

【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】令和6年7月30日(2024.7.30)

【国際公開番号】WO2022/018293  
 【公表番号】特表2023-535705(P2023-535705A)  
 【公表日】令和5年8月21日(2023.8.21)  
 【年通号数】公開公報(特許)2023-156  
 【出願番号】特願2023-504160(P2023-504160)  
 【国際特許分類】

10

C 0 7 F 1 9 / 0 0 ( 2 0 0 6 . 0 1 )  
 C 0 8 F 4 / 6 5 9 2 ( 2 0 0 6 . 0 1 )  
 C 0 8 F 4 / 0 2 ( 2 0 0 6 . 0 1 )  
 C 0 8 F 1 0 / 0 0 ( 2 0 0 6 . 0 1 )  
 C 0 7 F 1 7 / 0 0 ( 2 0 0 6 . 0 1 )  
 C 0 7 F 7 / 0 0 ( 2 0 0 6 . 0 1 )  
 C 0 7 F 7 / 0 8 ( 2 0 0 6 . 0 1 )

【 F I 】

C 0 7 F 1 9 / 0 0 C S P  
 C 0 8 F 4 / 6 5 9 2  
 C 0 8 F 4 / 0 2  
 C 0 8 F 1 0 / 0 0  
 C 0 7 F 1 7 / 0 0  
 C 0 7 F 7 / 0 0 A  
 C 0 7 F 7 / 0 8 S

20

【手続補正書】

【提出日】令和6年7月19日(2024.7.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

30

【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】

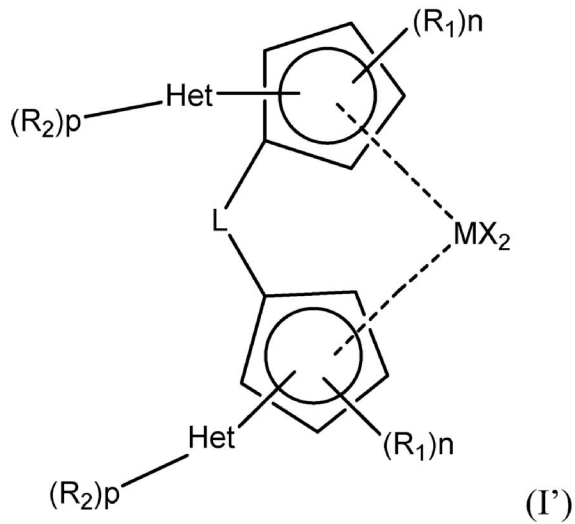
【請求項1】

下記の式(1')のラセミ体のメタロセン錯体

40

50

## 【化 1】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり；

20

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

各R<sub>1</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖のC<sub>1</sub>~10アルキル基又は直鎖のC<sub>1</sub>~10アルコキシであり；

各nは0~3であり；

各R<sub>2</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び-Si(RaRbRc)基であり；

Raは、1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>~10アルキル又はフェニル基であり；

Rbは、1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>~10アルキル又はフェニル基であり；

30

Rcは、1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；及び、

各pは1~3である。

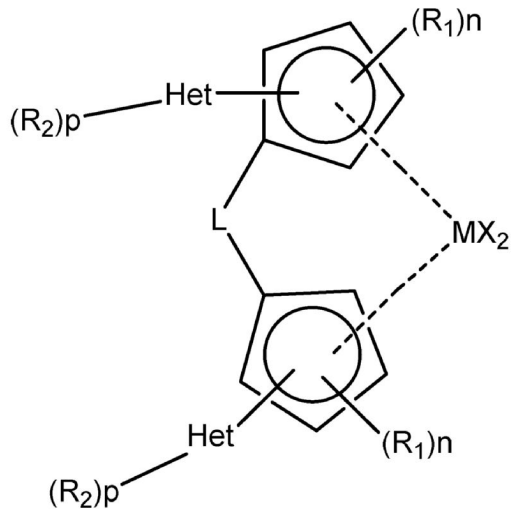
## 【請求項 2】

下記の式(Ia)のラセミ体のメタロセン錯体

40

50

## 【化 2】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

20

Lは、(RdRe)Si基、(RdRe)Ge基、又は(RdRe)C基であり；

Rdは、C<sub>1</sub>~10アルキル基、C<sub>5</sub>~10-シクロアルキル基、ベンジル又はフェニルであり

；

Reは、C<sub>2</sub>~10アルケニル基であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R<sub>1</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖のC<sub>1</sub>~10アルキル基、又は直鎖のC<sub>1</sub>~10アルコキシ基であり；

各nは0~3であり；

各R<sub>2</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びC<sub>1</sub>~10アルキル基、C<sub>1</sub>~10アルコキシ基、又は-Si(R)<sub>3</sub>基であり；

30

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>~10アルキル又はフェニル基であり；及び、

各pは、0~3である。

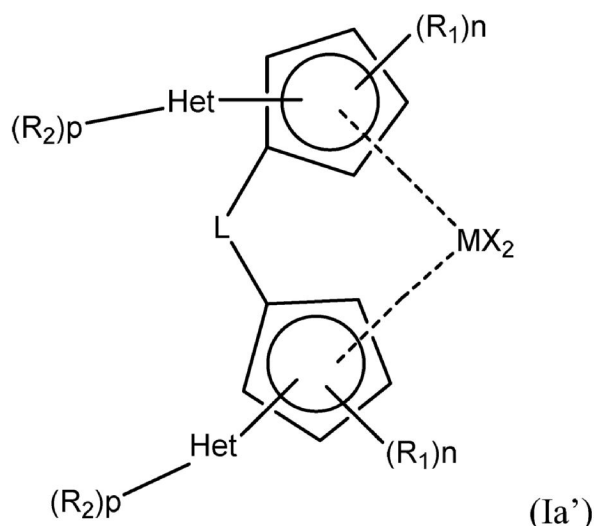
## 【請求項 3】

請求項 1 に記載の、下記の式(Ia')の、ラセミ体のメタロセン錯体

40

50

## 【化 3】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

20

Lは、(RdRe)Si基であり；

Rdは、C<sub>1</sub>~10アルキル基であり；

Reは、C<sub>2</sub>~10アルケニル基であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R<sub>1</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖のC<sub>1</sub>~10アルキル基、又は直鎖のC<sub>1</sub>~10アルコキシであり；

各nは0~3であり；

各R<sub>2</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びC<sub>1</sub>~10アルキル基、C<sub>1</sub>~10アルコキシ基、又は-Si(R)<sub>3</sub>基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>~10アルキル又はフェニル基であり；及び、

30

各pは、0~3である。

## 【請求項 4】

Lは、-R'<sub>2</sub>C-、-R'<sub>2</sub>C-CR'<sub>2</sub>-、-R'<sub>2</sub>Si-、-R'<sub>2</sub>Si-SiR'<sub>2</sub>-又は-R'<sub>2</sub>Ge-であり、ここで、各R'は独立して、水素原子、又は元素周期表の第14~第16族の1以上のヘテロ原子若しくはフッ素原子を含んでいてもよいC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-ヒドロカルビル基であり、又は2つのR'基が一緒になって環を形成してよい、請求項1~4のいずれか1項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体。

## 【請求項 5】

Lが(ReRd)Si基であり、ここで、RdがC<sub>1</sub>~10アルキル基であり、及びReがC<sub>2</sub>~10アルケニル基又は-Si(Me)<sub>2</sub>である、請求項1~4のいずれか1項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体。

40

## 【請求項 6】

各Hetは独立して、O又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式の複素芳香族基又は複素環式基である、請求項1~5のいずれか1項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体。

## 【請求項 7】

各Hetは、フラニル基である、請求項1~6のいずれか1項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体。

## 【請求項 8】

50

各 $R^1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_1 \sim 6$ アルキル基である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体。

【請求項 9】

各 $X$ は独立して、塩素原子、ベンジル基、シクロヘキシル基、又はメチル基である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体。

【請求項 10】

$M$ が $Zr$ である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体。

【請求項 11】

式(1')又は式(1a)の錯体が $C_2$ 対称性である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体。

10

【請求項 12】

$n$ が1又は2である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体。

【請求項 13】

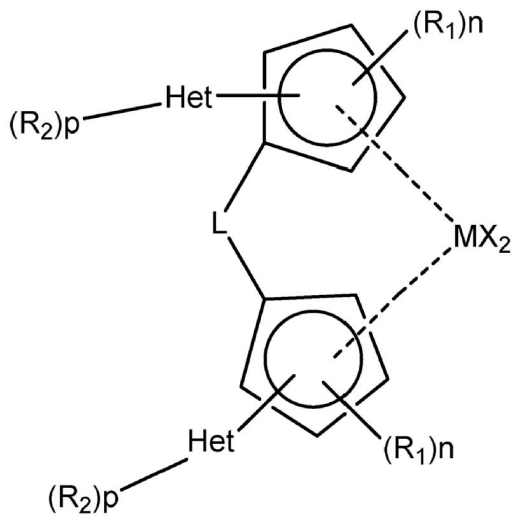
$p$ が1である、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体。

【請求項 14】

下記の式(XII)の、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体

【化 4】

20



30

ここで、各 $X$ は独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim 6$ -アルキル、 $C_1 \sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

各 $Het$ は独立して、 $O$ 、 $N$ 又は $S$ から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式の複素芳香族基であり；

$L$ は、 $(RdRe)Si$ 基であり；

40

$Rd$ は、 $C_1 \sim 10$ アルキル基であり；

$Re$ は、 $C_2 \sim 10$ アルケニル基であり；

$M$ は、 $Ti$ 、 $Zr$ 又は $Hf$ であり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_1 \sim 10$ アルキル基であり；

各 $n$ は、1 ~ 3であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $-Si(R)_3$ 基であり；

各 $R$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1 ~ 3個の $C_1 \sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1 \sim 10$ アルキル又はフェニル基であり；及び、

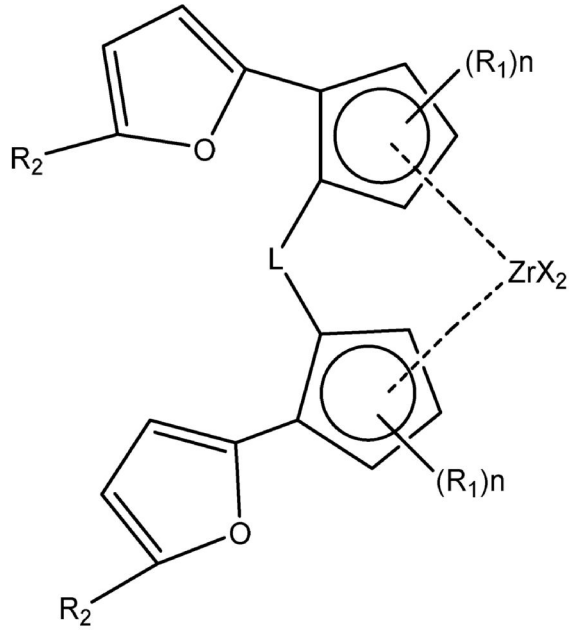
各 $p$ は、0 ~ 3である。

50

## 【請求項 15】

下記の式(XII')の、請求項2に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体

## 【化5】



10

20

ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim 6$ -アルキル、 $C_1 \sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

Lは、 $(R_d R_e)Si$ 基であり；

$R_d$ は、 $C_1 \sim 10$ アルキル基であり；

$R_e$ は、 $C_2 \sim 10$ アルケニル基であり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_1 \sim 10$ アルキル基であり；

各nは、1~3であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $-Si(R)_3$ 基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個の $C_1 \sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1 \sim 10$ アルキル基又はフェニル基である。

30

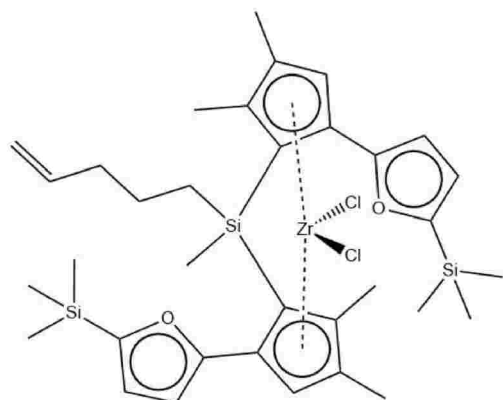
## 【請求項 16】

前記錯体が下記のものである、請求項1~15のいずれか1項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体

40

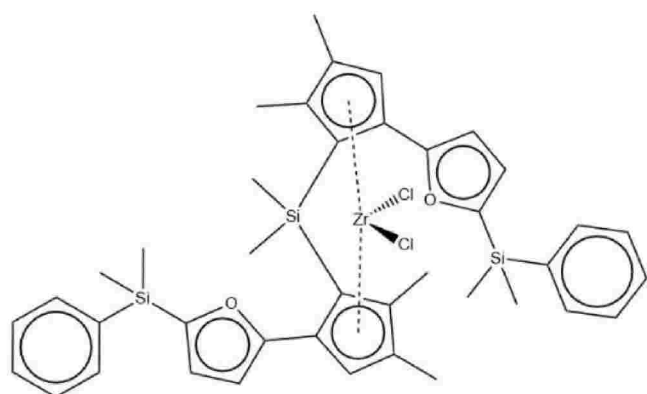
50

## 【化 6】



(MC1), アンチー形

10



(MC2), rac-形

20

## 【請求項 17】

(i) 請求項 1 ~ 1.6 のいずれか 1 項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体；及び、

(ii) 第 13 族元素の化合物を含む助触媒

30

を含むメタロセン触媒。

## 【請求項 18】

前記助触媒がアルミノキサンである、請求項 1.7 に記載のメタロセン触媒。

## 【請求項 19】

上記の成分 (i) 及び (ii) が支持体によって支持されており、該支持体がシリカである、請求項 1.7 又は 1.8 に記載のメタロセン触媒。

## 【請求項 20】

メタロセン触媒を調製する方法であって、固体支持体を、第 13 族元素の化合物と請求項 1 ~ 1.6 のいずれか 1 項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体とを含む助触媒の溶液と接触させて、支持された触媒を形成すること

40

を含み；又は、

(I) 固体支持体を、第 13 族元素の化合物を含む助触媒の溶液と接触させて、助触媒を含浸された支持体を形成すること；及び、

(II) 前記助触媒を含浸された支持体を、請求項 1 ~ 1.6 のいずれか 1 項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体と接触させて、支持された触媒を形成すること

を含む、

前記方法。

## 【請求項 21】

ポリエチレン又はポリプロピレンのポリマーを調製する方法であって、請求項 1.7 ~ 1.9 のいずれか 1 項に記載のメタロセン錯体の存在下、少なくとも 1 つのオレフィンを重合

50

化することを含む、前記方法。

【請求項 2 2】

前記オレフィンポリマーが、少なくとも1つのC<sub>4</sub>~<sub>10</sub>アルファオレフィンモノマーを含んでいてもよいポリエチレンポリマーである、請求項 2 0 に記載の方法。

【請求項 2 3】

多峰性ポリエチレンポリマーを調製する方法であって、

( I ) 下記 ( i ) ~ ( i i i ) の存在下、エチレンを重合化させて、又はエチレンと少なくとも1つのC<sub>4</sub>~<sub>10</sub>アルファオレフィンモノマーを重合化させて、第1のポリエチレン成分を形成する第1段階の工程と、

( i ) 請求項 1 ~ 1 6 のいずれか1項に記載のメタロセン錯体；及び、

( i i ) 第13族元素の化合物を含む助触媒

( I I ) 前記工程 ( I ) の生成物の存在下、エチレンを重合化させて、又はエチレンと少なくとも1つのC<sub>4</sub>~<sub>10</sub>アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第2のポリエチレン成分を形成する第2段階の工程と

を含む、前記方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、或る新規なメタロセン錯体及びそれから作られた触媒に関する。本発明はまた、これらの触媒を調製する方法に関する。最後に、本発明は、前記メタロセン触媒を用いて、オレフィンポリマー、例えば、ポリエチレン又はポリプロピレンポリマー、特にポリエチレンポリマー、を調製する方法に関する。特に、本発明において使用される触媒は、一段階又は二段階の調製プロセスにおいて調製されることができものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

多峰性ポリマーの調製に使用される多段重合化において、異なるポリマー成分が各反応器で連続的に製造される典型的には、最初の反応器において低分子量のポリマー画分が調製され、そして、後続の反応器において高分子量のポリマー成分が製造される。組成制御はまた、モノマー含有量、分岐、モノマー種類等に適用されることができ。

【0 0 0 3】

同じ触媒系が典型的に重合化の全段階において使用されるので、異なる条件（物理的及び化学的）を有する複数の反応器の使用により、使用される触媒系に対する厳しい要求が生じる。該触媒は典型的には、第1段階から第2段階へ移動し、従って、反応の全段階で機能する必要がある。該触媒は、多段プロセスの全期間にわたって安定である必要がある。該触媒は、なかんずく、スラリー重合と気相重合によって提供される異なる条件下で操作される必要がある。

【0 0 0 4】

該触媒は、低分子量並びに高分子量のポリマーを製造することができるものでなければならぬ。該触媒は、エチレンホモポリマー化及び/又は低モノマー濃度での重合化、並びに高モノマー濃度での重合化において十分に機能しなければならない(A. R. Albunia, F. Prades and D. Jeremic, Ed., Multimodal Polymers with Supported Catalysts, Springer 2019, ISBN 978-3-030-03474-0を参照)。

【0 0 0 5】

典型的には、チーグラ-ナッタ (Ziegler-Natta) 触媒は多段系において使用されてきており、非常に良い結果を得ているが、これらの触媒は非常に特異的なポリマーアー

10

20

30

40

50

キテクチャを生成することができない。一方、シングルサイト触媒、例えばメタロセン、は、非常に制御されたポリマー構造を生成することが可能である。しかしながら、必要とされる特性、すなわち、

- 該触媒は、異なる反応条件下で平均滞留時間の数時間にわたって重合化する必要がある為に、良好な動力学的安定性を有しなければならない；

- 該触媒は、低 $M_w$ を有するポリマーと高 $M_w$ を有するポリマーとを別々の反応器で製造できるものでなければならない；

- 該触媒は、全ての反応器において高い触媒活性を有していなければならない

を有するメタロセン触媒を見つけることは困難である為に、シングルサイト触媒の利点を多段プロセスに組み合わせることは非常に困難であった。

10

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

それ故に、本発明者等は、例えば、

- 高い $M_w$ ；

- 高いモノマー取り込み；

- 良好な触媒活性；及び、

- ( $M_w$ 調整剤としての水素によって促進される)カスケードで、低分子量成分及び高い $M_w$ 成分を生成することが可能な能力

を有する多峰性ポリマーを提供することが出来る多段重合化の為にメタロセン触媒を探索した。

20

#### 【0007】

気相における触媒の活性がスラリー相に相対的に高い場合、すなわち気相活性/スラリー相活性の比が高い場合、例えば1.8以上、であることが特に好ましい。それ故に、該気相における触媒の活性がスラリー相よりも高い場合に、例えば気相活性/スラリー相活性の比が1.8~10、特に2~8、より好ましくは2.2~6、であることが非常に好ましい。

#### 【0008】

また、例えばポリエチレン又はポリプロピレンの為に単峰性重合化において価値を提供する触媒を提供することがまた望まれている。特に、エチレン重合化の為に、高い触媒活性(特にスラリー中)及び良好なモノマー取り込みが重要である。

30

#### 【0009】

良好な $M_w$ の能力及び安定な反応速度がまた目標である。より高い $M_w$ 能力と一緒にされたより高い活性と向上されたモノマー感度の向上は、触媒の経済的に実行可能な性能に不可欠である。

#### 【0010】

プロピレン重合化において、 $M_w$ における低下無しに、より高い触媒活性を得ることが重要である。好ましくは、イソタクチシティ(isotacticity)を有する良好な粉末形態、低い可溶性画分、及び高溶融温度がまた望ましい。

#### 【0011】

驚くべきことに、複素環置換基、例えばフラニル部分、を有する或る架橋ビス-シクロペンタジエニル型錯体が、特に支持体に担持されている場合に、必要とされる機能を提供することが今判った。

40

#### 【0012】

特に、本発明の錯体は、極めて良好なモノマー取り込み能力と組み合わせた高度な $M_w$ 能力を有する高い活性を示す。 $H_2$ が重合化中に添加されると、良好な触媒活性、ポリマー形態及び他の主要なポリマー特性を維持しながら、 $M_w$ を制御することが可能である。スラリー相において安定したキネティックプロファイルを示し、気相において同等又はそれよりも高い活性を示し、及びスラリー相に対する気相の活性比が高い故に、単一の且つ多段プロセス設定においてこれらの本発明の触媒の能力が非常に有利である。

#### 【0013】

50

本発明者等は、高い触媒活性、高いモノマー取り込み、及びより高い $M_w$ 能力を有する新規メタロセン錯体を同定した。これらの効果の組み合わせ及び改善された性能により、本発明の触媒は特に価値のあるものになる。

【0014】

米国特許US6326493号は、或るフラニル含有メタロセン触媒を記載しているが本明細書において請求されているものは記載されていない。

【0015】

特開2016-183334号公報は、2つの多峰性ポリエチレン樹脂である(C)及び(G)を含む多峰性ポリエチレンベース樹脂が記載されている。該多峰性ポリエチレンは、多段階のプロセスにおいて調製される。

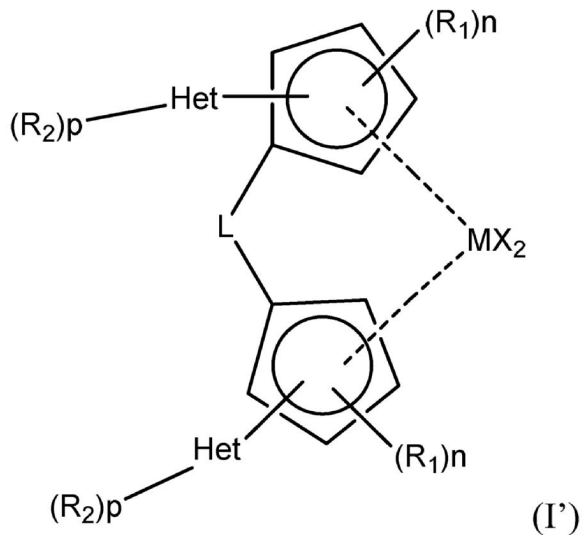
10

【課題を解決するための手段】

【0016】

従って、1つの観点から見ると、本発明は、下記の式(I')のラセミ体のメタロセン錯体を提供する。

【化1】



20

30

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_{1-10}$ アルキル基又は直鎖の $C_{1-10}$ アルコキシであり；

各nは0~3であり；

40

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び-Si(RaRbRc)基であり；

Raは、1~3個の $C_{1-6}$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_{1-10}$ アルキル又はフェニル基であり；

Rbは、1~3個の $C_{1-6}$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_{1-10}$ アルキル又はフェニル基であり；

Rcは、1~3個の $C_{1-6}$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；

及び、

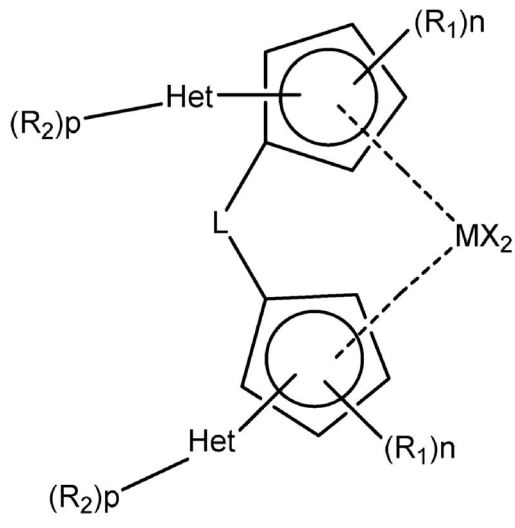
各pは1~3である。

【0017】

他の観点から見ると、本発明は、下記の式(Ia)のラセミ体のメタロセン錯体を提供する

50

## 【化 2】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

20

Lは(RdRe)Si基、(RdRe)Ge基、又は(RdRe)C基であり；

Rdは、C<sub>1</sub>~10アルキル基、C<sub>5</sub>~10-シクロアルキル基、ベンジル又はフェニルであり；

；

Reは、C<sub>2</sub>~10アルケニル基であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R<sub>1</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びは、直鎖のC<sub>1</sub>~10アルキル基、又は直鎖のC<sub>1</sub>~10アルコキシ基であり；

各nは0~3であり；

各R<sub>2</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びC<sub>1</sub>~10アルキル基、C<sub>1</sub>~10アルコキシ基、又は-Si(R)<sub>3</sub>基であり；

30

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>~10アルキル又はフェニル基であり；及び、

各pは、0~3である。

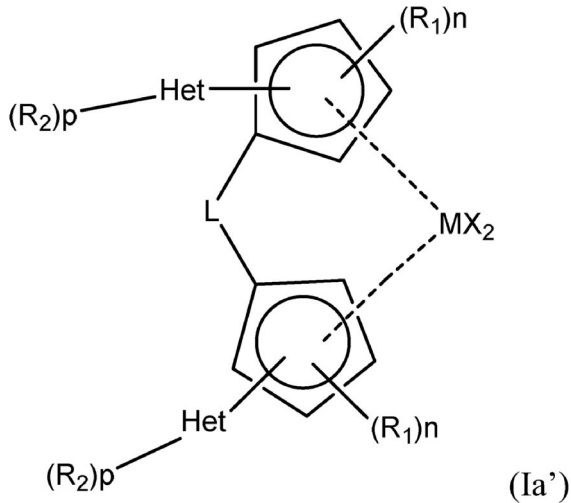
## 【0018】

他の観点から見ると、本発明は、下記の式(Ia')のラセミ体のメタロセン錯体を提供する。

40

50

## 【化 3】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

Lは、(RdRe)Si基であり；

20

Rdは、C<sub>1</sub>~10アルキル基であり；

Reは、C<sub>2</sub>~10アルケニル基であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R<sub>1</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖のC<sub>1</sub>~10アルキル基、又は直鎖のC<sub>1</sub>~10アルコキシであり；

各nは0~3であり；

各R<sub>2</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びC<sub>1</sub>~10アルキル基、C<sub>1</sub>~10アルコキシ基、又は-Si(R)<sub>3</sub>基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されているもよい、C<sub>1</sub>~10アルキル基又はフェニル基であり；及び、

30

各pは、0~3である。

## 【0019】

他の観点から見ると、本発明は、

(i) 本明細書の上記で定義された式(I')又は式(Ia)の錯体；

(ii) 第13族元素の化合物を含む助触媒；及び、

(iii) 任意的に、支持体

を含むメタロセン触媒を提供する。

## 【0020】

他の観点から見ると、本発明は、オレフィンポリマー、例えば、ポリエチレン又はポリプロピレンのポリマー、を調製する方法であって、本明細書の上記で定義されたメタロセン錯体の存在下、少なくとも1つのオレフィンを重合化することを含む上記の方法を提供する。

40

## 【0021】

他の観点から見ると、本発明は、ポリエチレンを調製する方法であって、本明細書の上記で定義されたメタロセン錯体の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つのC<sub>4</sub>~10アルファオレフィンモノマーとを重合化させることを含む上記の方法を提供する。

## 【0022】

他の観点から見ると、本発明は、多峰性ポリエチレンポリマーを調製する方法であって、

(1) 下記(i)~(iii)の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つのC<sub>4</sub>

50

～10アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第1のポリエチレン成分(例えば、低分子量の成分)を形成する第1段階の工程と、

(i) 本明細書の上記で定義された式(I')又は式(Ia)の錯体；

(ii) 第13族元素の化合物を含む助触媒；及び、

(iii) 任意的に、支持体；

(11) 前記工程(I)の生成物の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つのC4～10アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第2のポリエチレン成分(例えば、高分子量の成分)を形成する第2段階の工程と

を含む上記の方法を提供する。

【0023】

10

他の観点から見ると、本発明は、スラリー相工程及び気相工程において、オレフィンポリマー、例えばポリエチレン又はポリプロピレンのポリマー、特に多峰性エチレンポリマー、を調製する為の、本明細書の上記で定義されたメタロセン触媒の使用方法を提供する。

【0024】

定義

【0025】

発明の詳細な説明の全体を通して、下記の定義が使用される。

【0026】

語「分子量」は、本明細書において、特に言及されない限り、重量平均分子量Mwを云う為に使用される。

20

【発明を実施するための形態】

【0027】

本発明は、オレフィン重合化において使用する為のメタロセン錯体及びそれから作られた触媒に関する。本発明は更に、該前記メタロセン触媒を用いて、オレフィン系ポリマー、例えばポリプロピレン又はポリエチレンポリマー、を調製する方法に関する。

【0028】

メタロセン

本発明において使用されるメタロセン錯体は、対称又は非対称のいずれかでありうる。「非対称」は、該メタロセンを形成する2つのリガンドが異なることを単に意味し、すなわち、各リガンドは化学的に異なる1セットの置換基を持つ。語「対称的」は、該メタロセン錯体中の2つのリガンドが同じであること、すなわち、それらは同じ置換パターンを有することを意味する。

30

【0029】

本発明のメタロセン触媒錯体は、ラセミである。それ故に、本発明のメタロセン触媒錯体は、そのアンチ配置にあるキラルな、ラセミの架橋されたビスシクロペンタジエニルメタロセン錯体であるべきである。

【0030】

本発明のメタロセン触媒は、ラセミ異性体に加えて、幾つかのメソ異性体又はシン異性体を含みうる。該メタロセン錯体の合成の性質上、これらは混合物として製造されうる。そのような混合物には、最大60モル%のメソ異性体、従って最小40モル%のrac異性体が存在しうる。

40

【0031】

しかしながら、ラセミ異性体の含有量が、該錯体の全体としての重量に対して、50モル%以上、例えば60モル%以上、特に70モル%以上、理想的には90モル%以上、であることが好ましい。

【0032】

該メタロセン錯体は、C2対称性又はC1対称性でありうる。該メタロセン錯体がC1対称性である場合、それらは、リガンドの周辺ではなく、金属中心のすぐ近くでC2対称性を維持する故に、疑似C2対称性を依然として維持する。それら化学の性質により、該錯

50

体の合成の間に、メソ形とラセミ体とのエナンチオマー対（C<sub>2</sub>対称性錯体の場合）又はアンチエナンチオマーとシンエナンチオマーとの対（C<sub>1</sub>対称性複合体の場合）の両方が形成される。本発明の目的の為に、ラセミ体のアンチ形は、2つのリガンドがシクロペンタジエニル-金属-シクロペンタジエニル面に関して反対方向に位置していることを意味し、一方、ラセミ体のシン形は、2つのリガンドがシクロペンタジエニル-金属-シクロペンタジエニル面に関して同じ方向に位置していることを意味する。

【0033】

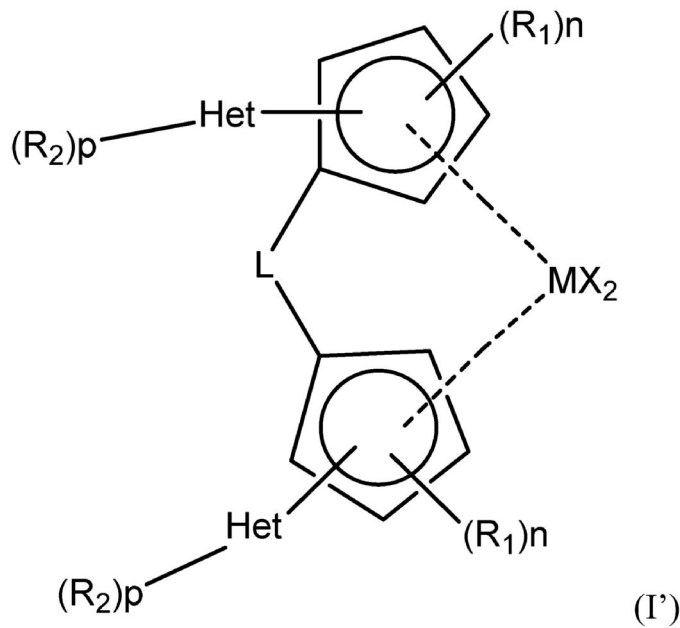
本発明のメタロセン触媒錯体は好ましくは、ラセミ-アンチ異性体を含む。それ故に、理想的には、該メタロセン触媒錯体の少なくとも95モル%、例えば少なくとも98モル%、特に少なくとも99モル%、がラセミ-アンチ異性体形である。

10

【0034】

本発明のメタロセン触媒錯体において、下記の優先順位が適用される。本発明の錯体は、下記の式(I')の構造を有し得、又は下記の式(Ia)のラセミ体のメタロセン錯体、例えば下記の式(Ia')のラセミ体のメタロセン錯体、でありうる。

【化4】



20

30

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

40

各R<sub>1</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖のC<sub>1</sub>~<sub>10</sub>アルキル基又は直鎖のC<sub>1</sub>~<sub>10</sub>アルコキシであり；

各nは0~3であり；

各R<sub>2</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び-Si(RaRbRc)基であり；

Raは、1~3個のC<sub>1</sub>~<sub>6</sub>アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>~<sub>10</sub>アルキル又はフェニル基であり；

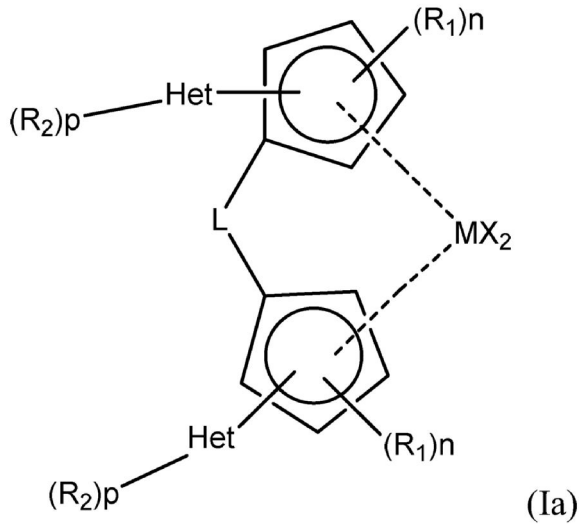
Rbは、1~3個のC<sub>1</sub>~<sub>6</sub>アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>~<sub>10</sub>アルキル又はフェニル基であり；

Rcは、1~3個のC<sub>1</sub>~<sub>6</sub>アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；

及び、

50

各  $p$  は 1 ~ 3 である ; 又は、  
【化 5】



10

ここで、各  $X$  は、シグマドナーリガンドであり ; 20

各  $Het$  は独立して、 $O$ 、 $N$  又は  $S$  から選択される少なくとも 1 つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり ;

$L$  は、 $(R_d R_e)Si$  基、 $(R_d R_e)Ge$  基、又は  $(R_d R_e)C$  基であり ;

$R_d$  は、 $C_1 \sim 10$  アルキル基、 $C_5 \sim 10$ -シクロアルキル、ベンジル又はフェニルであり ;

$R_e$  は、 $C_2 \sim 10$  アルケニル基であり ;

$M$  は、 $Ti$ 、 $Zr$  又は  $Hf$  であり ;

各  $R_1$  は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の  $C_1 \sim 10$  アルキル基、又は直鎖の  $C_1 \sim 10$  アルコキシであり ;

各  $n$  は 0 ~ 3 であり ;

各  $R_2$  は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び  $C_1 \sim 10$  アルキル基、 $C_1 \sim 10$  アルコキシ基、又は  $-Si(R)_3$  基であり ; 30

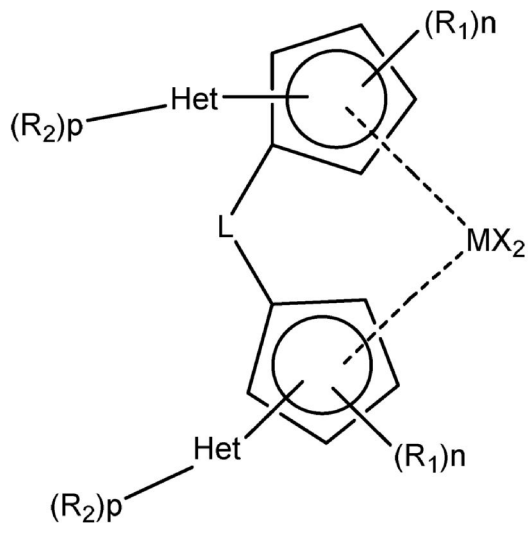
各  $R$  は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び 1 ~ 3 個の  $C_1 \sim 6$  アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1 \sim 10$  アルキル又はフェニル基であり ; 及び、

各  $p$  は、0 ~ 3 である ;

40

50

## 【化6】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

20

Lは、(RdRe)Si基であり；

Rdは、C<sub>1</sub>~10アルキル基であり；

Reは、C<sub>2</sub>~10アルケニル基であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R<sub>1</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖のC<sub>1</sub>~10アルキル基、又は直鎖のC<sub>1</sub>~10アルコキシであり；

各nは0~3であり；

各R<sub>2</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びC<sub>1</sub>~10アルキル基、C<sub>1</sub>~10アルコキシ基、又は-Si(R)<sub>3</sub>基であり；

30

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>~10アルキル基又はフェニル基であり；及び、

各pは、0~3である。

## 【0035】

下記の好ましい選択肢が、本明細書における全ての一般式に適用される。

## 【0036】

Mは好ましくは、Zr又はHf、より好ましくはZr、である。

## 【0037】

各Xは独立して、シグマドナーリガンドである、従って、各Xは、同じであってもよく又は異なってもよく、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、直鎖又は分岐の、環状又は非環状のC<sub>1</sub>~20-アルキル、又はC<sub>1</sub>~20-アルコキシ基、C<sub>6</sub>~20-アリール基、C<sub>7</sub>~20-アルキルアリール基、又はC<sub>7</sub>~20-アリールアルキル基である。

40

## 【0038】

1つの実施態様において、X基は、トリヒドロカルビルシリル、C<sub>1</sub>~10-アルコキシ、C<sub>1</sub>~10アルコキシ-C<sub>1</sub>~10-アルキル、又はアミド基でありうる。

## 【0039】

語「ハロゲン」は、フルオロ基、クロロ基、プロモ基及びヨード基、好ましくはクロロ基、を包含する。

## 【0040】

関心のあるアミド基は、-NH<sub>2</sub>、-NHC<sub>1</sub>~6アルキル、又は-N(C<sub>1</sub>~6アルキル)<sub>2</sub>であ

50

る。

【0041】

より好ましくは、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim 6$ -アルキル、 $C_1 \sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基である。

【0042】

なおより好ましくは、各Xは独立して、ハロゲン原子、直鎖又は分岐の $C_1 \sim 4$ -アルキル又は $C_1 \sim 4$ -アルコキシ基、フェニル基又はベンジル基である。

【0043】

より好ましくは、各Xは独立して、塩素原子、ベンジル、シクロヘキシル、又はメチル基である。

10

【0044】

好ましくは、両方のX基が同じである。

【0045】

両方のX基の為に最も好ましい選択肢は、2つの塩素原子、2つのメチル基又は2つのベンジル基、特に2つの塩素原子、である。

【0046】

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく架橋である。2つのリガンド間には1~2個の骨格連結性原子があり、例えば、リガンド-C-リガンド(1つの骨格原子)又はリガンド-Si-Si-リガンド(2つの骨格原子)のような構造である。

【0047】

架橋性原子は、他の基を有していてもよい。例えば、好適な架橋性リガンドLは、 $-R'_2C-$ 、 $-R'_2C-CR'_2-$ 、 $-R'_2Si-$ 、 $-R'_2Si-SiR'_2-$ 、 $-R'_2Ge-$ から選択され、ここで、各R'は独立して、水素原子、又は元素周期表の第14~第16族の1以上のヘテロ原子若しくはフッ素原子を含んでいてもよい $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり、又は任意的に、2つのR'基が一緒になって環を形成してもよい。1つの実施態様において、R'は、1~10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された1~10個の炭素原子を有するアルキルでありうる。

20

【0048】

語「周期表の第14~第16族に属するヘテロ原子」は例えば、Si、N、O又はSを包含する。

30

【0049】

好ましくは、Lは、 $-R'_2Si-$ 、エチレン又はメチレンである。

【0050】

式 $-R'_2Si-$ において、各R'は独立して、好ましくは、 $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基である。それ故に語「 $C_1 \sim 20$ -ヒドロカルビル基」は、 $C_1 \sim 20$ -アルキル、 $C_2 \sim 20$ -アルケニル、 $C_2 \sim 20$ -アルキニル、 $C_3 \sim 20$ -シクロアルキル、 $C_3 \sim 20$ -シクロアルケニル、 $C_6 \sim 20$ -アリール基、 $C_7 \sim 20$ -アルキルアリール基、又は $C_7 \sim 20$ -アリールアルキル基、又は勿論、これらの基の組み合わせ、例えば、アルキルによって置換されたシクロアルキル、を包含する。特に断らない限り、好ましい $C_1 \sim 20$ -ヒドロカルビル基は、 $C_1 \sim 20$ -アルキル、 $C_2 \sim 20$ -アルケニル、 $C_4 \sim 20$ -シクロアルキル、 $C_5 \sim 20$ -シクロアルキル-アルキル基、 $C_7 \sim 20$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim 20$ -アリールアルキル基、又は $C_6 \sim 20$ -アリール基である。

40

【0051】

1つの実施態様において、式 $-R'_2Si-$ は、シラシクロアルカンジイル、例えば、シラシクロブタン、シラシクロペンタン又は9-シラフルオレンを表す。

【0052】

1つの実施態様において、Lは、 $(R_dRe)Si$ であり、及びRdは、 $C_1 \sim 10$ -アルキル基、 $C_5 \sim 10$ -シクロアルキル、ベンジル又はフェニルであり、及びReは $C_2 \sim 10$ -アルケニルであり、例えば、Lは、 $(R_dRe)Si$ であり、及びRdは、 $C_1 \sim 4$ -アルキル基、シクロヘキシル、ベンジル又はフェニルであり、及びReは $C_4 \sim 8$ -アルケニルである。誤解を避ける為に、(

50

RdRe)Si基において、Rd基及びRe基は、Si原子原子に結合する。

【0053】

1つの実施態様において、各R'は異なる。1つのR'が、 $C_{1-10}$ アルキル基、例えば $C_{1-4}$ アルキル基、特にメチル、である場合に、1つのR'は $C_{6-10}$ アルケニル基、例えば $C_{4-8}$ アルケニル基、であることが好ましい。二重結合が、Si架橋から離れたアルケニル基の末端に位置することが好ましい。最も好ましくは、該架橋は、 $=Si(CH_3)(-CH_2CH_2CH_2CH=CH_2)$ である。

【0054】

他の実施態様において、両方のR'基は同じである。R'が $C_{1-10}$ -ヒドロカルビル、又は1~10個の炭素原子を有するアルコキシによって置換された1~10個の炭素原子を有するアルキルが好ましい。好ましいR'基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、tert-ブチル、イソブチル、 $C_{2-10}$ アルケニル、 $C_{3-8}$ -シクロアルキル、シクロヘキシルメチル、フェニル、又はベンジルであり、より好ましくは、各R'は独立して、 $C_{6-10}$ -アルキル、 $C_{2-10}$ アルケニル、 $C_{5-6}$ -シクロアルキル基又はフェニル基であり、最も好ましくは、両方のR'がメチルであり、又は一方がメチルであり且つ他方がシクロヘキシルである。最も好ましくは、該架橋は $-Si(CH_3)_2-$ である。

10

【0055】

複数のHet基は、同じであってもよく又は異なってもよく、好ましくは同じである。Het基は、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基である。Nが環中に存在する場合、該環の構造に依存して、Het基は、H、又は $C_{1-6}$ アルキル基を有する。

20

【0056】

好ましくは、Het基は単環式である。好ましくは、Het基は複素芳香環である。好ましくは、Het基は、単環式の複素芳香族基である。好ましくは、Het基は、5員若しくは6員の複素芳香環、又は又はヘテロ環構造である。

【0057】

好ましいHet基は、フラニル、テトラヒドロフラニル、チオフェニル、ピリジル、ピペリジニル、又はピロールを包含する。

【0058】

Het環にヘテロ原子が1つあることが好ましい。そのヘテロ原子がO又はS、好ましくはO、であることが好ましい。Hetがフラニルであることが最も好ましい。Het基からシクロペンタジエニル環への連結が、ヘテロ原子に隣接する炭素上にあることが好ましい。Cp基からHet環への連結が、リンカーLに隣接する炭素上にあることが好ましい。

30

【0059】

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_{1-10}$ アルキル基又は直鎖の $C_{1-10}$ アルコキシである。

【0060】

各 $R_1$ は好ましくは、直鎖の $C_{1-6}$ アルキル基又は直鎖の $C_{1-6}$ アルコキシである。

【0061】

より好ましくは、 $R_1$ は、メチル基又はエチル基である。

40

【0062】

添え字「n」は好ましくは、1又は2であり、すなわち、該環が置換されていることが好ましい。nが2である場合、 $R_1$ はメチルであることが好ましい。

【0063】

nが1以上の場合、 $R_1$ 基が同じC原子に結合していないことが好ましい。

【0064】

n=2の場合、 $R_1$ 基は好ましくは、隣接している。n=2の場合、 $R_1$ 基は好ましくは、架橋Lと次の炭素原子に隣接する炭素原子に結合している。

【0065】

n=1の場合、 $R_1$ 基は好ましくは、リンカーL又はHet基と隣接しない。

50

## 【0066】

R<sub>2</sub>は好ましくは、-Si(R<sub>a</sub>R<sub>b</sub>R<sub>c</sub>)基(例えば、SiR<sub>3</sub>、ここで、3つのR基はR<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>及びR<sub>c</sub>である)。

## 【0067】

R<sub>a</sub>は、1~3個のC<sub>1</sub>~<sub>6</sub>アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>~<sub>10</sub>アルキル基又はフェニル基、好ましくはC<sub>1</sub>~<sub>6</sub>アルキル基、である。

## 【0068】

R<sub>b</sub>は、1~3個のC<sub>1</sub>~<sub>6</sub>アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>~<sub>10</sub>アルキル基又はフェニル基、好ましくはC<sub>1</sub>~<sub>6</sub>アルキル基、である。

## 【0069】

R<sub>c</sub>は、1~3個のC<sub>1</sub>~<sub>6</sub>アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>~<sub>10</sub>アルキル基又はフェニル基である。

## 【0070】

各pは、0~3又は1~3、例えば1~2、である。

## 【0071】

R<sub>a</sub>基、R<sub>b</sub>基及びR<sub>c</sub>基は好ましくは、フェニル、又はC<sub>1</sub>~<sub>4</sub>アルキル、特にメチル又はフェニル、である。1つの実施態様において、一方のR<sub>c</sub>基はフェニルであり、並びにR<sub>a</sub>基及びR<sub>b</sub>基はC<sub>1</sub>~<sub>4</sub>アルキル、例えばメチル、である。他の実施態様において、全てのR<sub>a</sub>基、R<sub>b</sub>基及びR<sub>c</sub>基は、C<sub>1</sub>~<sub>4</sub>アルキル基である。-SiPhMe<sub>2</sub>又はSiMe<sub>3</sub>を使用することが好ましい。

## 【0072】

pが0又は1であることが好ましく、より好ましくはp=1である。

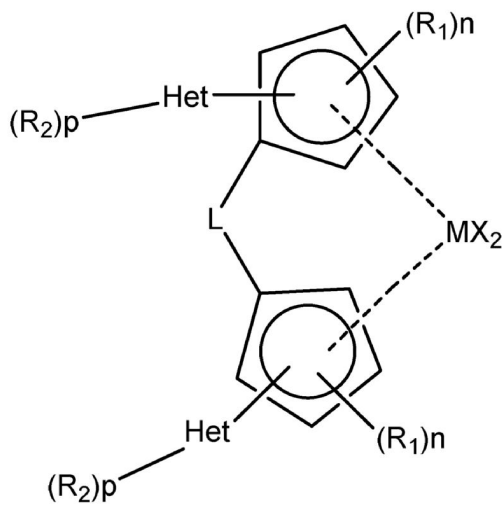
## 【0073】

pが0以外の場合、R<sub>2</sub>の置換基は好ましくは、ヘテロ原子に隣接する炭素原子上にある。R<sub>2</sub>基が、C<sub>p</sub>環への連結として同じ炭素原子に結合していないことが好ましい。Het基がフラニルである場合、Het環がOに隣接する2つの炭素原子を介してC<sub>p</sub>環及びHet基(存在する場合)に連結されていることが好ましい。

## 【0074】

本発明において使用するラセミ錯体は好ましくは、下記の式(II)のものである。

## 【化7】



ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>~<sub>6</sub>-アルキル、C<sub>1</sub>~<sub>6</sub>-アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

10

20

30

40

50

Lは、 $-R'_2C-$ 、又は $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 $R'$ は独立して、1~10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_1\sim 10$ アルキル基又は直鎖の $C_1\sim 10$ アルコキシであり；

各 $n$ は0~3であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $-Si(RaRbRc)$ 基であり；

$Ra$ は、1~3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 10$ アルキル又はフェニル基であり；

$Rb$ は、1~3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 10$ アルキル又はフェニル基であり；

$Rc$ は、1~3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 10$ アルキル又はフェニル基であり；

各 $p$ は0~3であり；

ここで、Lが $(RdRe)Si$ 基以外である場合、 $Rd$ は $C_1\sim 10$ アルキル基であり、及び $Re$ は $C_2\sim 10$ アルケニル基であり、 $Rc$ は1~3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり、及び $p$ は1~3である。

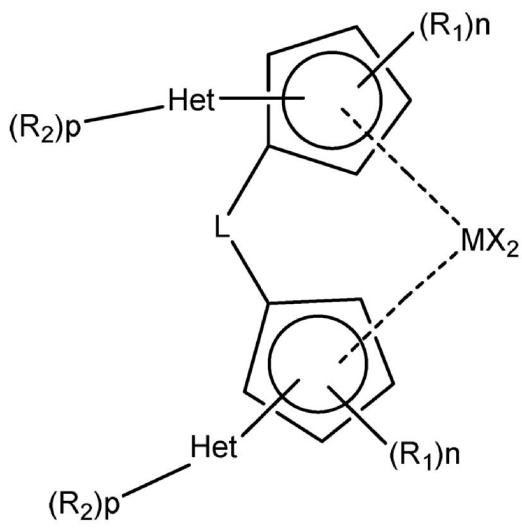
【0075】

理想的には、式(II)において、 $R_1$ は、直鎖の $C_1\sim 6$ アルキル基、例えばメチル基、である。

【0076】

本発明において使用するラセミ錯体は好ましくは、下記の式(III)のものである。

【化8】



ここで、各 $X$ は独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

Lは、 $-R'_2C-$ 、又は $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 $R'$ は独立して、1~10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_1\sim 10$ アルキル基又は直鎖の $C_1\sim 10$ アルコキシであり；

各 $n$ は0~3であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $-Si(RaRbRc)$ 基であり；

Raは、1～3個のC<sub>1</sub>～6アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>～6アルキル基又はフェニル基であり；

Rbは、1～3個のC<sub>1</sub>～6アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>～6アルキル基又はフェニル基であり；

Rcは、1～3個のC<sub>1</sub>～6アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>～6アルキル基又はフェニル基であり；

各pは0～3であり；

ここで、Lが(RdRe)Si基以外である場合、RdはC<sub>1</sub>～10アルキル基であり、及びReはC<sub>2</sub>～10アルケニル基であり、Rcは1～3個のC<sub>1</sub>～6アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり、及びpは1～3である。

10

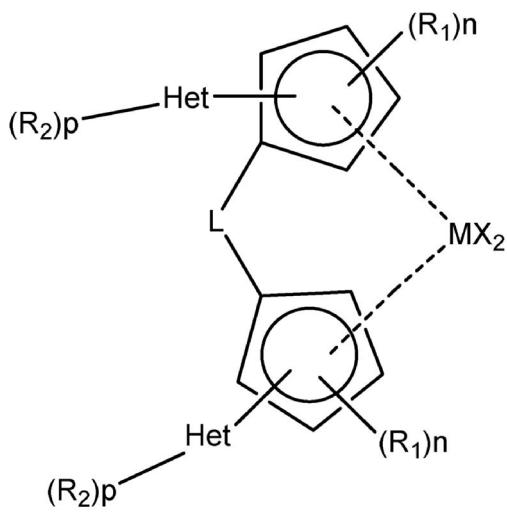
【0077】

理想的には、式(III)において、R<sub>1</sub>は、直鎖のC<sub>1</sub>～6アルキル基、例えばメチル基、である。

【0078】

本発明において使用するラセミ錯体は好ましくは、下記の式(IV)のものである。

【化9】



20

30

ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>～6-アルキル、C<sub>1</sub>～6-アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式の複素芳香族基であり；

Lは、-R'<sub>2</sub>C-、又は-R'<sub>2</sub>Si-であり、ここで、各R'は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシで置換されたC<sub>1</sub>～20ヒドロカルビル又はC<sub>1</sub>～10アルキルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R<sub>1</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖のC<sub>1</sub>～6アルキル基又は直鎖のC<sub>1</sub>～6アルコキシ基であり；

40

各nは0～3であり；

各R<sub>2</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び-Si(RaRbRc)基であり；

Raは、1～3個のC<sub>1</sub>～6アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>～6アルキル基又はフェニル基であり；

Rbは、1～3個のC<sub>1</sub>～6アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>～6アルキル基又はフェニル基であり；

Rcは、1～3個のC<sub>1</sub>～6アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>～6アルキル基又はフェニル基であり；

各pは0～3であり；

50

ここで、Lが(RdRe)Si基以外である場合、RdはC<sub>1</sub>~10アルキル基であり、及びReはC<sub>2</sub>~10アルケニル基であり、Rcは1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり、及びpは1~3である。

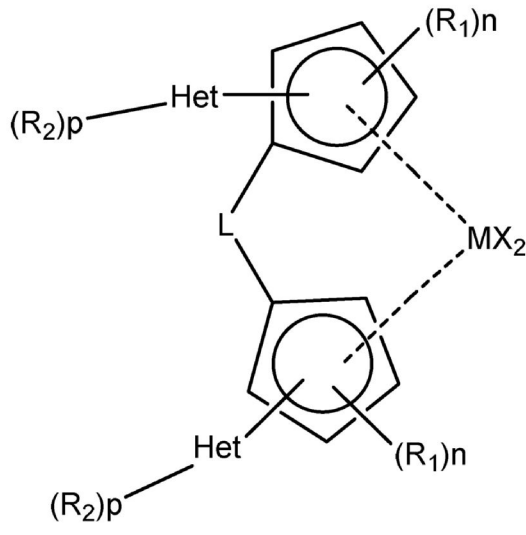
【0079】

理想的には、式(IV)において、R<sub>1</sub>は、直鎖のC<sub>1</sub>~6アルキル基、例えばメチル基、である。

【0080】

本発明において使用するラセミ錯体は好ましくは、下記の式(V)のものである。

【化10】



10

20

ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>~6-アルキル、C<sub>1</sub>~6-アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

各Hetは独立して、O又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

Lは、-R'<sub>2</sub>Si-であり、ここで、各R'は独立して、1~10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された、C<sub>1</sub>~20ヒドロカルビル又はC<sub>1</sub>~10アルキルであり；

30

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R<sub>1</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びは、直鎖のC<sub>1</sub>~6アルキル基又は直鎖のC<sub>1</sub>~6アルコキシ基であり；

各nは1~2であり；

各R<sub>2</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び-Si(RaRbRc)基であり；

Raは、1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>~6アルキル基又はフェニル基であり；

Rbは、1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>~6アルキル基又はフェニル基であり；

40

Rcは、1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>~6アルキル基又はフェニル基であり；

各pは0~1であり；

ここで、Lが(RdRe)Si基以外である場合、RdはC<sub>1</sub>~10アルキル基であり、及びReはC<sub>2</sub>~10アルケニル基であり、Rcは1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり、及びpは1である。

【0081】

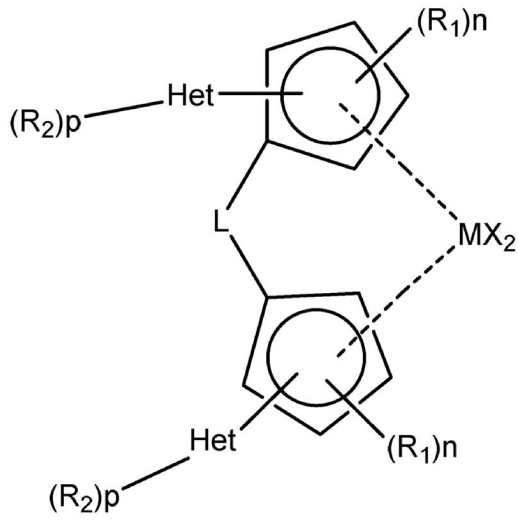
理想的には、式(V)において、R<sub>1</sub>は、直鎖のC<sub>1</sub>~6アルキル基、例えばメチル基、である。

【0082】

50

本発明において使用するラセミ錯体は好ましくは、下記の式(VI)のものである。

【化11】



10

ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim 6$ -アルキル、 $C_1 \sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

20

各Hetは独立して、O又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

Lは、 $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 $R'$ は独立して、 $C_1 \sim 10$ アルキル、 $C_3 \sim 8$ シクロアルキル、又は $C_2 \sim 10$ アルケニルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_1 \sim 6$ アルキル基であり；

各nは1~2であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $-Si(RaRbRc)$ 基であり；

Raは、1~3個の $C_1 \sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1 \sim 6$ アルキル基又はフェニル基であり；

30

Rbは、1~3個の $C_1 \sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1 \sim 6$ アルキル基又はフェニル基であり；

Rcは、1~3個の $C_1 \sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1 \sim 6$ アルキル基又はフェニル基であり；

各pは0~1であり；

ここで、Lが $(RdRe)Si$ 基以外である場合、Rdは、 $C_1 \sim 10$ アルキル基であり、及びReは $C_2 \sim 10$ アルケニル基であり、Rcは1~3個の $C_1 \sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり、及びpは1である。

40

【0083】

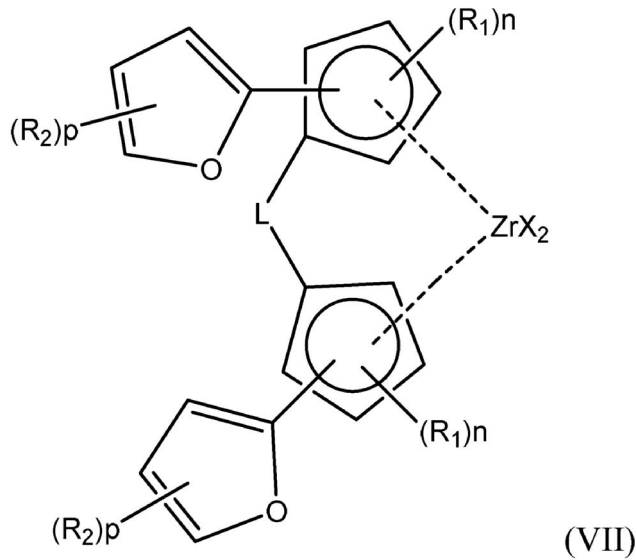
理想的には、式(VI)において、 $R_1$ は、直鎖の $C_1 \sim 6$ アルキル基、例えばメチル基、である。

【0084】

本発明において使用するラセミ錯体は好ましくは、下記の式(VII)のものである。

50

## 【化 1 2】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim 6$ -アルキル、 $C_1 \sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

20

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり、例えば、 $-R'_2Si-$ 、であり、ここで、各 $R'$ は独立して、1~10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された $C_1 \sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1 \sim 10$ アルキルであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_1 \sim 6$ アルキル基、例えばメチル基、であり；

各nは0~3であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $-Si(RaRbRc)$ 基であり；

Raは、1~3個の $C_1 \sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1 \sim 6$ アルキル基又はフェニル基であり；

30

Rbは、1~3個の $C_1 \sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1 \sim 6$ アルキル基又はフェニル基であり；

Rcは、1~3個の $C_1 \sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1 \sim 6$ アルキル基又はフェニル基であり；

各pは0~1であり；

ここで、Lが $(RdRe)Si$ 基以外である場合、Rdは $C_1 \sim 10$ アルキル基であり、及びReは $C_2 \sim 10$ アルケニル基であり、Rcは1~3個の $C_1 \sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり、及びpは1である。

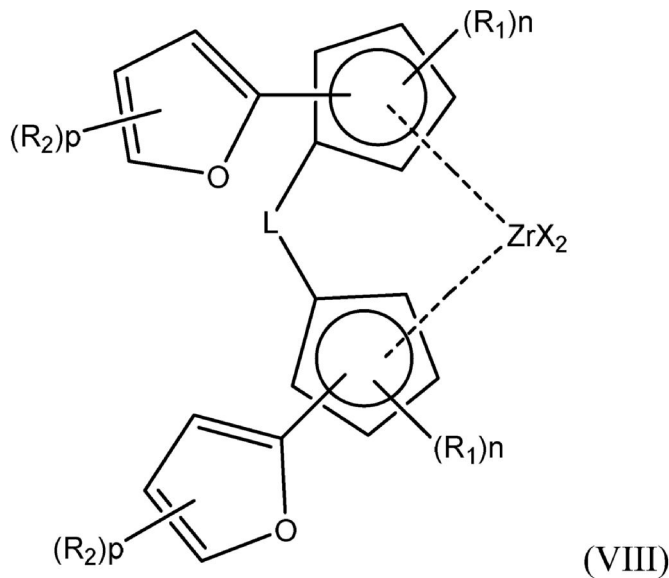
## 【0085】

40

本発明において使用するラセミ錯体は好ましくは、下記の式(VIII)のものである。

50

## 【化 1 3】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim 6$ -アルキル、 $C_1 \sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

20

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり、例えば、 $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 $R'$ は独立して、1~10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された $G \sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1 \sim 10$ アルキルであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_1 \sim 6$ アルキル基、例えばメチル基、であり；

各nは1~2であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $-Si(RaRbRc)$ 基であり；

Raは、1~3個の $C_1 \sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1 \sim 6$ アルキル基又はフェニル基であり；

30

Rbは、1~3個の $C_1 \sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1 \sim 6$ アルキル基又はフェニル基であり；

Rcは、1~3個の $C_1 \sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1 \sim 6$ アルキル基又はフェニル基であり；

各pは0~1であり；

ここで、Lが $(RdRe)Si$ 基以外である場合、Rdは $C_1 \sim 10$ アルキル基であり、及びReは $C_2 \sim 10$ アルケニル基であり、Rcは1~3個の $C_1 \sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり、及びpは1である。

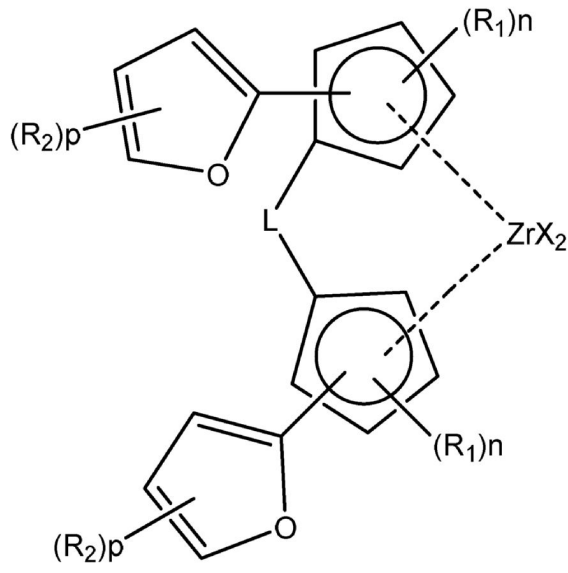
## 【0086】

40

本発明において使用するラセミ錯体は好ましくは、下記の式(IX)、例えば下記の式(IX')、のものである。

50

## 【化 1 4】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim 6$ -アルキル、 $C_1 \sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

20

Lは、 $Me_2Si$ -又は $(Me)C_2 \sim 10$ -アルケニルSiであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1 \sim 6$ アルキル基、例えばメチルであり；

各nは1~2であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び-Si( $R_aR_bR_c$ )基であり；

$R_a$ は、 $C_1 \sim 6$ アルキル基又はフェニル基であり；

$R_b$ は、 $C_1 \sim 6$ アルキル基又はフェニル基であり；

$R_c$ は、 $C_1 \sim 6$ アルキル基又はフェニル基であり；

各pは1であり；

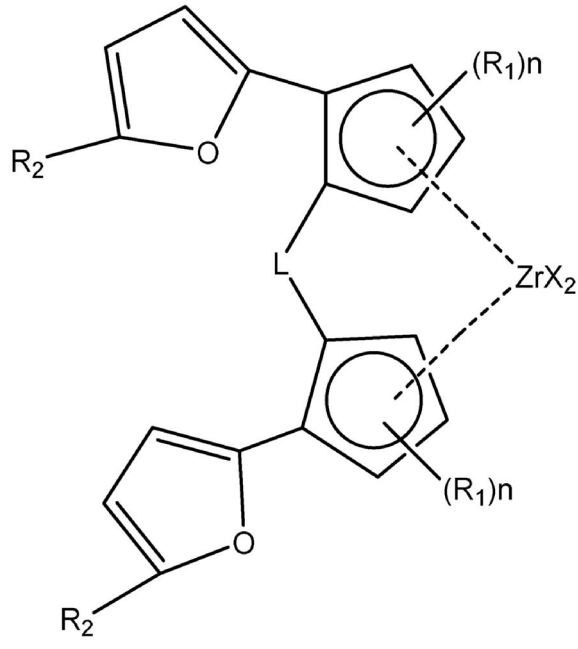
30

ここで、Lが $(Me)C_2 \sim 10$ -アルケニルSi以外である場合、 $R_c$ はフェニル基である；

40

50

## 【化 1 5】



10

20

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_{1-6}$ -アルキル、 $C_{1-6}$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

Lは、 $Me_2Si-$ 又は $(Me)C_{2-10}$ -アルケニルSiであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_{1-6}$ アルキル基、例えばメチル、であり；

各nは1~2であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び-Si(RaRbRc)基であり；

Raは、 $C_{1-6}$ アルキル基又はフェニル基であり；

Rbは、 $C_{1-6}$ アルキル基又はフェニル基であり；

Rcは、 $C_{1-6}$ アルキル基又はフェニル基であり；

ここで、Lが $(Me)_2Si$ である場合、Rcはフェニル基である。

30

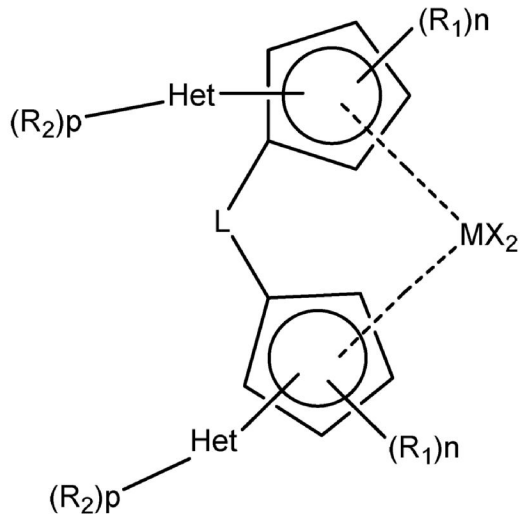
## 【0087】

好ましい新規な錯体は、下記の式(X)、例えば、式(X')、のラセミ錯体である。

40

50

## 【化 1 6】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_{1-6}$ -アルキル、 $C_{1-6}$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

20

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり、例えば、 $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 $R'$ は独立して、1~10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された $Q_{2-20}$ ヒドロカルビル又は $C_{1-10}$ アルキルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_{1-10}$ アルキル基、例えばメチル基、であり；

各nは、1~3であり；

30

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $-Si(RaRbRc)$ 基であり；

Raは、 $C_{1-6}$ アルキルであり；

Rbは、 $C_{1-6}$ アルキルであり；

Rcは、1~3個の $C_{1-6}$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；

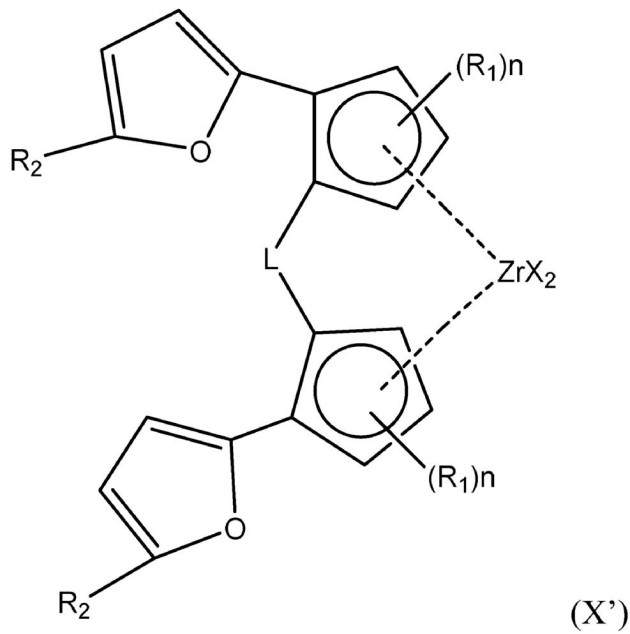
及び、

各pは、1~3である；

40

50

## 【化 17】



10

20

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim 6$ -アルキル、 $C_1 \sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり、例えば、 $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 $R'$ は独立して、1~10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された $\alpha$ - $\beta$ -20ヒドロカルビル又は $C_1 \sim 10$ アルキルであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_1 \sim 10$ アルキル基、例えばメチル基、であり；

各nは、1~3であり；

30

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $-Si(RaRbRc)$ 基であり；

$Ra$ は、 $C_1 \sim 6$ アルキルであり；

$Rb$ は、 $C_1 \sim 6$ アルキルであり；

$Rc$ は、1~3個の $C_1 \sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基である。

## 【0088】

理想的には、式(X又はX')において、Rは、直鎖の $C_1 \sim 6$ アルキル基である。

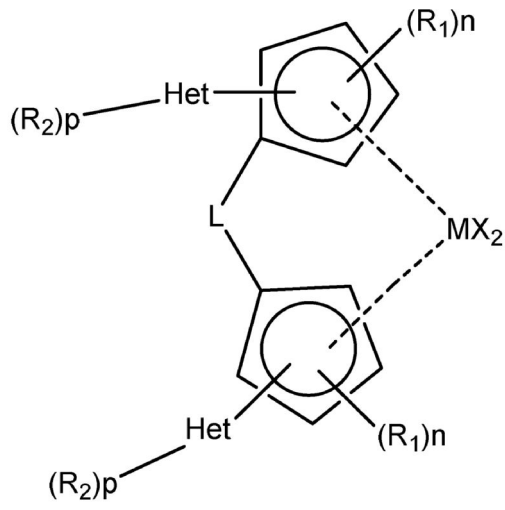
## 【0089】

更により好ましい新規な錯体は、下記の式(XII)、例えば下記の式(XII')、のものである。

40

50

## 【化 1 8】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_{1-6}$ -アルキル、 $C_{1-6}$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

20

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式の複素芳香族基であり；

Lは、 $(R_d R_e)Si$ 基であり；

$R_d$ は、 $C_{1-10}$ アルキル基であり；

$R_e$ は、 $C_{2-10}$ アルケニル基であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_{1-10}$ アルキル基、例えばメチル基、であり；

各nは、1~3であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $-Si(R)_3$ 基であり；

30

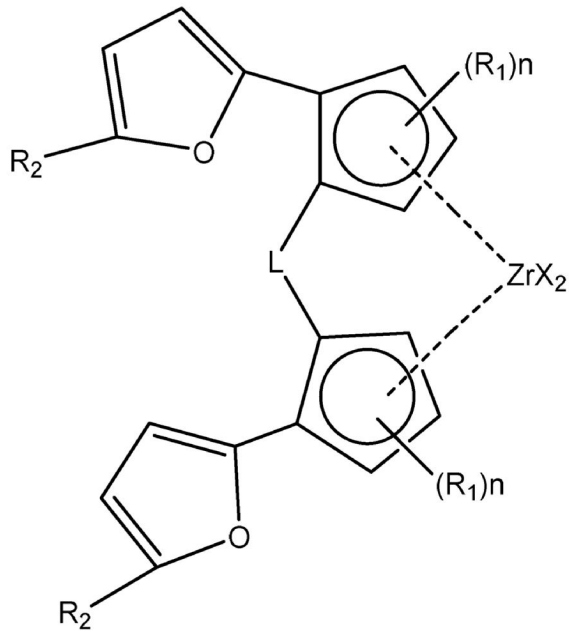
各Rは、1~3個の $C_{1-6}$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_{1-10}$ アルキル又はフェニル基であり；及び、

各pは0~3である；

40

50

## 【化 1 9】



10

20

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_{1-6}$ -アルキル、 $C_{1-6}$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

Lは、 $(R_d R_e)Si$ 基であり；

$R_d$ は、 $C_{1-10}$ アルキル基であり；

$R_e$ は、 $C_{2-10}$ アルケニル基であり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_{1-10}$ アルキル基、例えばメチル基、であり；

各nは、1~3であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $-Si(R)_3$ 基であり；

各Rは、1~3個の $C_{1-6}$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_{1-10}$ アルキル基又はフェニル基である。

30

## 【0090】

理想的には、式(XII又はXII')において、Rは、直鎖の $C_{1-6}$ アルキル基、例えばメチル基、である。

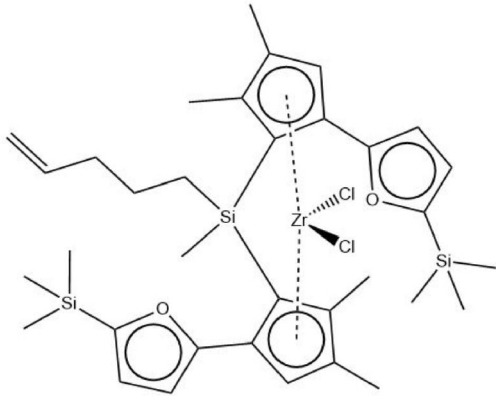
## 【0091】

特に好ましい錯体は、下記のものである。

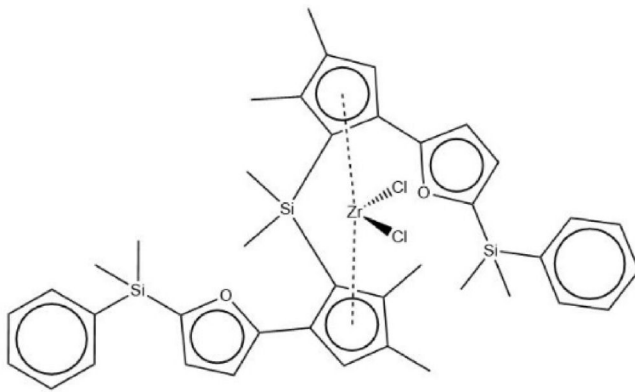
40

50

【化 2 0】



10



20

【0092】

本発明のメタロセンは、米国特許USP6326493号明細書及び後述する実験例の部に概説されているものと同様の公知の合成化学的方法を用いて調製されることができる。

【0093】

30

助触媒

活性な触媒種を形成する為に、通常、当技術分野において周知である助触媒を使用する必要が通常ある。

【0094】

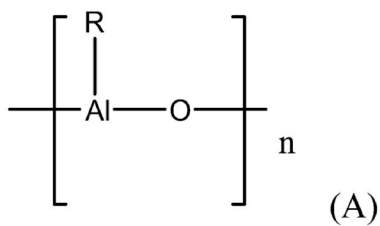
本発明に従うと、第13族元素を含有する助触媒、例えば、ホウ素含有助触媒又はAl含有助触媒、が必要とされる。アルミノキサン助触媒を上記で定義されたメタロセン触媒錯体と組み合わせることが最も好ましい。

【0095】

該アルミノキサン助触媒は、下記の式(A)のものでありうる：

【化 2 1】

40



ここで、nは6~20であり、及びRは下記の意味を有する。

【0096】

50

アルミノキサンは、有機アルミニウム化合物の部分的加水分解、例えば式 $AlR_3$ 、 $AlR_2Y$ 及び $Al_2R_3Y_3$ の部分的加水分解、で形成され、ここで、Rは例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_5$ -アルキル若しくは $C_3 \sim C_{10}$ -シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{12}$ -アリーラルアルキル若しくはアルキルアリール、及び/又はフェニル若しくはナフチルであり得、及びここで、Yは、水素原子、ハロゲン、好ましくは塩素原子若しくは臭素原子、又は $C_1 \sim C_{10}$ -アルコキシ、好ましくはメトキシ若しくはエトキシ、でありうる。結果として生じる酸素含有アルミノキサンは一般的に、純粋な化合物でなく、しかし、式(A)のオリゴマーの混合物である。

## 【0097】

好ましいアルミノキサンは、メチルアルミノキサン(MAO)である。助触媒として、本発明に従って使用される該アルミノキサンは、それらの製造の様式の為に、純粋な化合物ではない故に、本明細書の下記においてアルミノキサン溶液のモル濃度は、それらのアルミニウム含有量に基づく。

10

## 【0098】

ホウ素含有助触媒がまた、アルミノキサン助触媒と任意的に組み合わせられて使用される。関心のあるホウ素含有助触媒は、下記の式(B)のものを包含する。

## 【化22】



(B)

20

ここで、Yは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び水素原子、1~約20個の炭素原子を有するアルキル基、6~約15個の炭素原子を有するアリール基、アルキルアリール、アリーラルアルキル、ハロアルキル若しくはハロアリールであり、ここで、該アルキルラジカルのそれぞれが1~10個の炭素原子を有し、且つ該アリールラジカルのそれぞれが6~20個の炭素原子を有する、又はフッ素原子、塩素原子、臭素原子若しくはヨード原子を有する。Yについての好ましい例は、フッ素原子、トリフルオロメチル、芳香族フッ素化基(aromatic fluorinated group)、例えば、p-フルオロフェニル、3,5-ジフルオロフェニル、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)フェニルである。好ましい選択肢は、トリフルオロボラン、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(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)ボランである。

30

## 【0099】

トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランが特に好ましい。

## 【0100】

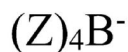
しかしながら、ボレート、すなわち、ボレートを含む化合物、が使用されることが好ましい。

40

## 【0101】

これらの化合物は一般的に、下記の式(C)のアニオンを含む：

## 【化23】



(C)

ここで、Zは、置換されていてもよいフェニル誘導体であり、ここで、該置換基はハロ

50

-C1～6-アルキル又はハロ基である。好ましい選択肢は、フルオロ又はトリフルオロメチルである。より好ましくは、該フェニル基が、フッ素化されている。

【0102】

そのようなイオン性助触媒は好ましくは、弱く配位するアニオン(weakly-coordinating anion)、例えば、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート又はテトラキス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、である。

【0103】

好適なカチオン性対イオンは、トリフェニルカルベニウムを包含し、又はプロトン化されたアミン若しくはアニリンの誘導体、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-プロモ-N,N-ジメチルアニリニウム、若しくはp-ニトロ-N,N-ジメチルアニリニウムである。

【0104】

本発明に従って使用されうる好ましいイオン性化合物は、下記を包含する：

トリブチ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、

トリブチルアンモニウムテトラキス(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キス(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キス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

N,N-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、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)ボレート。

【0105】

好ましくは、下記が与えられる：

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。

【0106】

それ故に、好ましいボレートは、トリチル、すなわちトリフェニルカルベニウムイオン、を含む。従って、 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{PhF}_5)_4$ 及びそれらの類似体の使用が特に好まれる。

【0107】

助触媒の適切な量は、当業者に周知であろう。

【0108】

好ましくは、助触媒の量は、定義されたモル比未満に達するように選択される。

【0109】

該メタロセンの金属イオンM(好ましくは、ジルコニウム)に対するホウ素(B)の供給量のモル比 ボロン/Mは、0.1:1～10:1モル/モル、好ましくは0.3:1～7:1、特には0.3:1～5:1モル/モル、の範囲にある。

【0110】

さらにより好ましくは、該メタロセンの金属イオン(M)(好ましくは、ジルコニウム)に対するホウ素(B)の供給量のモル比 ボロン/Mは、0.3:1～3:1である。

【0111】

該メタロセンの金属イオン(M)(好ましくは、ジルコニウム)に対する該アルミノキサ

10

20

30

40

50

ンからのアルミニウムのモル比 Al/Mが、1:1~2000:1モル/モル、好ましくは10:1~1000:1、より好ましくは50:1~600:1モル/モル、の範囲にある。

触媒系

【0112】

上記された該メタロセン錯体は、上記された適切な助触媒の組み合わせと一緒に使用される。

【0113】

国際公開第03/051934号パンフレットのプロトコールに従って、本発明の触媒系を固体であるが非担持の形態で使用することが可能である。本発明の触媒系は好ましくは、固体担持された形態において使用される。使用される粒子状支持体材料は好ましくは、シリカ、無機多孔質支持体、例えば、シリカ、アルミナ、又は混合された酸化物(mixed oxide)、例えばシリカ-アルミナ、であり、特にシリカ、である。

【0114】

シリカ支持体の使用が好ましい。

【0115】

特に好ましくは、例えば、国際公開第94/14856号パンフレット、国際公開第95/12622号パンフレット、国際公開第2006/097497号パンフレット及びヨーロッパ特許出願第EP18282666号明細書に記載されている方法に類似した方法を使用して、該錯体が粒子状支持体の孔内に付与されうるように該支持体は多孔質材料である。

【0116】

該支持体、例えばシリカ支持体、の平均粒子サイズが、10~100 $\mu$ mでありうる。

【0117】

該支持体、例えばシリカ支持体、の平均孔サイズは10~100nmの範囲であってもよく、及び、孔体積が1~3mL/gの範囲であってもよい。

【0118】

適切な支持体物質の例は、例えば、PQコーポレーション(PQ Corporation)によって製造及び販売されているES757、グレース(Grace)又はサンスペラ(SUNSPERA)によって製造及び販売されているSylopol 948である。

【0119】

AGCサイテック(AGC Si-Tech Co)によって製造されたDM-L-303シリカが、シラノール基含有量を最適化する為に、触媒調製において使用される前に任意に焼成される。

【0120】

該触媒は、支持体、例えばシリカ、の1グラム当たり5~500 $\mu$ mol、例えば10~100 $\mu$ mol、の遷移金属と、支持体、例えばシリカ、の1グラム当たり3~15mmolのAlとを含みうる。

【0121】

一段階の触媒調製

本発明において使用する触媒を調製する為に、メタロセン錯体、助触媒及び支持体と一緒にされる必要がある。好ましい実施態様において、これら全ての成分と一緒にする方法は、単一の工程において行われる。

【0122】

それ故に、メタロセン錯体及び助触媒が溶媒中で、通常不活性雰囲気下で、予溶液が調製されることが好ましい。好ましい溶媒は、炭化水素、例えばトルエン及びキシレン、である。

【0123】

次に、該得られた溶液が、好ましくは急速に、支持体、例えばシリカ支持体、に添加される。次に、該結果として得られた粗触媒が穏やかに混合され、そして乾燥前に放置される。必要であれば、洗い工程が使用されることが出来る。

【0124】

10

20

30

40

50

メタロセン錯体及び助触媒の溶液は好ましくは、理想的には短時間、例えば10分未満、で、該支持体に滴下される。

【0125】

含浸可能な溶液の総量は好ましくは、「乾燥混合法」(dry mixing)又は「孔充填法」(pore filling)又は「単純湿潤法」(incipient wetness)モードにおける含浸を効果的に行う為に、該支持体の孔体積仕様よりも少ないが、わずかに上回る。

【0126】

接触工程は、理想的には10~30の温度で行われる。この工程はしばしば発熱する。

【0127】

従って、1つの観点から見ると、本発明は、メタロセン触媒を調製する方法であって、  
(1) 固体支持体を、第13族元素の化合物と本明細書において上記された、ラセミ体のメタロセン錯体とを含む助触媒の溶液と接触させて、支持された触媒を形成することを含む、上記の方法を提供する。

10

【0128】

該支持された触媒がこの一段階方法で調製される場合に、本発明者等は或る驚くべき技術的效果が観察されることを見出した。

・好ましいフリル置換されたメタロセンの触媒活性が、他のメタロセン触媒、例えばビス(1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドに基づくメタロセン触媒、と比較して、スラリー相において高い。

・モノマー応答性が高い。

・分子量能力が高い。

・水素を用いたMFRの制御が、触媒活性を有意に低下させること無しに行われることができる。

・ポリマー粒子形態が優れている(ポリマーのかさ密度(bulk density)が良好である)。

・ポリマーの密度を有意に低減。

・安定なキネティックプロファイル、多段方法に適している。

・低減されたポリマー鎖分岐レベル。

20

【0129】

ここで重要なのは、モノマー感受性、 $M_w$ 能力、スラリー相に対する気相の活性比が高い、という組み合わせである。

30

【0130】

二段階触媒調製

第2の実施態様において、該支持体、メタロセン錯体及び助触媒の間の接触は、段階的な様式で行われる。第1の工程において、該支持体、例えばシリカ支持体、は、助触媒と接触させられる。それ故に、典型的には、溶媒中の助触媒の溶液が、該支持体と接触される。関心のある溶媒、やはり炭化水素溶媒、例えばトルエン及びキシレン、である。この接触工程が行われる温度は、理想的には室温又はそれ以下、例えば-10~25である。該接触工程は不活性雰囲気下で行われうる。

【0131】

該助触媒が該支持体に含浸された後(例えば、混合物を一定時間攪拌した後)、含浸方法を継続しながら、該系が好ましくは、少なくとも70に加熱され、例えば70~120である。次に、該系は、(好ましくは依然として高められた温度で)沈降され、そして、上澄みを取り除かれる。

40

【0132】

次に、該含浸された支持体が更に溶媒で洗われることができ、理想的には、溶媒が除去される前に、もう一度、高められた温度で洗われることができる。洗い工程は、乾燥前に、おそらく各洗い工程を前の工程よりも低い温度で実施しながら、繰り返されることのできる。

【0133】

50

次に、該結果として得られた含浸支持体（例えば、乾燥形態で）が、メタロセン錯体と接触される。これは溶液として便利に提供され、理想的には含浸された支持体の製造において使用された同じ溶媒で提供される。該メタロセン錯体が支持体に含浸された後、該溶媒が除かれて、支持された乾燥触媒が残る。洗い工程が再び使用されることができ、この第2工程は、20～60の温度で行われうる。

【0134】

従って、1つの観点から見ると、本発明は、メタロセン触媒を調製する方法であって、  
（I）固体支持体を、第13族元素の化合物を含む助触媒の溶液と接触させて、助触媒を  
含浸された支持体を形成すること；及び、

（II）前記助触媒を含浸された支持体を、本明細書において上記された、ラセミ体の  
メタロセン錯体と接触させて、支持された触媒を形成すること  
を含む上記の方法を提供する。

10

【0135】

オレフィンポリマー

本発明はまた、本発明の触媒を用いて、オレフィンポリマー、例えば、ポリエチレン又は  
ポリプロピレンポリマー、を調製することに関する。特に、該オレフィン重合体は、本  
発明の触媒を用いたポリエチレンポリマー、例えば、単峰性又は多峰性ポリエチレンホ  
モポリマー又はコポリマー、である。

【0136】

エチレンホモポリマー又はコポリマーの密度は、900～980kg/m<sup>3</sup>でありうる。

20

【0137】

ポリエチレンポリマーがコポリマーであることが好ましい。より好ましくは、ポリエチ  
レンコポリマーは、LLDPEである。それは、905～940kg/m<sup>3</sup>、好ましくは910～93  
5kg/m<sup>3</sup>、より好ましくは915～930kg/m<sup>3</sup>、特に916～928kg/m<sup>3</sup>、の密度を有  
しうる。1つの実施態様において、910～928kg/m<sup>3</sup>が好ましい。本明細書において、  
語「LLDPE」は、直鎖状低密度ポリエチレンを意味する。

【0138】

LLDPEは好ましくは、多峰性である。語「多峰性」は、MFRに関して多峰性であるポ  
リマーを包含し、それ故に、二峰性ポリマーをまた包含する。語「多峰性」はまた、「コ  
モノマー分布」に関して多峰性を意味しうる。

30

【0139】

通常、少なくとも2つのポリエチレン画分を含むポリマーは、異なる重合化条件下で製  
造され、画分の（重量平均）分子量及び分子量分布が異なることから、「多峰性」（mul  
timodal）と云われる。接頭語の「多」（multi）は、ポリマー中に存在する異なるポリ  
マー画分の数に関する。従って、例えば、語「多峰性ポリマー」は、2つの画分からなる  
所謂「二峰性」（bimodal）ポリマーを包含する。多峰性ポリマー、例えばLLDPE、の  
分子量分布曲線、すなわち分子量の関数としてのポリマー重量画分のグラフの外観、は、  
個々の画分についての曲線と比較して、2以上の極大を示すか、又は少なくとも明確に広  
がっていることがある。最終的なMWD曲線は、幅が広く（broad）、串刺しになってい  
たり（skewered）、又はショルダー（shoulder）を示したりすることがしばしばある

40

【0140】

理想的には、本発明のメタロセン触媒を使用して製造された多峰性ポリマーの分子量分  
布曲線は、2つの別個の極大を示すであろう。代替的には、該ポリマー画分は、同様のM  
FRを有し、並びにモノマー含有量において二峰性である。少なくとも2つのポリエチ  
レン画分を含むポリマーは、異なる重合化条件下で製造され、結果として、画分の異なるコ  
モノマー含有量がまた、「多峰性」として云われる。

【0141】

例えば、ポリマーが、直列に連結された反応器を使用し並びに各反応器において異なる  
条件を使用して、逐次の多段方法において製造される場合、異なる反応器において製造さ

50

れたポリマー画分は、それら独自の分子量分布及び重量平均分子量を有する。そのようなポリマーの分子量分布曲線が記録される場合、これらの画分の個別の曲線は、結果として得られるポリマー製品全体の為の分子量分布曲線に重ね合わされ、通常、2以上の個別の極大値を有する曲線が得られる。

【0142】

在りうる多峰性ポリマーにおいて、低分子量成分 (lower molecular weight component) (LMW) 及び高分子量成分 (higher molecular weight component) (HMW) が存在しうる。LMW成分は、高分子量成分よりも低い分子量を有する。この差は好ましくは、少なくとも5000g / モルである。

【0143】

本発明に従って製造された単峰性又は多峰性ポリエチレンポリマーは好ましくは、少なくとも1つのC<sub>4</sub>~<sub>10</sub>-モノマーを含む。モノマーは、HMW成分 (又は、第2の成分) 若しくはLMW成分 (又は、第1の成分) 又はその両方に存在しうる。以降、語「LMW / HMW成分」を使用するが、記載された実施態様は、第1の成分及び第2の成分夫々に適用される。

【0144】

HMW成分が少なくとも1つのC<sub>4</sub>~<sub>10</sub>-モノマーを含むことが好ましい。次に、LMW成分は、エチレンホモポリマーであってもよく、又は少なくとも1つのC<sub>4</sub>~<sub>10</sub>-モノマーを含んでいてもよい。1つの実施態様においてにおいて、多峰性ポリエチレンポリマーは、単一のモノマーを含む。好ましい実施態様において、多峰性ポリエチレンポリマーは、少なくとも2つの、例えば正確に2つのC<sub>4</sub>~<sub>10</sub>-モノマー、を含む。

【0145】

1つの実施態様において、多峰性ポリエチレンポリマーはターポリマーであり、並びに少なくとも2つのC<sub>4</sub>~<sub>10</sub>-モノマーからなる。そのシナリオにおいて、HMW成分はコポリマー成分又はターポリマー成分であり得、並びに低分子量 (LMW) 成分はエチレンホモポリマー成分又はコポリマー成分でありうる。代替的には、LMW成分及びHMW成分の両方は、少なくとも2つのC<sub>4</sub>~<sub>10</sub>-モノマーが存在するようなコポリマーであることができる。

【0146】

それ故に、ポリエチレンポリマーは、HMW成分が、エチレンと、少なくとも2つの他のC<sub>4</sub>~<sub>10</sub>アルファオレフィンモノマー、例えば1-ブテン及び1つのC<sub>6</sub>~<sub>10</sub>アルファオレフィンモノマー、に由来する繰り返し単位を含んでいてもよい。エチレンは好ましくは、LMW又はHMW成分の大部分を形成する。最も好ましい実施態様において、LMW成分はエチレン1-ブテンコポリマーを含んでいてもよく、HMW成分はエチレン1-ヘキセンコポリマーを含んでいてもよい。

【0147】

ポリエチレンポリマー中の全体のモノマー含有量は、例えば0.5~8.0モル%、好ましくは0.7~6.5モル%、より好ましくは1.0~5.0モル%、最も好ましくは1.5~5.0モル%、でありうる。

【0148】

1-ブテンは、0.2~2.5モル%、例えば0.4~2モル%、より好ましくは0.4~1.5モル%、最も好ましくは0.4~1モル%、の量で存在しうる。

【0149】

C<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>アルファオレフィン、0.3~5.5モル%、好ましくは0.4~4.5モル%、より好ましくは0.7~4.5モル%、の量で存在しうる。

【0150】

好ましくは、LMW成分はHMW成分よりも低いモノマー量 (モル%) を有し、例えば、LMW成分中のモノマー、好ましくは1-ブテンの量は0.05~0.9モル%、より好ましくは0.1~0.8モル%であり、一方、HMW成分 (B) 中のモノマー、好ましくは1-ヘキセン、の量は、1.0~8.0モル%、より好ましくは1.2~7.5モル%である。

10

20

30

40

50

## 【0151】

必要に応じて、HMW成分中のモノマー含有量（モル％）＝（最終製品中のモノマー含有量（モル％）－（LMW成分の重量分率×LMW成分中のモノマー含有量（モル％）））／（HMW成分の重量分率）。

## 【0152】

それ故に、多峰性ポリエチレンコポリマーは、1-ブテン、1-ヘキセン又は1-オクテンの少なくとも1つと一緒にエチレンから形成されうる。多峰性ポリエチレンポリマーは、エチレンブテンヘキセンターポリマーであってもよく、例えば、HMW成分がエチレンブテンヘキセンターポリマーであり、及びLMWがエチレンホモポリマー成分でありうる。エチレンと、1-ブテン及び1-オクテンモノマーとのターポリマーの使用、又はエチレンと1-オクテン及び1-ヘキセンモノマーとのターポリマーの使用がまた想定される。

10

## 【0153】

更なる実施態様において、多峰性ポリエチレンコポリマーは、2つのエチレンコポリマー、例えば、2つのエチレンブテンコポリマー又はエチレンブテンコポリマー（例えば、LMW成分として）及びエチレンヘキセンコポリマー（例えば、HMW成分として）、を含みうる。エチレンコポリマー成分、エチレンターポリマー成分、例えばエチレンブテンコポリマー（例えば、LMW成分として）及びエチレンブテンヘキセンターポリマー（例えば、HMW成分として）を組み合わせたことがまた可能であろう。

## 【0154】

多峰性ポリエチレンポリマーのLMW成分は、0.5～3000g/10分、より好ましくは1.0～1000g/10分、のMFR<sub>2</sub>を有しうる。幾つかの実施態様において、LMW成分のMFR<sub>2</sub>は、例えばターゲットがキャストフィルムである場合、50～3000g/10分、より好ましくは100～1000g/10分でありうる。幾つかの実施態様において、LMW成分のMFR<sub>2</sub>は、0.5～50g/10分、より好ましくは1.0～10g/10分、好ましくは1.5～9.0g/10分、より好ましくは2.0～8.5g/10分、でありうる（例えば、ターゲットがブローンフィルムである場合。）

20

## 【0155】

低分子量成分の分子量は好ましくは、20,000～90,000、例えば60,000～90,000、であるべきである。

## 【0156】

低分子量成分は、少なくとも925kg/m<sup>3</sup>、例えば少なくとも940kg/m<sup>3</sup>、の密度を有しうる。930～950kg/m<sup>3</sup>、好ましくは935～945kg/m<sup>3</sup>、の密度がありうる。

30

## 【0157】

多峰性ポリエチレンポリマーのHMW成分は例えば、1g/10分未満、例えば0.2～0.9g/10分、好ましくは0.3～0.8g/10分、より好ましくは0.4～0.7g/10分、のMFR<sub>2</sub>を有しうる。それは、915kg/m<sup>3</sup>未満、例えば910kg/m<sup>3</sup>未満、好ましくは905kg/m<sup>3</sup>未満、の密度を有しうる。高分子量成分のMwは、100,000～1,000,000、好ましくは250,000～500,000、でありうる。

## 【0158】

LMW成分は、30～70重量％、例えば40～60重量％、特に45～55重量％、の多峰性ポリエチレンポリマーでありうる。

40

## 【0159】

該HMW成分は、30～70重量％、例えば40～60重量％、特に45～55重量％、の多峰性ポリエチレンポリマーでありうる。

## 【0160】

1つの実施態様において、40～45重量％のLMW成分及び60～55重量％のHMW成分が存在する。

## 【0161】

1つの実施態様において、ポリエチレンポリマーが、HMW成分及びLMW成分を唯一のポリマー成分として構成される。

50

## 【0162】

多峰性ポリエチレンポリマーは、0.01～50g/10分、好ましくは0.05～25g/10分、特に0.1～10g/10分、のMFR<sub>2</sub>を有しうる。

## 【0163】

多峰性ポリエチレンポリマーは、900～960kg/m<sup>3</sup>、好ましくは905～940kg/m<sup>3</sup>、特に910～935kg/m<sup>3</sup>の密度を有しうる。

## 【0164】

ポリエチレンターポリマーの分子量分布(MWD、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)は、2.0～15.0、好ましくは2.2～10.0、より好ましくは2.4～4.6、である。

## 【0165】

多峰性(例えば、二峰性)ポリエチレンポリマーは、重合化方法におけるイン・シチュウー(in-situ)ブレンドによって調製される。特に、該方法は、

(I)第1段階で、メタロセン触媒の存在下、エチレン及び任意的に、少なくとも1つのC<sub>4</sub>～10アルファオレフィンモノマーを重合化して、第1のポリエチレン成分を形成すること；及び、

(II)第2段階で、工程(I)の生成物の存在下、エチレン及び任意的に、少なくとも1つのC<sub>4</sub>～10オレフィンモノマーを重合化して、第2の成分を形成することを必要とする。

## 【0166】

オレフィンポリマーは、当技術分野で既知の任意の好適な方法で製造されうる。該重合化は典型的には、溶液、スラリー、バルク又は気相で行われる。好ましくは、多峰性ポリマーは例えば、2つのスラリー反応器又は2つの気相反応器、又はそれらの任意の組み合わせ、任意の順序で使用する少なくとも2段階重合で製造される。しかしながら、好ましくは、多峰性ポリマーは、スラリー重合、例えばループ反応器での重合化に続いて、気相反応器での気相重合化を用いて製造される。

## 【0167】

ループ反応器-気相反応器システムは、ボレアルリス(Borealis)社からBORSTARリアクターシステムとして販売されている。従って、存在する任意の多峰性ポリエチレンポリマーは好ましくは、最初のスラリーループ重合化に続いて気相重合化を含む2段階方法において形成される。

## 【0168】

そのような方法において使用される条件は周知である。スラリー反応器の場合、反応温度は一般的に60～110(例えば、85～110)、反応器圧力は一般的に5～80バール(例えば、50～65バール)、滞留時間は一般的に0.3～5時間(例えば、0.5～2時間)であるだろう。使用される希釈剤は、一般的に、-70～+100の沸点を有する脂肪族炭化水素、例えばプロパン、であるだろう。そのような反応器において、必要に応じて超臨界条件下で重合化が行われうる。スラリー重合化はまた、反応媒体が重合化されるモノマーから形成されるバルクにおいて実施されうる。

## 【0169】

スラリーの流体相中におけるエチレン含有量は、2～約50モル%、好ましくは約2～約20モル%、特に約3～約12%、でありうる。水素が、ポリマーの分子量を制御する為に、当技術分野で知られているように反応器内に供給されうる。

## 【0170】

気相反応器の場合、使用される反応温度は一般的に60～115(例えば、70～110)であり、反応器圧力は一般的に10～25バールであり、及び滞留時間は一般的に1～8時間であろう。使用されるガスは一般的に、モノマー(例えば、エチレン)と共に非反応性ガス、例えば窒素又は低沸点炭化水素(例えば、プロパン)、であろう。

## 【0171】

好ましくは、低分子量ポリマー画分は、連続運転ループ反応器において製造され、エチレン及び在りうるモノマーが、上記された重合触媒及び(例えば、水素)の存在下で重

10

20

30

40

50

合化される。希釈剤は典型的には、不活性脂肪族炭化水素、好ましくはイソブタン又はプロパン、である。

【0172】

次に、高分子量成分が、同じ触媒を使用して気相反応器において形成されることができ

【0173】

更なる重合工程、例えば、更なる気相工程、が用いられることがまた可能である。

【0174】

後続の重合化段階に導入する前に、先行する重合化段階の反応物をポリマーから取り除くことがしばしば好ましい。これは好ましくは、ポリマーを或る重合化段階から別の重合化段階に移すときに行われる。

【0175】

該触媒は、当該技術分野において知られている任意の手段によって、第1の反応器に移送されうる。例えば、該触媒を希釈剤中に懸濁させて、それをスラリーとして維持すること、該触媒をグリースとオイルの粘性混合物と混合し、そして得られたペーストを該重合化ゾーンに供給すること、又は該触媒を沈降させ、そして、そのようにして得られた触媒マッドの一部を重合化に導入することが可能である。

【0176】

高分子量成分が多段重合化において2番目に作られる場合、その特性を直接的に測定することは不可能である。しかしながら、当業者は、Hagstrom式 (Hagstrom, The Polymer Processing Society, Europe/Africa Region Meeting, Gothenburg, Sweden, August 19-21, 1997) を用いて高分子量成分の密度、MFR<sub>2</sub>等を決定することができる。

【0177】

【数1】

$$MI_b = \left( w \cdot MI_1^{\frac{w-b}{a}} + (1-w) \cdot MI_2^{\frac{w-b}{a}} \right)^{-a \cdot w^b} \quad (\text{式3})$$

【0178】

上記のHagstromに従うと、上記式(式3)において、MFR<sub>2</sub>の場合、a=5.2及びb=0.7である。その上、wは、より高いMFRを有する他のエチレンポリマー成分、例えば成分(A)、の重量分率である。従って、LMW成分が成分1として、HMW成分が成分2として捉えられることができる。MI<sub>b</sub>は、最終的なポリエチレンのMFR<sub>2</sub>である。

【0179】

該方法はまた、予備重合工程を含みうる。この予備重合工程は、ポリマー合成において日常的に使用される慣用的な工程である。

【0180】

該予備重合工程は、スラリー中又は気相中で行われうる。好ましくは、予備重合化は、スラリー中、好ましくはループ反応器中、で行われる。次に、該予備重合は、好ましくは不活性な希釈剤中で行われ、好ましくは、該希釈剤は、1~4個の炭素原子を有する低沸点炭化水素又はそのような炭化水素の混合物である。該予備重合工程における温度は典型的には、0~90、好ましくは20~80、より好ましくは25~70、である。

【0181】

圧力は重要ではなく、通常1~150バール、好ましくは10~100バール、である。

【0182】

該触媒は好ましくは、予備重合工程に全て導入される。好ましくは、次に、該予備重合

工程の反応生成物は、第1の反応器に導入される。

【0183】

存在する場合、プレポリマー成分は、LMW成分の一部とみなされる。

【0184】

一般的に、使用された触媒の量は、触媒の性質、反応器の種類及び条件、並びにポリマー製品について望まれる性質に依存するであろう。当業界において周知であるように、水素はいかなる反応器においてもポリマーの分子量を制御する為に使用されることができる。

【0185】

本発明の方法で作られたポリマーは、様々な用途、例えばフィルム、例えばブローフィルム又はキャストフィルム、においてに使用されることができる。発明の方法で作られたポリマーはまた、成形用途において有用性を有する。

【0186】

本発明に従って調製された触媒系は特に、多段重合化方法を通じて優れた触媒活性を保持し、同時に、高い重量平均分子量 $M_w$ 及び高いモノマー含有量を有するポリマーを提供することができる。

【0187】

本発明が今、下記の非限定的な実施例及び添付の図面を参照して定義されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0188】

【図1】図1は、エチレンスラリーコポリマー化(実験例IE1-1、IE2-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1、IC2、CC1、CC2、CC3及びCC4についての触媒活性を示す。

【図2】図2は、エチレンスラリーコポリマー化(実験例IE1-1、IE2-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1、IC2、CC1、CC2、CC3及びCC4についての1-ヘキセン取り込みを示す。

【図3】図3は、エチレンスラリーコポリマー化(実験例IE1-1、IE2-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1、IC2、CC1、CC2、CC3及びCC4についての、ポリマーのMFR<sub>2</sub>を示す。

【図4】図4は、エチレンスラリーコポリマー化(実験例IE1-1、IE2-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1、IC2、CC1、CC2、CC3及びCC4についての触媒活性 - 対 - ポリマーMFR<sub>2</sub>を示す。

【図5】図5は、エチレンスラリーコポリマー化(実験例IE1-1、IE2-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1、IC2、CC1、CC2、CC3及びCC4についての、触媒活性 - 対 - ポリマー中の1-ヘキセン含有量を示す。

【図6】図6は、エチレンスラリーコポリマー化(実験例IE1-1、IE2-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1、IC2、CC1、CC2、CC3及びCC4についての触媒キネティックプロファイル(エチレン)を示す。

【図7】図7は、プロピレンバルクホモポリマー化(実験例IE1-2、IE2-2、CE1-2、CE3-2及びCE4-2)におけるIC1、IC2、CC1、CC3及びCC4についての触媒活性を示す。

【図8】図8は、プロピレンバルクホモポリマー化(実験例IE1-2、IE2-2、CE1-2、CE3-2及びCE4-2)におけるIC1、IC2、CC1、CC3及びCC4についての、触媒活性 - 対 - ポリマー $M_w$ を示す。

【図9】図9は、プロピレンバルクホモポリマー化(実験例IE1-2、IE2-2、CE1-2、CE3-2及びCE4-2)におけるIC1、IC2、CC1、CC3及びCC4についての、ポリマーmmmmペンタッド・イソタクチシティ(pentad isotacticity)を示す。

【図10】図10は、プロピレンバルクホモポリマー化(実験例IE1-2、IE2-2、CE1-2、CE3-2及びCE4-2)におけるIC1、IC2、CC1、CC3及びCC4についてのポリマー可溶性画分を示す。

【0189】

10

20

30

40

50

## 実験の部

## 分析方法

## 【0190】

## 触媒分析及び特徴付け

ICP-OESによる、固体触媒中のAl及びZr含有量

グローブボックスにおいて、該触媒(約40mg)のアリコートが、分析天びんを使用してガラス製の秤量用ボート(glass weighting boat)の中に秤量された。次に、空気取り入れ口を備えられた鋼製の二次容器に入れられながら、サンプルが一晩空気に暴露された。次に、5mLの濃(65%)硝酸が、該ボートの内容物をXpress電子レンジ容器(20mL)内に注ぎ入れるために使用された。次に、サンプルが、MARS 6ラボラトリーマイクロ波ユニットを使用して、150 で20分間にわたってマイクロ波支援分解(microwave-assisted digestion)に付された。分解されたサンプルが室温まで冷やされ、そして次に、100mL容量のプラスチック製メスフラスコに移された。1000mg/L イットリウム(Y)及びRh(0.4mL)を含む標準溶液が添加された。次に、該フラスコが蒸留水で満たされ、そして振盪された。該溶液が0.45 μmのナイロンシリンジフィルターを通して濾過され、そして次に、Thermo iCAP 6300 ICP-OES及びiTEVAソフトウェアを使用して分析に付された。

10

## 【0191】

該機器は、ブランク(濃硝酸から調製された5%のHNO<sub>3</sub>の溶液)と、溶液中のAlとZrの0.005mg/L、0.01mg/L、0.1mg/L、1mg/L、10mg/L及び100mg/Lの6つの標準液を使用して、Al及びZrについて較正された。溶液は、5%のHNO<sub>3</sub>(濃硝酸から)、蒸留水中の4mg/LのY標準を含む。プラスチック製のメスフラスコが使用される。曲線フィッティングと1/濃度重み付けが、検量線の為に使用される。分析の直前に、ブランクと、蒸留水中に4mg/LのYと5%のHNO<sub>3</sub>(濃硝酸由来)を含む10mg/LのAlとZr標準サンプルを用いて、検量線が確認され且つ調整される(機器の再スローブ機能)。品質管理サンプル(QC: 1mg/LのAl; 2mg/LのZr及び4mg/LのYが蒸留水中の濃硝酸から5%のHNO<sub>3</sub>の溶液中に入れたもの)が実行されて、再スローブを確認する。QCサンプルは、スケジュールされた分析セットの最後にまた実行される。

20

## 【0192】

Zrの含有量は、339.198nmの波長を使用してモニターされる。Alの含有量は394.401nmのラインでモニターされる。Yの371.030nmが内部標準として使用される。報告された値は、触媒アリコートの元の質量と希釈量を用いて、元の触媒サンプルに戻して計算される。

30

## 【0193】

GC-MSによる固体触媒中の揮発性物質含有量

不活性雰囲気下で、50~80mgの触媒粉末の試験部分が20mLのヘッドスペースバイアル内に正確に秤量される。該バイアルはPTFE/シリコーン製セプタム付きアルミニウム製キャップを使用して蓋をされる。1mLの内部標準溶液(100mLのn-ドデカン中に50mgのトルエン-d<sub>8</sub>と50mgのn-ノナン)が精密マイクロシリンジを使用してセプタムキャップを通してサンプルバイアル内に添加される。同じISTD溶液が、サンプルの為に並びにキャリブレーション標準液の為に使用される。

40

## 【0194】

キャリブレーションの為に、40mgの各分析物(n-ペンタン、n-ヘプタン及びトルエン)が20mLメスフラスコ内で正確に秤量されて、ISTD原液で満たされることによって、標準原液が調製される。異なる分析物濃度を有するキャリブレーション液が、分析物標準原液を6回に分けて(0.1~1mL)20mLのヘッドスペースバイアル内に正確に注入し、その後ISTD溶液を徐々に加え、ISTD原液の総量を各バイアルで1.0mLとすることによって調製される。最終的なキャリブレーションサンプル中の分析物の量は、0.2mg/mL~2mg/mLである。ブランクの為に、1mLのISTD原液が20mLのヘッドスペースバイアル内に移される。

50

## 【0195】

測定は、Agilent 7697AヘッドスペースサンプラーとAgilent 5977A質量分析計検出器とを備えたAgilent 7890Bガスクロマトグラフを使用して行われる。キャリアガスは、99.9996%ヘリウムである。ヘッドスペースサンプラーのオープン温度が80、ループとトランスファーラインの温度は120 に設定されている。該バイアルの平衡化時間は15分である。サンプリングの為に、ヘッドスペースサンプルバイアルはフローから加圧モードにおいて充填され、20mL/分のフローで172kPaまで加圧される。ループのサンプリングは138kPa/分でランブされ、最終圧力は34kPaである。直径0.53mmのDB-ProSteelトランスファーラインにおけるキャリアガス流量は、54mL/分である。

10

## 【0196】

ガスクロマトグラフィインレットはスプリットモードで動作している。該インレット温度は280 に及び圧力は18.236psiに設定され、合計フローは111.9mL/分、セブタムパージフロー3mL/分、及びスプリットフロー108mL/分である。スプリット比は120:1である。インレットライナーはガラスウールを使用したウルトラライナートスプリットライナーを使用する。

## 【0197】

分離は、3m×250µm×0µmのプレカラム制限キャピラリーを備えたZB-XLB-HT Inferno 60m×250µm×0.25µmカラム(Phenomenex)を使用して達成される。分析カラムにおけるキャリアフローは1.1mL/分である。オープン初期温度は40 であり、及びホールド時間は0.1分である。オープンランブは、5 /分~60 の第1段階、10 /分~120 の第2段階、及び40 /分~250 の第3段階で構成される。

20

## 【0198】

MS検出器のトランスファーラインは300 に保たれている。MSDは電子衝撃モードで70eV、スキャンモードは33~175m/z、工程サイズ0.1m/zで動作される。ソース温度は230、四重極の温度は150 に設定される。閾値は50カウント、及び電子増倍率は1に設定される。該検出器は11.40分後にスイッチが切られる。

## 【0199】

シグナルの識別は、リテンションタイム(ペンタン 4.5、ヘプタン 6.3、トルエン 7.8、トルエン-d<sub>8</sub> 7.7、及びn-ノナン 10.0)とターゲットイオンm/z(ペンタン 55.0、ヘプタン 100.0、トルエン 91.0、トルエン-d<sub>8</sub> 98.0及びn-ノナン 98.0)によって判断される。加えて、識別の確認の為にクオリファイアイオン(qualifier ions)が使用される(ヘプタン、トルエン)。各分析物及び内部標準のターゲットイオンシグナルは積分され、そして、6つのキャリブレーションサンプルで各ランの最初に確立されたキャリブレーションカーブと比較される。応答比の検量線は直線的で、ペンタンの場合にはサンプル濃度の加重が適用される。各運転で品質管理サンプルが標準化を確認する為に使用される。試験片の質量は、両方のレプリカのサンプル中の分析物濃度の計算の為に使用され、結果は重量%単位の平均値として報告される。

30

## 【0200】

ポリマー分析及び特徴付け

40

ポリマーメルトフローレート(MFR: Melt Flow Rate)

メルトフローレート(MFR)が、ISO1133に従って測定され、g/10分で表示される。MFRは、ポリマーの熔融粘度の指標である。MFRは、PEの場合、190 で測定され、並びにPPの場合、230 で測定される。メルトフローレートを測定する際の荷重(load)は、通常、添え字で示される。例えば、MFR<sub>2</sub>、2.16kg荷重で測定され、並びにMFR<sub>21</sub>は21.6kg荷重で測定される。FRR<sub>21:2</sub>は、MFR<sub>2</sub>に対するMFR<sub>21</sub>の比である。

## 【0201】

FTIRによるポリマーモノマー含有量(1-ヘキセン)

モノマー含有量は、Bruker Tensor 37分光計とOPUSソフトウェアを使用したフーリエ変換赤外分光法(FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy

50

)に基づき決定される。約0.3グラムのサンプルが、厚さ300 μm及び直径28mmの円形フィルム内に圧縮成型される。フィルムの両側にはシリコン紙ライナーが使用されている。該フィルムは汚染を避けるため、素手で触らないようにする。該フィルムは、Fontijne Press model LabEcon 300によってプレスされる。該成形は、下記のプログラムに従って行われる。

4分 予熱  
3分 11kN  
1分 120kN

【0202】

冷却が、設定温度を15℃として、下記のプログラムに従って行われる。

3分 50kN

【0203】

ヘキセンモノマー含有量は、波数約1378cm<sup>-1</sup>の吸光度から決定し、及び基準ピークは2019cm<sup>-1</sup>である。分析は、2cm<sup>-1</sup>の分解能、波数スパン4000~400cm<sup>-1</sup>、及び16回のスキャンを使用して行われる。少なくとも2つのスペクトルが各フィルムから得られる。

【0204】

基準ピークは2100~1980cm<sup>-1</sup>であり、OPUSソフトウェアの積分法Gが使用されている(A<sub>R</sub>値)。モノマー領域のベースラインは、2点間、すなわち1400cm<sup>-1</sup>と1330cm<sup>-1</sup>、で定義される。ベースラインは下記の方法方法で決定される：設定された波数範囲内で、最も高いピークが置かれ、次にこの最も高いピークの左と右である極小値を見つける。該ベースラインは、これらの極小値を結ぶ。該ベースラインに対するモノマーピークの強度の計算の為に、Opusソフトウェアの方法Lが使用される(A<sub>Q</sub>値)。

【0205】

ヘキセン含有量は、NMR/FTIR検量線を用いてOPUSソフトウェアによって自動計算される。検量線の作成において使用される校正用サンプル物質中のモノマー含有量は、NMRスペクトロメトリーにより予め決定される。

【0206】

検量線は、下記の式によって表される。

【数2】

$$W_{\text{NMR}} = -1.705 + 46.839 \cdot A_0$$

ここで、A<sub>0</sub>は、モノマー最高ピークのFTIR吸光度値(ベースラインに対する相対値、A<sub>Q</sub>)を基準ピークの面積(A<sub>R</sub>)によって除したもので、OPUSソフトウェアによって提供される。

【0207】

得られた両者のスペクトルからモノマー含有量が決定され、そして、これらの結果の平均値(重量%)として計算される。

【0208】

ポリマーかさ密度(Bulk Density)

かさ密度(見掛け密度)は、PEについてはASTM D1895の方法Aに従い、100cm<sup>3</sup>の計量カップを用いてそこに記載されている器具を用いて、及びPPについてはEN ISO 60に従い、20cm又は30cm<sup>3</sup>の計量カップを用いて測定される。

【0209】

DSCによるポリマーの溶融及び結晶化特性

ポリマーの(DSC: Differential Scanning Calorimetry)分析が、ISO 11357/1に従ってインジウム、亜鉛及びスズで校正されたTA Instruments Q200装置上

10

20

30

40

50

で、 $5 \pm 1$  mgのサンプルに対して窒素雰囲気下で実施される。ポリマーパウダー又はMFRストリングスカットサンプルがアルミニウムパンに入れられ、0.01 mg単位で秤量され、そして、該パンが蓋で密閉される。DSCは、ISO 11357/3に従って、 $-30 \sim 225$  でスキャン速度10 /分の加熱/冷却/加熱サイクルで、最初の加熱ラン、冷却ラン、2番目の加熱ランを実行する。最初の融解ランは、サンプルの熱履歴を除去する為に使用される。

【0210】

結晶化温度 ( $T_c$ ) は冷却ランから、主熔融温度 ( $T_m$ )、結晶化度 (Cryst.%) 及び融解熱 ( $H_m$ ) は第2の加熱ランから決定する。

【0211】

GPCによるポリマーの分子量及び及び分子量分布

分子量平均 ( $M_z$ 、 $M_w$  及び  $M_n$ )、分子量分布 (MWD) 及びその幅は、多分散度指数によって表され、 $PDI = M_w/M_n$  (ここで、 $M_n$  は数平均分子量であり、及び  $M_w$  は重量平均分子量である) によって、ISO 16014-1:2003, ISO 16014-2:2003, ISO 16014-4:2003 及び ASTM D 6474-12 に従って、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC: Gel Permeation Chromatography) によって決定された

【数3】

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum_{i=1}^N (A_i/M_i)} \quad (1)$$

10

20

【数4】

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad (2)$$

【数5】

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)} \quad (3)$$

30

【0212】

一定の溶出量間隔  $V_i$ 、ここで  $A_i$  及び  $M_i$  は夫々、溶出量  $V_i$  に関連付けられたクロマトグラムピークスライス面積とポリオレフィン分子量 ( $MW$ ) であり、ここで、 $N$  は積分限界間のクロマトグラムから得られたデータ点の数に等しい。

【0213】

高温GPC装置が使用され、該装置は、赤外線 (IR) 検出器 (PolymerChar社 (Valencia, Spain) 製のIR4又はIR5) を搭載しており、3xAgilent-PLgel Olexis及び1xAgilent-PLgel Olexis Guardカラムを搭載している。溶媒及び移動相として、250 mg/Lの2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノールで安定化された1,2,4-トリクロロベンゼン (TCB) が使用された。クロマトグラフィーシステムは160、1 mL/分の一定流速で操作された。1回の分析につき200  $\mu$ Lのサンプル溶液が注入された。データ収集は、Agilent Cirrusソフトウェアバージョン3.3又はPolymerChar GPC-IRコントロールソフトウェアのいずれかを使用して実施された。

40

【0214】

カラムセットは、0.5 kg/モルから11,500 kg/モルの19個の細いMWDポリスチレン (PS) 標準物質を用いて、ユニバーサルキャリブレーション (ISO 16014-2:2003 に準拠) を用いて較正された。PS標準が、室温で数時間かけて溶解された。ポリスチレ

50

ンピーク分子量をポリオレフィン分子量へ変換すること、Mark Houwink式及び以下のMark Houwink定数を使用することによって達成される。

【数 6】

$$K_{PS} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PS} = 0.655$$

【数 7】

$$K_{PE} = 39 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PE} = 0.725$$

10

【数 8】

$$K_{PP} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \alpha_{PP} = 0.725$$

【0 2 1 5】

較正データをフィットさせる為に、三次多項式フィット (third order polynomial fit) が使用された。

【0 2 1 6】

全てのサンプルは0.5 ~ 1 mg / mLの濃度範囲で調製され、そして、連続的に穏やかに振とうしながら160 で、PPの場合は2.5時間、PEの場合は3時間かけて溶解した。

20

【0 2 1 7】

ポリマーキシレン可溶化物可溶化物(重量測定)

ポリプロピレン中のキシレン可溶分量の定量は、ISO16152に従って行われる。

【0 2 1 8】

秤量されたサンプルが135 で、還流条件下で、熱いキシレン中に溶解される。次に、該溶液が制御された条件下で冷却され、そして、25 で30分間維持され、不溶性画分の結晶化を確実に制御する。次に、この不溶性画分は濾過によって分離される。キシレンが濾液から蒸発されて、可溶性画分を残渣として残す。この画分のパーセンテージが重量法で測定される。

【数 9】

30

$$\% XS = \frac{m_1 \times v_0}{m_0 \times v_1} \times 100$$

ここで、

$m_0$ は、秤量した試料試験部分の質量(グラム)である。

$m_1$ は、残渣の質量(グラム)である。

$v_0$ は、採取した溶媒の元の体積である。

$v_1$ は、測定の為に採取されたアリコートの体積である。

40

【0 2 1 9】

Crystexによるポリマー可溶性画分

ポリプロピレン(PP)組成物の結晶性画分(CF)及び可溶性画分(SF)、並びに個々の画分のコモノマー含有量及び固有粘度が、CRYSTEX QC Polymer Char (Valencia, Spain)によって分析された。

【0 2 2 0】

CRYSTEX QC装置の概略図は、Del Hierro, P.; Ortin, A.; Monrabal, B.; Soluble Fraction Analysis in polypropylene, The Column, February 2014, Pages 18-23に示されている。160 での溶解、40 での結晶化、160 での1,2,4-トリクロロベンゼン(1,2,4-TCB)中での再溶解の温度サイクルを通じて分離さ

50

れる。SF及びCFの定量化とエチレン含有量(C2)の決定は、赤外線検出器(IR4)によって行われ、オンラインの2毛細管粘度計(online 2-capillary viscometer)が、固有粘度(IV)の決定の為に使用される。

【0221】

IR4検出器は、エチレン-プロピレンコポリマー中の濃度決定とエチレン含有量を決定する為に、2つの異なるバンド(CH3及びCH2)でIR吸光度を検出する多波長検出器である。IR4検出器は、2重量%～69重量%の既知のエチレン含有量(13C-NMRによって決定される)を有する一連のEPコポリマーで較正される。

【0222】

可溶性画分(SF)と結晶画分(CF)の量は、XS較正(calibration)を通じて、ISO 16152に準拠した標準重量分析法に従って決定された、「キシレン冷溶性」(XCS: Xylene Cold Soluble)量と、個々のキシレン冷不溶性(XCI: Xylene Cold Insoluble)画分に関連付けられる。XS較正は、2～31重量%のXS含有量を有する様々なEPコポリマーを試験することによって達成される。

【0223】

親(parent)EPコポリマーとその可溶性画分及び結晶性画分の固有粘度(IV)は、オンラインの2毛細管粘度計(online 2-capillary viscometer)を使用して決定され、ISO 1628に従ってデカリン中で決定された対応するIVと相関される。

【0224】

較正は、IV = 2～4 dL/gを有する幾つかの市販のEPPPコポリマーを使用して達成される。

【0225】

分析されるべきPP組成物のサンプルが、10mg/ml～20mg/mlの濃度で秤量される。抗酸化剤として250mg/lの2,6-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)を含む1,2,4-TCBをバイアルに自動充填した後、完全に溶解するまで、通常60分間、800rpmで一定に攪拌され、サンプルが160 で溶解される。

【0226】

定義された量のサンプル溶液が、サンプルの結晶化と結晶部分からの可溶性画分の分離とが行われているところの不活性支持体で満たされたカラム内に注入される。このプロセスは2回繰り返される。最初の注入中に、サンプル全体が高温で測定され、PP組成のIV[dL/g]とC2[重量%]を決定する。2回目の注入中に、結晶化サイクルを伴う可溶性画分(低温で)と結晶画分(高温で)が決定される(重量%SF, 重量%C2, IV)。

【0227】

NMR分光法による微細構造の定量化

定量的核磁気共鳴(NMR: nuclear-magnetic resonance)分光法が、ポリマーのイソタクチシティを定量化する為に使用された。

【0228】

定量的<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMRスペクトルが、Bruker Avance Neo 400MHz NMRスペクトロメーター(<sup>1</sup>H及び<sup>13</sup>Cについて夫々400.15MHz及び100.63MHzで動作している)を使用して、溶液状態で記録された。全てのスペクトルは、<sup>13</sup>Cで最適化された10mm選択励起プローブヘッドを使用して、全ての空気圧について窒素ガスを使用して125 で記録された。約200mgの物質が、安定剤として約3mgの2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(CAS 128-37-0)を用いて1,1,2,2-テトラクロロエタン-d<sub>2</sub>(TC E-d<sub>2</sub>)中に溶解された。NOE、2値WALTZ16デカップリングスキーム、緩和遅延3秒、及び10Hzサンプル回転{zhou07, busico07}を用いた標準的な90度シングルパルス励起が使用された。合計6144(6k)のトランジェントがスペクトル当たり取得された。このセットアップは、主にタクティシティ分布の定量化の為に必要な高解像度の為に選択された{busico01, busico97}。

【0229】

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMRスペクトルが処理され、積分され、独自のコンピュータプログラムを用

10

20

30

40

50

いて積分値から関連する定量的特性が決定された。全ての化学シフトは、21.85 ppmのイソタクチックペンタッドmmmのメチルシグナルを内部参照した。タクティシティ分布 (tacticity) は、23.6 ~ 19.7 ppmのメチル領域を積分し、目的のステレオ配列{busico01, busico97}に関連しない部位を補正して定量化された。

#### 【0230】

タクティシティ分布は、23.6 ~ 19.7 ppmのメチル領域を積分し、関心のあるステレオ配列{busico01, busico97}に関連しない在りうる部位を補正して定量化された。

#### 【0231】

ペンタッドタクティシティ分布は、所与の立体ペンタッドからの各メチル信号を直接別々に積分し、全ての立体ペンタッドからのメチル信号の合計に正規化することで決定された。特定の立体ペンタッドの相対的な含有量は、全ての立体ペンタッドに対する所与の立体ペンタッドxxxxのモル分率又はパーセントとして報告された。

$[xxxx] = xxx / (mmmm + mmmr + rmmr + mmrr + xmr + mrmr + rrrr + mrrr + mrrm)$

ここで、xmrは、mrmとrmrとの合成積分を表し、これらの立体的なペンタッドからのシグナルは一般に解決されない。従って、ペンタッドアイソタクチシティは、下記の式によって与えられた。

$[mmmm] = mmmm / (mmmm + mmmr + rmmr + mmrr + xmr + mrmr + rrrr + mrrr + mrrm)$

#### 【0232】

トライアドのタクティシティ分布は、既知のペンタッドトライアドの必要な関係を用いて、ペンタッドのタクティシティ分布から間接的に決定された。

$[mm] = [mmmm] + [mmmr] + [rmmr]$

$[mr] = [mmrr] + [xmr] + [mrmr]$

$[rr] = [rrrr] + [mrrr] + [mrrm]$

#### 【0233】

busico01

Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443

busico97

Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251

zhou07

Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225

busico07

Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128

#### 【0234】

原材料

前処理されたシリカは、PQ社 (PQ Corp.) から入手した市販の合成アモルファスシリカES757である。「前処理された」とは、慣用的なPO触媒の技術に従って600 でシリカの商業的焼成を云う。

メチルアルミノキサン (トルエン中の30重量% MAO溶液, Axion CA 1330) は、Lanxess社から入手した。

10

20

30

40

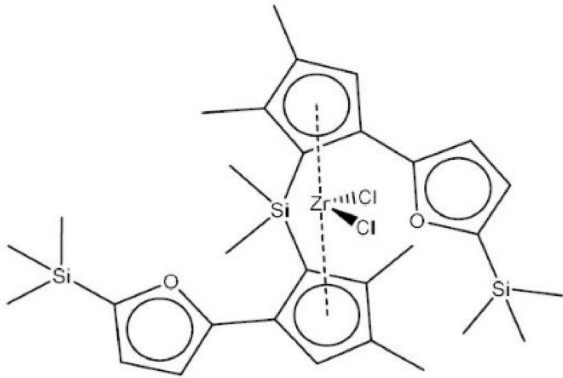
50

## 【0235】

比較例のメタロセン錯体であるMC3は、Rac-ジメチルシランジイルビス[2-(5-トリメチルシリルシリルフラン-2-イル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエン-1-イル]ジルコニウムジクロリドである。この錯体は、公開された合成手順(米国特許US6326493号明細書)に従って、純粋な立体異性体の形態で調製された。その構造は下記の通りである。

## 【0236】

## 【化24】



(MC3, 比較例)

10

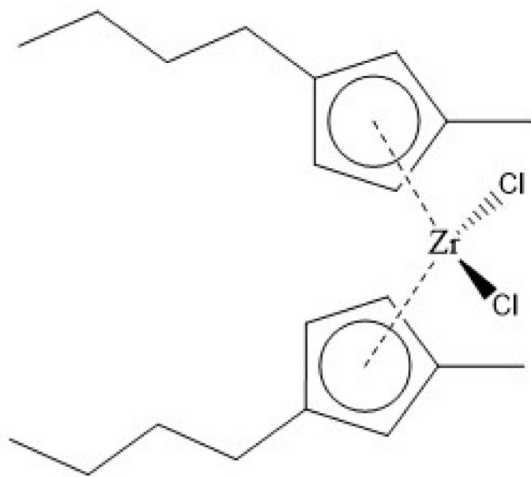
20

## 【0237】

比較例のメタロセン錯体であるMC4は、市販のトルエン溶液として入手された非架橋ビス(1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドである。

## 【0238】

## 【化25】



(MC4, 比較例)

30

40

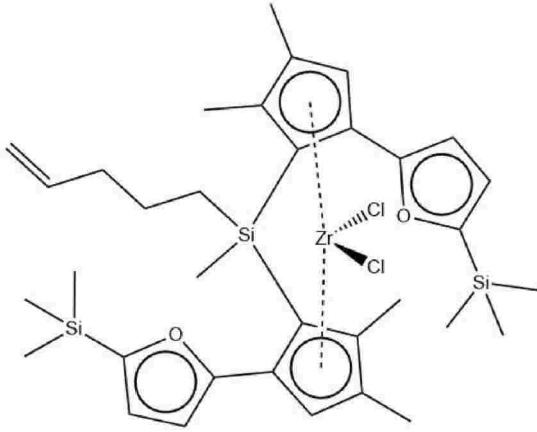
## 【0239】

下記のメタロセンが調製される：

本発明のメタロセン錯体であるMC1(rac又はアンチ)、及び比較例のメタロセンであるMC5(メソ又はシン)

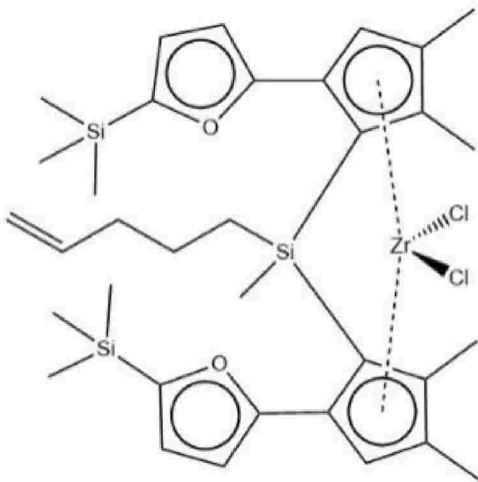
50

## 【化 2 6】



10

(MC1, アンチー 又は rac-形, 本発明)



20

30

(MC5, シン- 又は メソ-形, 比較例)

## 【 0 2 4 0 】

多段階調製：

アンチ-及びシン-メチル(ペンタ-4-エン-1-イル)シランジイル-ビス[<sup>5</sup>-2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド

## 【 0 2 4 1 】

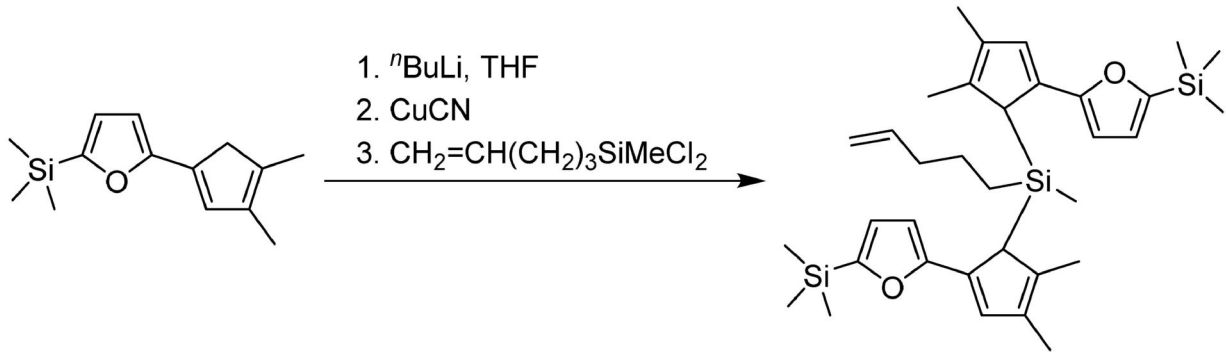
ビス[2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタ-2,4-ジエン-1-イル](メチル)ペンタ-4-エン-1-イルシラン

40

## 【 0 2 4 2 】

50

## 【化 2 7】



10

## 【 0 2 4 3】

200mlのTHF中の19.6g(84.3mmol)の1-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-3,4-ジメチルシクロペンタ-1,3-ジエンの-78 まで冷やされた溶液に、ヘキサン中の34.7ml(84.3mmol)の2.43M<sup>n</sup> BuLiが添加された。結果として得られた赤色溶液が、室温で、4時間攪拌され、次に、-50 に冷やされ、そして、300mgのCuCNが添加された。該得られた混合物が、-25 で、15分間攪拌され、次に、7.72g(42.2mmol)のジクロロ(メチル)ペンタ-4-エン-1-イルシランが1回で添加された。この混合物が、室温で、一晚攪拌された。該溶液がロータリーエバポレーターで除かれて、暗赤色の残渣に、600mlのジクロロメタンが添加され、そして、結果として得られた混合物が600mlの水で洗われた。有機層が分離され、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥され、シリカゲル60(40~63 $\mu\text{m}$ )のパッドを通じて濾過され、それは更に、2×50mlのジクロロメタンで洗われた。一緒にされた濾過物が、減圧下で蒸発され、そして、真空中で乾燥されて、21.9g(90%、純度約75%)の目的生成物(2つの立体異性体の約60:40の混合物)を、暗赤色の油として与えた。

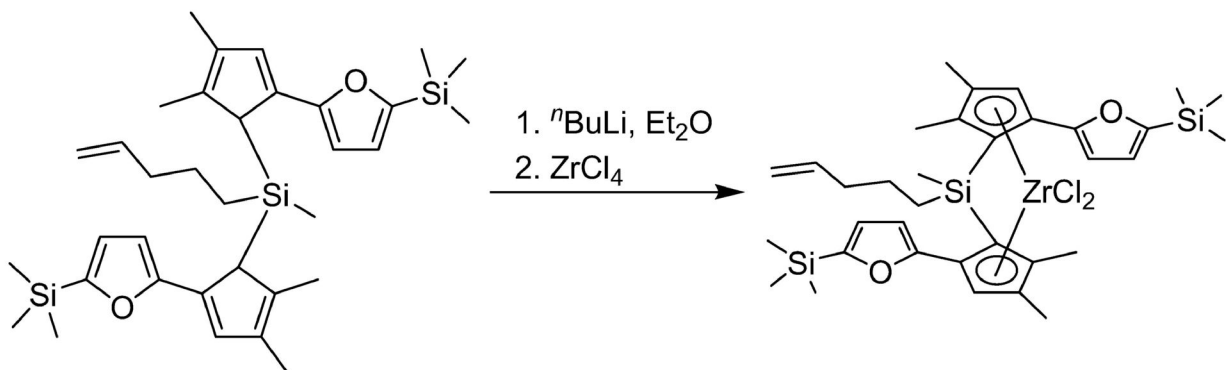
20

## 【 0 2 4 4】

アンチ-及びシン-メチル(ペンタ-4-エン-1-イル)シランジイル-ビス[5-2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド

## 【 0 2 4 5】

## 【化 2 8】



30

40

## 【 0 2 4 6】

250mlのエーテル中の21.85g(約28.5mmol)のビス[2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタ-2,4-ジエン-1-イル](メチル)ペンタ-4-エン-1-イルシランの-78 まで冷やされた溶液に、ヘキサン中の31.3ml(76.1mmol)の2.43M<sup>n</sup> BuLiが添加された。この混合物が、室温で、4時間攪拌され、次に、結果として得られた赤色溶液が-78 に冷やされ、そして、8.86g(38.02mmol)の $\text{ZrCl}_4$ が添加された。混合物が、室温で、20時間攪拌され(黄色沈殿物を伴う暗赤色溶液を与える)、それは次に、蒸発乾固された。残渣が、100mlの熱いトルエンで攪拌され、そして、形成された懸

50

濁物がガラスフリット(G4)を通じて濾過された。NMR分光法の証拠において、濾過物は、異性体錯体の混合物、すなわち、アンチ-錯体及び2つの異性体シン-ジルコノセンを約2:1:1の比で含んでいた。この濾過物は蒸発乾固され、残渣が、25mlのn-ヘキサンと100mlのn-ペンタンとの混合物中に溶解された。この溶液から-30℃、一晩で沈殿した黄色固体が、濾過され(G4)、そして、真空中で乾燥されて、この手順により、シン(syn)のアドミクスチャで汚染されている3.90gのアンチ-錯体を与えられた。このサンプルを10mlのトルエンと30mlのn-ヘキサンとの混合物から再結晶することにより、3.00gの純粋なアンチ-ジルコノセンジクロリドを与えた。母液(3.90gのサンプルを分離して得られた)が蒸発乾固され、そして、残渣が、100mlのn-ペンタンに溶解された。該得られた溶液から-30℃、一晩かけて沈殿した黄色固体が、濾過され(G4)、そして、真空中で乾燥されて、2つのシン-錯体のうちの1つを微量含む1.85gのアンチ異性体を与えた。最後に、母液が蒸発乾固されて、暗い泡の状態になり、次に、この泡が150mlのn-ペンタン中に溶解された。この溶液から-30℃で、2時間かけて落ちてきた黄色沈殿物が濾過され(G4)、5mlのトルエンで洗われ、そして、真空中で乾燥されて、2.10gのアンチ-及びシン-錯体の45:55混合物を与えた。該混合物を、n-ヘキサンとn-ペンタンとの混合物から再結晶することにより、約6%のアンチ異性体で汚れた2つのシン-錯体のうちの1つを0.23g与えた。従って、アンチ-及びシン-錯体の総収量は7.85g(37.5%)であった。この反応において、2つのシン異性体のうちの1つだけが単離されたことが留意されるべきである。

10

【0247】

20

アンチ-メチル(ペンタ-4-エン-1-イル)シランジイル-ビス[<sup>5</sup>-2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド

【0248】

C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>Zrについての計算値：C, 55.55；H, 6.58。実測値：C, 55.81；H, 6.70。

【0249】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6.71(2s, 2H), 6.61(d, J=3.2Hz, 2H), 6.56(d, J=3.2Hz, 1H), 6.52(d, J=3.2Hz, 1H), 5.90-5.77(m, 1H), 5.04(dm, J=17.1Hz, 1H), 4.98(dm, J=10.2Hz, 1H), 2.28-2.10(m, 2H), 2.19(s, 6H), 1.85-1.59(m, 2H), 1.48(s, 3H), 1.46(s, 3H), 1.21(t, J=8.4Hz, 2H), 0.73(s, 3H), 0.29(s, 9H), 0.28(s, 9H)。<sup>13</sup>{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): 159.81, 159.56, 153.28, 153.20, 138.54, 138.31, 138.02, 129.57, 129.13, 128.51, 127.78, 123.06, 122.11, 121.82, 121.74, 114.96, 110.30, 110.17, 99.93, 99.75, 37.22, 22.79, 16.84, 14.47, 14.31, 14.25, 14.00, 0.42, -1.24, -1.39。

30

【0250】

シン-メチル(ペンタ-4-エン-1-イル)シランジイル-ビス[<sup>5</sup>-2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド。

【0251】

C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>Zrについての計算値：C, 55.55；H, 6.58。実測値：C, 55.69；H, 6.76。

40

【0252】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6.63(s, 2H), 6.31(d, J=3.2Hz, 2H), 6.11(d, J=3.2Hz, 2H), 5.93-5.80(m, 1H), 5.09(dm, J=17.1Hz, 1H), 5.04(dm, J=10.2Hz, 1H), 2.31-2.23(m, 2H), 2.28(s, 6H), 2.00(s, 6H), 1.85-1.73(m, 2H), 1.53-1.45(m, 2H), 0.40(s, 3H), 0.22(s, 18H)。<sup>13</sup>{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): 158.57, 152.38, 138.09, 138.06, 131.29, 129.02, 122.74, 121.42, 115.44, 110.23, 99.49, 37.28, 22.76, 16.54, 15.17, 14.32, 0.34, -1.40。

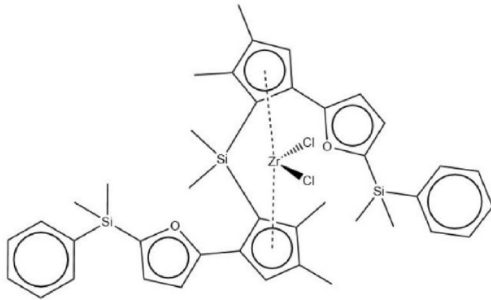
【0253】

50

本発明のメタロセン錯体であるMC2

【0254】

【化29】



(MC2, rac-形, 本発明)

10

【0255】

多段階調製：

Rac-ジメチルシランジイル-ビス[<sup>5</sup>-2-(2-(5-ジメチルフェニルシリル)フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド

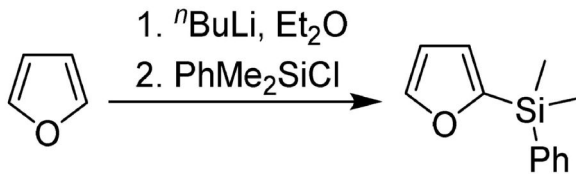
【0256】

2-フリル(ジメチル)フェニルシラン

20

【0257】

【化30】



【0258】

30

氷浴中で冷やされた165mlのエーテル中の25.0g(367mmol)のフランの溶液に、ヘキサン中の123.5ml(300mmol)の2.43M <sup>n</sup>BuLiが約40分掛けて滴下された。結果として得られた混合が、室温で、3.5時間攪拌され、次に、形成された懸濁物が-78 に冷やされ、そして、50.0ml(51.6g, 302mmol)のクロロ(ジメチル)フェニルシランが1回で添加された。結果として得られた混合物が、室温で、40時間攪拌された。形成された懸濁物が、シリカゲル60(40~63μm)のパッドを通じて濾過され、それは更に、3x50mlのジクロロメタンで洗われた。該一緒にされた濾過物が、減圧下で蒸発され、そして、残渣が、真空で蒸留されて(沸点79 / 3~4mmHg)、56.6g(93%)の2-フリル(ジメチル)フェニルシランを無色液体として与えた。

【0259】

40

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.67(d, J=1.6Hz, 1H), 7.58-7.53(m, 2H), 7.38-7.33(m, 3H), 6.67(d, J=3.2Hz, 1H), 6.38(dd, J=3.2Hz, J=1.6Hz, 1H), 0.54(s, 6H)。<sup>13</sup>{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): 158.14, 147.11, 136.95, 133.91, 129.37, 127.85, 121.02, 109.41, -2.91。

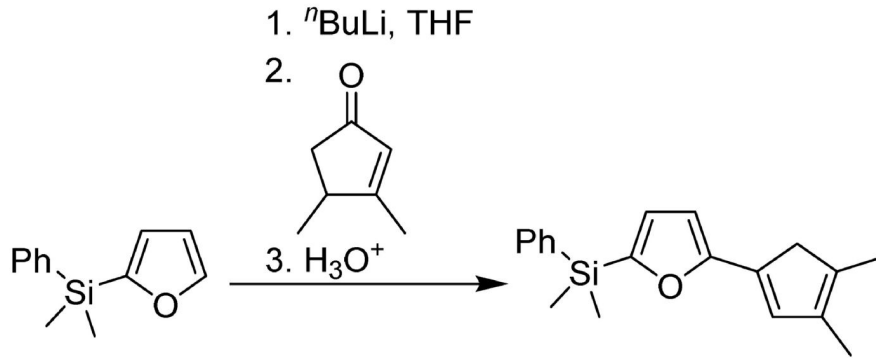
【0260】

1-[2-(5-ジメチルフェニルシリル)フリル]-3,4-ジメチルシクロペンタ-1,3-ジエン

【0261】

50

## 【化 3 1】



10

## 【0 2 6 2】

150mlのTHF中の20.2g(100mmol)の2-フリル(ジメチル)フェニルシランの-78  
 まで冷やされた溶液に、ヘキサン中の41.2ml(100.1mmol)の2.43M  $n\text{BuLi}$ が滴下  
 された。結果として得られた混合物が、室温で、20時間攪拌され、次に、-30  
 に冷やされ、そして、60mlのTHF中の11.0g(100mmol)の3,4-ジメチルシクロペンタ-2-エン  
 -1-オンの溶液が、激しく攪拌されながら滴下された。結果として得られた溶液が、室温  
 で、一晚攪拌され、次に、氷浴中で冷やされ、そして、200mlの5N  $\text{HCl}$ が添加された  
 。この混合物が分液ロート内に移され、600mlのエーテルが添加され、そして、該得ら  
 れた混合物が、1分間振盪された。有機層が分離され、3x150mlの水で洗われ、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$   
 で乾燥され、そして次に、蒸発乾固された。残渣が、リカゲル60(40~63  $\mu\text{m}$ ; 溶出  
 液:ヘキサン)においてフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製され、25.9g  
 (88%, 純度約90%)の目的生成物を、赤みを帯びた油状の液体として与えた。

20

## 【0 2 6 3】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.59-7.56(m, 2H), 7.38-7.33(m, 3H), 6.62(d,  $J=$   
 3.2Hz, 1H), 6.57(br.s, 1H), 6.21(d,  $J=3.2\text{Hz}$ , 1H), 3.21(s, 2H), 1.94(s  
 , 3H), 1.87(s, 3H), 0.54(s, 6H)。  $^{13}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 157.01, 15  
 6.14, 137.36, 135.34, 135.14, 133.97, 132.89, 131.37, 129.24, 127.  
 80, 122.95, 104.15, 44.75, 13.35, 12.54, -2.75。

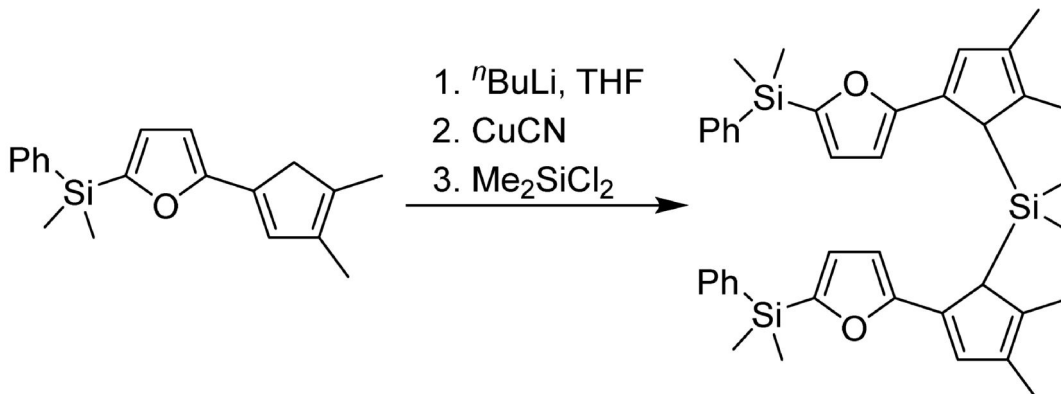
30

## 【0 2 6 4】

ビス[2-(2-(5-ジメチルフェニルシリル)フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタ-2,4-ジエ  
 ン-1-イル]ジメチルシラン

## 【0 2 6 5】

## 【化 3 2】



40

## 【0 2 6 6】

200mlのTHF中の25.9g(87.9mmol)の1-[2-(5-ジメチルフェニルシリル)フリル]-  
 3,4-ジメチルシクロペンタ-1,3-ジエンの-78 まで冷やされた溶液に、ヘキサン中の3

50

6.2 ml (88.0 mmol) の 2.43 M  $n\text{BuLi}$  が添加された。結果として得られた暗赤色溶液が、室温で、3時間攪拌され、次に、 $-50$  に冷やされ、そして、300 mg の  $\text{CuCN}$  が添加された得られた混合物が、 $-25$  で、15分間攪拌され、次に、5.67 g (55.56 mmol) のジクロロジメチルシランが1回で添加された。この混合物が、室温で、一晩攪拌された。該溶液がロータリーエバポレーターで除かれて、暗赤色の残渣に、700 ml のジクロロメタンが添加され、そして、結果として得られた混合物が、800 ml の水で洗われた。有機層が分離され、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥され、シリカゲル 60 ( $40 \sim 63 \mu\text{m}$ ) のパッドを通じて濾過され、後者は更に、 $2 \times 50 \text{ ml}$  のジクロロメタンで洗われた。一緒にされた濾過物が、減圧下で蒸発され、そして、残渣が真空中で乾燥されて、25.6 g (90%, 純度約 80%) の目的物であるプロ-リガンド (2つの立体異性体の約 1:1 の混合物として) を、暗赤色の油として与えた。

10

【0267】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.57-7.46 (m, 4H), 7.39-7.26 (m, 6H), 6.59 (d,  $J=3.2\text{Hz}$ ), 6.57 (br.s) 及び 6.57 (d,  $J=3.2\text{Hz}$ ) {合計 4H}, 6.24 (d,  $J=3.2\text{Hz}$ ) 及び 6.07 (d,  $J=3.2\text{Hz}$ ) {合計 2H}, 4.07 (s) 及び 3.70 (s) {合計 2H}, 2.13 (s), 1.98 (s), 1.88 (s) 及び 1.87 (s) {合計 12H}, 0.51 (s), 0.50 (s), 0.48 (s) 及び 0.46 (s) {合計 12H}, -0.45 (s), -0.72 (s) 及び -0.78 (s) {合計 6H}。

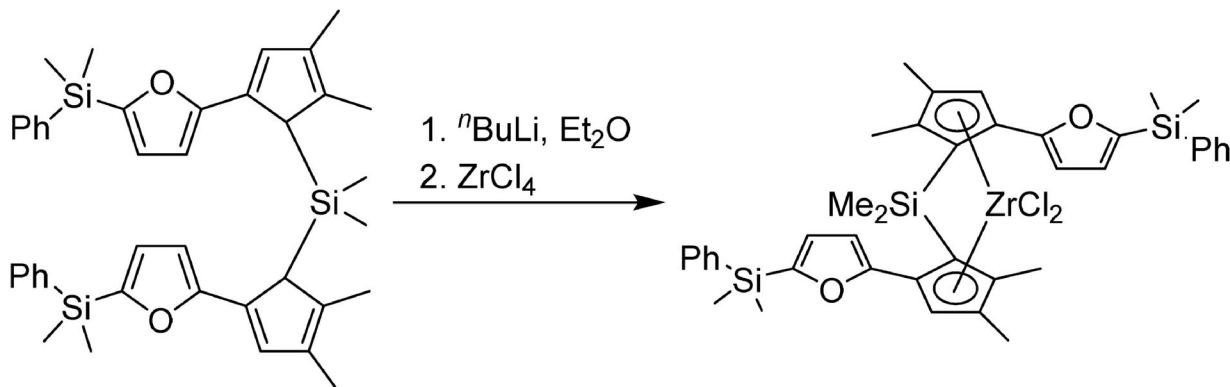
【0268】

Rac-ジメチルシランジイル-ビス[ $5$ -2-(2-(5-ジメチルフェニルシリル)フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド

20

【0269】

【化33】



30

【0270】

300 ml のエーテル中の 25.6 g (約 39.7 mmol) のビス[2-(2-(5-ジメチルフェニルシリル)フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタ-2,4-ジエン-1-イル]ジメチルシランの-78 まで冷やされた溶液に、ヘキサン中の 32.6 ml (79.2 mmol) の 2.43 M  $n\text{BuLi}$  が添加された。この混合物が、室温で、一晩攪拌され、次に、結果として得られた、多くの白色沈殿物を含む茶色の懸濁物が-78 に冷やされ、そして 9.25 g (39.7 mmol) の  $\text{ZrCl}_4$  が添加された。反応混合物が、室温で、24時間攪拌され、黄色沈殿物を伴う暗赤色溶液を与えた。沈殿物が濾過された。濾過物が約 30 ml まで蒸発され、そして次に、30 ml の  $n$ -ヘキサンが添加された。この混合物から沈殿した黄色粉末 (目的物である錯体の  $\text{LiCl}$  との混合物) が、濾過され、 $n$ -ヘキサンで洗われた、そして次に、上記で分離された沈殿物に添加された。このようにして得られた固体が、50 ml の熱いトルエン (ほぼ還流状態) で攪拌され、そして、形成された懸濁物がガラスフリット (G4) を通じて濾過された。濾過物が約 25 ml まで蒸発され、約  $60$  に加熱され、そして次に、30 ml の  $n$ -ヘキサンが添加された。この溶液から室温で、一晩かけて沈殿した黄色粉末が、濾過され (G4)、真空中で乾燥されて、4.82 g の目的物である錯体を与えた。母液が約 5 ml まで蒸発され、そして、25 ml

40

50

のヘキサンが添加された。このようにして得られた混合物から室温で、一晩かけて沈殿した黄色固体が集められ(G4)、そして次に、真空で乾燥された。この手順により、0.7gの標記のジルコノセンが余分に与えられた。このようにして、目的物であるrac-錯体の総収量が5.52g(17%)であった。

【0271】

$C_{40}H_{46}Cl_2O_2Si_3Zr$ についての計算値：C, 59.67；H, 5.76。実測値：C, 59.95；H, 5.81。

【0272】

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ): 7.58-7.52(m, 2H), 7.41-7.31(m, 3H), 6.69(s, 1H), 6.65(d,  $J=3.3$ Hz, 1H), 6.55(d,  $J=3.3$ Hz, 1H), 2.16(s, 3H), 1.35(s, 3H), 0.56(s, 3H), 0.55(s, 3H), 0.54(s, 3H)。 $^{13}\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3$ ): 157.60, 154.01, 138.23, 136.56, 134.06, 129.42, 128.77, 128.18, 127.80, 123.41, 122.01, 110.19, 100.06, 14.22, 14.18, 3.34, -2.65, -3.05。

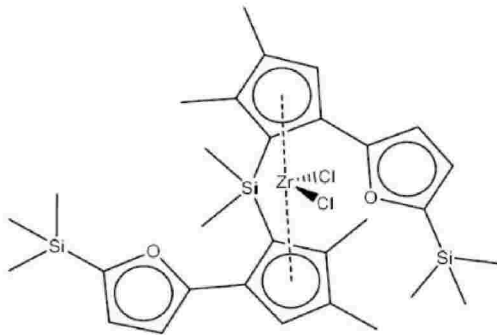
10

【0273】

比較例 メタロセン錯体MC6及びメタロセンMC7

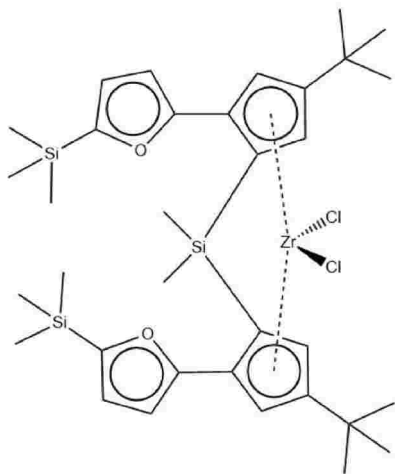
【0274】

【化34】



(MC6, rac-形, 比較例)

20



(MC7, メソー形, 実施例において使用されていない)

30

40

【0275】

多段階調製:

Rac-ジメチルシランジイル-ビス[<sup>5</sup>-2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド

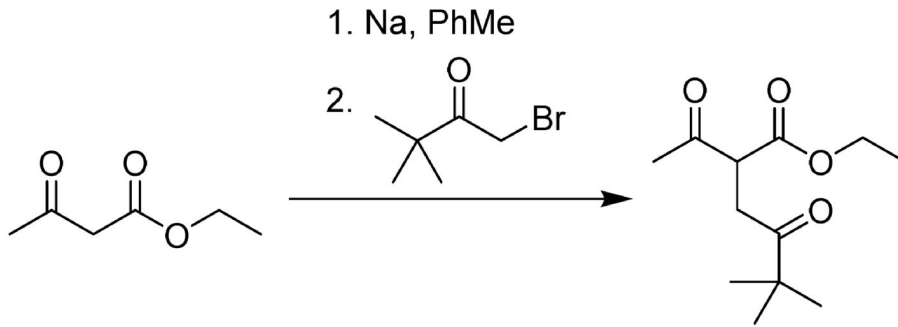
【0276】

2-アデチル-5,5-ジメチル-4-オキソヘキサン酸エチル

50

【 0 2 7 7 】

【 化 3 5 】



10

【 0 2 7 8 】

12.5g(54.4mmol, 1.66当量)のナトリウムが360mlのトルエンに添加され、続いて、132ml(1.04mol, 3.16当量)のアセト酢酸エチルが添加された。水素分子の発生を伴う激しい発熱反応が1分後に起こり、そして、約10分後に収まった。次に、反応混合物が、室温で、2時間攪拌された。結果として得られた不均一な混合物に、58.8g(329mmol)の1-ブromo-3,3-ジメチルブタン-2-オンが滴下され、そして、反応混合物が、室温で、一晚、攪拌された。結果として得られた混合物が、氷浴中で冷やされ、そして次に、400mlの水で処理された。更に、別の400mlの水が加えられ、有機層が分離され、そして、水性層が400mlのエーテルで抽出された。一緒にされた有機抽出物が $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥され、蒸発され、そして、過剰のアセト酢酸エチルが真空中(沸点 65 / 6mmHg)で蒸留によって除かれて、79.3g(約100%)の目的生成物を与え、それは更に、追加の精製無しに使用された。

20

【 0 2 7 9 】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 4.19(q,  $J=7.2\text{Hz}$ , 2H), 4.01(dd,  $J=8.3\text{Hz}$ ,  $J=5.6\text{Hz}$ , 1H), 3.23(dd,  $J=18.5\text{Hz}$ ,  $J=8.3\text{Hz}$ , 1H), 3.02(dd,  $J=18.5\text{Hz}$ ,  $J=5.6\text{Hz}$ , 1H), 2.37(s, 3H), 1.28(t,  $J=7.2\text{Hz}$ , 3H), 1.17(s, 9H)。  $^{13}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 213.36, 202.49, 168.92, 61.57, 53.67, 43.77, 35.70, 30.18, 26.39, 13.95。

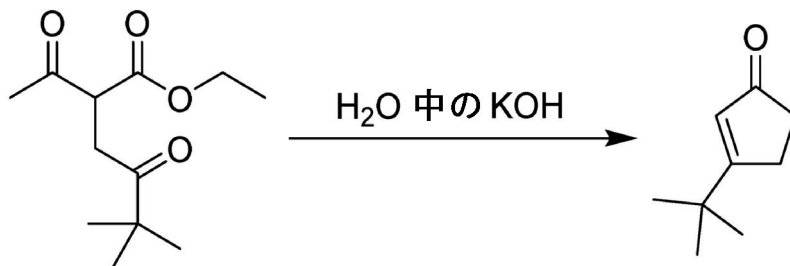
30

【 0 2 8 0 】

3-tert-ブチルシクロペンタ-2-エン-1-オン

【 0 2 8 1 】

【 化 3 6 】



40

【 0 2 8 2 】

1Lの熱水が37.5g(164.3mmol)の2-アデチル-5,5-ジメチル-4-オキソヘキサン酸エチル(上記で調製された)が添加された。この混合物に、500mlの水中の110g(1.96mol)のKOHの溶液が、還流で1時間かけて滴下された。反応混合物が8時間かけて還流され、室温に冷やされ、そして次に、3x400mlのエーテルで抽出された。一緒にされた抽出物が $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥され、シリカゲル60(40~63 $\mu\text{m}$ )のパッドを通じて濾過され、そし

50

て次に、蒸発乾固されて、約15%の6,6-ジメチルヘプタン-2,5-ジオン（注：反応時間を11時間に延ばすことにより、結果として得られた混合物の質量を減らすこと無しに、6,6-ジメチルヘプタン-2,5-ジオン含有量を10%に減少させた）で汚れた18.0gの粗生成物を与えた。4つの類似の合成に由来するこの粗生成物が一緒にされ、そして真空中で蒸留されて、異なる純度の3-tert-ブチルシクロペンタ-2-エン-1-オン（6,6-ジメチルヘプタン-2,5-ジオンよりも高い沸点を有する）を有する画分を得た。該画分は、約95%の純度の3-tert-ブチルシクロペンタ-2-エン-1-オンを含む。従って、目的生成物の計算された収率（純粋な3-tert-ブチルシクロペンタ-2-エン-1-オンの<sup>1</sup>H NMRデータによって与えられた）は52.0g(57%)であり、並びに6,6-ジメチルヘプタン-2,5-ジオンは8.77g(8.5%)であった。3-tert-ブチルシクロペンタ-2-エン-1-オンのジケトンとの混合物は、置換シクロペンタジエンのその後の合成の為に使用されることが示された。

10

【0283】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 5.95(t, J=1.7Hz, 1H), 2.67-2.63(m, 2H), 2.44-2.40(m, 2H), 1.2(s, 9H)。<sup>13</sup>{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): 210.54, 191.11, 127.21, 35.41, 35.11, 28.68, 27.58。

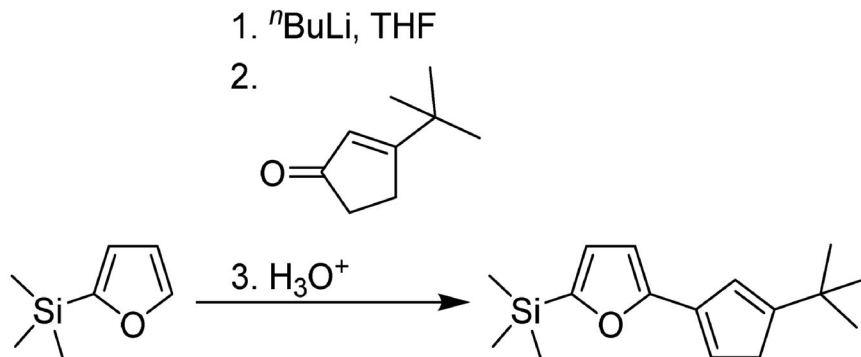
【0284】

1-tert-ブチル-3-[2-(5-トリメチルシリル)フリル]シクロペンタ-1,3-ジエン

【0285】

【化37】

20



30

【0286】

230mlのTHF中の22.2g(158mmol)の2-トリメチルシリルフランの-78℃まで冷やされた溶液に、ヘキサン中の65.2ml(158mmol)の2.43M <sup>n</sup>BuLiが滴下された。結果として得られた混合物が、室温で、7.5時間攪拌され、次に、-35℃に冷やされ、そして、20.0gの89%の純度の3-tert-ブチルシクロペンタ-2-エン-1-オン[約11%の6,6-ジメチルヘプタン-2,5-ジオンを含み、従って、添加された混合物は、17.55g(127mmol)の3-tert-ブチルシクロペンタ-2-エン-1-オンと2.45g(15.68mmol)の6,6-ジメチルヘプタン-2,5-ジオンとを含む]が1回で添加された。結果として得られた溶液が、室温で、一晩攪拌され、次に、氷浴中で冷やされ、そして、200mlの4N HClが添加された。この混合物が、分液ロート内に移され、500mlのエーテルが添加され、そして、得られた混合物が1分間振盪された。有機層が分離され、3x200mlの水で洗われ、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥され、そして次に、蒸発乾固された。残渣が、シリカゲル60(40~63μm; 溶出液:ヘキサン)において、フラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製されて、27.5g(混合物において、3-tert-ブチルシクロペンタ-2-エン-1-オンに基づく83%)の目的生成物(約88:12比において、2つの二重結合レジオ異性体の混合物)を、橙色油状液体として与え、それは、室温で自発的に固化した。

40

【0287】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6.83(m, 1H), 6.59(d, J=3.2Hz, 1H), 6.27(d, J=3. 50

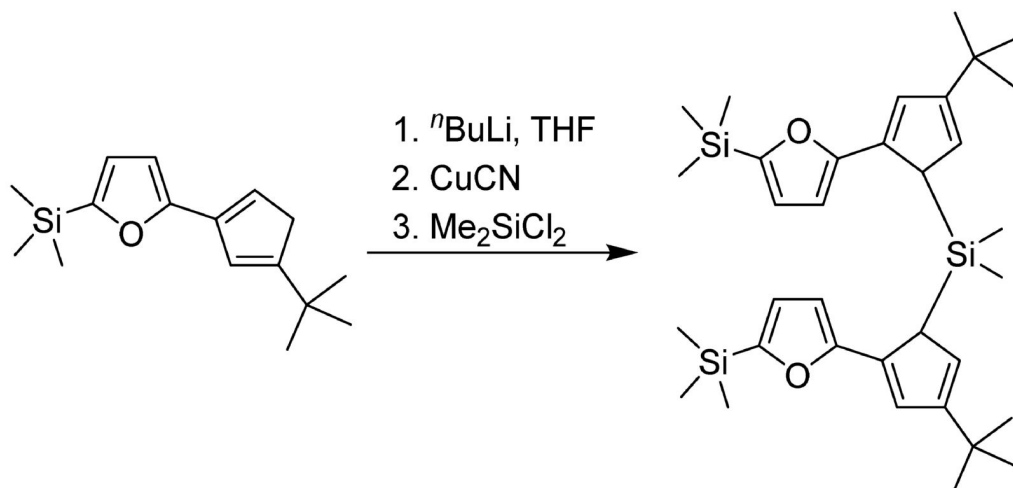
2 Hz, 1H), 5.89 (“q”, J=1.7 Hz, 1H), 3.27 (“t”, J=1.4 Hz, 2H), 1.2 (s, 9H), 0.28 (s, 9H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 158.86, 157.62, 156.36, 137.02, 127.12, 121.29, 121.01, 104.93, 40.01, 32.20, 29.70, -1.48.

【0288】

ビス[2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4-tert-ブチルシクロペンタ-2,4-ジエン-1-イル]ジメチルシラン

【0289】

【化38】



10

20

【0290】

200mlのTHF中の25.5g(97.9mmol)の1-tert-ブチル-3-[2-(5-トリメチルシリル)フリル]シクロペンタ-1,3-ジエンの-50 まで冷やされた溶液に、ヘキサン中の40.3ml(97.9mmol)の2.43M  $n\text{BuLi}$ が添加された。結果として得られた暗赤色溶液が、室温で、3.5時間攪拌され、次に、-50 に冷やされ、そして、300mgのCuCNが添加された。得られた混合物が、-25 で、15分間攪拌され、次に、6.32g(49.0mmol)のジクロロジメチルシランが1回で添加された。この混合物が、室温で、一晚、攪拌された。溶液がロータリーエバポレーターで除かれ、暗赤色の残渣に、600mlのジクロロメタンが添加され、そして、結果として得られた混合物が、800mlの水で洗われた。有機層が分離され、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ で乾燥され、シリカゲル60(40~63 $\mu\text{m}$ )のパッドを通じて濾過され、それは更に、2x50mlのジクロロメタンで洗われた。一緒にされた濾過物が、減圧下で蒸発された。結果として得られた暗赤色の油が、500mlのn-ヘキサン中に溶解され、得られた懸濁物がシリカゲル60(40~63 $\mu\text{m}$ )のパッドを通じて濾過され、それは更に、3x50mlのn-ヘキサンで洗われた。濾過物が蒸発され、そして、真空中で乾燥されて、25.4g(90%, 純度約90%)のビス[2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4-tert-ブチルシクロペンタ-2,4-ジエン-1-イル]ジメチルシラン(2つの立体異性体の約1:1の混合物)を薄赤色の油として与えた。

30

40

【0291】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 6.85-6.82(m, 2H), 6.58(d, J=3.2 Hz)及び6.57(d, J=3.2 Hz) {合計2H}, 6.29(d, J=3.2 Hz)及び6.27(d, J=3.2 Hz) {合計2H}, 6.17(m)及び6.11(m) {合計2H}, 3.87(d, J=1.2 Hz)及び3.66(d, J=1.2 Hz) {合計2H}, 1.24(s)及び1.19(s) {合計18H}, 0.23(s)及び0.22(s) {合計18H}, -0.36(s), -0.44(s)及び-0.50(s) {合計6H}。  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 158.41, 158.40, 156.50, 156.43, 156.09, 155.78, 138.14, 138.03, 126.69, 126.59, 124.53, 123.75, 121.37(2つの共鳴), 104.90, 104.82, 48.75, 47.78, 32.30, 32.24, 30.41, 30.38, -1.43, -1.46, -4.29, -6.52, -6.76。

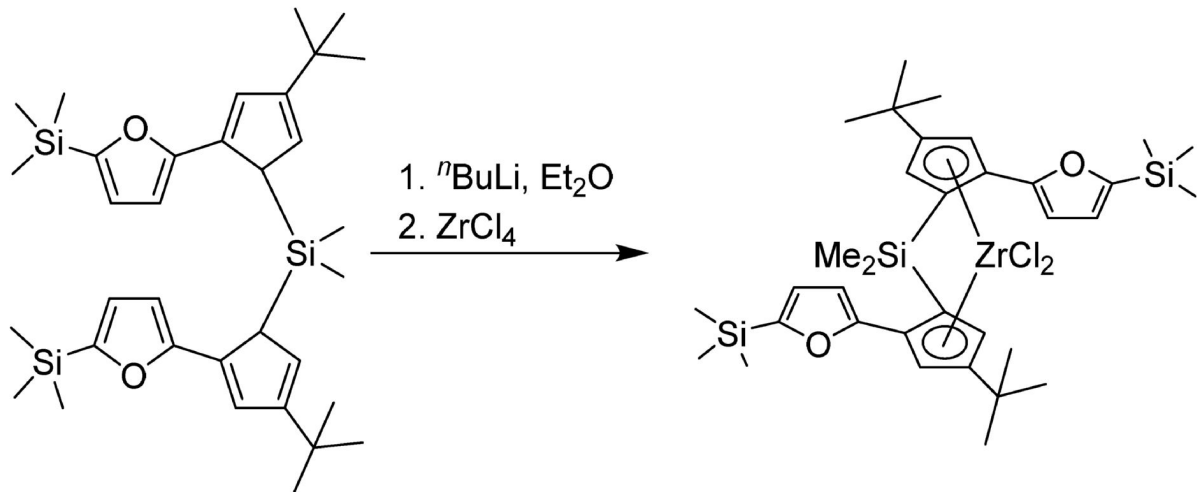
【0292】

50

Rac-及びメソ-ジメチルシランジイル-ビス[<sup>5</sup>-2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド

【0293】

【化39】



10

【0294】

20

350mlのエーテル中の25.4g(44.0mmol)のビス[2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4-tert-ブチルシクロペンタ-2,4-ジエン-1-イル]ジメチルシランの-78℃まで冷やされた溶液に、ヘキサン中の36.2ml(88.0mmol)の2.43M <sup>n</sup>BuLiが添加された。この混合物が、室温で、一晩攪拌され、次に、結果として得られた赤色溶液が、-78℃に冷やされ、そして、10.3g(44.2mmol)のZrCl<sub>4</sub>が添加された。反応混合物が、室温で、24時間攪拌され、黄色沈殿物を伴う暗赤色溶液を与えた。この混合物が蒸発乾固された。残渣が、200mlの熱いトルエンで攪拌され、そして、形成された懸濁物がガラスフリット(G4)を通じて濾過された。この濾過物が、約100mlまで蒸発された。この溶液から、室温で3時間かけて落ちてきた薄い橙色の沈殿物が10mlのトルエンで洗われ、そして次に、真空中で乾燥された。この手順により、9.70g(30%)の純粋なrac-錯体を与えた。母液が約10mlまで蒸発され、形成された溶液が約60℃に加熱され、そして次に、30mlのn-ヘキサンが添加された。この溶液から室温で、一晩かけて沈殿した黄色粉末(5%のrac-異性体で汚れたメソ-錯体)及び赤色結晶(Rac-及びメソ-化合物の約4:1混合物)が濾過されて(G4)、約15%のrac-錯体で汚された9.30gのメソ-ジルコノセンを与えた。母液が、ほぼ乾固するまで蒸発され、そして、残渣が、40mlのn-ヘキサン中に溶解された。結果として得られた混合物から室温で、一晩かけて沈殿した黄色固体が濾過され(G4)、そして、真空中で乾燥された。この手順により、67:43の比のメソ-/rac-錯体の混合物の3.50gを与えた。従って、Rac-及びメソ-ジルコノセンジクロリドの総収量は22.5g(69%)であった。第2の画分(9.30g、赤色結晶を伴う黄色粉末)からの黄色粉末に、120mlのn-ヘキサンが添加され、黄色粉末が間もなく溶解され、そして、赤色結晶が直ちに濾過された(G3)。濾過物が蒸発乾固され、そして、残渣が、7mlのトルエンと15mlのn-ヘキサンとの混合物から再結晶されて、4.50g(14%)の純粋なメソ-ジメチルシランジイル-ビス[<sup>5</sup>-2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリドを与えた。

30

40

【0295】

Rac-ジメチルシランジイル-ビス[<sup>5</sup>-2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル]-ジルコニウムジクロリド

【0296】

C<sub>34</sub>H<sub>50</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>Zrについての計算値：C, 55.40；H, 6.84。実測値：C, 55.64；H, 7.02。

50

## 【 0 2 9 7 】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 6.75(d,  $J=2.5\text{Hz}$ , 2H), 6.67(d,  $J=3.3\text{Hz}$ , 2H), 6.54(d,  $J=3.3\text{Hz}$ , 2H), 5.54(d,  $J=2.5\text{Hz}$ , 2H), 1.26(s, 18H), 0.84(s, 6H), 0.33(s, 18H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 159.89, 153.94, 153.36, 124.98, 123.70, 122.07, 111.58, 109.47, 103.22, 33.89, 30.16, -0.09, -1.31.

## 【 0 2 9 8 】

メソ-ジメチルシランジイル-ビス[ $^5$ -2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル]-ジルコニウムジクロリド(この立体異性体は、触媒調製例及び重合化反応の例において使用されていない)。

10

## 【 0 2 9 9 】

$\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Si}_3\text{Zr}$ についての計算値: C, 55.40; H, 6.84。実測値: C, 55.77; H, 7.09。

## 【 0 3 0 0 】

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 6.82(d,  $J=2.5\text{Hz}$ , 2H), 6.25(d,  $J=3.3\text{Hz}$ , 2H), 6.07(d,  $J=3.3\text{Hz}$ , 2H), 5.69(d,  $J=2.5\text{Hz}$ , 2H), 1.35(s, 18H), 1.04(s, 3H), 0.74(s, 3H), 0.28(s, 18H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 158.44, 152.94, 152.89, 127.08, 124.46, 122.28, 111.97, 108.47, 101.59, 34.10, 30.35, 1.77, -1.36, -2.89。

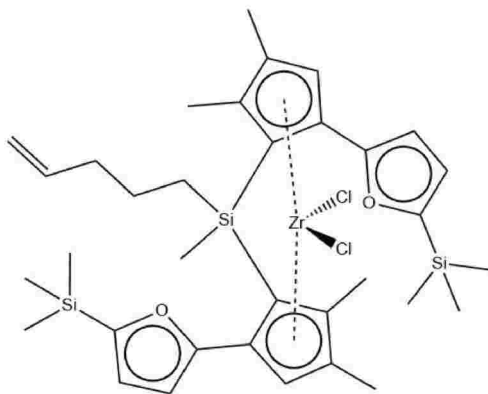
## 【 0 3 0 1 】

20

本発明の錯体であるMC1~MC2は、下記のものである。

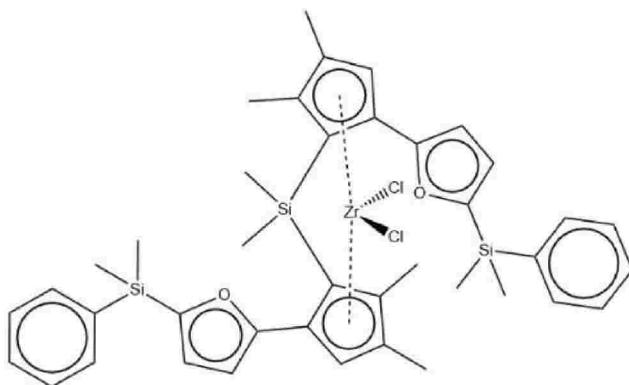
## 【 0 3 0 2 】

## 【 化 4 0 】



(MC1), アンチー形

30



(MC2), racー形

40

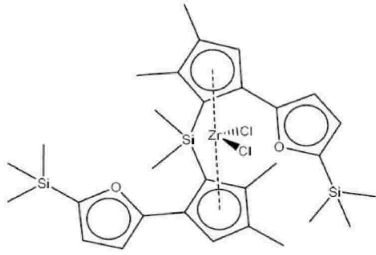
## 【 0 3 0 3 】

50

比較例のメタロセンは下記のものである。

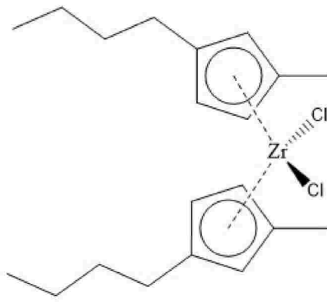
【0304】

【化41】



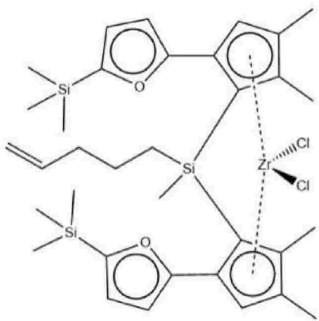
(MC3), rac-形

10



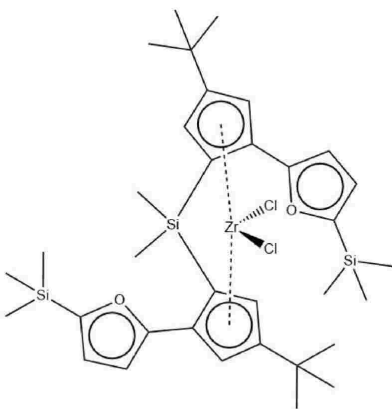
(MC4)

20



(MC5), メソー形

30



(MC6), rac-形

40

【0305】

触媒調製

全ての触媒の実験例は、下記の「一般的な一段階触媒調製法」を用いて調製され、下記の表1にまとめられている。

【0306】

50

## 【表 1】

表 1：本発明及び比較例の触媒実施例

触媒	IC1	IC2	CC1	CC2	CC3	CC4
触媒中のメタロセン	MC1	MC2	MC3	MC4	MC5	MC6
荷重 Al/Zr 比, モル/モル	100	100	100	100	100	100
Zr 含有量, 重量%	0.307	0.317	0.309	0.279	0.326	0.277
Al 含有量, 重量%	12.4	12.2	12.2	11.7	12.4	11.0
揮発性物質, 重量%	0.5	<0.2	<0.2	1.3	<0.2	2.6

10

## 【0307】

## 一般的な一段階触媒調製方法

140  $\mu$ モルのメタロセンをメチルアルミノキサンの溶液（トルエン中の30重量% MAO 溶液として14mモルのAl）に溶解し、そして1.6～2.0mLのトルエンを加えたプレコンタクト混合物（pre-contact mixture）が、窒素雰囲気下、室温でガラスバイアル内で1～2時間攪拌される。次に、得られた溶液が、ガラス製反応器中で、10～30 の穏やかな機械的攪拌下で、2gの前処理されたシリカ支持体に5分以内にドロップワイズで添加される。次に、粗触媒が更に1時間穏やかに混合され、そして更に17時間放置される。次に、該触媒が真空中、60 で、30～60分間乾燥される。

20

## 【0308】

## 重合化実験1：エチレン/1-ヘキセンのコポリマー化（単峰性）

全ての触媒の実験例が、下記の「一般的なベンチスケールのエチレンスラリーコポリマー化方法」を用いてスラリー相でのエチレンコポリマー化で試験され、そして、対応する実験例が表2にまとめられた。

30

## 【0309】

## 一般的なベンチスケールのエチレンスラリー相コポリマー化方法

スカベンジャー供給容器に1.5mLのトリイソブチルアルミニウム（Triisobutylaluminum）（TiBA、ヘプタン中10%溶液）が充填され、重合反応器に取り付ける。TiBA溶液は、空の反応器にN<sub>2</sub>圧力（5.0バール）を使用して添加される。TiBAが供給された後、反応器圧力が0.2バールのN<sub>2</sub>に下げられる。

## 【0310】

該反応器は20 で1250mLの液体プロパンで満たされ、反応器圧力は8.92バールである。

## 【0311】

該反応器は、350rpmの攪拌速度で所望の予備重合温度である60 に加熱される。該反応器内の圧力は21.95バールである。

40

## 【0312】

500mL容器から0.2バールのH<sub>2</sub>がライン内に充填される。3.70バールの圧力差に相当するエチレン（32.6g）及び1-ヘキセン（5.0mL / 3.4g）をH<sub>2</sub> 含むラインを通して該反応器内添加された。該反応器内の圧力は25.65バールに上昇する。

## 【0313】

所望の量の触媒（典型的には、25～35mg）がグローブボックス内の触媒フィーダー内に秤量される。該触媒フィーダーは重合反応器に取り付けられ、真空とN<sub>2</sub>の充填を3回繰り返すことによって、ライン内の空気が除かれる。該ラインの不活性化後、該触媒が100mLのプロパンと共に反応器内に流され、そして、攪拌速度が550rpmに上げられる

50

。反応器内の圧力は約25.61バールである。

【0314】

予備重合工程は、流量計でエチレンを供給することによって圧力を一定に保ち、60で予備重合物質の2~5%（おおよそ、C2の消費量2~5gに相当）が形成されるまで続けられる。典型的には、所望の予備重合化度を達成する為に約40分かかる。

【0315】

重合反応器の温度が85 に上げられ、そして、該反応器の圧力が40.4バールとされた。

【0316】

500mLの容器から0.2バールのH<sub>2</sub>が該ライン内に充填される。圧力差6.70バールに相当するエチレン（62.5g）と1-ヘキセン（10.0mL / 6.7g）を、H<sub>2</sub>を含む該ラインを通して該反応器内に添加される。

【0317】

スラリー重合工程の場合、該反応器が85 で60分間攪拌される。該圧力は、流量計を通じてエチレンを供給することで一定に保たれる。60分の重合化後、攪拌を150rpmに下げ、該反応器をベントし、温度を60 に下げることによって該反応が停止された。炭化水素残渣を除去する為に（開封前）、1バールの窒素を加圧 / 解放することによって、該反応器を10回洗われる。該反応器は20 まで冷却してから開栓する。

【0318】

【表2】

表2：本発明及び比較例のエチレン / 1-ヘキセンコポリマー化の例

重合化反応の例	IE1-1	IE2-1	CE1-1	CE2-1	CE3-1	CE4-1
使用された触媒	IC1	IC2	CC1	CC2	CC3	CC4
触媒中のメタロセン	MC1	MC2	MC3	MC4	MC5	MC6
活性, kgPE / (g <sub>触媒</sub> *時間)	6.3	3.8	2.8	1.6	2.7	0.5
1-ヘキセン取り込み, 重量%	4.2	4.2	3.9	1.0	2.0	1.3
MFR <sub>21</sub> , g / 10分	59.7	41.8	59.2	113.5	85	-
MFR <sub>2</sub> , g / 10分	2.2	1.8	2.7	5.5	1.6	47
FRR <sub>21 ; 2</sub>	27.1	23.2	21.9	20.6	53.1	-
かさ密度, g / cm <sup>3</sup>	0.36	0.38	0.37	0.38	0.37	0.38

【0319】

本発明者等は、驚くべきことに、本発明のメタロセン錯体を記載の方法で不均一化して本発明であるIC1及びIC2を与えた場合、CC1-CC4と比較して優れた触媒活性（図1）、モノマー感受性（図2）、M<sub>w</sub>能力（図3）及びキネティクス（図6）が観察されることを見出した。

【0320】

重要なのは、IC1及びIC2が、高いM<sub>w</sub>能力、高いモノマー感受性、高い活性（図4及び図5）、安定したキネティクス（図6）の組み合わせを示すことである。

【0321】

図1からわかるように、重合化反応の例IE1-1及びIE2-1におけるIC1及びIC2の触媒活性は、CC1の触媒活性と比較して126%及び35%向上した（比較例CE1-1）。特に、

スラリー条件におけるIC1の活性向上が顕著である(IE1-1)。活性のこの増加は、メタロセン構造における長いアルケニル鎖の存在に起因する(MC1をCC1からのMC3と比較)。アルケニル鎖の使用は、フリル置換された架橋型Bis-Cpにおいてこれまで採用されたことがなかった。

#### 【0322】

本発明者等はまた、CC3(IC1からのMC1と同じ構造を有する錯体MC5)が異なる性能(劣る)を示すように、そのような効果は、よりオープンなメソ-形では無関係になることを見つけた。メソ-形の同様の性能低下効果は一般的ではなく、少なくともMC3及びMC6のメソ異性体においても経験されたことである。IE1-1とCE3-1を比較により、最高の性能を得る為には、純粋な立体異性体を選択的に利用することが重要であることを示す。CC3のコモノマー感度がIC1と比較して半減したことにより、よりオープンなメソ-形よりも立体的に遮蔽された構造の方が優れていることを示す。

10

#### 【0323】

IE1-1及びIE2-1をCE4-1と比較することにより、高性能を求める場合には、メタロセン構造、例えば同じメタロセン型内での置換パターン、を慎重に選択することが重要であることを示す。メタロセンのフリル部分がIC1と全く同じであるにもかかわらず、CC4の性能が低くなっている。このことから、4位と5位の2つの小さな置換基の代わりに、4位のCp環に1つのかさ高い置換基を導入することにより、金属中心へのアプローチが立体的に妨げられ、エチレン重合において該錯体が役に立たないことが明らかにする。

#### 【0324】

CC2(非架橋ビス-Cp錯体MC4)の低い性能により、同じ方法で異種混合し活性化された場合、非架橋ビス-Cp錯体と比較して、フリル置換架橋ビス-Cp錯体それ自体の全体的に強い利点を実証している。この点において、特にコポリマーの分子量とコモノマーの取り込みに関して、架橋されたフリルベースのビス-Cpの実験例の可能性は、一般的な市販のビス-Cpのものと比較して計り知れないものである。

20

#### 【0325】

図2は、IC1及びIC2のコモノマー感度がCC1に比べて7%増加していることを示す。そのような増加は通常、メタロセン構造と強く結びついている。従って、7%の増加により、重合プロセスの経済性に利益をもたらすことができる満足のいく成果である。

#### 【0326】

図3は、MC1及びMC2(触媒の実験例IC1及びIC2)を使用したコポリマー化条件において、MC3(CC1)の $M_w$ 能力を上回る $M_w$ 能力を示し、またMC4(触媒の実験例CC2)のMFR<sub>2</sub>値がまた68%まで大幅に向上している。これにより、一般的な非架橋型ZrベースのビスCpのものではアクセスできない或るコポリマーグレードの製造の為に新規触媒を使用する可能性が提供される。

30

#### 【0327】

特に価値があるのは、上記の効果を組み合わせて性能を向上させたもの(図4及び図5)である。より高い活性及び向上されたコモノマー感度を、より高い $M_w$ 能力と組み合わせることは、触媒の経済的に実行可能な性能に不可欠である。

#### 【0328】

図6は、IE1-1及びIE2-1の優れた触媒性能だけでなく、望ましい安定した重合化キネティックプロファイルも示す。最初の40分間のIE1-1の高いプロファイルは、予備重合工程におけるIC1のより高い活性を反映する。

40

#### 【0329】

重合化実験2：単峰型プロピレンホモポリマー化

全ての触媒の実験例(CC2を除く)が、下記の「一般的なプロピレンバルク相ホモポリマー化方法」を用いて、バルクのプロピレンでのホモポリマー化で試験され、そして、対応する実験例が表3にまとめられた。

#### 【0330】

一般的なプロピレンバルク相ホモポリマー化方法

50

プロピレンのホモ重合化が、0.48Lのオートクレーブ内で、バルク相において実施される。実験開始前に、反応器を不活性化され、そしてプロピレンでパージされる。25 mL (1.1 mモル)の水素が空の反応器内にバッチ式に供給される。該反応器が20 で、圧力1 0.5バールで280 mLの液体プロピレンで満たされる。100  $\mu$ Lのトリエチルアルミニウム (TEA; ヘプタン中の0.25モル/L溶液) が、窒素 (0.7バール) を用いてスカベンジャーとして添加される。プロピレンとTEAとの接触時間は20分である。攪拌速度は350 rpmであり、実験中ずっと一定に保たれた。

**【0331】**

乾燥触媒 (40 ~ 50 mg) が触媒バイアル内に秤量され、ヘプタン (固形分 = 6.7 ~ 8.3 mg/mL) 中に懸濁される。触媒/ヘプタンスラリーのアリコートが調整された反応器内に注入され、窒素 (0.7バール) を使用して、該反応器内に16 ~ 20 mgの触媒の総量を持つようにされる。予備重合工程が、20 、11.6バールの全圧で20分間行われる。次に、該反応器が7 ~ 10分以内に80 の主要バルク重合化温度まで加熱される。バルク重合化は、80 、36.5バールの全圧で60分間行われる。触媒活性が低い場合は、重合化時間が120分まで延長される。

10

**【0332】**

該重合化は、該反応器が周囲温度まで冷却され、攪拌機の回転数が20 ppmまで下げられ、該反応器を洗い流し、そしてO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (1% O<sub>2</sub>) 気体混合物が76バールまで加えられることによって停止される。該反応器がベントされ、残存するプロピレンを除去する為にフラッシング手順 (真空、N<sub>2</sub> > バール - 真空、数回繰り返される) が適用される。除去されたポリマー粉末は、2500 ppmのIrganox B225 (アセトン中に溶解) を使用して安定化され、ヒュームフード内で、空気で乾燥される。

20

**【0333】**

各触媒を用いた重合化実験は、二重に実施された。平均重合化結果、並びにポリマーの特徴データ (MFR、GPC、DSC、溶液状態NMR、XCS及びCrystexを包含する) が下記の表3にまとめられている。

**【0334】**

30

40

50

【表 3】

表 3：プロピレンホモポリマー化の結果

重合化反応の例	IE1-2	IE2-2	CE1-2	CE3-2	CE4-2
使用された触媒	IC1	IC2	CC1	CC3	CC4
触媒中のメタロセン	MC1	MC2	MC3	MC5	MC6
活性 (平均), kgPP/(g <sub>触媒</sub> ・時間)	1.56	1.5	1.08	0.45	0.14
かさ密度 (平均), g/cm <sup>3</sup>	0.402	0.447	0.431	n.a.	n.a.
MFR <sub>2</sub> (平均), g/10分	571	222	336	n.a.	n.a.
M <sub>w</sub> , g/モル	65500	92600	80700	38300	7270
T <sub>m</sub> (平均), °C	142.7	139.65	141	141.9	140
XCS (重量測定), 重量%	1.87	1.38	1.68	n.a.	63.44
水溶性画分 (Crystex), 重量%	2.1	1.49	1.86	91.36	66.12
ペンタッド・イソタクチシティ , %	87.06	86.41	86.66	12.03	78.13
形態	粉体, 球状粒子	粉体, 球状粒子	粉体, 球状粒子	粘性油	不規則な ポリマー フレーク, 一部溶融

10

20

30

## 【0335】

驚くべきことに、MC1及びMC2（本発明の実験例例）は、プロピレン重合条件下でも重合化することができることを見出された。本発明者等は、驚くべきことに、本発明のメタロセン錯体を記載した方法で異種混合して本発明のIC1及びIC2を与える場合、図7に示されているように、IE1-2及びIE2-2はCE1-2と比較して、夫々45%及び36%の改善された触媒活性を示すことを見出した。大部分が球状のポリプロピレン粒子を有する良好な粉末形態と、 $> 0.4 \text{ g/cm}^3$ の高いかさ密度が達成される。CE1-2と比較して、実験例のCE3-2及びCE4-2は、有意に低い活性及び劣った形態を示す。CE3-2（メソ錯体MC5をベースとする比較例の触媒実験例CC3によって製造された）の成果は、完全に非晶質で油状のポリマー物質であり、一方CE4-2は、部分的に溶融した凝集物を有する不規則なポリマーフレークを示す。

40

## 【0336】

IE2-2はCE1-2と比較して、図8より高い活性と高い重量平均分子量（ $M_w$ ）を示し、一方、IE1-2はCE1-2と比較して、高い活性であるが低い $M_w$ を示した。CC3及びCC4の比較例の触媒実験例は、IC1、IC2及びCC1と比較して、最も低いポリプロピレン $M_w$ 能力を有する。

## 【0337】

図9及び図10のように、IE1-2及びIE2-2の実験により、PPのイソタクチシティ並びに可溶性分率が同等であることがわかる。CE3-2は、イソタクチシティが有意に低く、

50

可溶性分率が非常に高く、これは、ポリマーの高度に非晶質で油状の性質に反映されている。CE4-2がまた、CE1-2と比較して、イソタクチシティが低く、可溶分率が非常に高いことがわかる。

【0338】

それ故に、MC1及びMC2は、文献で知られているMC3と同様の特性を持つホモ-PPを、有意に高い触媒活性で製造することが可能である。これは、低キシレン可溶化物で達成される。

【0339】

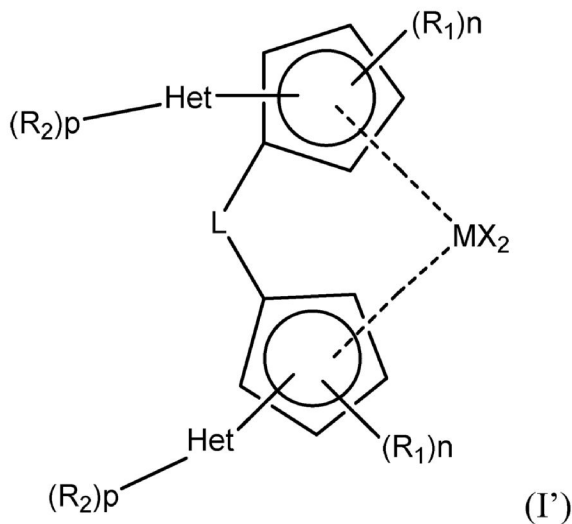
エチレン重合における結果と同様に、プロピレンのバルク重合においても、IC1及びIC2は、比較例のCC1よりも高い触媒活性を示し、一方、 $M_w$ の能力は同レベルであることがわかった。また、球状のポリマー粒子を有する良好な粉末形態が得られている。MC1及びMC2に由来するポリマー特性、例えばイソタクチシティ、可溶分率及び融点は、同程度のレベルである。MC5及びMC6（比較例の実験例）は、プロピレン重合化条件下で一般的に劣る性能を示す。これらの比較例の実験例の場合、貧弱なポリマー形態及び低い分子量を有する低い触媒活性、並びに低いアイソタクチシティが得られている。

【0340】

[項1]

下記の式(I')のラセミ体のメタロセン錯体

【化42】



ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_{1-10}$ アルキル基又は直鎖の $C_{1-10}$ アルコキシであり；

各nは0~3であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び-Si(RaRbRc)基であり；

Raは、1~3個の $C_{1-6}$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_{1-10}$ アルキル又はフェニル基であり；

Rbは、1~3個の $C_{1-6}$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_{1-10}$ アルキル又はフェニル基であり；

Rcは、1~3個の $C_{1-6}$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；

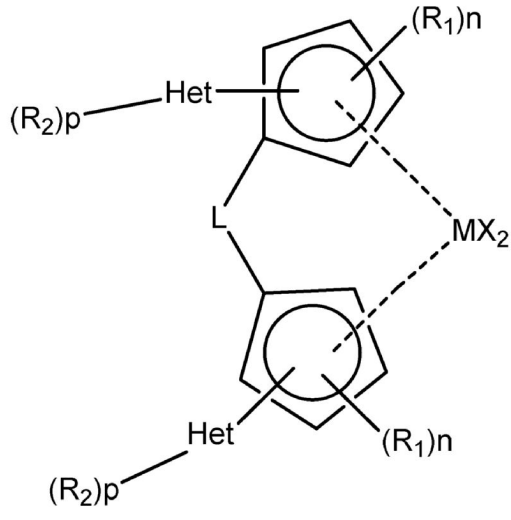
及び、

各  $p$  は 1 ~ 3 である。

[ 項 2 ]

下記の式 (Ia) のラセミ体のメタロセン錯体

【化 4 3】



10

20

ここで、各  $X$  は、シグマドナーリガンドであり；

各  $Het$  は独立して、 $O$ 、 $N$  又は  $S$  から選択される少なくとも 1 つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

$L$  は、 $(R_dRe)Si$  基、 $(R_dRe)Ge$  基、又は  $(R_dRe)C$  基であり；

$R_d$  は、 $C_1 \sim 10$  アルキル基、 $C_5 \sim 10$ -シクロアルキル基、ベンジル又はフェニルであり；

$Re$  は、 $C_2 \sim 10$  アルケニル基であり；

$M$  は、 $Ti$ 、 $Zr$  又は  $Hf$  であり；

各  $R_1$  は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の  $C_1 \sim 10$  アルキル基、又は直鎖の  $C_1 \sim 10$  アルコキシ基であり；

30

各  $n$  は 0 ~ 3 であり；

各  $R_2$  は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び  $C_1 \sim 10$  アルキル基、 $C_1 \sim 10$  アルコキシ基、又は  $-Si(R)_3$  基であり；

各  $R$  は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び 1 ~ 3 個の  $C_1 \sim 6$  アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1 \sim 10$  アルキル又はフェニル基であり；及び、

各  $p$  は、0 ~ 3 である。

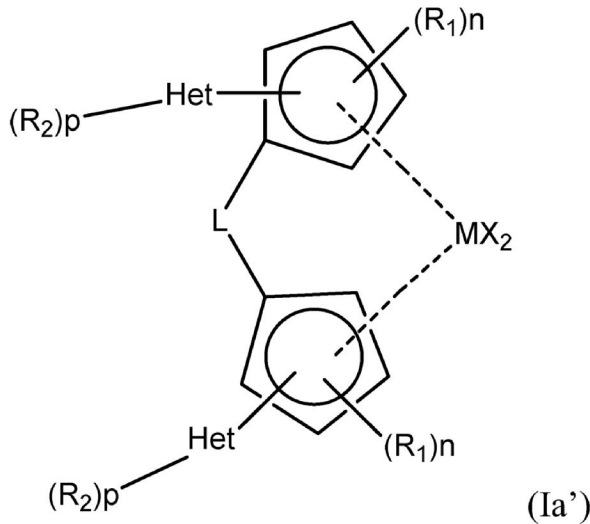
[ 項 3 ]

請求項 1 に記載の、下記の式 (Ia') の、ラセミ体のメタロセン錯体

40

50

## 【化 4 4】



10

20

30

40

50

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

Lは、(RdRe)Si基であり；

Rdは、C<sub>1</sub>~10アルキル基であり；

Reは、C<sub>2</sub>~10アルケニル基であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R<sub>1</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖のC<sub>1</sub>~10アルキル基、又は直鎖のC<sub>1</sub>~10アルコキシであり；

各nは0~3であり；

各R<sub>2</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びC<sub>1</sub>~10アルキル基、C<sub>1</sub>~10アルコキシ基、又は-Si(R)<sub>3</sub>基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>~10アルキル又はフェニル基であり；及び、

各pは、0~3である。

## [ 項 4 ]

Lは、-R'<sub>2</sub>C-、-R'<sub>2</sub>C-CR'<sub>2</sub>-、-R'<sub>2</sub>Si-、-R'<sub>2</sub>Si-SiR'<sub>2</sub>-又は-R'<sub>2</sub>Ge-であり、ここで、各R'は独立して、水素原子、又は元素周期表の第14~第16族の1以上のヘテロ原子若しくはフッ素原子を含んでいてもよいC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-ヒドロカルビル基であり、又は任意的に、2つのR'基が一緒になって環を形成してよい、請求項1~4のいずれか1項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体。

## [ 項 5 ]

Lが(ReRd)Si基であり、ここで、RdがC<sub>1</sub>~10アルキル基であり、及びReがC<sub>2</sub>~10アルケニル基又は-Si(Me)<sub>2</sub>である、請求項1~4のいずれか1項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体。

## [ 項 6 ]

各Hetは独立して、O又はS、好ましくはO、から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式の複素芳香族基又は複素環式基、特にフラニル基、である、請求項1~5のいずれか1項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体。

## [ 項 7 ]

各R<sup>1</sup>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖のC<sub>1</sub>~6アルキル基、例えばメチル基、である、請求項1~6のいずれか1項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体。

[ 項 8 ]

各Xは独立して、塩素原子、ベンジル基、シクロヘキシル基、又はメチル基である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体。

[ 項 9 ]

MがZrである、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体。

[ 項 10 ]

式(1')又は式(1a)の錯体がC<sub>2</sub>対称性である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体。

[ 項 11 ]

nが1又は2である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体。

10

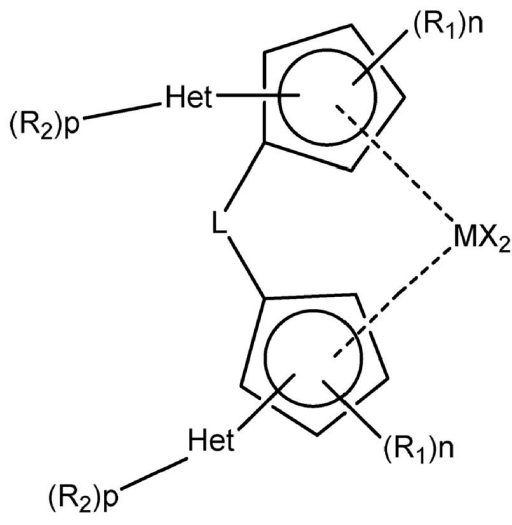
[ 項 12 ]

pが1である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体。

[ 項 13 ]

下記の式(XII)の、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体

【化 4 5】



20

30

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>~6-アルキル、C<sub>1</sub>~6-アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式の複素芳香族基であり；

Lは、(RdRe)Si基であり；

Rdは、C<sub>1</sub>~10アルキル基であり；

40

Reは、C<sub>2</sub>~10アルケニル基であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R<sub>1</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖のC<sub>1</sub>~10アルキル基、例えばメチル基、であり；

各nは、1~3であり；

各R<sub>2</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び-Si(R)<sub>3</sub>基であり；

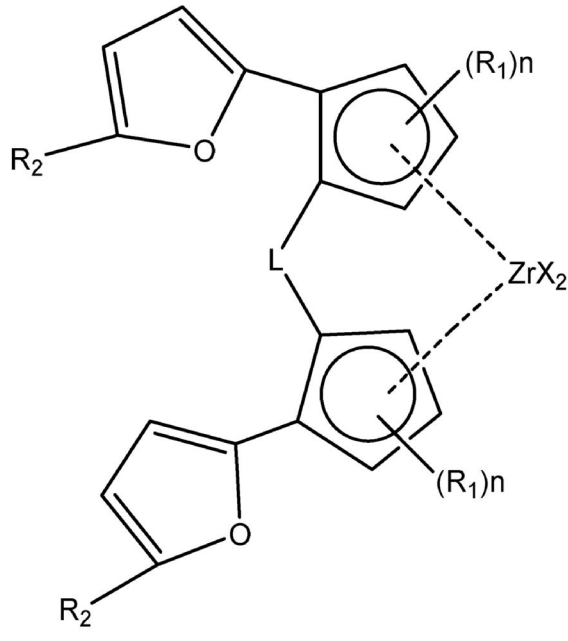
各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>~10アルキル又はフェニル基であり；及び、

各pは、0~3である。

[ 項 14 ]

50

下記の式(XII')の、請求項2に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体  
【化46】



10

20

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1</sub>~6-アルキル、C<sub>1</sub>~6-アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

Lは、(RdRe)Si基であり；

Rdは、C<sub>1</sub>~10アルキル基であり；

Reは、C<sub>2</sub>~10アルケニル基であり；

各R<sub>1</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖のC<sub>1</sub>~10アルキル基、例えばメチル基、であり；

各nは、1~3であり；

30

各R<sub>2</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び-Si(R)<sub>3</sub>基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよい、C<sub>1</sub>~10アルキル基又はフェニル基である。

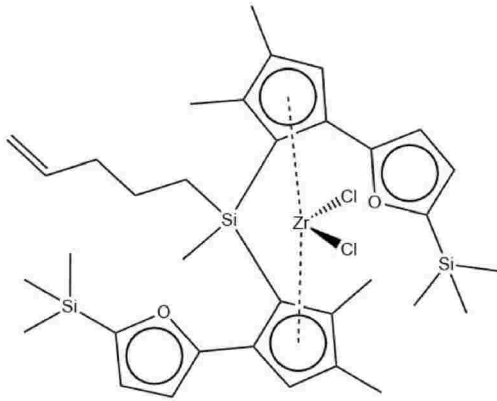
[項15]

前記錯体が下記のものである、請求項1~14のいずれか1項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体

40

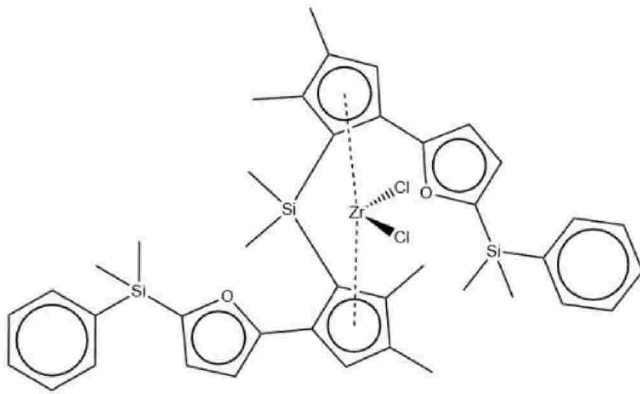
50

## 【化 4 7】



(MC1), アンチー形

10



(MC2), rac-形

20

## [ 項 1 6 ]

- (i) 請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体；
  - (ii) 第 13 族元素の化合物を含む助触媒；及び、
  - (iii) 任意的に、支持体
- を含むメタロセン触媒。

30

## [ 項 1 7 ]

前記助触媒がアルミノキサンである、請求項 16 に記載のメタロセン触媒。

## [ 項 1 8 ]

前記支持体が、多孔質無機支持体、例えばシリカ、である、請求項 16 又は 17 に記載のメタロセン触媒。

## [ 項 1 9 ]

メタロセン触媒を調製する方法であって、固体支持体を、第 13 族元素の化合物と請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体とを含む助触媒の溶液と接触させて、支持された触媒を形成すること

を含み；又は、

40

(I) 固体支持体を、第 13 族元素の化合物を含む助触媒の溶液と接触させて、助触媒を含浸された支持体を形成すること；及び、

(II) 前記助触媒を含浸された支持体を、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の、ラセミ体のメタロセン錯体と接触させて、支持された触媒を形成すること

を含む、

前記方法。

## [ 項 2 0 ]

オレフィンポリマー、例えば、ポリエチレン又はポリプロピレンのポリマー、を調製す

50

る方法であって、請求項 16 ~ 18 のいずれか 1 項に記載のメタロセン錯体の存在下、少なくとも 1 つのオレフィンを重合化することを含む、前記方法。

[ 項 2 1 ]

前記オレフィンポリマーが、少なくとも 1 つの C<sub>4</sub> ~ 10 アルファオレフィンモノマーを含んでいてもよいポリエチレンポリマーである、請求項 20 に記載の方法。

[ 項 2 2 ]

多峰性ポリエチレンポリマーを調製する方法であって、

( I ) 下記 ( i ) ~ ( i i i ) の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも 1 つの C<sub>4</sub> ~ 10 アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第 1 のポリエチレン成分(例えば、低分子量の成分)を形成する第 1 段階の工程と、

( i ) 請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載のメタロセン錯体 ;

( ii ) 第 13 族元素の化合物を含む助触媒 ; 及び、

( iii ) 任意的に、支持体

( I I ) 前記工程 ( I ) の生成物の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも 1 つの C<sub>4</sub> ~ 10 アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第 2 のポリエチレン成分(例えば、高分子量の成分)を形成する第 2 段階の工程と

を含む、前記方法。

10

20

30

40

50