

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成17年12月22日(2005.12.22)

【公表番号】特表2004-531529(P2004-531529A)

【公表日】平成16年10月14日(2004.10.14)

【年通号数】公開・登録公報2004-040

【出願番号】特願2002-581454(P2002-581454)

【国際特許分類第7版】

C 07 F 17/00

C 07 F 7/00

C 07 F 7/28

C 08 F 4/64

C 08 F 10/00

【F I】

C 07 F 17/00

C 07 F 7/00 A

C 07 F 7/28 F

C 08 F 4/64

C 08 F 10/00 5 1 0

【手続補正書】

【提出日】平成17年3月8日(2005.3.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)：

(Cp)(ZR^{1m})_n(A)_rML_qL's (I)

[式中、(ZR^{1m})_nは、CpとAを橋架けする2価の基であり；ZはC、Si、Ge、NまたはPであり、かつR¹基は、互いに同一または異なって、水素または直鎖もしくは分岐した、飽和もしくは不飽和のC₁ - C₂₀のアルキル、C₃ - C₂₀のシクロアルキル、C₆ - C₂₀のアリール、C₇ - C₂₀のアルキルアリールもしくはC₇ - C₂₀のアリールアルキル基で、任意に元素の周期律表の13～17族に属する1つ以上のヘテロ原子を含み、または2つのR¹が置換基を有する脂肪族または芳香族のC₄ - C₇の環を形成することができ；

Cpは、置換もしくは無置換のシクロペンタジエニル基であり、任意に4から6の炭素原子を含み、任意に元素の周期律表の13～17族に属する1つ以上のヘテロ原子を含む、1つ以上の置換もしくは無置換の、飽和、不飽和もしくは芳香環に縮合され；

Aは、O、S、NR²、PR²(式中、R²は水素、直鎖もしくは分岐した、飽和もしくは不飽和のC₁ - C₂₀のアルキル、C₃ - C₂₀のシクロアルキル、C₆ - C₂₀のアリール、C₇ - C₂₀のアルキルアリールもしくはC₇ - C₂₀のアリールアルキル、またはAはCpと同じ意味をもつ)であり；

Mは、ジルコニウム、チタニウムまたはハフニウムから選択され；

Lは、互いに同一または異なって、塩素、臭素、ヨウ素からなる群から選択され；

L'sは、水素、直鎖もしくは分岐した、飽和もしくは不飽和のC₁ - C₂₀のアルキル、C₃ - C₂₀のシクロアルキル、C₆ - C₂₀のアリール、C₇ - C₂₀のアルキルアリールもしく

は $C_7 - C_{20}$ のアリールアルキル基からなる群から選択され、任意に 1 つ以上の Si または Ge 原子を含み；

m は、1 または 2、より詳しくは、Z が N または P であるとき、それは 1 であり、Z が C、Si または Ge であるとき、それは 2 であり；

n は、1、2、3 または 4 であり、r が 0 または 2 であるとき、0 であり；

r は、0、1 または 2 であり；

q は、1、2 または 3 であり；

s は、0 または 1 であり；

s と q は、次式を満足し： $q + s = 3 - r$ の

前記の方法が、次の段階：

a) 式 $(Y - Cp)(ZR^1_m)_n(A - Y)_r$ の配位子、または n が 0 であるとき、配位子 Y - Cp および r (A - Y) との混合物と、Cp に対して EQ 1 + r モル当量である EQ 量の式 $L'_j B$ もしくは $L'MgL'''$ の化合物（式中、Cp、A、Z、R¹、m、r、q および L' は、上で定義された意味を有し；L''' は、塩素、臭素、ヨウ素からなる群から選択され；n は、1、2、3 または 4 の値を有する整数であり；基 Y は、互いに同一または異なって、好適な脱離基であり；Mg は、マグネシウムであり；B は、アルカリまたはアルカリ土類の金属であり；かつ j は、1 または 2 であり、B がアルカリ金属であるとき、j は 1 に等しく、B がアルカリ土類金属であるとき、j は 2 に等しい）とを反応させ；

b) 段階 a) から得られた生成物と、少なくとも 1 モル当量の式 ML''_4 （式中、M は、上で定義された意味を有し、L'' は、塩素、臭素、ヨウ素からなる群から選択される）の化合物とを反応させ；

c) 段階 a) で添加した式 $L'_j B$ または $L'MgL'''$ の化合物の EQ 量が $1 + r + q$ より少ないと、式 $L'_j B$ または $L'MgL'''$ の化合物を、 $1 + r + q - EQ$ モル当量に等しいか、または多い量で反応混合物に添加し；

d) 任意に、混合物を精製し、かつラセミ体とメソ体を分離し；ならびに

e) 混合物と、 $T^1L_w^1$ ； $T^2L_w^2$ ； $O = T^3L_w^3$ ； $R^6C(O)L$ ； L_2 および HL （式中、 T^1 、 T^2 、 T^3 、L、w¹、w²、w³ および R⁶ は、請求項 1 ~ 4 の何れかに記載されている）からなる群から選択されるハロゲン化剤とを反応させることからなるジハライドまたはモノハライドメタロセン化合物の製造方法。

【請求項 2】

2 価の橋架け $(ZR^1_m)_n$ が、 CR^1_2 、 $(CR^1_2)_2$ 、 $(CR^1_2)_3$ 、 SiR^1_2 、 GeR^1_2 、 NR^1 および PR^1 （式中、R¹ は請求項 1 に記載されている）からなる群から選択され；

前記の金属 M と 結合している配位子 Cp が、シクロペントジエニル、モノ-、ジ-、トリ- および テトラ-メチルシクロペントジエニル；4-tertブチル-シクロペントジエニル；4-アダマンチル-シクロペントジエニル；インデニル；モノ-、ジ-、トリ- および テトラメチルインデニル；4,5,6,7-テトラヒドロインデニル；フルオレニル；5,10-ジヒドロインデノ [1,2-b] インドール-10-イル；N-メチル-または N-フェニル-5,10-ジヒドロインデノ [1,2-b] インドール-10-イル；5,6-ジヒドロインデノ [2,1-b] インドール-6-イル；N-メチル-または N-フェニル-5,6-ジヒドロインデノ [2,1-b] インドール-6-イル；アザペントラレン-4-イル；チアペントラレン-4-イル；アザペントラレン-6-イル；チアペントラレン-6-イル；モノ-、ジ- および トリ-メチル-アザペントラレン-4-イルおよび 2,5-ジメチル-シクロペント [1,2-b:4,3-b']-ジチオフェンからなる群から選択され；

基 A が Cp と同じ意味を有するか、またはそれが N-メチル、N-エチル、N-イソブロピル、N-ブチル、N-フェニル、N-ベンジル、N-シクロヘキシルおよび N-シクロドデシルである請求項 1 による方法。

【請求項 3】

2 価の橋架け $(ZR^1_m)_n$ が、 $Si(CH_3)_2$ 、 $SiPh_2$ 、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 、 $(CH_2)_3$ または $C(CH_3)_2$ からなる群から選択される請求項 2 による方法。

【請求項4】

ハロゲン化剤が、FeCl3、CuCl2、ZnCl2、BCl3、BBR3、SiCl4、PCl5、SOCl2、POCl3、CH3C(=O)Cl、C6H5CH2C(=O)Cl、C6H5C(=O)Cl、CH3CH2CH2C(=O)Cl、Br2、Cl2、I2、HCl、HBrおよびHIからなる群から選択される請求項1～3の何れかによる方法。

【請求項5】

段階a)で添加されたEQ量が、 $1 + r = EQ = 1 + r + q$ である請求項1～4の何れかによる方法。

【請求項6】

式(III)：



(式中、M、Cp、A、Z、R¹、m、q、s、LおよびL'は、請求項1～5の何れかにおいて定義された意味を有し、かつnは1、2、3または4の値を有する整数である)の次の段階：

a)式(Y-Cp)(ZR^{1m})_n(A-Y)の配位子と、Cpに対して少なくとも2+qモル当量の式L'_jBまたはL'MgL'''(式中、Cp、A、Z、R¹、L'およびmは、上に記載され、L'''は、塩素、臭素、ヨウ素からなる群から選択され；nは、1、2、3または4の値を有する整数であり；基Yは、互いに同一または異なって、好適な脱離基であり；Mgは、マグネシウムであり；Bは、アルカリまたはアルカリ土類の金属であり；かつjは、1または2で、Bがアルカリ金属であるとき、jは1に等しく、Bがアルカリ土類であるとき、jは2に等しい)の化合物と反応させ；

b)段階a)から得られた生成物と、少なくとも1モル当量の式ML''₄(式中、Mは、上で定義された意味を有し、L''は、塩素、臭素、ヨウ素からなる群から選択される)の化合物と反応させ；

c)任意に、混合物を精製し、かつラセミ体とメソ体を分離し；ならびに

d)混合物と、T¹L_w¹；T²L_w²；O=T³L_w³；R⁶C(=O)L；L₂およびHL(式中、T¹、T²、T³、L、w¹、w²、w³およびR⁶は、請求項1～5の何れかに記載されている)からなる群から選択されるハロゲン化剤と反応させること

からなる請求項1～5の何れかによるジハライドまたはモノハライドメタロセン化合物の製造方法。

【請求項7】

式(IV)：



(式中、M、Cp、M、L、L'、r、qおよびsは、請求項1～6の何れかに記載されている)の次の段階：

a)1+r当量の式(Y-Cp)の配位子と、少なくとも3+rモル当量の式L_jBまたはL'''MgL'(式中、Cp、L'''およびL'は、請求項1～5の何れかに定義された意味を有し；基Yは、互いに同一または異なって、好適な脱離基であり；Bは、アルカリまたはアルカリ土類の金属であり；jは1または2で、Bがアルカリ金属であるとき、jは1に等しく、Bがアルカリ土類金属であるとき、jは2に等しい)の化合物との反応；

b)段階a)から得られた生成物と、少なくとも1モル当量の式ML''₄(式中、Mは、上で定義された意味を有し、L''は、塩素、臭素からなる群から選択される)の化合物との反応；

c)任意に、混合物の精製；ならびに

d)混合物と、T¹L_w¹；T²L_w²；O=T³L_w³；R⁶C(=O)L；L₂およびHL(式中、T¹、T²、T³、L、w¹、w²、w³、R⁶は、請求項1～4の何れかに記載されている)からなる群から選択されるハロゲン化剤との反応

からなる請求項1～6の何れかによるジハライドまたはモノハライドメタロセン化合物の製造方法。

【請求項 8】

反応体 $M\text{L}'''_4$ が、 $T\text{iC}_1{}_4$ 、 $Z\text{rC}_1{}_4$ 、 $H\text{fC}_1{}_4$ からなる群から選択される請求項 1 ~ 7 の何れかによる方法。