 A1 WO 0196417 A2 WO 0196418 A2 EP 1290038 A2 EP 1290039 A2 ES 2211821 T3 ES 2211824 T3 JP 2004503621 T JP 2004503622 T	15-12-2003 15-12-2003 24-12-2001 06-05-2003 06-05-2003 10-12-2002 06-07-2005 13-08-2003 20-12-2001 20-12-2001 20-12-2001 12-03-2003 12-03-2003 16-07-2004 16-07-2004 05-02-2004 05-02-2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

P US2005/043421

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003176275 A1		PL 359783 A1 US 2004033890 A1 ZA 200210072 A	06-09-2004 19-02-2004 09-10-2003
WO 0146271 A	28-06-2001	AT 288930 T DE 19962129 A1 EP 1244714 A1 JP 2003518168 T US 2004063570 A1	15-02-2005 28-06-2001 02-10-2002 03-06-2003 01-04-2004
US 2004204311 A1	14-10-2004	US 6710005 B1 US 2005032634 A1	23-03-2004 10-02-2005
WO 2004029102 A	08-04-2004	AU 2003256427 A1 BR 0314667 A CA 2500203 A1 CN 1684985 A EP 1543045 A1 JP 2006500459 T MX PA05003164 A US 2004063876 A1	19-04-2004 02-08-2005 08-04-2004 19-10-2005 22-06-2005 05-01-2006 05-07-2005 01-04-2004

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, 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, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 パツコフスキー ニコラ

アメリカ合衆国 オハイオ州 ラブランド ケンペルグローブ レーン 9269

(72)発明者 ヴィンター アンドレアズ

ドイツ国 ノイライニンゲン アンデン ブルンネンガエルテン 3

(72)発明者 ランハウザー フランツ

ドイツ国 ルッパーツベルク ハークヴェック 18

Fターム(参考) 4J128 AA01 AB00 AC01 AC28 AD06 AD07 AD08 AD11 AD13 BA01A

BA01B BB01A BB01B BC15B BC25A CA24A CA25A CA26A CA27A CA28A

CA29A CA30A CA36A CA41A CA46A EA01 EB02 EB04 EC01 EC02

FA01 GA05 GA06 GA19 GA21 GB01