

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-536813

(P2008-536813A)

(43) 公表日 平成20年9月11日(2008.9.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07F 17/00 (2006.01)</b>	C O 7 F 17/00	4 H O 4 9
<b>C07F 7/00 (2006.01)</b>	C O 7 F 7/00 C S P A	4 H O 5 0
<b>C07F 7/08 (2006.01)</b>	C O 7 F 7/08 S	4 J 1 2 8
<b>C08F 10/00 (2006.01)</b>	C O 8 F 10/00 5 1 O	
<b>C08F 4/6592 (2006.01)</b>	C O 8 F 4/6592	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 41 頁)		

(21) 出願番号	特願2008-501311 (P2008-501311)	(71) 出願人	500289758
(86) (22) 出願日	平成18年3月15日 (2006.3.15)		バーゼル・ポリオレフィン・ゲーエムベー
(85) 翻訳文提出日	平成19年10月19日 (2007.10.19)		ハー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/060772		ドイツ連邦共和国ヴェッセリング5038
(87) 国際公開番号	W02006/097500		9, ブリュール・シュトラッセ 60
(87) 国際公開日	平成18年9月21日 (2006.9.21)	(74) 代理人	100089705
(31) 優先権主張番号	05102189.7		弁理士 社本 一夫
(32) 優先日	平成17年3月18日 (2005.3.18)	(74) 代理人	100140109
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 小野 新次郎
(31) 優先権主張番号	05107248.6	(74) 代理人	100075270
(32) 優先日	平成17年8月5日 (2005.8.5)		弁理士 小林 泰
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100080137
(31) 優先権主張番号	60/710,293		弁理士 千葉 昭男
(32) 優先日	平成17年8月22日 (2005.8.22)	(74) 代理人	100096013
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 富田 博行

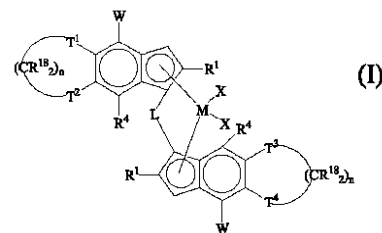
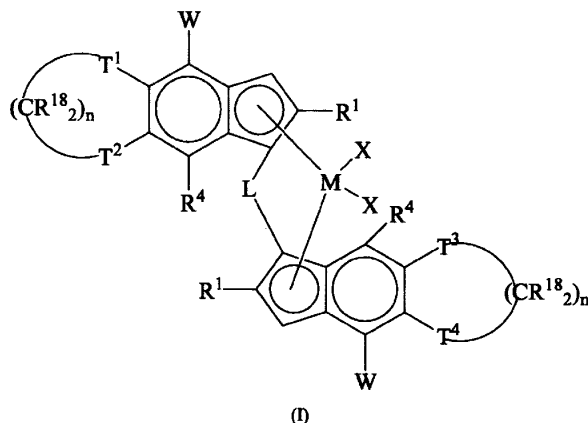
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタロセン化合物

(57) 【要約】

式 (I) :

【化1】



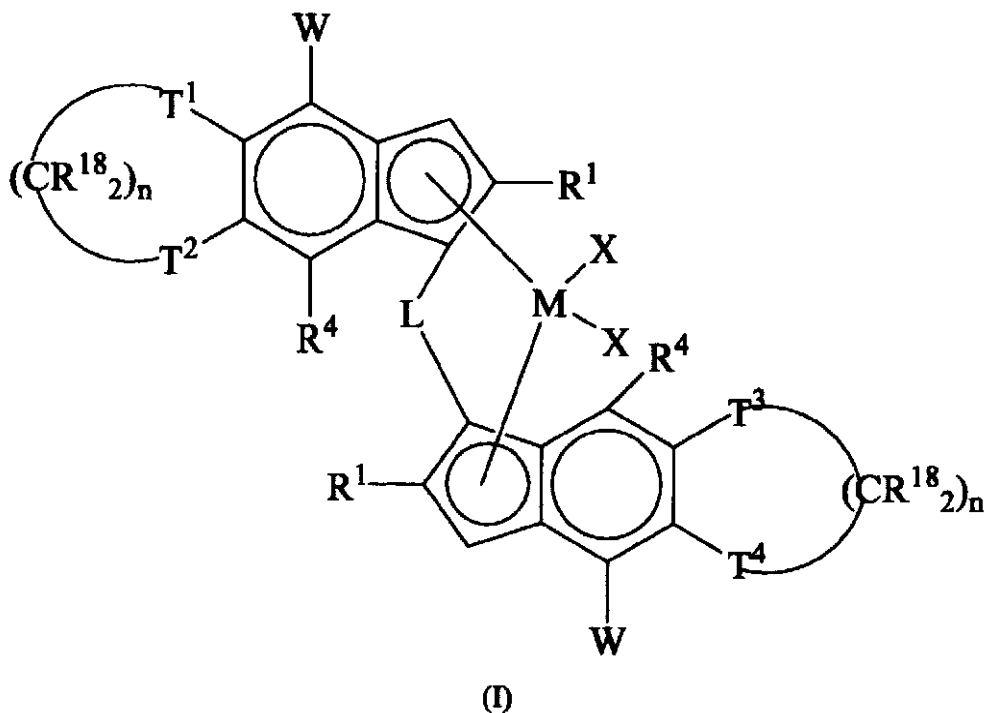
(式中、Mは遷移金属であり；Xは、水素原子、ハロゲン原子、又はヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基であり；Lは二価の橋架基であり；R<sup>1</sup>は、ヘテロ原子を有していてもよい線状C<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>炭化水素基であり；T<sup>1</sup>、T<sup>2</sup>、T<sup>3</sup>、及びT<sup>4</sup>は、酸素又はイオウ原子

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式 (I) :

## 【化 1】



10

20

(式中、

Mは、元素周期律表の第3族、4族、又はランタニド族若しくはアクチニド族に属するものから選択される遷移金属の元素であり；

Xは、互いに同一か又は異なり、水素原子、ハロゲン原子、R、OR、OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、OCOR、SR、NR<sub>2</sub>、又はPR<sub>2</sub>基（ここで、Rは、元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有していてもよい線状又は分岐鎖で、環式又は非環式の、C<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>アルキル、C<sub>2</sub>～C<sub>40</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>～C<sub>40</sub>アルキニル、C<sub>6</sub>～C<sub>40</sub>アリーール、C<sub>7</sub>～C<sub>40</sub>アルキルアリーール、又はC<sub>7</sub>～C<sub>40</sub>アリーールアルキル基であり；或いは、二つのX基は結合してOR'O基（ここで、R'は、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキリデン、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリーリデン、C<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アルキルアリーリデン、又はC<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アリーールアルキリデン基である）を形成してもよく；

30

Lは、元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有していてもよい、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキリデン、C<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>シクロアルキリデン、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリーリデン、C<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アルキルアリーリデン、又はC<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アリーールアルキリデンから選択される二価の橋架基であるか、或いは5個以下のケイ素原子を有するシリリデン基であり；

R<sup>1</sup>は、元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有していてもよい線状C<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>炭化水素基であり；

40

T<sup>1</sup>及びT<sup>2</sup>は、互いに同一か又は異なり、酸素又は硫黄原子、或いはC(R<sup>18</sup>)<sub>2</sub>基であり、但し、T<sup>1</sup>とT<sup>2</sup>の中の少なくとも一つの基は酸素又は硫黄原子であり；

R<sup>18</sup>は、互いに同一か又は異なり、水素原子、又は、元素周期律表の第13～17族に属する1以上のヘテロ原子を有していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>炭化水素基であり；

nは1、2又は3であり；

T<sup>3</sup>及びT<sup>4</sup>は、互いに同一か又は異なり、酸素又は硫黄原子、或いはC(R<sup>18</sup>)<sub>2</sub>基であり；

R<sup>4</sup>は、水素原子、又は、元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>炭化水素基であり；

Wは、元素周期律表の第15～16族に属するヘテロ原子を有していてもよい芳香族の

50

5 又は 6 員環であり；該環のそれぞれの原子の価数は、水素原子によって置換されているか、或いは  $R^5$  基（ $R^5$  は、互いに同一か又は異なり、元素周期律表の第 13 ~ 17 族に属するヘテロ原子を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基である）によって置換されていてもよい）

の橋架メタロセン化合物。

【請求項 2】

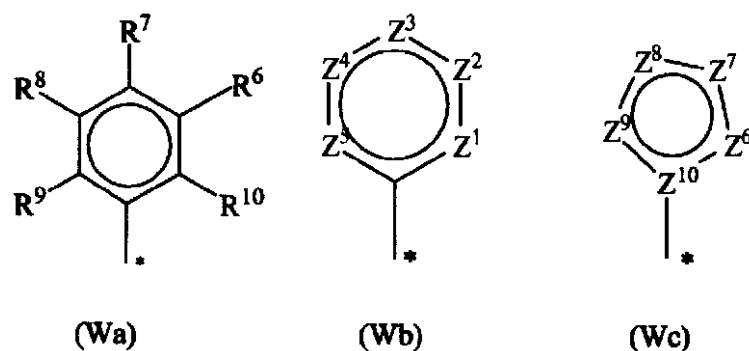
M が、ジルコニウム、チタン、又はハフニウムであり；X が、水素原子、ハロゲン原子、 $OR$ 、 $O$ 、又は  $R$  基であり；L が、 $Si(R^{11})_2$ （式中、 $R^{11}$  は、線状又は分岐鎖で、環式又は非環式の、 $C_1 \sim C_{40}$  アルキル、 $C_2 \sim C_{40}$  アルケニル、 $C_2 \sim C_{40}$  アルキニル、 $C_6 \sim C_{40}$  アリール、 $C_7 \sim C_{40}$  アルキルアリール、又は  $C_7 \sim C_{40}$  アリールアルキル基である）である、請求項 1 に記載の橋架メタロセン化合物。

10

【請求項 3】

W が、式 (Wa)、(Wb)、及び (Wc)：

【化 2】



20

（式中、\* は、この部分が式 (I) の化合物のインデニル部分に結合している点を表し； $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、及び  $R^{10}$  は、互いに同一か又は異なり、水素原子、又は、元素周期律表の第 13 ~ 17 族に属するヘテロ原子を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基であり；

$Z^1$  は、窒素原子又は  $CR^{10}$  基であり； $Z^2$  は、窒素原子又は  $CR^6$  基であり； $Z^3$  は、窒素原子又は  $CR^7$  基であり； $Z^4$  は、窒素原子又は  $CR^8$  基であり； $Z^5$  は、窒素原子又は  $CR^9$  基であり；但し、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、及び  $Z^5$  の中の二つ以下の基が窒素原子であり；

30

$Z^6$  は、酸素原子、イオウ原子、 $NR^{13}$  基、又は  $CR^{13}$  基であり； $Z^7$  は、酸素原子、イオウ原子、 $NR^{14}$  基、又は  $CR^{14}$  基であり； $Z^8$  は、酸素原子、イオウ原子、 $NR^{15}$  基、又は  $CR^{15}$  基であり； $Z^9$  は、酸素原子、イオウ原子、 $NR^{16}$  基、又は  $CR^{16}$  基であり；

$Z^{10}$  は、式 (I) の構造のインデニル部分に結合する窒素原子又は炭素原子であり；但し、 $Z^6$ 、 $Z^7$ 、 $Z^8$ 、 $Z^9$ 、又は  $Z^{10}$  の中の一つ以下の基がイオウ原子、酸素原子、又は  $NR^{13}$ 、 $NR^{14}$ 、 $NR^{15}$ 、 $NR^{16}$ 、及び窒素原子から選択される窒素含有基 / 原子であり；

40

$R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、及び  $R^{16}$  は、互いに同一か又は異なり、水素原子、又は、元素周期律表の第 13 ~ 17 族に属するヘテロ原子を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基である）

の部分を含む群から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の橋架メタロセン化合物。

【請求項 4】

式 (Wa) の部分において、 $R^7$  が  $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基であり、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、及び  $R^{10}$  が水素原子である、請求項 3 に記載の橋架メタロセン化合物。

【請求項 5】

式 (Wa) の部分において、 $R^{10}$  及び  $R^8$  が  $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基であり、 $R^7$ 、 $R^6$ 、及び  $R^9$  が水素原子である、請求項 3 に記載の橋架メタロセン化合物。

50

## 【請求項 6】

式 (W a) の部分において、 $R^6$ 、 $R^7$ 、及び  $R^8$  が線状又は分岐鎖の  $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基であり、 $R^{10}$  及び  $R^9$  が水素原子である、請求項 3 に記載の橋架メタロセン化合物。

## 【請求項 7】

式 (W a) の部分において、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、及び  $R^{10}$  水素原子である、請求項 3 に記載の橋架メタロセン化合物。

## 【請求項 8】

式 (W b) の部分において、 $Z^1$  が窒素原子であり、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、及び  $Z^5$  が、それぞれ、 $CR^6$ 、 $CR^7$ 、 $CR^8$ 、及び  $CR^9$  (ここで、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、及び  $R^9$  の意味は、請求項 3 において定義した通りである) である、請求項 3 に記載の橋架メタロセン化合物。

10

## 【請求項 9】

式 (W b) の部分において、 $Z^3$  が窒素原子であり、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^4$ 、及び  $Z^5$  が、それぞれ、 $CR^{10}$ 、 $CR^6$ 、 $CR^8$ 、及び  $CR^9$  (ここで、 $R^{10}$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、及び  $R^9$  の意味は請求項 3 において定義した通りである) である、請求項 3 に記載の橋架メタロセン化合物。

## 【請求項 10】

式 (W b) の部分において、 $Z^2$  が窒素原子であり、 $Z^1$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、及び  $Z^5$  が、それぞれ、 $CR^{10}$ 、 $CR^7$ 、 $CR^8$ 、及び  $CR^9$  (ここで、 $R^{10}$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、及び  $R^9$  の意味は請求項 3 において定義した通りである) である、請求項 3 に記載の橋架メタロセン化合物。

20

## 【請求項 11】

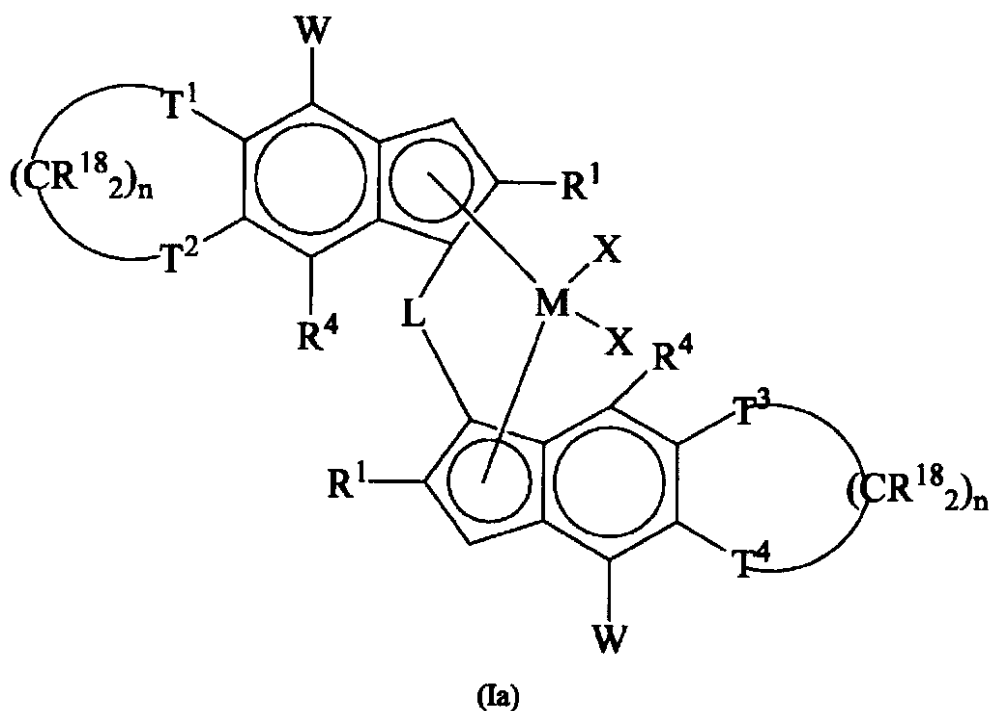
式 (W c) の部分において、 $Z^6$  が酸素原子、イオウ原子、 $NR^{16}$  基である、請求項 3 に記載の橋架メタロセン化合物。

## 【請求項 12】

式 (I a) :

## 【化 3】

30



40

(式中、

$T^1$ 、 $T^2$ 、 $T^3$ 、及び  $T^4$  は、酸素又はイオウ原子であり；

$n$  は、1 又は 2 であり；

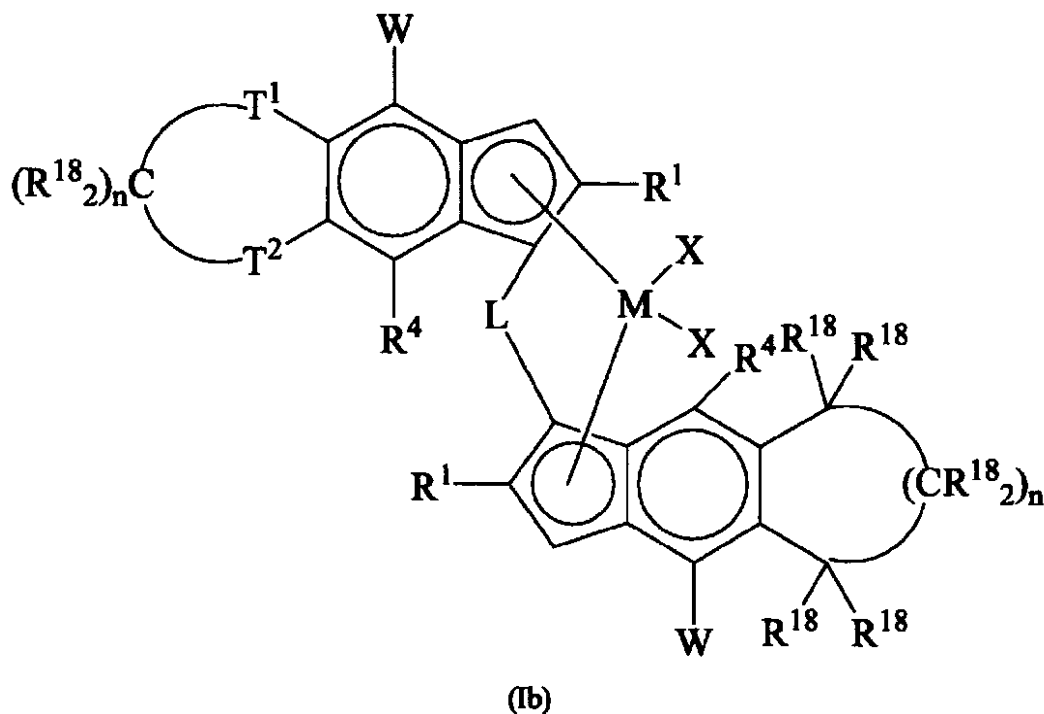
50

M、L、X、W、 $R^1$ 、 $R^4$ 、及び $R^{18}$ は、請求項1で定義した意味を有する）を有する請求項1～11のいずれかに記載の橋架メタロセン化合物。

【請求項13】

式(Ib)：

【化4】



10

20

(式中、

$n$ は、1又は2であり；

M、L、X、W、 $T^1$ 、 $T^2$ 、 $R^1$ 、 $R^4$ 、及び $R^{18}$ は、請求項1で定義した意味を有する）

を有する請求項1～11のいずれかに記載の橋架メタロセン化合物。

【請求項14】

30

(a) 請求項1～13に記載の式(I)のメタロセン化合物；

(b) 少なくとも一つのアルモキサン又はアルキルメタロセンカチオンを形成することのできる化合物；及び

(c) 所望により、有機アルミニウム化合物；

を接触させることによって得られるオレフィン重合のための触媒系。

【請求項15】

重合条件下、請求項14に記載の触媒系の存在下で、式： $CH_2=CHA$ （式中、Aは水素又は $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基である）の1以上の - オレフィンを接触させることを含む、 - オレフィンポリマーの製造方法。

【請求項16】

40

重合条件下、請求項14に記載の触媒系の存在下で、プロピレンを、エチレン又は式： $CH_2=CHA^1$ （式中、 $A^1$ は $C_2 \sim C_{20}$ アルキル基である）の1以上の - オレフィンと接触させる工程を含む、プロピレンコポリマーを製造するための請求項15に記載の方法。

【請求項17】

以下の工程：

(a) 請求項14に記載の触媒系の存在下で、プロピレンを、場合によりエチレン又は式： $CH_2=CHA^1$ （式中、 $A^1$ は $C_2 \sim C_{20}$ アルキル基である）の1以上の - オレフィンと共に重合し；

(b) 重合条件下、工程(a)で得られたポリマーの存在下で、且つ場合により更なる

50

有機アルミニウム化合物の存在下において、プロピレンと、エチレン又は式： $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{A}^1$ の1以上の-オレフィン、及び場合により非共役ジエンとを接触させる；

工程を含み；

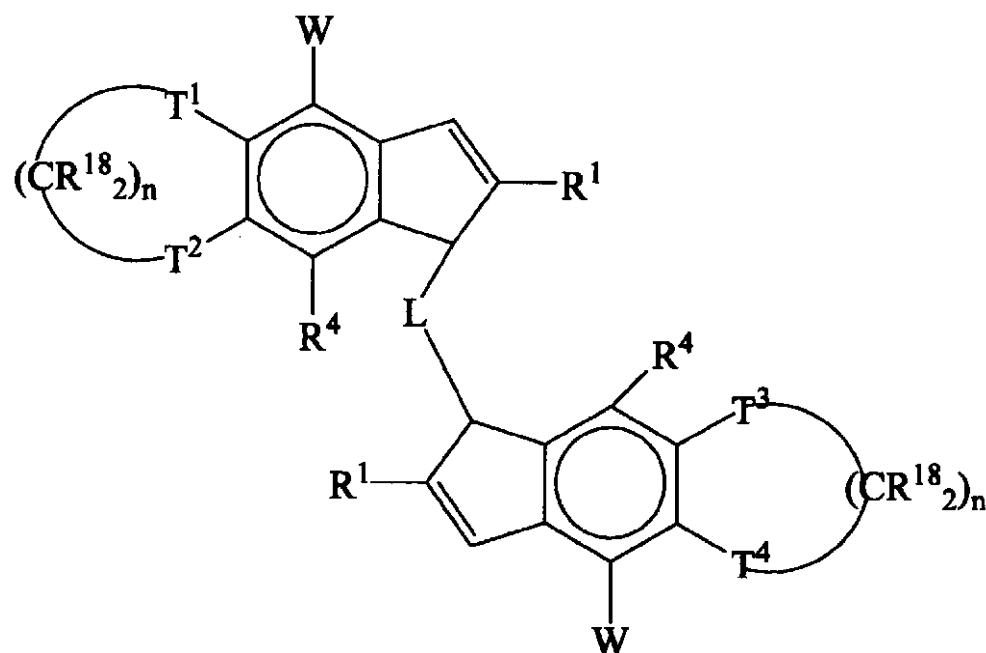
但し、工程（a）で製造されるポリマーは、モノマー誘導単位の量又はモノマー誘導単位の構造に関して、工程（b）で製造されるコポリマーとは異なり；工程（a）で得られるポリマーの量は、全プロセスで得られるポリマーの2～98重量%の範囲であり、工程（b）で得られるポリマーの量は、全プロセスで得られるポリマーの98～2重量%の範囲である；

多段階重合法である請求項15に記載の方法。

【請求項18】

式（III）：

【化5】



(III)

（式中、L、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>2a</sup>、R<sup>3a</sup>、R<sup>4</sup>、T<sup>1</sup>、T<sup>2</sup>、T<sup>3</sup>、T<sup>4</sup>、及びWは、請求項1において定義した意味を有する）

のリガンド又はその二重結合異性体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インデニル部分が、特に4位において芳香族部分によって置換され、5及び6位において縮合環によって更に置換されており、この環が少なくとも一つ又は二つの酸素又はイオウ原子を有する、ある種の橋架ビスインデニルメタロセン化合物に関する。本発明は、更にその触媒系、及びそれからの重合法に関する。

【背景技術】

【0002】

メタロセン化合物は、オレフィンの重合のための触媒成分として当該技術において周知である。WO 03/050131は、インデニル部分が少なくとも4及び5位において置換されているある種のビスインデニルメタロセン化合物に関する。しかしながら、WO 03/050131においては、5及び6位上の置換基が縮合環を形成することができることは報告されていない。PCT/EP 03/12236は、5及び6位の置換基が縮合環を形成している、少なくとも2、5及び6位において置換されているビスインデニルメタロセン化合物に関する。しかしながら、4位の置換基は、総称的にしか定義されておらず

、実施例で例示されている化合物においては常に水素原子である。PCT/EP2004/013827においては、インデニル部分が5及び6位において縮合環によって置換されているある種のビスインデニルメタロセン化合物が開示されている。PCT/EP2004/013827は、主として、二つのインデニル部分の1位が異なり、特に一方が位で分岐されている構造に焦点をあてている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

これらの文献に開示されている化合物は全て、 $\alpha$ -オレフィン、特にプロピレンを重合することができる。しかしながら、より高い収率でオレフィンを重合し、極めて高い分子量を有するポリマーを製造することができる新規な種類のメタロセン化合物を見出す必要性が未だ存在する。

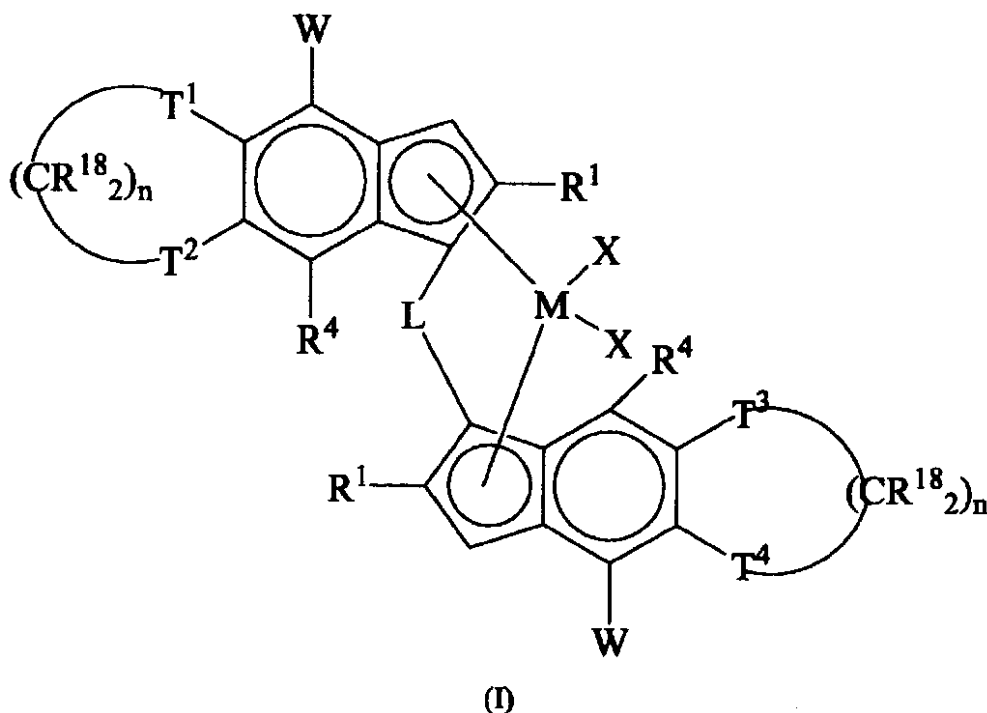
10

【0004】

本発明の対象は、式(I)：

【0005】

【化1】



20

30

【0006】

(式中、

Mは、元素周期律表の第3族、4族、又はランタニド族若しくはアクチニド族に属するものから選択される遷移金属の元素であり；好ましくは、Mは、ジルコニウム、チタン又はハフニウムであり；

40

Xは、互いに同一か又は異なり、水素原子、ハロゲン原子、R、OR、OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、OCOR、SR、NR<sub>2</sub>、又はPR<sub>2</sub>基（ここで、Rは、元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有していてもよい線状又は分岐鎖で、環式又は非環式の、C<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>アルキル、C<sub>2</sub>～C<sub>40</sub>アルケニル、C<sub>2</sub>～C<sub>40</sub>アルキニル、C<sub>6</sub>～C<sub>40</sub>アリール、C<sub>7</sub>～C<sub>40</sub>アルキルアリール、又はC<sub>7</sub>～C<sub>40</sub>アリールアルキル基であり；或いは、二つのX基は結合してOR'O基（ここで、R'は、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキリデン、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリーリデン、C<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アルキルアリーリデン、又はC<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アリールアルキリデン基である）を形成してもよく；好ましくは、Xは、水素原子、ハロゲン原子、OR'O又はR基であり；より好ましくは、Xは塩素又はメチル基であり；

Lは、元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有していてもよいC<sub>1</sub>～C

50

$C_{20}$  アルキリデン、 $C_3 \sim C_{20}$  シクロアルキリデン、 $C_6 \sim C_{20}$  アリーリデン、 $C_7 \sim C_{20}$  アルキルアリーリデン、又は  $C_7 \sim C_{20}$  アリールアルキリデンから選択される二価の橋架基であるか、或いは5個以下のケイ素原子を有するシリリデン基であり；好ましくは、Lは、 $Si(R^{11})_2$ （ここで、 $R^{11}$ は、線状又は分岐鎖で、環式又は非環式の、 $C_1 \sim C_{40}$  アルキル、 $C_2 \sim C_{40}$  アルケニル、 $C_2 \sim C_{40}$  アルキニル、 $C_6 \sim C_{40}$  アリール、 $C_7 \sim C_{40}$  アルキルアリール、又は  $C_7 \sim C_{40}$  アリールアルキル基である）であり；より好ましくは、Lは  $Si(CH_3)_2$  又は  $SiPh_2$  であり；

$R^1$ は、元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有していてもよいメチル又はエチル基のような線状  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基、或いはO、N、S、P、及びSe原子、特にO、N及びS原子を有していてもよい2～20個の炭素原子を有する分岐アリール又はアリールアルキル基、例えば2(5-Me-チオフェニル)又は2(5-Me-フラニル)基であり；好ましくは、 $R^1$ は、元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有していてもよい線状の  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_2 \sim C_{40}$  アルケニル、 $C_2 \sim C_{40}$  アルキニル基であり；好ましくは、 $R^1$ は、線状の  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基であり；より好ましくは、 $R^1$ は、メチル又はエチル基であり；

$T^1$  及び  $T^2$  は、互いに同一か又は異なり、酸素又は硫黄原子、或いは  $C(R^{18})_2$  基であり、但し、 $T^1$  と  $T^2$  の中の少なくとも一つの基は酸素又は硫黄原子であり；好ましくは、 $T^1$  は酸素又は硫黄原子であり、より好ましくは  $T^1$  及び  $T^2$  は酸素原子であり；

$R^{18}$  は、互いに同一か又は異なり、水素原子、又は、元素周期律表の第13～17族に属する1以上のヘテロ原子を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基であり；好ましくは、 $R^{18}$  は、水素原子、又は元素周期律表の第13～17族に属する1以上のヘテロ原子を有していてもよい線状又は分岐鎖で、環式又は非環式の、 $C_1 \sim C_{40}$  アルキル、 $C_2 \sim C_{40}$  アルケニル、 $C_2 \sim C_{40}$  アルキニル、 $C_6 \sim C_{40}$  アリール、 $C_7 \sim C_{40}$  アルキルアリール、又は  $C_7 \sim C_{40}$  アリールアルキル基であり；より好ましくは、 $R^{18}$  は、水素原子、又は線状又は分岐鎖の  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基であり；より好ましくは、 $R^{18}$  は、水素原子、又はメチル若しくはエチル基であり；

nは1、2又は3であり；好ましくは、nは1又は2であり；より好ましくは、nは1であり；

$T^3$  及び  $T^4$  は、互いに同一か又は異なり、酸素又は硫黄原子、或いは  $C(R^{18})_2$  基（ここで、 $R^{18}$  は上記に定義した通りである）であり；

$R^4$  は、水素原子、又は、元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基であり；好ましくは、 $R^4$  は、水素原子、又は、元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有していてもよい線状又は分岐鎖で、環式又は非環式の、 $C_1 \sim C_{40}$  アルキル、 $C_2 \sim C_{40}$  アルケニル、 $C_2 \sim C_{40}$  アルキニル、 $C_6 \sim C_{40}$  アリール、 $C_7 \sim C_{40}$  アルキルアリール、又は  $C_7 \sim C_{40}$  アリールアルキル基であり；好ましくは、 $R^4$  は、水素原子、又は  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基又は  $C_6 \sim C_{40}$  アリール基であり；

Wは、元素周期律表の第15～16族に属するヘテロ原子を有していてもよい芳香族の5又は6員環であり；該環のそれぞれの原子の価数は、水素原子によって置換されているか、或いは  $R^5$  基（ $R^5$  は、互いに同一か又は異なり、元素周期律表第13～17族に属するヘテロ原子を有していてもよい  $C_1 \sim C_{40}$  炭化水素基であり；好ましくは、 $R^5$  は、元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有していてもよい線状又は分岐鎖で、環式又は非環式の、 $C_1 \sim C_{40}$  アルキル、 $C_2 \sim C_{40}$  アルケニル、 $C_2 \sim C_{40}$  アルキニル、 $C_6 \sim C_{40}$  アリール、 $C_7 \sim C_{40}$  アルキルアリール、又は  $C_7 \sim C_{40}$  アリールアルキル基である）によって置換されていてもよい）の橋架メタロセン化合物である。

【0007】

好ましくは、Wは、次式(Wa)、(Wb)及び(Wc)：

【0008】

10

20

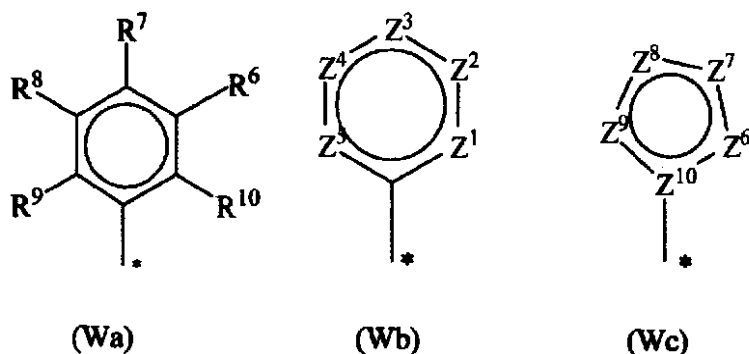
30

40

50



## 【化 2】



10

## 【0009】

(式中、\*は、この部分が式(I)の化合物のインデニル部分に結合している点を表し；  
 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、及び $R^{10}$ は、互いに同一か又は異なり、水素原子、又は、  
 元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有していてもよい $C_1 \sim C_{40}$ 炭化  
 水素基であり；好ましくは、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、及び $R^{10}$ は、水素原子、又は、  
 元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有していてもよい線状又は分岐鎖で、  
 環式又は非環式の、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{40}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{40}$ アル  
 キニル、 $C_6 \sim C_{40}$ アリール、 $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリール、又は $C_7 \sim C_{40}$ ア  
 リールアルキル基であり；

20

$Z^1$ は、窒素原子又は $CR^{10}$ 基であり； $Z^2$ は、窒素原子又は $CR^6$ 基であり； $Z^3$   
 は、窒素原子又は $CR^7$ 基であり； $Z^4$ は、窒素原子又は $CR^8$ 基であり； $Z^5$ は、窒素  
 原子又は $CR^9$ 基であり；但し、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、及び $Z^5$ の中の二つ以下の基  
 が窒素原子であり；好ましくは、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、及び $Z^5$ の中の一つ以下の基  
 が窒素原子であり；

$Z^6$ は、酸素原子、イオウ原子、 $NR^{13}$ 基、又は $CR^{13}$ 基であり； $Z^7$ は、酸素原  
 子、イオウ原子、 $NR^{14}$ 基、又は $CR^{14}$ 基であり； $Z^8$ は、酸素原子、イオウ原子、  
 $NR^{15}$ 基、又は $CR^{15}$ 基であり； $Z^9$ は、酸素原子、イオウ原子、 $NR^{16}$ 基、又は  
 $CR^{16}$ 基であり；

$Z^{10}$ は、式(I)の構造のインデニル部分に結合する窒素原子又は炭素原子であり；  
 但し、 $Z^6$ 、 $Z^7$ 、 $Z^8$ 、 $Z^9$ 、又は $Z^{10}$ の中の一つ以下の基が、イオウ原子、酸素原  
 子、又は $NR^{13}$ 、 $NR^{14}$ 、 $NR^{15}$ 、 $NR^{16}$ 、及び窒素原子から選択される窒素含  
 有基/原子であり；

30

$R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、及び $R^{16}$ は、互いに同一か又は異なり、水素原子、又は、  
 元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有していてもよい $C_1 \sim C_{40}$ 炭化  
 水素基であり；好ましくは、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、及び $R^{16}$ は、水素原子、又は、  
 元素周期律表の第13～17族に属するヘテロ原子を有していてもよい線状又は分岐鎖で、  
 環式又は非環式の、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{40}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{40}$ アル  
 キニル、 $C_6 \sim C_{40}$ アリール、 $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリール、又は $C_7 \sim C_{40}$ ア  
 リールアルキル基であり；より好ましくは、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、及び $R^{16}$ は、水  
 素原子、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキル、又は $C_6 \sim C_{40}$ アリール基である)  
 の部分を含む群から選択される。

40

## 【0010】

式(Wa)の部分において、好ましい態様においては、 $R^7$ は、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキル  
 基、好ましくは分岐鎖 $C_1 \sim C_{40}$ アルキル基であり、より好ましくは、 $R^7$ は、位  
 の炭素原子が第3級炭素原子である分岐鎖 $C_1 \sim C_{40}$ アルキル基、例えばtert-ブチ  
 ル基であり、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は水素原子である。

## 【0011】

更に好ましい態様においては、 $R^{10}$ 及び $R^8$ は $C_1 \sim C_{40}$ アルキル基であり、好ま  
 しくは、これらは、線状 $C_1 \sim C_{40}$ アルキル基、例えばメチル基であり、 $R^7$ 、 $R^8$ 及

50

び  $R^9$  は水素原子である。

【0012】

更に好ましい態様においては、 $R^6$ 、 $R^7$ 、及び  $R^8$  は、線状又は分岐鎖の  $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基、例えばメチル若しくは *tert*-ブチル基であり、 $R^{10}$  及び  $R^9$  は水素原子である。

【0013】

更に好ましい態様においては、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、及び  $R^{10}$  は水素原子である。

式 (Wb) の部分において、好ましい態様においては、 $Z^1$  は窒素原子であり、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、及び  $Z^5$  は、それぞれ、 $CR^6$ 、 $CR^7$ 、 $CR^8$ 、及び  $CR^9$  (ここで、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、及び  $R^9$  の意味は、上記に記載した通りである) であり；更に好ましい態様においては、 $Z^3$  は窒素原子であり、 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^4$ 、及び  $Z^5$  は、それぞれ、 $CR^{10}$ 、 $CR^6$ 、 $CR^8$ 、及び  $CR^9$  (ここで、 $R^{10}$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、及び  $R^9$  の意味は上記に記載した通りである) であり；更に好ましい態様においては、 $Z^2$  は窒素原子であり、 $Z^1$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ 、及び  $Z^5$  は、それぞれ、 $CR^{10}$ 、 $CR^7$ 、 $CR^8$ 、及び  $CR^9$  (ここで、 $R^{10}$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、及び  $R^9$  の意味は上記に記載した通りである) である。

【0014】

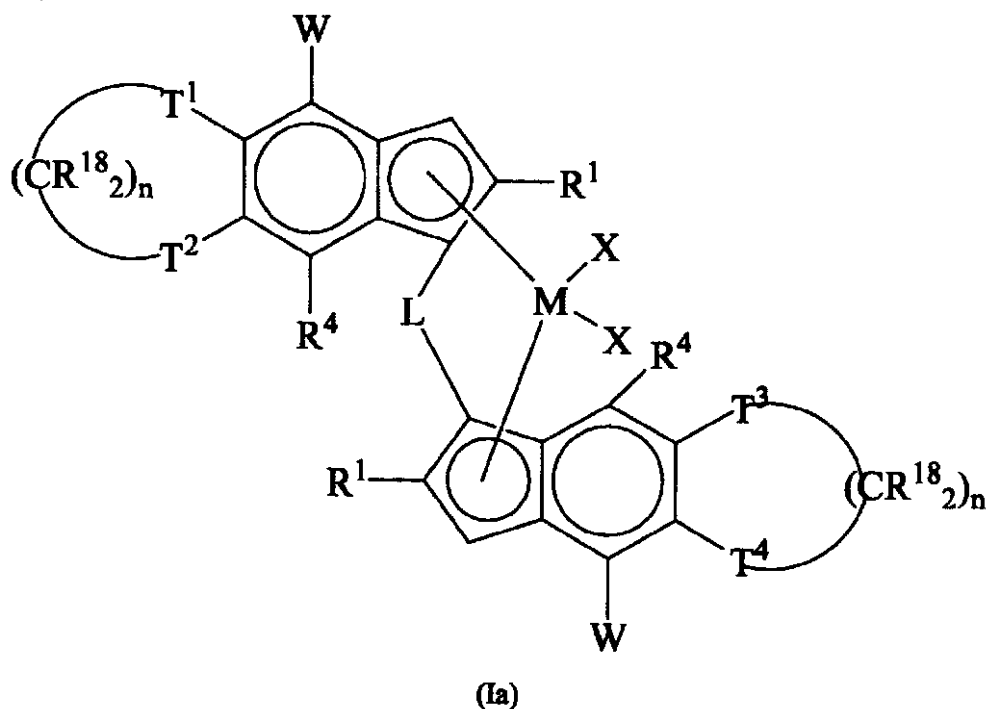
式 (Wc) の部分において、好ましい態様においては、 $Z^6$  は酸素原子、イオウ原子、 $NR^{16}$  基であり；好ましくは、イオウ原子又は  $NR^{16}$  であり； $R^{16}$  は、好ましくは  $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基であり；より好ましくは、 $Z^6$  はイオウ原子であり； $Z^7$ 、 $Z^8$ 、 $Z^9$ 、及び  $Z^{10}$  は、それぞれ、 $CR^{14}$ 、 $CR^{15}$ 、 $CR^{16}$ 、及び炭素原子 (ここで、 $R^{14}$  は、水素原子、又は  $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基、例えばメチル又はエチルであり、 $R^{15}$  及び  $R^{16}$  は、水素原子、又は  $C_1 \sim C_{40}$  アルキル基である) である。

【0015】

式 (I) の化合物の好ましい下位概念は、式 (Ia)：

【0016】

【化3】



【0017】

(式中、

$T^1$ 、 $T^2$ 、 $T^3$ 、及び  $T^4$  は、酸素又はイオウ原子であり、好ましくは酸素原子であり；

$n$  は、1 又は 2 であり、好ましくは  $n$  は 1 であり；

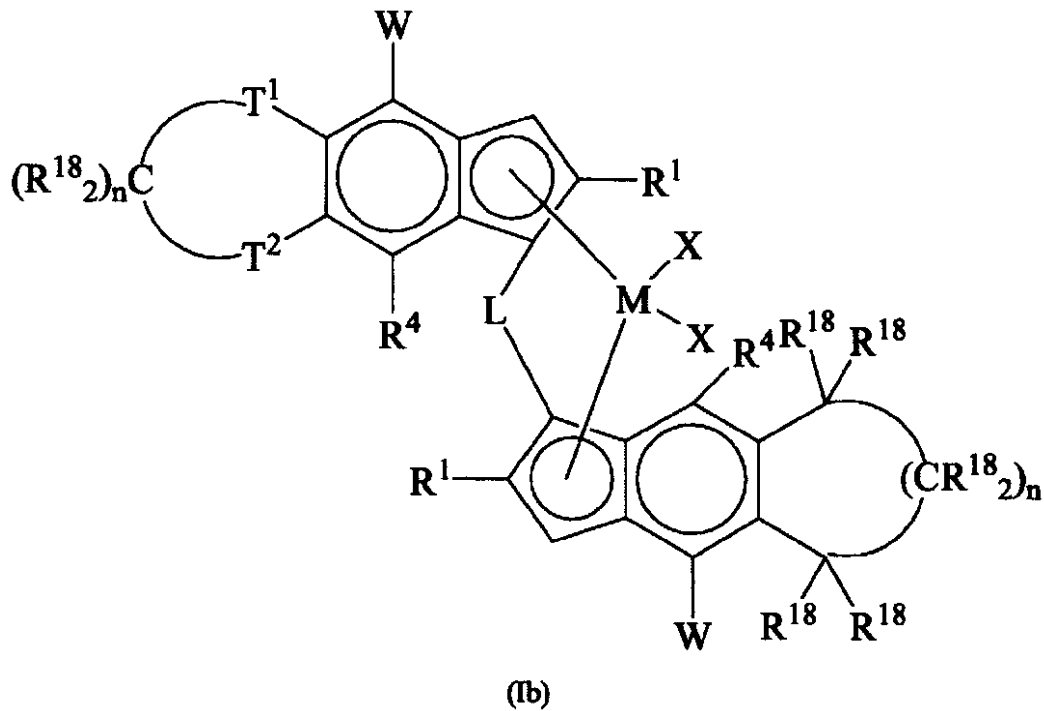
$M$ 、 $L$ 、 $X$ 、 $W$ 、 $R^1$ 、 $R^4$ 、及び  $R^{18}$  は、上記に記載した意味を有する）  
を有する化合物によって表される。

【0018】

式（I）の化合物の更に好ましい下位概念は、式（Ib）：

【0019】

【化4】



10

20

【0020】

（式中、

$n$  は、1 又は 2 であり、好ましくは  $n$  は 1 であり；

$M$ 、 $L$ 、 $X$ 、 $W$ 、 $T^1$ 、 $T^2$ 、 $R^1$ 、 $R^4$ 、及び  $R^{18}$  は、上記に記載した意味を有する）

30

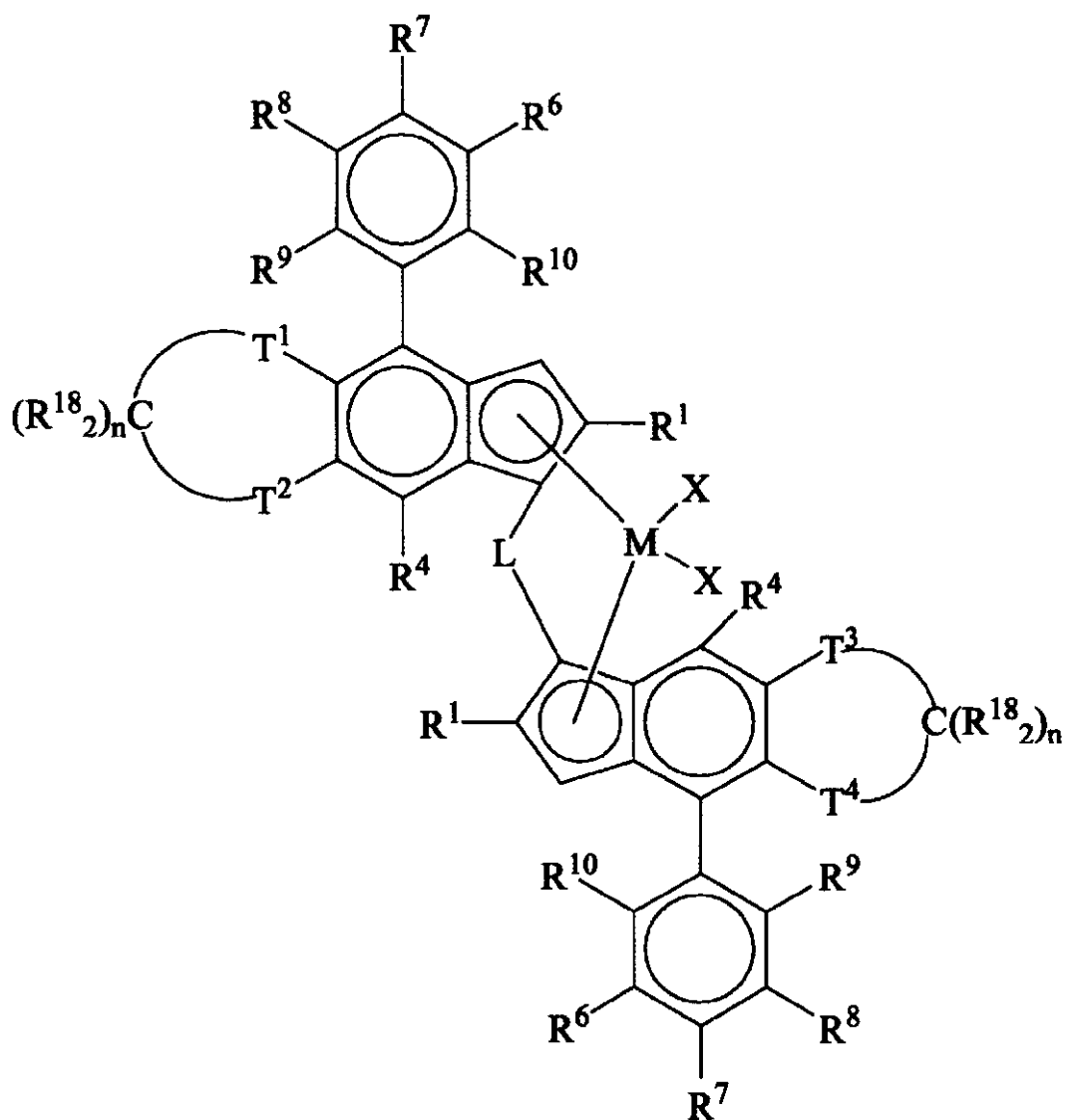
を有する化合物によって表される。

【0021】

式（I）の化合物の更に好ましい下位概念は、式（IIa）：

【0022】

【化 5】



(IIa)

【 0 0 2 3 】

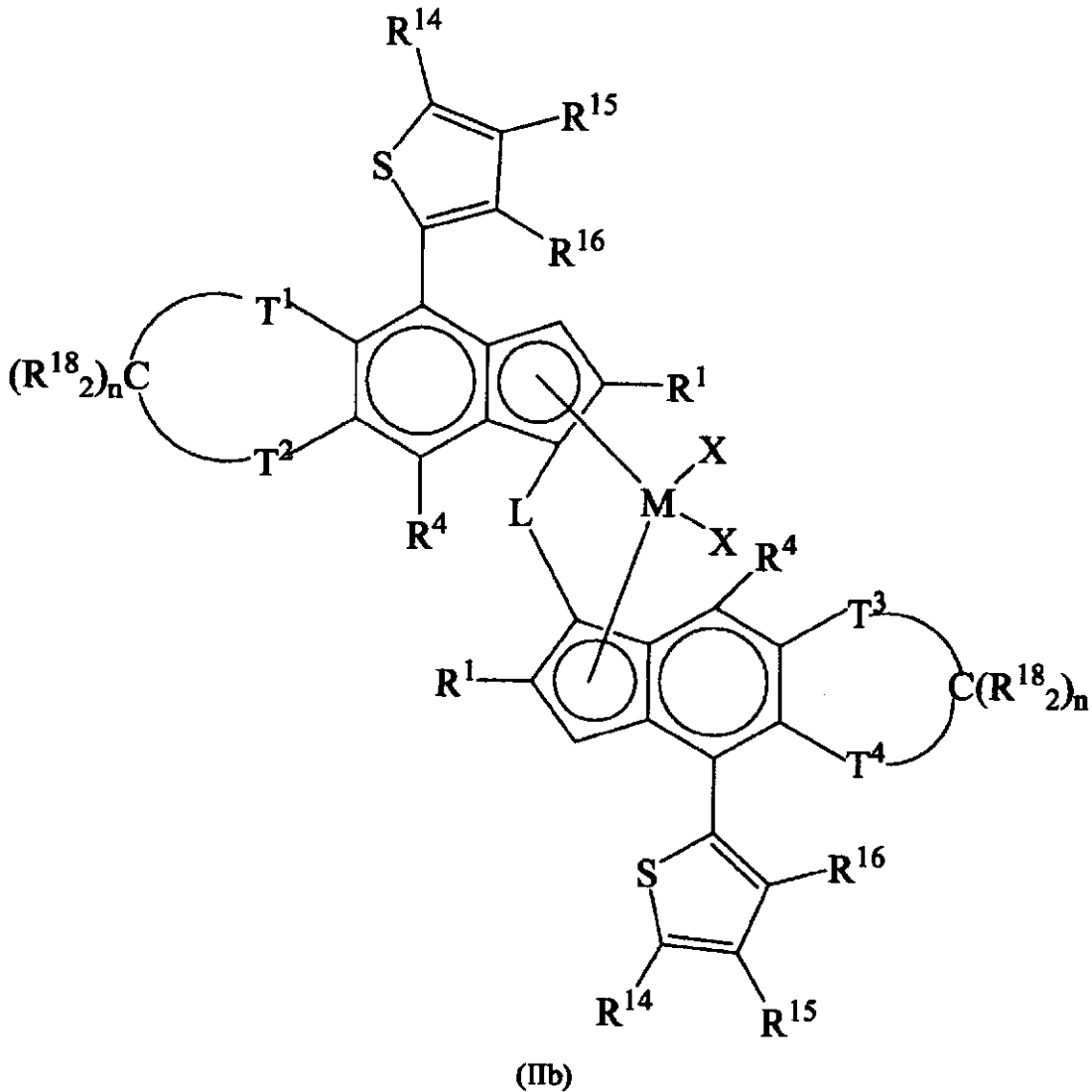
(式中、 $M$ 、 $L$ 、 $X$ 、 $T^1$ 、 $T^2$ 、 $T^3$ 、 $T^4$ 、 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、及び $R^{10}$ は、上記に記載した意味を有する) によって表される。

【 0 0 2 4 】

式 (I) の化合物の更に好ましい下位概念は、式 (IIb) :

【 0 0 2 5 】

## 【化 6】



## 【0026】

(式中、M、L、X、T<sup>1</sup>、T<sup>2</sup>、T<sup>3</sup>、T<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>は、上記に記載した意味を有する)を有する。

## 【0027】

式(I)を有する化合物の例は、以下の通りである。

Me<sub>2</sub>Si{8-(4-tBuPh)-6-Me-5H-インデノ[5,6-d][1,3]ジオキソル-5-イル}<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>;

Me<sub>2</sub>Si{6-Me-8-Ph-5H-インデノ[5,6-d][1,3]ジオキソル-5-イル}<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>;

Me<sub>2</sub>Si{6-Me-8-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-5H-インデノ[5,6-d][1,3]ジオキソル-5-イル}<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>;

Me<sub>2</sub>Si(3,5-ジヒドロ-6-Me-8-Ph-2H-インデノ[5,6-b]フラン-5-イル)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>;

Me<sub>2</sub>Si(2,3,4,6-テトラヒドロ-7-Me-9-Ph-シクロペンタ[g]クロメン-6-イル)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>;

Me<sub>2</sub>Si(6-Me-8-(2,5-Me<sub>2</sub>Ph)-5H-インデノ[5,6-d][1,3]ジチオル-5-イル)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>;

Me<sub>2</sub>Si(6-Me-8-Ph-5H-インデノ[5,6-d][1,3]ジチオル-5-イル)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>;

$\text{Me}_2\text{Si}\{8-(4-\text{tBuPh})-6-\text{Me}-5\text{H}-\text{インデノ}[5,6-\text{d}][1,3]\text{ジチオル}-5-\text{イル}\}_2\text{ZrCl}_2$ ;

$\text{Me}_2\text{Si}(2,3,4,6-\text{テトラヒドロ}-7-\text{Me}-9-\text{Ph}-\text{シクロペンタ}[g]\text{チオクロメン}-6-\text{イル})_2\text{ZrCl}_2$ ;

$\text{Me}_2\text{Si}\{6-\text{Me}-8-(2,5-\text{Me}_2-\text{ピロル}-1-\text{イル})-5\text{H}-\text{インデノ}[5,6-\text{d}][1,3]\text{ジオキソル}-5-\text{イル}\}_2\text{ZrCl}_2$ ;

$\text{Me}_2\text{Si}\{6-\text{Me}-8-(2,3-\text{Me}_2-\text{インドル}-1-\text{イル})-5\text{H}-\text{インデノ}[5,6-\text{d}][1,3]\text{ジオキソル}-5-\text{イル}\}_2\text{ZrCl}_2$ ;

$\text{Me}_2\text{Si}\{6-\text{Me}-8-(\text{ピリジン}-4-\text{イル})-5\text{H}-\text{インデノ}[5,6-\text{d}][1,3]\text{ジオキソル}-5-\text{イル}\}_2\text{ZrCl}_2$ ;

10

及び、これらの対応するジメチル誘導体、並びに対応するチタン及びハフニウム化合物。

【0028】

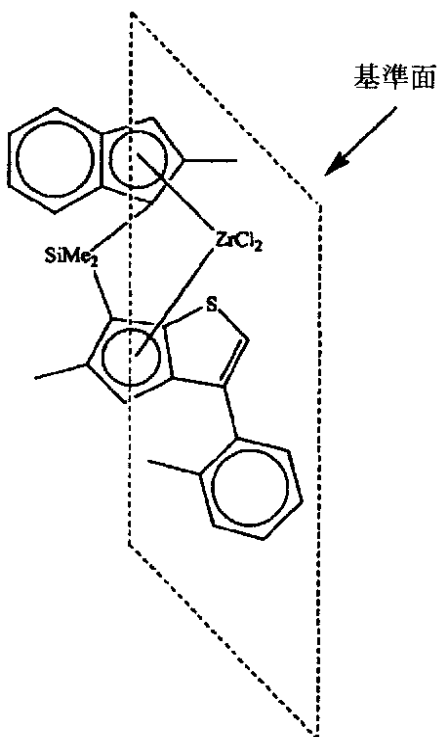
好ましくは、本発明の対象であるメタロセン化合物は、そのラセミ(rac)又はラセミ様形態である。

本発明の目的のために、「ラセミ(rac)形態」という用語は、二つのシクロペンタジエニル部分の上の同じ置換基が、ジルコニウム及び該シクロペンタジエニル部分の中心を含む面に対して反対側に存在することを意味する。「ラセミ様形態」とは、下記の化合物において示されるように、メタロセン化合物上の二つのシクロペンタジエニル部分のより嵩高な置換基が、ジルコニウム及び該シクロペンタジエニル部分の中心を含む面に対して反対側に存在することを意味する。

20

【0029】

【化7】



30

40

【0030】

本発明の更なる対象は、

(a) 式(I)のメタロセン化合物;

(b) 少なくとも一つのアルモキサン又はアルキルメタロセンカチオンを形成することのできる化合物; 及び

(c) 所望により、有機アルミニウム化合物;

を接触させることによって得られるオレフィン重合のための触媒系である。

【0031】

50

好ましくは、メタロセン化合物は、式 ( I a )、( I b )、( I c )、( I I a ) 又は ( I I b ) から選択される式を有する。

本発明による触媒系において成分 ( b ) として用いられるアルモキサンは、水と、式：  
 $H_j Al U_{3-j}$  又は  $H_j Al_2 U_{6-j}$  ( 式中、U 置換基は、同一か又は異なり、水素原子、ハロゲン原子、或いはケイ素又はゲルマニウム原子を有していてもよい  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$  シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$  アリール、 $C_7 \sim C_{20}$  アルキルアリール、又は  $C_7 \sim C_{20}$  アリールアルキル基であり、但し少なくとも一つの U はハロゲンとは異なり、j は 0 ~ 1 の範囲であり、非整数である ) の有機アルミニウム化合物とを反応させることによって得ることができる。この反応において、Al / 水のモル比は、好ましくは 1 : 1 ~ 100 : 1 の間である。

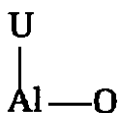
10

#### 【 0 0 3 2 】

本発明による触媒系において用いられるアルモキサンは、式：

#### 【 0 0 3 3 】

#### 【 化 8 】



#### 【 0 0 3 4 】

( 式中、置換基 U は、同一か又は異なり、上記に定義した通りである )

のタイプの少なくとも一つの基を有する、線状、分岐鎖又は環式の化合物であると考えられる。

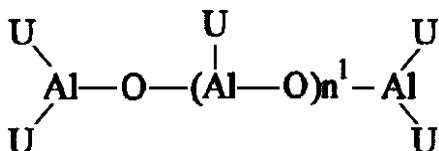
20

#### 【 0 0 3 5 】

特に、線状化合物の場合には、式：

#### 【 0 0 3 6 】

#### 【 化 9 】



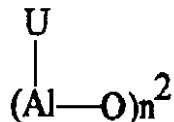
30

#### 【 0 0 3 7 】

( 式中、 $n^1$  は 0 又は 1 ~ 40 の整数であり、置換基 U は上記に定義した通りである ) のアルモキサンを用いることができ；或いは、環式化合物の場合には、式：

#### 【 0 0 3 8 】

#### 【 化 10 】



#### 【 0 0 3 9 】

( 式中、 $n^2$  は 2 ~ 40 の整数であり、置換基 U は上記に定義した通りである ) のアルモキサンを用いることができる。

40

本発明にしたがって用いるのに好適なアルモキサンの例は、メチルアルモキサン ( MAO )、テトラ ( イソブチル ) アルモキサン ( TIBAO )、テトラ ( 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチル ) アルモキサン ( TIOAO )、テトラ ( 2 , 3 - ジメチルブチル ) アルモキサン ( TDMBAO )、及びテトラ ( 2 , 3 , 3 - トリメチルブチル ) アルモキサン ( TTMBAO ) である。

#### 【 0 0 4 0 】

特に興味深い共触媒は、アルキル及びアリール基が特定の分岐パターンを有する WO 99 / 21899 及び WO 01 / 21674 に記載されているものである。

50

WO 99/21899及びWO 01/21674に記載されている、水と反応させて好適なアルモキサン(b)を与えることのできるアルミニウム化合物の非限定的な例は、トリス(2,3,3-トリメチルブチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチルヘキシル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチルブチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチルペンチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチルヘブチル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-エチルペンチル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-エチルヘキシル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-エチルヘブチル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-プロピルヘキシル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3-メチルブチル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3-メチルペンチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジエチルペンチル)アルミニウム、トリス(2-プロピル-3-メチルブチル)アルミニウム、トリス(2-イソプロピル-3-メチルブチル)アルミニウム、トリス(2-イソブチル-3-メチルペンチル)アルミニウム、トリス(2,3,3-トリメチルペンチル)アルミニウム、トリス(2,3,3-トリメチルヘキシル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3,3-ジメチルブチル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3,3-ジメチルペンチル)アルミニウム、トリス(2-イソプロピル-3,3-ジメチルブチル)アルミニウム、トリス(2-トリメチルシリルプロピル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-フェニルブチル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3-フェニルブチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-3-フェニルブチル)アルミニウム、トリス(2-フェニルプロピル)アルミニウム、トリス[2-(4-フルオロフェニル)プロピル]アルミニウム、トリス[2-(4-クロロフェニル)プロピル]アルミニウム、トリス[2-(3-イソプロピルフェニル)プロピル]アルミニウム、トリス(2-フェニルブチル)アルミニウム、トリス(3-メチル-2-フェニルブチル)アルミニウム、トリス(2-フェニルペンチル)アルミニウム、トリス[2-(ペンタフルオロフェニル)プロピル]アルミニウム、トリス[2,2-ジフェニルエチル]アルミニウム、及びトリス[2-フェニル-2-メチルプロピル]アルミニウム、並びに炭化水素基の一つが水素原子で置き換えられている対応する化合物、及び炭化水素基の一つ又は二つがイソブチル基で置き換えられているものである。

#### 【0041】

上記のアルミニウム化合物の中で、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)、トリス(2,4,4-トリメチルペンチル)アルミニウム(TIOA)、トリス(2,3-ジメチルブチル)アルミニウム(TDMBA)、及びトリス(2,3,3-トリメチルブチル)アルミニウム(TTMB A)が好ましい。

#### 【0042】

アルキルメタロセンカチオンを形成することのできる化合物の非限定的な例は、式： $D^+E^-$ (式中、 $D^+$ は、プロンステッド酸であり、プロトンを供与し、式(I)のメタロセンの置換基Xと不可逆的に反応することができ、 $E^-$ は、適合しうるアニオンであり、二つの化合物の反応から生成する活性触媒種を安定化することができ、十分に不安定でオレフィン性モノマーによって除去される)の化合物である。好ましくは、アニオン $E^-$ は1以上のホウ素原子を含む。より好ましくは、アニオン $E^-$ は、式： $BAr_4^{(-)}$ (式中、置換基Arは、同一であっても異なってもよく、フェニル、ペンタフルオロフェニル又はビス(トリフルオロメチル)フェニルのようなアリアル基である)のアニオンである。WO 91/02012に記載されているようなテトラキス-ペンタフルオロフェニルボレートが、特に好ましい化合物である。更に、式： $BAr_3$ の化合物を好都合に用いることができる。このタイプの化合物は、例えば、国際特許出願WO 92/00333に記載されている。アルキルメタロセンカチオンを形成することのできる化合物の他の例は、式： $BAr_3P$ (式中、Pは、置換又は非置換ピロール基である)の化合物である。これらの化合物は、WO 01/62764に記載されている。ホウ素原子を含む化合物は、DE-A-19962814及びDE-A-19962910の記載にしたがって好都合に担持することができる。これらのホウ素原子を含む化合物は全て、約1:1~約10:1の間、好ましくは1:1~2:1の間、より好ましくは約1:1の、ホウ素とメ

10

20

30

40

50



タロセンの金属との間のモル比で用いることができる。

【0043】

式： $D^+E^-$ の化合物の非限定的な例は、

トリブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート；

トリブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）アルミネート；

トリブチルアンモニウムテトラ（トリフルオロメチルフェニル）ボレート；

トリブチルアンモニウムテトラ（4-フルオロフェニル）ボレート；

N,N-ジメチル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

10

；

N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；

N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート；

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

；

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；

20

トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート；

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；

フェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート；

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；及び

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；

である。

【0044】

化合物（c）として用いられる有機アルミニウム化合物は、上記の式： $H_jAlU_3 - j$

又は $H_jAl_2U_6 - j$ のものである。

また、本発明の触媒は、不活性担体上に担持することもできる。これは、メタロセン化

30

合物（a）、或いはそれと成分（b）との反応の生成物、或いは成分（b）及び次にメタ

ロセン化合物（a）を、不活性担体上に付着させることによって行うことができる。担体

は、タルク、層状ケイ酸塩、無機酸化物、又は微粉化ポリマー粉末（例えばポリオレフィ

ン）のような多孔質の固体であってよい。好適な無機酸化物は、元素周期律表の第2、3

、4、5、13、14、15及び16族の元素の酸化物の中から見出すことができる。担

体として好ましい酸化物の例としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、及び、カルシ

ウム、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、又はチタン元素の混合酸化物、並びに対応

する酸化物混合物、ハロゲン化マグネシウム、スチレン/ジビニルベンゼンコポリマー、

ポリエチレン、又はポリプロピレンが挙げられる。単独で、又は上記記載の好ましい酸化

物担体と組み合わせて用いることができる他の無機酸化物は、例えば、 $MgO$ 、 $ZrO_2$

40

、 $TiO_2$ 、又は $B_2O_3$ である。

【0045】

用いることのできる担体の好適な種類は、活性水素原子を有する基によって官能化され

ている多孔質有機担体によって構成されるものである。有機担体が部分的に架橋したスチ

レンポリマーであるものが特に好適である。このタイプの担体は、ヨーロッパ特許出願E

P-633272に記載されている。

【0046】

本発明にしたがって用いるのに特に好適な不活性担体の他の種類は、ポリオレフィン多

孔質プレポリマー、特にポリエチレンのものである。

本発明にしたがって用いるための不活性担体の更に好適な種類は、国際特許出願WO

50

95/32995において記載されているもののような多孔質ハロゲン化マグネシウムのものである。

【0047】

用いる担体材料は、好ましくは、 $10 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の比表面積、 $0.1 \sim 5 \text{ mL/g}$ の範囲の孔容積、及び $1 \sim 500 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する。 $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の比表面積、 $0.5 \sim 3.5 \text{ mL/g}$ の範囲の孔容積、及び $5 \sim 350 \mu\text{m}$ の範囲の平均粒径を有する担体が好ましい。 $200 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の比表面積、 $0.8 \sim 3.0 \text{ mL/g}$ の範囲の孔容積、及び $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する担体が特に好ましい。

【0048】

無機担体は、熱処理にかけて、例えば吸着水を除去することができる。かかる乾燥処理は、概して、 $80 \sim 300$ 、好ましくは $100 \sim 200$ で行われ、 $100 \sim 200$ における乾燥を減圧下及び/又は不活性ガス(例えば窒素)の雰囲気下で行うことが好ましく、或いは、無機担体は、 $200 \sim 1000$ で焼して、固体の所望の構造を生成するか及び/又は表面上に所望のOH濃度を与えることができる。また、担体は、金属アルキル、好ましくはアルミニウムアルキルのような通常のデシカント、クロロシラン又は $\text{SiCl}_4$ 、或いはメチルアルミノキサンを用いて化学的に処理することもできる。適当な処理法は、例えばWO 00/31090に記載されている。

【0049】

また、無機担体材料は、化学的に変性することもできる。例えば、シリカゲルを $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ で処理することによりシリカゲルの表面をフッ素化することができ、或いは、シリカゲルを、窒素、フッ素、又はイオウ含有基を有するシランで処理することによって、相応して変性されたシリカゲル表面を形成することができる。

【0050】

また、微粉化ポリオレフィン粉末(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、又はポリスチレン)のような有機担体材料を用いることもでき、同様に、使用前に適当な精製及び乾燥操作によって、吸着湿分、残留溶媒又は他の不純物を除去することが好ましい。また、官能化ポリマー担体、例えば、その官能基、例えばアンモニウム又はヒドロキシ基を介して少なくとも一つの触媒成分を固定化することができるポリスチレンをベースとする担体を用いることもできる。本発明の対象である触媒系を担体上に担持し、更に必要な場合にはそのままか又は水で予備反応させたアルキルアルミニウム化合物を付加することによって得られる固体化合物を、気相又はスラリー重合において有用に用いることができる。

【0051】

本発明の触媒系は、また、溶液重合法において用いることもできる。

本発明の目的のために、「溶液重合」という用語は、好ましくは、ポリマーが、用いる重合温度において重合媒体中に、完全に、及び少なくとも5重量%、より好ましくは5~50重量%の濃度範囲で可溶であることを意味する。

【0052】

ポリマーを重合媒体中に完全に可溶にするために、不活性溶解の存在下で、コポリマーのためのモノマーの混合物、或いはホモポリマーのための一つのみのポリマーを用いることができる。この溶媒は、ブタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、及びメチルシクロヘキサンのような、脂肪族若しくは脂環式の炭化水素であってよい。また、ミネラルスピリット又は水素化ディーゼル油フラクションを用いることもできる。また、トルエンのような芳香族炭化水素を用いることもできる。用いるのに好ましい溶媒は、シクロヘキサン及びメチルシクロヘキサンである。溶液重合法でプロピレンコポリマーを得るためにモノマーとしてプロピレンを用いる場合には、重合媒体の液相中のプロピレンの含量は、好ましくは5~60重量%、より好ましくは20~50重量%の範囲である。

【0053】

式(I)のメタロセン化合物を含む触媒系は、オレフィン、特に  $\alpha$ -オレフィンを高収

10

20

30

40

50

率で重合して高い分子量を有するポリマーを得るために用いることができる。したがって、本発明の更なる対象は、重合条件下、上記に記載の触媒系の存在下で、式： $\text{CH}_2 = \text{CHA}$ （式中、Aは水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基である）の1以上の $\alpha$ -オレフィンを接触させることを含む、 $\alpha$ -オレフィンポリマーの製造方法である。

【0054】

式： $\text{CH}_2 = \text{CHA}$ の $\alpha$ -オレフィンの非限定的な例は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、及び4-メチル-1-ペンテンであり、好ましい $\alpha$ -オレフィンは、エチレン、プロピレン、及び1-ブテンである。

【0055】

本発明の対象である式（I）のメタロセン化合物は、プロピレンの単独重合又は共重合に特に好適である。実際、本発明のメタロセンをベースとする触媒系を、プロピレンを単独重合又は共重合するために用いると、高い分子量を有するポリマーを高い収率で且つ高温で得ることができ、このために、50よりも高い重合温度を用い、60～200、好ましくは60～120の範囲であることもある工業プラントにおいて用いることが可能である。

【0056】

上記に記載のように、式（I）のメタロセン化合物はプロピレンの共重合に特に好適であり、したがって、本発明の更なる対象は、重合条件下、上記に記載の触媒系の存在下で、プロピレンを、エチレン、又は式： $\text{CH}_2 = \text{CHA}^1$ （式中、 $\text{A}^1$ は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基である）の1以上の $\alpha$ -オレフィンと接触させる工程を含む、プロピレンコポリマーの製造方法である。この方法は、上記に記載のように、好ましくは溶液中で行う。

【0057】

式： $\text{CH}_2 = \text{CHA}^1$ の $\alpha$ -オレフィンの例は、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、及び4-メチル-1-ペンテンであり、好ましい $\alpha$ -オレフィンは、エチレン、及び1-ブテンであり、より好ましい $\alpha$ -オレフィンはエチレンである。

【0058】

本発明の対象であるプロピレンコポリマーにおける $\alpha$ -オレフィン誘導単位の含量は、0.1～90モル%の範囲であり、好ましくは、5モル%～70モル%の範囲であり、より好ましくは、10モル%～60モル%の範囲である。

【0059】

本発明のメタロセン化合物は、また、エチレンと、より高級な $\alpha$ -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンとのコポリマーを製造するのに特に好適である。このコポリマーは、5～50モル%の範囲のコモノマー含量を有する。5～50モル%の範囲の1-ブテン誘導単位の含量を有するエチレン/1-ブテンコポリマーが特に好ましい。かかるコポリマーは、流動床又は攪拌床反応器のような気相プロセスを用いることによって高収率で得ることができる。

【0060】

上記に説明したように、本発明によるオレフィンの重合方法は、スラリー中のような、不活性化水素の存在下又は不存在下での液相中、又は気相中で行うことができる。炭化水素溶媒は、トルエンのような芳香族類であるか、或いはプロパン、ヘキサン、ヘプタン、イソブタン、又はシクロヘキサンのような脂肪族類のいずれかであってよい。

【0061】

一般に、重合温度は、概して、-100～+200の範囲であり、特に10～+100の範囲である。重合圧力は、概して、0.5～100barの範囲である。

重合温度がより低くなると、得られるポリマーの得られる分子量がより高くなる。

【0062】

重合収率は、触媒のメタロセン化合物の純度に依存する。したがって、本発明方法によって得られるメタロセン化合物は、そのまま用いるか、或いは精製処理にかけることができる。

【0063】

10

20

30

40

50

プロピレンの単独重合又は共重合のために用いた場合の式 (I) のメタロセン化合物の最適の挙動を考慮すると、本発明の対象であるメタロセン化合物をベースとする触媒系は、異相プロピレンコポリマーを製造するための多段階法において用いることができる。したがって、本発明の更なる対象は、以下の工程：

(a) 上記に記載の触媒系の存在下で、プロピレンを、場合によりエチレン又は式： $\text{CH}_2 = \text{CH} \text{A}^1$  (式中、 $\text{A}^1$  は  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$  アルキル基である) の 1 以上の - オレフィンと共に重合し；

(b) 重合条件下、工程 (a) で得られたポリマーの存在下で、且つ場合により更なる有機アルミニウム化合物の存在下において、プロピレンと、エチレン又は式： $\text{CH}_2 = \text{CH} \text{A}^1$  の 1 以上の - オレフィン、及び場合により非共役ジエンとを接触させる；

工程を含み；

但し、工程 (a) で製造されるポリマーは、モノマー誘導単位の量又はモノマー誘導単位の構造に関して、工程 (b) で製造されるコポリマーとは異なり；

工程 (a) で得られるポリマーの量は、全プロセスで得られるポリマーの 2 ~ 98 重量%であり、工程 (b) で得られるポリマーの量は、全プロセスで得られるポリマーの 98 ~ 2 重量%である；

多段階重合法である。

#### 【0064】

好ましくは、工程 (a) は、予備重合工程 (a - 1) を更に含む。

予備重合工程 (a - 1) は、好ましくは触媒系 1 g あたり 5 ~ 500 g のポリマーを含む予備重合触媒系を得るために、上記記載の触媒系を、式： $\text{CH}_2 = \text{CH} \text{A}$  (式中、A は、水素又は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキル基である) の 1 以上の - オレフィン (好ましくは、該 - オレフィンは、プロピレン又はエチレンである) と、- 20 ~ 70 の範囲の温度で接触させることによって行うことができる。

#### 【0065】

本発明の工程 (a) は、液相中 (ここで、重合媒体は不活性炭化水素溶媒であるか、或いは重合媒体は液体プロピレンであってよい) で、場合により不活性炭化水素溶媒の存在下、且つエチレン又は式  $\text{CH}_2 = \text{CH} \text{A}^1$  の 1 以上のモノマーの存在下で行うことができ、或いは工程 (a) は気相中で行うことができる。かかる炭化水素溶媒は、芳香族 (例えばトルエン) か又は脂肪族 (例えば、プロパン、ヘキサン、ヘプタン、イソブタン、シクロヘキサン、及び 2, 2, 4 - トリメチルペンタン) のいずれかであってよい。

#### 【0066】

好ましくは、重合媒体は液体プロピレンである。これは、場合により少量 (20 重量%以下、好ましくは 10 重量%以下、より好ましくは 5 重量%以下) の不活性炭化水素溶媒、又はエチレン若しくは式： $\text{CH}_2 = \text{CH} \text{A}^1$  の 1 以上のモノマーを含むことができる。

#### 【0067】

工程 (a) は、水素の存在下で行うことができる。重合反応中に存在する水素の量は、反応器中に存在するプロピレンに対して、好ましくは 1 ppm より多く、より好ましくは 5 ~ 2000 ppm であり、更に好ましくは 6 ~ 500 ppm である。水素は、重合反応の開始時か、或いは予備重合段階を行った後のその後の段階のいずれかにおいて加えることができる。

#### 【0068】

工程 (a) において得られるプロピレンポリマーは、プロピレンホモポリマー、或いは、20 モル%以下、好ましくは 0.1 ~ 10 モル%、より好ましくは 1 ~ 5 モル%の、エチレン若しくは式： $\text{CH}_2 = \text{CH} \text{A}^1$  の 1 以上の - オレフィンの誘導単位を含むプロピレンコポリマーである。好ましいモノマーは、エチレン又は 1 - ブテンである。好ましくは、工程 (a) においてプロピレンホモポリマーが製造される。

#### 【0069】

工程 (a) において得られるポリマーの量は、好ましくは、全プロセスにおいて製造さ

10

20

30

40

50

れるポリマーの 5 ~ 90 重量%の範囲であり、より好ましくは、これは、全プロセスにおいて製造される全ポリマーの 10 ~ 70 重量%、更に好ましくは 25 ~ 65 重量%の範囲である。

#### 【0070】

工程 (b) は、液相中 (ここで、重合媒体は不活性炭化水素溶媒であってよく、或いは重合媒体は液体プロピレンであってよい) で、場合により不活性炭化水素溶媒の存在下、且つエチレン又は式  $\text{CH}_2 = \text{CH-AR}^1$  の 1 以上のモノマーの存在下で行うことができ、或いは工程 (a) は気相中に行うことができる。好ましくは、工程 (b) は、気相中、好ましくは流動床又は攪拌床反応器内で行うことができる。重合温度は、概して、 $-100 \sim +200$  の範囲であり、好ましくは  $10 \sim +90$  の範囲である。重合圧力は、概して  $0.5 \sim 100 \text{ bar}$  の範囲である。

10

#### 【0071】

工程 (b) においては、5 ~ 90 モル%、好ましくは 10 ~ 50 モル%、より好ましくは 15 ~ 30 モル%の、エチレン又は式  $\text{CH}_2 = \text{CH-AR}^1$  の 1 以上の  $\alpha$ -オレフィンの誘導単位を含むプロピレンコポリマーが製造される。本発明の工程 (b) において用いることができる式  $\text{CH}_2 = \text{CH-AR}^1$  のモノマーの例は、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4,6-ジメチル-1-ヘプテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、及び 1-エイコセンである。好ましいモノマーは、エチレン又は 1-ブテンである。

20

#### 【0072】

工程 (b) において得られるポリマーの量は、好ましくは全プロセスにおいて製造されるポリマーの 10 ~ 95 重量%の範囲であり、好ましくは 30 ~ 90 重量%、より好ましくは 35 ~ 75 重量%の範囲である。

#### 【0073】

工程 (b) において得られるポリマーは、20 モル%以下の非共役ジエンを含んでいてもよい。非共役ジエンは、6 ~ 20 個の炭素原子を有する、直鎖、分岐鎖、又は環式の炭化水素ジエンであってよい。好適な非共役ジエンの例は、

- 1,4-ヘキサジエン及び 1,6-オクタジエンのような直鎖非環式ジエン；
- 5-メチル-1,4-ヘキサジエン、3,7-ジメチル-1,6-オクタジエン、3,7-ジメチル-1,7-オクタジエン、及びジヒドロミルセン及びジヒドロオシメンの混合異性体のような分岐鎖非環式ジエン；
- 1,3-シクロペンタジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,5-シクロオクタジエン、及び 1,5-シクロドデカジエンのような単環脂環式ジエン；
- テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ-(2,2,1)-ヘプタ-2,5-ジエンのような多環脂環式縮合及び橋架環式ジエン；及び
- 5-メチレン-2-ノルボルネン (MNB)、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-(4-シクロペンテニル)-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、及びノルボルナジエンのような、アルケニル、アルキリデン、シクロアルケニル、及びシクロアルキリデンノルボルネン；

30

40

である。

#### 【0074】

好ましいジエンは、1,4-ヘキサジエン (HD)、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB)、5-ビニリデン-2-ノルボルネン (VNB)、5-メチレン-2-ノルボルネン (MNB)、及びジシクロペンタジエン (DCPD) である。特に好ましいジエンは、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) 及び 1,4-ヘキサジエン (HD) である。

#### 【0075】

50

存在する場合には、非共役ジエンは、好ましくは、0.1～約20モル%、好ましくは0.5～15モル%、より好ましくは0.5～7モル%の量でポリマー中に含ませる。所望の場合には、全ジエン導入量を上記の限界内として、1種を超えるジエン、例えばHDおよびENBを同時に含ませることができる。

#### 【0076】

更なる多段階重合法は、以下の工程：

(a1) 上記に記載の触媒系の存在下で、プロピレンを、場合によりエチレン又は式： $\text{CH}_2 = \text{CHA}^1$  (式中、 $\text{A}^1$ は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基である)の-オレフィンから選択される1以上のモノマーと共に重合し；

(b1) 重合条件下、工程(a)で得られたポリマーの存在下で、且つ場合により更なる有機アルミニウム化合物の存在下において、エチレンと、プロピレン又は式： $\text{CH}_2 = \text{CHA}^1$ の1以上の-オレフィン、及び場合により非共役ジエンとを接触させる；  
工程を含み；

但し、工程(a1)で製造されるポリマーは、コモノマー誘導単位の量又はコモノマー誘導単位の構造に関して、工程(b1)で製造されるコポリマーとは異なり；

工程(a1)で得られるポリマーの量は、全プロセスで得られるポリマーの2～98重量%であり、工程(b1)で得られるポリマーの量は、全プロセスで得られるポリマーの98～2重量%である。

#### 【0077】

好ましくは、工程(a1)は、更に予備重合工程(a1-1)を含む。

予備重合工程(a1-1)は、好ましくは触媒系1gあたり5～500gのポリマーを含む予備重合触媒系を得るために、上記記載の触媒系を、式： $\text{CH}_2 = \text{CHA}$  (式中、Aは、水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基である)の1以上の-オレフィン(好ましくは、該-オレフィンは、プロピレン又はエチレンである)と、-20～70の範囲の温度で接触させることによって行うことができる。

#### 【0078】

工程(a1)は、液相中(ここで、重合媒体は不活性化水素溶媒であるか、或いは重合媒体は液体プロピレンであってよい)で、場合により不活性化水素溶媒、且つエチレン又は式 $\text{CH}_2 = \text{CHA}^1$ の1以上のコモノマーの存在下で行うことができ、或いは工程(a1)は気相中で行うことができる。かかる炭化水素溶媒は、芳香族(例えばトルエン)か又は脂肪族(例えば、プロパン、ヘキサン、ヘプタン、イソブタン、シクロヘキサン、及び2,2,4-トリメチルペンタン)のいずれかであってよい。

#### 【0079】

好ましくは、重合媒体は液体プロピレンである。これは、場合により少量(20重量%以下、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下)の不活性化水素溶媒、又はエチレン若しくは式： $\text{CH}_2 = \text{CHA}^1$ の1以上のコモノマーを含むことができる。

#### 【0080】

工程(a1)は、水素の存在下で行うことができる。重合反応中に存在する水素の量は、反応器中に存在するプロピレンに対して、好ましくは1ppmより多く、より好ましくは5～2000ppmであり、更に好ましくは6～500ppmである。水素は、重合反応の開始時か、或いは予備重合工程を行った後のその後の段階のいずれかにおいて加えることができる。

#### 【0081】

工程(a1)において得られるプロピレンポリマーは、プロピレンホモポリマー、或いは、20モル%以下、好ましくは0.1～10モル%、より好ましくは1～5モル%の、エチレン若しくは式： $\text{CH}_2 = \text{CHA}^1$ の1以上の-オレフィンの誘導単位を含むプロピレンコポリマーである。好ましいコモノマーは、エチレン又は1-ブテンである。好ましくは、工程(a1)においてプロピレンホモポリマーが製造される。

#### 【0082】

工程 ( a 1 ) において得られるポリマーの量は、好ましくは、全プロセスにおいて製造されるポリマーの 5 ~ 9 0 重量 % の範囲であり、より好ましくは、これは、全プロセスにおいて製造される全ポリマーの 1 0 ~ 7 0 重量 % 、更に好ましくは 2 5 ~ 6 5 重量 % の範囲である。

#### 【 0 0 8 3 】

工程 ( b 1 ) は、液相中 ( ここで、重合媒体は不活性化水素溶媒であってよく、或いは重合媒体は、エチレン、プロピレン、又は式  $\text{CH}_2 = \text{CH A}^1$  の 1 以上のモノマーのような液体モノマーであってよい ) で、場合により不活性化水素溶媒の存在下で行うことができ、或いは工程 ( b 1 ) は気相中で行うことができる。好ましくは、工程 ( b 1 ) は、気相中、好ましくは流動床又は攪拌床反応器内で行う。重合温度は、概して、 - 1 0 0 ~ + 2 0 0 、好ましくは 1 0 ~ + 9 0 の範囲である。重合圧力は、概して 0 . 5 ~ 1 0 0 b a r の範囲である。

10

#### 【 0 0 8 4 】

工程 ( b 1 ) においては、 5 ~ 9 0 モル % 、好ましくは 1 0 ~ 5 0 モル % 、より好ましくは 1 5 ~ 3 0 モル % の、プロピレン又は式  $\text{CH}_2 = \text{CH A}^1$  の 1 以上の - オレフィンの誘導単位を含むエチレンコポリマーが製造される。本発明の工程 ( b 1 ) において用いることができる式  $\text{CH}_2 = \text{CH A}^1$  のモノマーの例は、 1 - ブテン、 1 - ペンテン、 4 - メチル - 1 - ペンテン、 1 - ヘキセン、 1 - オクテン、 4 , 6 - ジメチル - 1 - ヘプテン、 1 - デセン、 1 - ドデセン、 1 - テトラデセン、 1 - ヘキサデセン、 1 - オクタデセン、及び 1 - エイコセンである。好ましいモノマーは、プロピレン又は 1 - ブテンである。

20

#### 【 0 0 8 5 】

工程 ( b 1 ) において得られるポリマーの量は、好ましくは全プロセスにおいて製造されるポリマーの 1 0 ~ 9 5 重量 % の範囲であり、好ましくは 3 0 ~ 9 0 重量 % 、より好ましくは 3 5 ~ 7 5 重量 % の範囲である。

#### 【 0 0 8 6 】

工程 ( b 1 ) において得られるポリマーは、 2 0 モル % 以下の非共役ジエンを含んでもよい。非共役ジエンは、 6 ~ 2 0 個の炭素原子を有する、直鎖、分岐鎖、又は環式の炭化水素ジエンであってよい。好適な非共役ジエンの例は、

30

- 1 , 4 - ヘキサジエン及び 1 , 6 - オクタジエンのような直鎖非環式ジエン ;
- 5 - メチル - 1 , 4 - ヘキサジエン、 3 , 7 - ジメチル - 1 , 6 - オクタジエン、 3 , 7 - ジメチル - 1 , 7 - オクタジエン、及びジヒドロミルセン及びジヒドロオシメンの混合異性体のような分岐鎖非環式ジエン ;
- 1 , 3 - シクロペンタジエン、 1 , 4 - シクロヘキサジエン、 1 , 5 - シクロオクタジエン、及び 1 , 5 - シクロデカジエンのような単環脂環式ジエン ;
- テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ - ( 2 , 2 , 1 ) - ヘプタ - 2 , 5 - ジエンのような多環脂環式縮合及び橋架環式ジエン ; 及び
- 5 - メチレン - 2 - ノルボルネン ( M N B ) 、 5 - プロペニル - 2 - ノルボルネン、 5 - イソプロピリデン - 2 - ノルボルネン、 5 - ( 4 - シクロペンテニル ) - 2 - ノルボルネン、 5 - シクロヘキシリデン - 2 - ノルボルネン、 5 - ビニル - 2 - ノルボルネン、及びノルボルナジエンのような、アルケニル、アルキリデン、シクロアルケニル、及びシクロアルキリデンノルボルネン ;

40

である。

#### 【 0 0 8 7 】

好ましいジエンは、 1 , 4 - ヘキサジエン ( H D ) 、 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン ( E N B ) 、 5 - ビニリデン - 2 - ノルボルネン ( V N B ) 、 5 - メチレン - 2 - ノルボルネン ( M N B ) 、及びジシクロペンタジエン ( D C P D ) である。特に好ましいジエンは、 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン ( E N B ) 及び 1 , 4 - ヘキサジエン ( H D ) である。

50

## 【 0 0 8 8 】

存在する場合には、非共役ジエンは、好ましくは、0.1～約20モル%、好ましくは0.5～15モル%、より好ましくは0.5～7モル%の量でポリマー中に含ませる。所望の場合には、全ジエン導入量を上記の限界内として、1種を超えるジエン、例えばHDおよびENBを同時に含ませることができる。

## 【 0 0 8 9 】

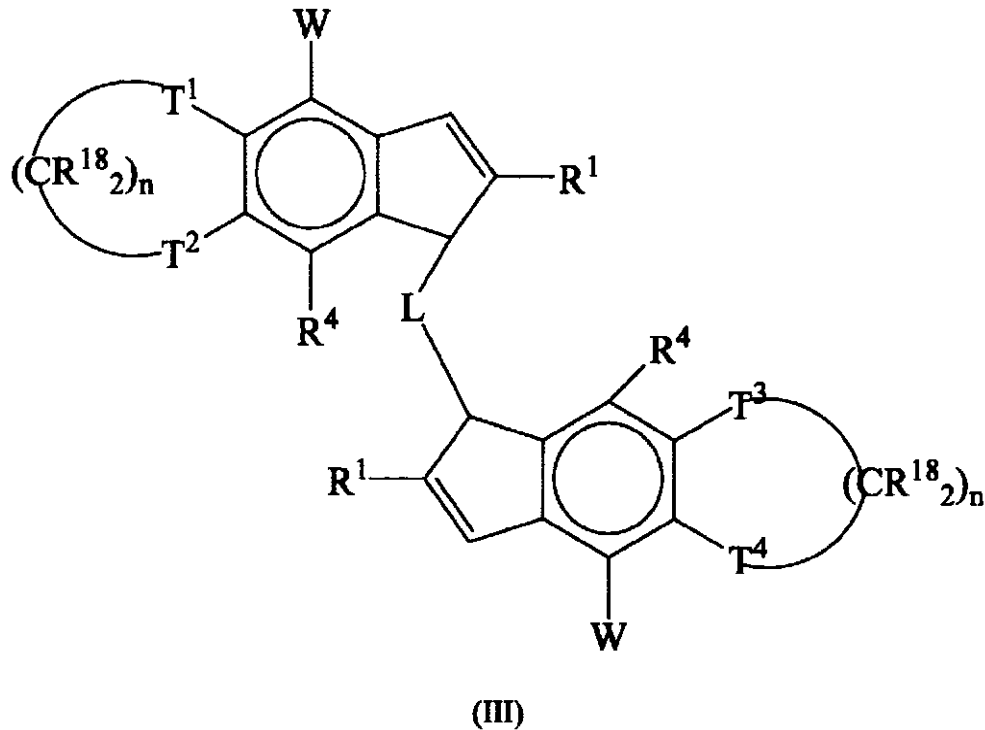
本発明の方法は、一つの反応器内、又は直列の二つ以上の反応器内で行うことができる。

本発明の更なる対象は、次式(III)：

## 【 0 0 9 0 】

10

## 【 化 1 1 】



20

30

## 【 0 0 9 1 】

(式中、L、R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、T<sup>1</sup>、T<sup>2</sup>、T<sup>3</sup>、T<sup>4</sup>及びWは、上記に記載した意味を有する)

のリガンド、又はその二重結合異性体である。

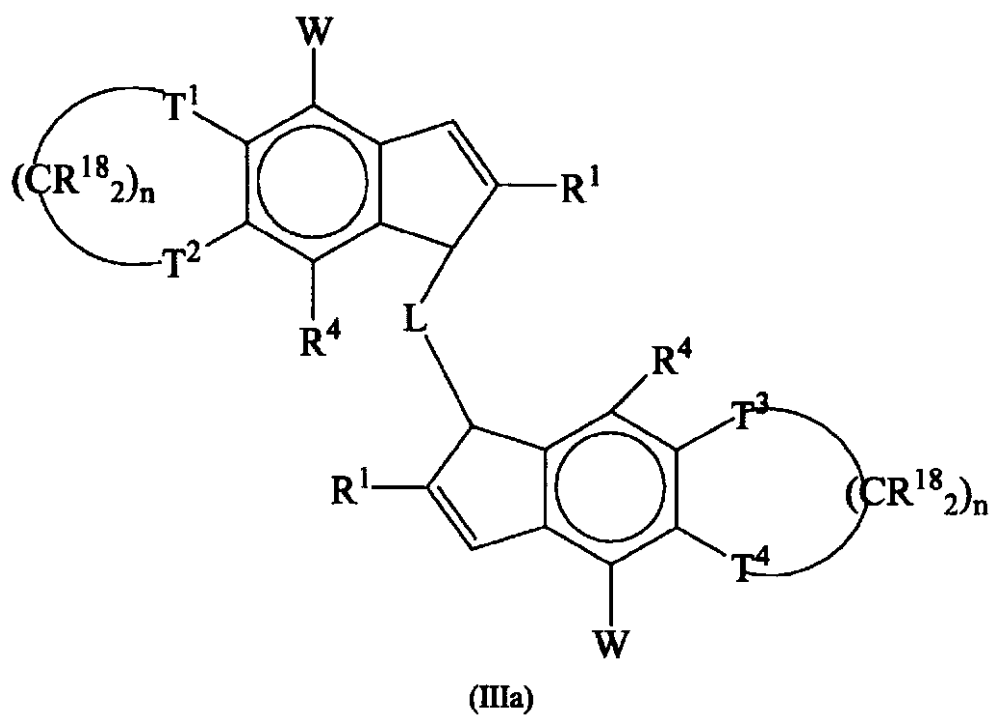
## 【 0 0 9 2 】

好ましいリガンドは、次式(IIIIa)、(IIIIb)、(IIIIc)、又は(IIII d)：

## 【 0 0 9 3 】



【化 1 2】

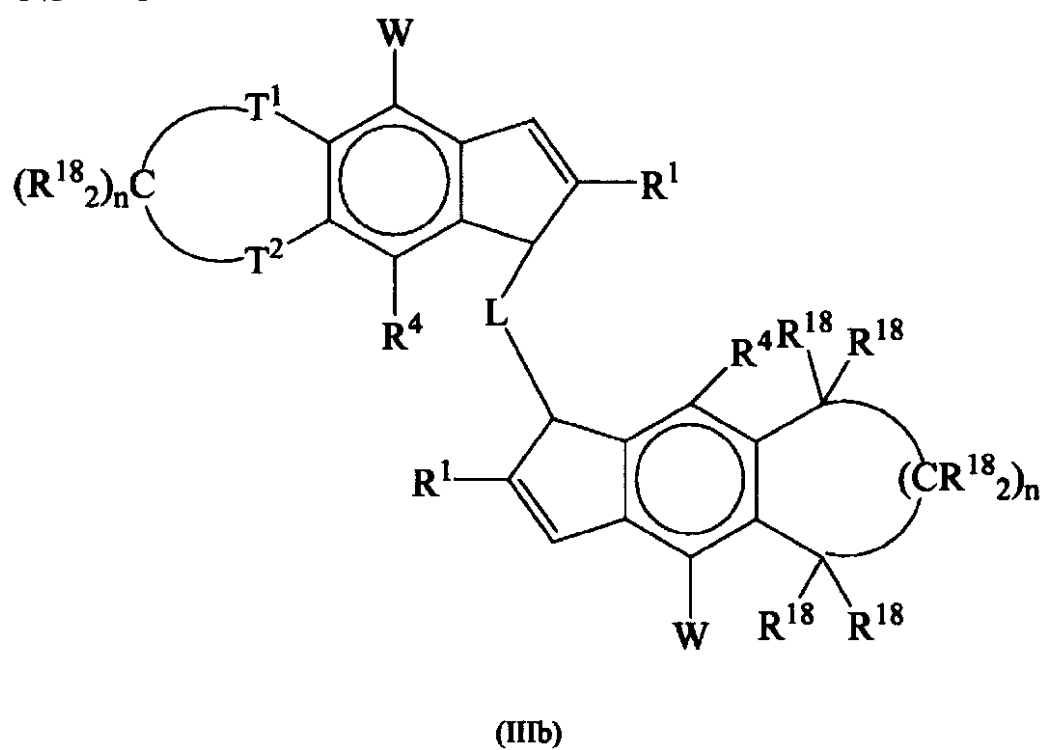


10

20

【 0 0 9 4】

【化 1 3】



30

40

【 0 0 9 5】

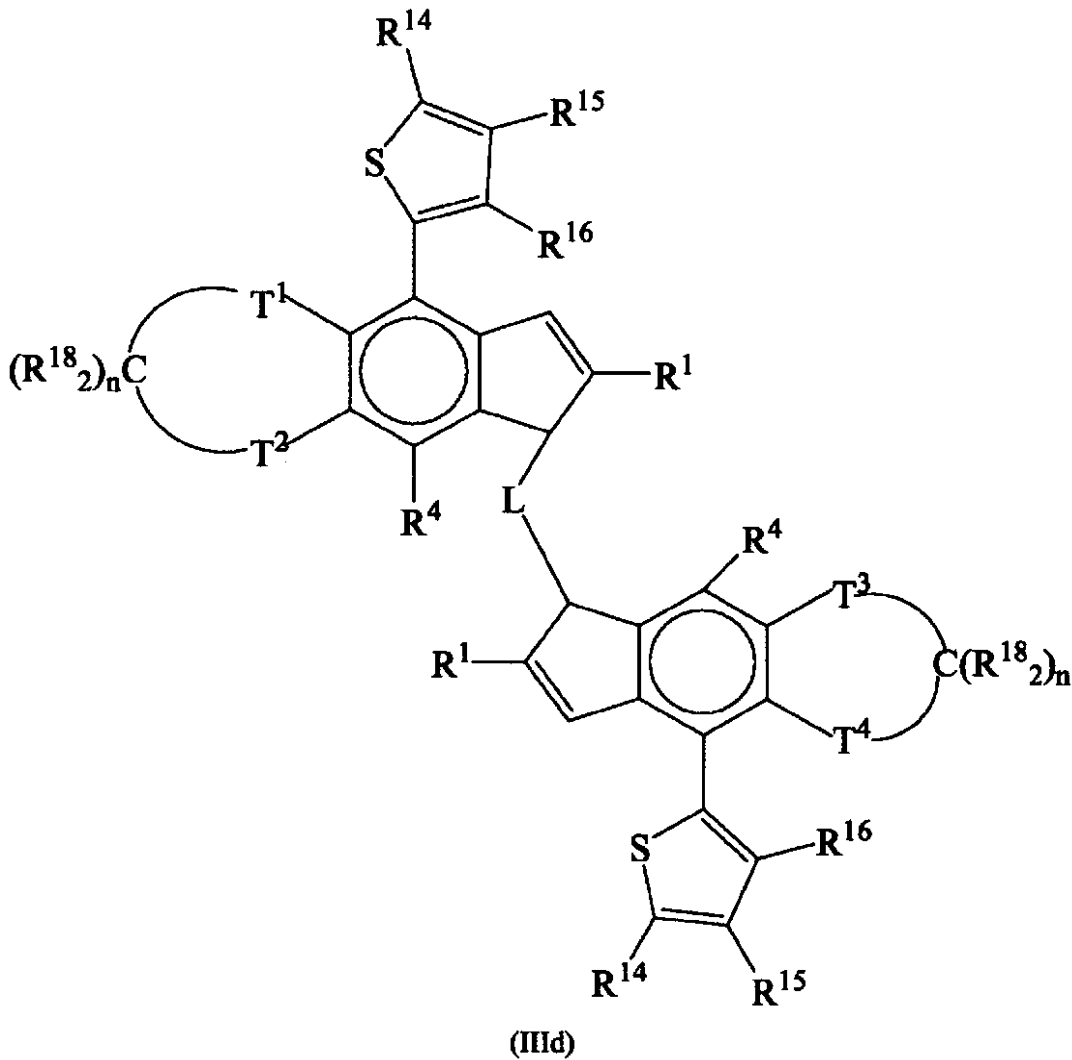
10



30

【 0 0 9 6 】

【化 1 5】



【0097】

(式中、L、W、n、 $R^1 \sim R^{18}$ は、上記に記載した意味を有する)を有するか、又はその二重結合異性体である。

式(I)のメタロセン化合物は、ジアニオンを、金属四ハロゲン化物、例えば四塩化ジルコニウムのような好適な遷移金属源と反応させる工程を含む方法によって得ることができる。ジアニオンは、例えば、例えばブチル又はメチルリチウムのような有機リチウム化合物を用いることによる式(III)のリガンドの脱プロトン化によって得ることができる。

【0098】

式(III)のリガンドは、次式(IV)及び(V)：

【0099】

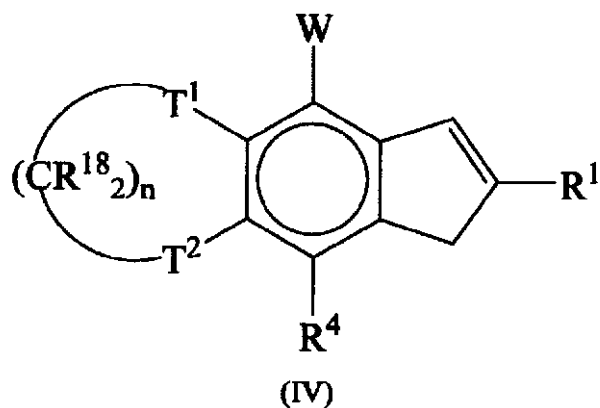
10

20

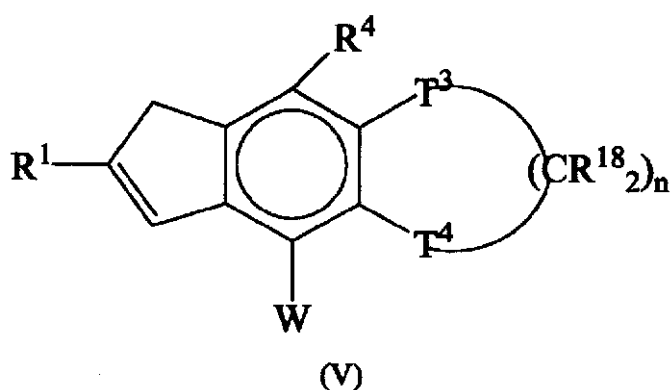
30

40

## 【化 1 6】



10



20

## 【 0 1 0 0】

(式中、 $T^1$ 、 $T^2$ 、 $T^3$ 、 $T^4$ 、 $R^1$ 、 $R^4$ 、 $R^{18}$ 、及びWは、上記に記載した意味を有する)

のシクロペンタジエニル部分から出発して、以下の工程：

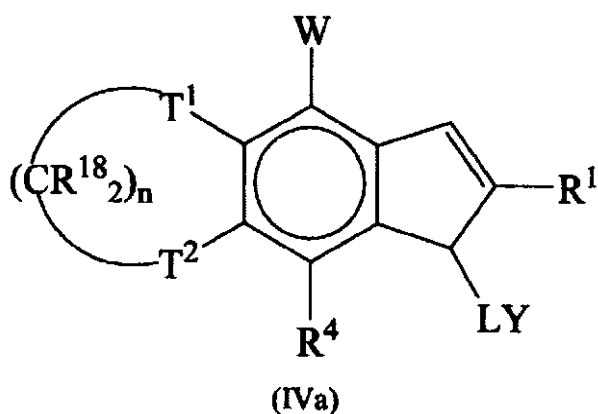
(a) 式(IV)の化合物及び/又はその二重結合異性体を、 $T^5_j B$ 、 $T^5 M g T^6$ 、ナトリウム及びカリウムヒドリド、金属ナトリウム及びカリウム(ここで、 $T^5$ 、 $j$ 、 $B$ 、及び $T^6$ は上記に定義した通りである)から選択される塩基と、該塩基と式(IV)の化合物との間のモル比を少なくとも1:1として(過剰量の該塩基を用いることができる)接触させ；

30

(b) 工程(a)で得られたアニオン性化合物を、式： $LY^2$ (式中、Lは上記に定義した通りであり、Yは、塩素、臭素、及びヨウ素であり、好ましくはYは塩素又は臭素である)の化合物と接触させて、次式(IVa)：

## 【 0 1 0 1】

## 【化 1 7】



40

## 【 0 1 0 2】

の化合物を形成し；

(c) 式(IVa)の化合物を、工程(a)に記載したようにして得られた式(V)の

50

化合物のアニオン性誘導体と接触させる；  
工程を含む方法によって容易に調製することができる。

#### 【0103】

C2対称形化合物の場合には、上記に記載の方法は、また、計算量の式： $LY_2$ の化合物を工程(a)で形成されたジアニオン性誘導体と反応させることによって、「ワンボット」で行うこともできる。

#### 【0104】

上記の方法は、好ましくは、極性又は非極性の非プロトン性溶媒中で行う。かかる非プロトン性溶媒は、好ましくは、ハロゲン化されていてもよい芳香族若しくは脂肪族炭化水素、又はエーテルであり；より好ましくは、ベンゼン、トルエン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、及びこれらの混合物から選択される。上記の方法は、 $-100 \sim +80$ 、より好ましくは $-20 \sim +70$ の範囲の温度で行う。

10

#### 【0105】

以下の実施例は、本発明を例示するためのものであり、本発明を制限するものではない。

#### 【実施例】

#### 【0106】

一般的記述

テトラヒドロナフタレン中の固有粘度(IV)

20

ポリマーを135で1時間溶解することによって得られたテトラヒドロナフタレン(THN)溶液中において、実施例1～5に関する測定を行った。

#### 【0107】

$^{13}C$ -NMR測定

100.61MHzで操作したBruker DPX400分光光度計を用いた $^{13}C$ -NMR分析によって、コポリマーの化学組成及びコモノマー分布を調べた。試料を1,1,2,2-テトラクロロエタンの8%(w/v)溶液として測定し、120において、90°のパルス、 $^1H$ - $^{13}C$ カップリングを除去するためのパルスとCPDとの間の遅延12秒で、 $^{13}C$ -NMRスペクトルを記録した。6000Hzのスペクトルウィンドウを用いて、32Kのデータ点で約1Kの過渡スペクトルを保存した。29.9ppmにおけるSピーク(参照文献1にしたがって命名)を内部参照として用いた。参照文献1にしたがってトライアドから反応性比 $r_1 \times r_2$ の積を算出した。参照文献2にしたがってコポリマーの組成及びトライアド分布を測定した。

30

#### 【0108】

参照文献1: Carman, C. J.; Harrington, R. A.; Wilkes, C. E., *Macromolecules* 1977, 10, 563。

参照文献2: Kakugo, M.; Naito, Y.; Mizunuma, K., *Macromolecules* 1982, 15, 1150。

#### 【0109】

化学物質及び記述

40

全ての化学物質は、標準的なSchlenk法を用いて取り扱った。

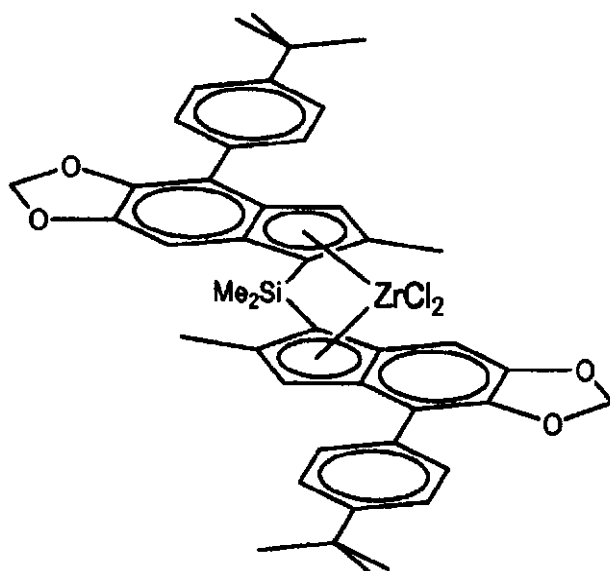
メチルアルモキサンの(MAO)は、Albermarleから30%wt/vトルエン溶液として入手してそのまま用い、シリカはINEOSから入手した(ES70Y, 100ミクロン)。

#### 【0110】

$\mu$ -{ビス[5-8-(4-tert-ブチルフェニル)-6-メチル-5H-インデノ[5,6-d][1,3]ジオキソル-5-イル]ジメチルシランジイル}ジクロロジルコニウム(IV)(A-1)の合成

#### 【0111】

## 【化 18】



10

## 【0112】

5 - (クロロメチル) - 1, 3 - ベンゾジオキソールの合成

ピペロニルアルコール (45.64 g、300ミリモル) を、340 mL の乾燥ベンゼン中に溶解し、攪拌しながら  $\text{SOCl}_2$  (37 mL) を滴加した。溶液を1時間還流し、冷却し、ロータリーエバポレーター (浴温は50 未満とした) 上で蒸発させた。得られた暗緑色の残渣を更なる精製を行わずに用いた。

20

## 【0113】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 20 ) : 6.90 (s, 1H); 6.87 (d, 1H); 6.79 (d, 1H)  $\{\text{C}_{Ar}\text{-H}\}$  ; 5.98 (s, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{O}-$ ); 4.54 (s, 2H,  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ )。

## 【0114】

2 - (1, 3 - ベンゾジオキソール - 5 - イルメチル) - 2 - メチルマロン酸、及び 3 - (1, 3 - ベンゾジオキソール - 5 - イル) - 2 - メチルプロパン酸の合成

$\text{EtONa}$  の加熱溶液 (7.58 g (330ミリモル) の  $\text{Na}$  及び 250 mL のエタノールより) にジエチル 2 - メチルマロネート (57.5 g、330ミリモル) を加え、反応混合物を30分攪拌した。予め得られた  $\text{EtOH}$  (40 mL) 中の 5 - (クロロメチル) - 1, 3 - ベンゾジオキソール (300ミリモル) を滴加し、得られた混合物を6時間還流し、一晚攪拌した。 $\text{H}_2\text{O}$  (85 mL) 中の  $\text{KOH}$  (51 g) を加え、混合物を4時間還流した。揮発分を減圧下で除去し、残渣を水 (500 mL) 中に溶解し、ヘキサン ( $2 \times 100 \text{ mL}$ ) で抽出し、水層を pH 約 1 に酸性化 ( $\text{HCl}$ ) した。結晶酸を濾別し、冷水で洗浄し、真空で乾燥した。

30

## 【0115】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 20 ) : 13.0-12.5 (ブロード,  $-\text{COOH}$ ); 6.77 (d, 1H); 6.69 (s, 1H); 6.62 (d, 1H)  $\{\text{C}_{Ar}\text{-H}\}$  ; 5.94 (s, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{O}-$ ); 2.99 (s, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ) 1.15 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ )。

40

## 【0116】

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 20 ) : 173.4 ( $-\text{COOH}$ ); 147.2; 146.3; 130.6 ( $>\text{C}=\text{}$ ); 123.0; 110.0; 107.6 ( $-\text{CH}=\text{}$ ); 100.6 ( $-\text{OCH}_2\text{O}-$ ); 53.8; 20.1; 18.8 ( $-\text{CH}_2-$ ,  $>\text{C}<$  及び  $-\text{CH}_3$ )。

## 【0117】

得られた 2 - (1, 3 - ベンゾジオキソール - 5 - イルメチル) - 2 - メチルマロン酸を、170 ~ 180 に10分間加熱した。残渣は実質的に純粋な 3 - (1, 3 - ベンゾジオキソール - 5 - イル) - 2 - メチルプロパン酸 (47.58 g、収率 76.2% (ピペロニルアルコール基準)) であった。

## 【0118】

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 20 ) : 11.5-11.0 (ブロード,  $-\text{COOH}$ ); 6.75 (d, 1H); 6.70 (s, 1H

50

); 6.66 (d, 1H) {C<sub>Ar</sub>-H}; 5.95 (s, 2H, -OCH<sub>2</sub>O-); 3.00 (m, 1H); 2.72 (m, 1H); 2.61 (m, 1H){>CHCH<sub>2</sub>-}; 1.19 (d, 3H, -CH<sub>3</sub>)。

【 0 1 1 9 】

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 ) : 182.5 (-COOH); 147.6; 146.0; 132.7 (>C=); 121.9; 109.3; 108.1 (-CH=); 100.8 (-OCH<sub>2</sub>O-); 41.5 (>CH-); 39.0 (-CH<sub>2</sub>-); 16.4 (-CH<sub>3</sub>)。

【 0 1 2 0 】

6 - メチル - 6 , 7 - ジヒドロ - 5 H - インデノ [ 5 , 6 - d ] [ 1 , 3 ] ジオキソル - 5 - オンの合成

上記で得られた酸 ( 4 7 . 5 8 g、2 2 8 . 5 ミリモル ) を乾燥ベンゼン ( 4 5 0 m L ) 中に溶解し、S O C l<sub>2</sub> ( 5 6 m L ) を加えた。得られた混合物を、室温で 0 . 5 時間 10  
 攪拌し、更に 3 時間還流し、蒸発させた。残渣を C H<sub>2</sub> C l<sub>2</sub> ( 4 7 0 m L ) 中に溶解し、0 に冷却し、C H<sub>2</sub> C l<sub>2</sub> ( 1 8 0 m L ) 中の S n C l<sub>4</sub> ( 3 4 m L、2 9 0 ミリモル ) を加えた。反応混合物を室温に加温し、3 0 分間攪拌し、氷 / H C l ( 3 0 0 m L ) 中に注ぎ、C H<sub>2</sub> C l<sub>2</sub> ( 6 × 1 0 0 m L ) で抽出した。有機フラクションを合わせて、M g S O<sub>4</sub> 上で乾燥し、S i O<sub>2</sub> を通し、蒸発させて、固体生成物を得た。収量 4 3 . 4 g ( 1 0 0 % ) 。

【 0 1 2 1 】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 ) : 7.08 (s, 1H); 6.81 (s, 1H) {C<sub>Ar</sub>-H}; 6.07 (s, 2H, -OCH<sub>2</sub>O-); 3.28 (m, 1H); 2.70 (m, 1H); 2.61 (m, 1H) {>CHCH<sub>2</sub>-}; 1.29 (d, 3H, -CH<sub>3</sub>)。 20

【 0 1 2 2 】

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 ) : 207.6 (>C=O); 154.4; 151.1; 148.4; 130.9 (>C=); 105.8; 102.6 (-CH=); 102.3 (-OCH<sub>2</sub>O-); 42.6 (>CH-); 35.1 (-CH<sub>2</sub>-); 16.8 (-CH<sub>3</sub>)。

【 0 1 2 3 】

8 - ブロモ - 6 - メチル - 6 , 7 - ジヒドロ - 5 H - インデノ [ 5 , 6 - d ] [ 1 , 3 ] ジオキソル - 5 - オンの合成

C H<sub>2</sub> C l<sub>2</sub> ( 9 3 m L ) 中の 6 - エチル - 6 , 7 - ジヒドロ - 5 H - インデノ [ 5 , 6 - d ] [ 1 , 3 ] ジオキソル - 5 - オン ( 4 0 . 0 1 g、2 1 0 . 3 7 ミリモル ) の溶液及び水 ( 6 2 m L ) 中の N a O A c ( 3 5 . 3 2 g、4 3 0 . 6 ミリモル ) の溶液のよく攪拌した混合物中に、B r<sub>2</sub> ( 1 1 . 4 2 m L、2 2 1 . 4 4 ミリモル ) を 0 で滴加した。室温で 2 0 時間攪拌した後、1 1 . 5 g の A c O N a 及び 3 . 4 2 m L の B r<sub>2</sub> ( 30  
 出発量の 3 0 % ) を加えた。この手順を 2 4 時間後に繰り返し、得られた混合物を更に 4 8 時間攪拌した。得られた混合物を、C H<sub>2</sub> C l<sub>2</sub> ( 2 0 0 m L ) によって希釈し、有機層を分離し、水 ( 3 5 0 m L ) で洗浄し、M g S O<sub>4</sub> 上で乾燥し、蒸発させた。残渣をヘキサン - ベンゼン ( 3 : 1 ) から再結晶して、3 2 . 8 3 g ( 5 8 % ) の白黄色の固体を得た。

【 0 1 2 4 】

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 ) : 7.07 (s, 1H, C<sub>Ar</sub>-H); 6.16 (s, 2H, -OCH<sub>2</sub>O-); 3.26 (m, 1H); 2.75 (m, 1H); 2.57 (m, 1H){>CHCH<sub>2</sub>-}; 1.33 (d, 3H, -CH<sub>3</sub>)。

【 0 1 2 5 】

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 20 ) : 204.5 (>C=O); 152.0; 150.1; 148.5; 132.2; 99.5 (>C=); 102.6; (-CH=); 101.8 (-OCH<sub>2</sub>O-); 42.3 (>CH-); 35.2 (-CH<sub>2</sub>-); 16.4 (-CH<sub>3</sub>)。 40

【 0 1 2 6 】

8 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 6 - メチル - 6 , 7 - ジヒドロ - 5 H - インデノ [ 5 , 6 - d ] [ 1 , 3 ] ジオキソル - 5 - オンの合成

D M E ( 3 7 5 m L ) / H<sub>2</sub> O ( 1 2 5 m L ) 中の、8 - ブロモ - 6 - メチル - 6 , 7 - ジヒドロ - 5 H - インデノ [ 5 , 6 - d ] [ 1 , 3 ] ジオキソル - 5 - オン ( 3 2 . 8 3 g、1 2 2 ミリモル )、t e r t - ブチルフェニルボロン酸 ( 2 8 . 3 4 g、1 5 8 . 6 ミリモル )、及び N a<sub>2</sub> C O<sub>3</sub> ( 3 3 . 6 2 g、3 1 7 . 2 ミリモル ) のよく攪拌した混合物に、P d ( O A c )<sub>2</sub> ( 0 . 8 2 g、3 . 6 6 ミリモル ) 及び P P h<sub>3</sub> ( 1 . 9 2 g、7 . 3 2 ミリモル ) を加えた。得られた混合物を、攪拌しながら 8 時間還流し、冷却 50

し、水中に注ぎ、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 × 150 mL) で抽出した。有機相を合わせて、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液、水で洗浄し、 $\text{MgSO}_4$  上で乾燥し、蒸発させ、シリカゲル上の単純なクロマトグラフィー (溶出液: ベンゼン、次に  $\text{Et}_2\text{O}$ ) によってジ - tert - ブチルピフェニルから精製し、真空中で乾燥させた。収量 30.63 g (77.9%)。

【0127】

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 20 ) : 7.56 (d, 2H); 7.49 (d, 2H); 7.18 (s, 1H)  $\{\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}\}$ ; 6.10 (s, 1H); 6.09 (s, 1H)  $\{-\text{OCH}_2\text{O}-\}$ ; 3.33 (m, 1H); 2.73 (m, 1H); 2.65 (m, 1H)  $\{>\text{CHCH}_2-\}$ ; 1.44 (s, 9H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.33 (d, 3H,  $-\text{CH}_3$ )。

【0128】

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 20 ) : 207.4 ( $>\text{C}=\text{O}$ ); 151.1; 148.9; 148.4; 131.3; 130.0; 120.8; 97.7 ( $>\text{C}=\text{}$ ); 128.7; 128.2; 125.4 ( $-\text{CH}=\text{}$ ); 101.9 ( $-\text{OCH}_2\text{O}-$ ); 42.4 ( $>\text{CH}-$ ); 34.6; 34.5 ( $-\text{CH}_2-$  及び  $>\text{C}<$ ); 31.2; 16.4 ( $-\text{CH}_3$ )。 10

【0129】

4 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 6 - メチル - 5 H - インデノ [5, 6 - d] [1, 3] ジオキソールの合成

$\text{Et}_2\text{O}$  (200 mL) 中の 8 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 6 - メチル - 6, 7 - ジヒドロ - 5 H - インデノ [5, 6 - d] [1, 3] ジオキソール - 5 - オン (30.63 g、95 ミリモル) を、 $\text{Et}_2\text{O}$  (60 mL) 中の  $\text{LiAlH}_4$  (1.08 g、28.5 ミリモル) の冷却 (-40 ) 懸濁液に加えた。得られた混合物を、室温に加温し、更に 1.5 時間攪拌した。次に、2% の  $\text{HCl}$  (100 mL) を加え、得られた混合物を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 × 100 mL) で抽出した。有機相を水で洗浄し、 $\text{MgSO}_4$  上で乾燥し、蒸発させた。フラスコにアルゴンを散布し、ベンゼン (300 mL) 及び p - TSA (0.2 g) を加え、得られた溶液を、Dean - Stark ヘッド (TLC によって制御、ベンゼン) を用いて 2 時間還流した。次に、得られた黄色の溶液を、水、 $\text{KHCO}_3$  水溶液、水で洗浄し、 $\text{MgSO}_4$  上で乾燥し、シリカゲルを通し、蒸発させた。残渣をヘキサン -  $\text{Et}_2\text{O}$  (約 10 : 1) から再結晶して、19.7 g (67.7%) の白色の結晶生成物を得た。 20

【0130】

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 20 ) : 7.57 (d, 2H); 7.52 (d, 2H); 6.80 (s, 1H)  $\{\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}\}$ ; 6.45 (s, 1H,  $=\text{CH}-$ ); 5.98 (s, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{O}-$ ); 3.33 (s, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ); 2.14 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ); 1.41 (s, 9H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )。 30

【0131】

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 20 ) : 150.3; 146.6; 145.0; 139.9; 134.9; 132.2; 120.4; 97.1 ( $>\text{C}=\text{}$ ); 128.5; 126.7; 125.3; 100.2 ( $-\text{CH}=\text{}$ ); 100.7 ( $-\text{OCH}_2\text{O}-$ ); 42.4 ( $-\text{CH}_2-$ ); 34.6 ( $>\text{C}<$ ); 31.3; 16.7 ( $-\text{CH}_3$ )。 30

【0132】

ビス [8 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 6 - メチル - 5 H - インデノ [5, 6 - d] [1, 3] ジオキソール - 5 - イル] (ジメチル) シランの合成

$\text{Et}_2\text{O}$  (60 mL) 中の 4 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 6 - メチル - 5 H - インデノ [5, 6 - d] [1, 3] ジオキソール (6.13 g、20 ミリモル) の溶液を -40 に冷却し、ヘキサン中の n - BuLi (1.6 M、12.9 mL、20.6 ミリモル) を加えた。得られた混合物を、室温に加温し、3 時間攪拌し、-60 に冷却し、 $\text{CuCN}$  (54 mg、0.6 ミリモル) を加えた。15 分後、 $\text{SiMe}_2\text{Cl}_2$  (1.23 mL、10.2 ミリモル) を加えた。得られた混合物を室温に加温し、16 時間攪拌した。 $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL) 及びベンゼン (200 mL) を加え、有機相を分離し、 $\text{MgSO}_4$  上で乾燥し、シリカゲルを通し、蒸発させた。残渣を真空中で乾燥し (淡黄色の固体)、精製せずに用いた。 40

【0133】

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 20 ) : 7.56 (m, 6H); 7.69-7.54 (d群, 8H); 7.00 (s); 6.99 (s) (2H)  $\{\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}\}$ ; 6.82 (bs); 6.81 (bs)  $\{2\text{H}, -\text{CH}=\text{}\}$ ; 6.04 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2\text{O}-$ ); 3.78 (s); 3. 50



76 (s){2H, >CH-}; 2.30 (bs); 2.28 (bs){6H, -C-CH<sub>3</sub>}; 1.49 (s); 1.48 (s){18H, -C(C H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}; -0.07 (s); -0.10 (s){6H, Si-CH<sub>3</sub>}。

#### 【0134】

μ - {ビス - [ 5 - 8 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 6 - メチル - 5 H - インデノ [ 5 , 6 - d ] [ 1 , 3 ] ジオキソル - 5 - イル ] ジメチルシランジイル } ジクロロジルコニウム ( I V ) ( A - 1 ) の合成

ビス [ 8 - ( 4 - t e r t - ブチルフェニル ) - 6 - メチル - 5 H - インデノ [ 5 , 6 - d ] [ 1 , 3 ] ジオキソル - 5 - イル ] ( ジメチル ) シラン ( 3 . 3 5 g 、 5 ミリモル ) を E t <sub>2</sub> O ( 4 0 m L ) 中に溶解し、 - 4 0 に冷却し、 n - B u L i ( ヘキサン中 1 . 6 M 、 6 . 6 m L 、 1 0 . 5 ミリモル ) を加えた。反応混合物を室温に加温し、3 時間 10 攪拌し、蒸発させた。得られた黄色の粉末をペンタン ( 8 0 m L ) 中に懸濁し、 - 6 0 に冷却し、Z r C l <sub>4</sub> ( 1 . 2 8 g 、 5 . 5 ミリモル ) を加えた。5 分後、E t <sub>2</sub> O ( 0 . 5 m L ) を加えた。得られた混合物を室温に加温し、更に 1 6 時間攪拌し、濾過した。かくして得られた橙黄色の粉末を乾燥し、D M E から再結晶させた。得られた橙色の沈殿物を E t <sub>2</sub> O ( 4 × 5 0 m L ) で洗浄し、残渣を E t <sub>2</sub> O / C H <sub>2</sub> C l <sub>2</sub> ( 3 : 1 ) から再結晶させて、ラセミ形態の生成物を得た ( 0 . 2 8 g 、 1 3 . 5 % ) 。

#### 【0135】

<sup>1</sup>H-NMR ( C D C l <sub>3</sub> , 2 0 ) : 7.69 ( d , 4 H ) ; 7.51 ( d , 4 H ) ; 6.94 ( s , 2 H ) ; 6.90 ( s , 2 H ) { C <sub>A</sub> - H } ; 6.06 ( d , 2 H ) ; 5.98 ( d , 2 H ) { - O C H <sub>2</sub> O - } ; 2.27 ( s , 6 H , C - C H <sub>3</sub> ) ; 1.38 ( s , 18 H , - C ( C H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) ; 1.28 ( s , 6 H , S i - C H <sub>3</sub> ) 。

20

#### 【0136】

E P 5 7 6 9 7 0 にしたがって r a c - ジメチルシリルビス ( 2 - メチル - 4 - フェニル - インデニル ) ジルコニウムジクロリド ( C - 1 ) を調製した。

W O 9 8 / 4 0 3 3 1 ( 実施例 6 5 ) にしたがって r a c - ジメチルシリルビス ( 2 - メチル - 4 - ( p - t e r t - ブチルフェニル ) - インデニル ) - ジルコニウムジクロリド ( r a c - M e <sub>2</sub> S i ( 2 - M e - 4 ( 4 t B u P h ) I n d ) <sub>2</sub> Z r C l <sub>2</sub> ) ( C - 2 ) を調製した。

#### 【0137】

触媒系の調製

触媒系 C A - 1

30

A - 1 / M A O : T I B A 2 . 4 : 1 ( A l <sub>T O T</sub> / Z r = 4 5 5 )

9 . 5 m L の T I B A / イソドデカン溶液 ( 1 1 0 g / L ) を 2 . 7 m L の M A O / トルエン溶液 ( A l b e m a r l e , 3 0 % w t / w t , d = 0 . 9 2 g / m L , 1 2 . 8 ミリモル M A O ) と混合して、2 . 4 : 1 の M A O / T I B A モル比を得た。溶液を室温で 6 0 分間攪拌し、A - 1 ( 3 3 m g 、 3 9 . 8 μ モル ) を含む 5 0 m L の S c h l e n k フラスコ中に移した。得られた暗赤色の混合物を、5 . 1 m L のトルエンで希釈した。得られた混合物の色は、1 週間後に僅かに明るくなったが、依然若干の懸濁物質を含んでいた。最終溶液の濃度は、1 0 5 g <sub>T O T</sub> / L 及び 1 . 9 g - メタロセン / L であった。

#### 【0138】

触媒系 C C - 1

40

C - 1 / M A O : T I B A 1 . 8 : 1 ( A l <sub>T O T</sub> / Z r = 3 7 8 )

2 1 . 1 m L の T I B A / イソドデカン溶液 ( 1 1 0 g / L ) を 4 . 5 m L の M A O / トルエン溶液 ( A l b e m a r l e , 3 0 % w t / w t , d = 0 . 9 2 g / m L , 2 1 . 6 ミリモル M A O ) と混合して、1 . 8 : 1 の M A O / T I B A モル比を得た。溶液を室温で 1 時間攪拌した。次に、溶液中に 5 5 . 3 m g の C - 1 を溶解した。溶液は、残留固体の痕跡を示さなかった。最終溶液を 1 1 . 7 m L のイソドデカンで希釈して、9 7 g <sub>T O T</sub> / L 及び 1 . 4 8 g - メタロセン / L の濃度に到達させた。

#### 【0139】

3 週間後、溶液は元々調製されたものと同じ外観及び色 ( 暗赤色 ) を示していた。

#### 【0140】

50

触媒系 C C - 2

C - 2 / M A O / T I B A 1 . 8 : 1 ( A l <sub>T O T</sub> / Z r = 3 7 8 )

1 7 m L の T I B A / イソドデカン溶液 ( 1 1 0 g / L ) を 3 . 7 m L の M A O / トルエン溶液 ( A l b e m a r l e , 3 0 % w t / w t , d = 0 . 9 2 g / m L , 1 7 . 6 ミリモル M A O ) と混合して、1 . 8 : 1 の M A O / T I B A モル比を得た。溶液を室温で 1 時間攪拌した。次に、溶液中に 5 2 . 6 m g の C - 2 を溶解した。溶液は、残留固体の痕跡を示さなかった。最終溶液を 9 . 5 m L のイソドデカンで希釈して、9 8 g <sub>T O T</sub> / L 及び 1 . 7 4 g - メタロセン / L の濃度に到達させた。

【 0 1 4 1 】

3 週間後、溶液は元々調製されたものと同じ外観及び色 ( 暗赤色 ) を示していた。

10

【 0 1 4 2 】

重合試験

比較実施例 1

磁気駆動スターラー及び 3 5 m L のステンレススチールバイアルを取り付け、温度制御用のサーモスタットに接続した 4 . 4 L のジャケット付きステンレススチールオートクレーブを、ヘキサン中 A l ( i - B u ) <sub>3</sub> 溶液で洗浄し、窒素気流中 5 0 °C で乾燥することによって予め清浄化した。

【 0 1 4 3 】

重合条件下において 5 / 9 5 のエチレン / プロピレン ( w t / w t ) の液体組成物を得るために、6 ミリモルの A l ( i - B u ) <sub>3</sub> ( ヘキサン中 1 0 0 g / L の溶液として )、7 3 5 g のシクロヘキサン、4 1 g のエチレン、及び 6 5 2 g のプロピレンを室温で充填した。次に、オートクレーブを重合温度である 9 0 °C に温度調節した ( この組成に関しては 2 8 b a r - g の圧力に相当する )。

20

【 0 1 4 4 】

触媒 / 共触媒混合物を含む 4 m L の触媒系 C C - 1 ( 1 . 4 8 m g - メタロセン / m L - 溶液 ) を、ステンレススチールバイアルを通して、4 m L のシクロヘキサンを用いてオートクレーブ内に投入した。3 0 分間、一定量のエチレン / プロピレン混合物 ( 1 0 / 9 0 % w t ) を連続的に供給して、全消費量をエチレン 1 4 g 及びプロピレン 1 2 3 g とするために 2 8 b a r - g の圧力を保持した。

【 0 1 4 5 】

オートクレーブ中への圧力を 2 0 b a r まで低下させ、底部の排出バルブを開放して、コポリマーを、7 0 °C の水を含む加熱スチールタンク中に排出した。タンクの加熱を停止し、0 . 5 b a r - g の窒素流を供給した。室温で冷却した後、スチールタンクを開放し、湿潤状態のポリマーを回収した。湿潤状態のポリマーを、オープン中において、減圧下、7 0 °C で乾燥した。

30

【 0 1 4 6 】

比較実施例 2

9 0 °C、3 2 b a r g において 9 / 9 1 % w t のエチレン / プロピレンの液体組成物に相当する液体組成物を得るために、7 3 1 g のシクロヘキサン、7 3 g のエチレン、及び 6 2 2 g のプロピレンを供給して、比較実施例 1 の手順を繰り返した。

40

【 0 1 4 7 】

触媒 / 共触媒混合物を含む 4 m L の触媒系 C C - 1 ( 1 . 4 8 m g - メタロセン / m L - 溶液 ) を、ステンレススチールバイアルを通して、4 m L のシクロヘキサンを用いてオートクレーブ内に投入した。

【 0 1 4 8 】

3 0 分間、エチレン / プロピレンの混合物 ( 1 7 / 8 3 % w t ) を連続的に供給して 3 2 b a r - g の圧力を保持した。1 2 . 2 g のエチレン及び 5 8 . 2 g のプロピレンが消費された。

【 0 1 4 9 】

比較実施例 1 に記載した手順にしたがってコポリマーを排出した。重合データを表 1 に

50

報告する。

【0150】

比較実施例 3

90、28 bar-g において 5 / 95 % w t のエチレン / プロピレンの液体組成物に相当する液体組成物を得るために、735 g のシクロヘキサン、41 g のエチレン、及び 652 g のプロピレンを供給して、比較実施例 1 の手順を繰り返した。

【0151】

触媒 / 共触媒混合物を含む 4 mL の触媒系 CC - 2 ( 1 . 74 mg - メタロセン / mL - 溶液 ) を、ステンレススチールバイアルを通して、4 mL のシクロヘキサンを用いてオートクレーブ内に投入した。

10

【0152】

30 分間、エチレン / プロピレンの混合物 ( 10 / 90 % w t ) を連続的に供給して 28 bar-g の圧力を保持した。10 g のエチレン及び 88 g のプロピレンが消費された。

【0153】

比較実施例 1 に記載した手順にしたがってコポリマーを排出した。重合データを表 1 に報告する。

【0154】

比較実施例 4

90、32 bar-g において 9 / 91 % w t のエチレン / プロピレンの液体組成物に相当する液体組成物を得るために、731 g のシクロヘキサン、73 g のエチレン、及び 622 g のプロピレンを供給して、比較実施例 1 の手順を繰り返した。

20

【0155】

触媒 / 共触媒混合物を含む 4 mL の触媒系 CC - 2 ( 1 . 74 mg - メタロセン / mL - 溶液 ) を、ステンレススチールバイアルを通して、4 mL のシクロヘキサンを用いてオートクレーブ内に投入した。

【0156】

30 分間、エチレン / プロピレンの混合物 ( 25 / 75 % w t ) を連続的に供給して 32 bar-g の圧力を保持した。17.2 g のエチレン及び 52.3 g のプロピレンが消費された。

【0157】

比較実施例 1 に記載した手順にしたがってコポリマーを排出した。重合データを表 1 に報告する。

30

【0158】

実施例 5

90、28 bar-g において 5 / 95 % w t のエチレン / プロピレンの液体組成物に相当する液体組成物を得るために、735 g のシクロヘキサン、41 g のエチレン、及び 652 g のプロピレンを供給して、比較実施例 1 の手順を繰り返した。

【0159】

触媒 / 共触媒混合物を含む 1 mL の触媒系 CA - 1 ( 1 . 9 mg - メタロセン / mL - 溶液 ) を、ステンレススチールバイアルを通して、4 mL のシクロヘキサンを用いてオートクレーブ内に投入した。

40

【0160】

30 分間、エチレン / プロピレンの混合物 ( 10 / 90 % w t ) を連続的に供給して 28 bar-g の圧力を保持した。9.4 g のエチレン及び 86 g のプロピレンが消費された。

【0161】

比較実施例 1 に記載した手順にしたがってコポリマーを排出した。重合データを表 1 に報告する。

【0162】

実施例 6

50

90、32 bar-gにおいて9/91%wtのエチレン/プロピレンの液体組成物に相当する液体組成物を得るために、731gのシクロヘキサン、73gのエチレン、及び622gのプロピレンを供給して、比較実施例1の手順を繰り返した。

【0163】

触媒/共触媒混合物を含む1mLの触媒系CA-1(1.9mg-メタロセン/mL-溶液)を、ステンレススチールバイアルを通して、4mLのシクロヘキサンを用いてオートクレーブ内に投入した。

【0164】

30分間、エチレン/プロピレンの混合物(17/83%wt)を連続的に供給して32 bar-gの圧力を保持した。7.8gのエチレン及び37.3gのプロピレンが消費された。

10

【0165】

比較実施例1に記載した手順にしたがってコポリマーを排出した。重合データを表1に報告する。

【0166】

【表1】

表1

実施例	触媒系	収量 (g)	kgPOL/ (g <sub>met</sub> *h')	I.V. (THN) dL/g	NMR から のI <sub>CH</sub> レン (重量%)	NMR から の <sup>13</sup> C <sub>CH</sub> レン (重量%)	r <sub>1</sub> r <sub>2</sub>
1	CC-1	320	92.6	1.1	11.3	88.7	2.8
2	CC-1	187	54.2	1.2	17.1	82.9	2.3
3	CC-2	257	63.4	1.3	10.1	89.9	2.4
4	CC-2	273	67.2	1.5	12.5	87.5	3.1
5	CA-1	412	359.6	1.2	7.4	92.6	1.7
6	CA-1	231	241.8	1.3	17.1	82.9	1.6

20

【0167】

30

表1から分かるように、本発明の触媒系の活性は、比較実施例のものよりも遙かに高く、一方極めて高い分子量が保持された。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/060772

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C07F17/00 C08F4/6592 C08F210/06 C08F2/00 C07D317/70		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F C08F C07D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1992, AKAO, YUJI ET AL: "Electrophotographic photoreceptor containing squarylium dye" XP002391977 retrieved from STN Database accession no. 1992:623016 abstract -& JP 04 031868 A (CITIZEN WATCH CO., LTD., JAPAN) 4 February 1992 (1992-02-04) ----- -/--	18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
28 July 2006		10/08/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Gamb, V

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/060772

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1992, AKAO, YUJI ET AL: "Electrophotographic photoreceptor containing squarylium pigment" XP002391978 retrieved from STN Database accession no. 1992:436570 abstract -& JP 04 016854 A (CITIZEN WATCH CO., LTD., JAPAN) 21 January 1992 (1992-01-21)	18
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1992, AKAO, YUJI ET AL: "Electrophotographic photoreceptor containing squarylium pigment" XP002391979 retrieved from STN Database accession no. 1992:436569 abstract -& JP 04 016853 A (CITIZEN WATCH CO., LTD., JAPAN) 21 January 1992 (1992-01-21)	18
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 1992, AKAO, YUJI ET AL: "Electrophotographic photoreceptor containing squarylium pigment" XP002391980 retrieved from STN Database accession no. 1992:436567 abstract -& JP 04 016851 A (CITIZEN WATCH CO., LTD., JAPAN) 21 January 1992 (1992-01-21)	18
A	WO 2004/050724 A (BASELL POLYOLEFINE GMBH; RESONI, LUIGI; CASCIO INGURGIO, ANTONIO) 17 June 2004 (2004-06-17) cited in the application examples 1,2 claims 1-4	1-18

-/--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/060772

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 2005/058916 A (BASELL POLYOLEFINE GMBH; OKUMURA, YOSHIKUNI; NIFANT'EV, ILYA; ELDER, M) 30 June 2005 (2005-06-30) cited in the application page 15, line 36 - line 39 page 16, line 13 - line 16 page 16, line 35 - line 38 page 17, line 16 - line 19 page 17, line 38 - line 41 page 18, line 23 - line 28 page 19, line 9 - line 14 examples 1,7 claims 1-10	1-18
P,A	WO 2005/118654 A (BASELL POLYOLEFINE GMBH; JONES, ROBERT, L; ELDER, MICHAEL, J; KIPKE, J) 15 December 2005 (2005-12-15) page 22 examples 1-13 claims 1-11	1-18

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/060772

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 4031868	A	04-02-1992	NONE	
JP 4016854	A	21-01-1992	NONE	
JP 4016853	A	21-01-1992	NONE	
JP 4016851	A	21-01-1992	NONE	
WO 2004050724	A	17-06-2004	AU 2003276242 A1 JP 2006509059 T US 2006052553 A1	23-06-2004 16-03-2006 09-03-2006
WO 2005058916	A	30-06-2005	NONE	
WO 2005118654	A	15-12-2005	NONE	



## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 05112766.0

(32)優先日 平成17年12月22日(2005.12.22)

(33)優先権主張国 欧州特許庁(EP)

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100114904

弁理士 小磯 貴子

(72)発明者 サッコ, マルコ

イタリア国 4 4 1 0 0 フェラーラ, ピアッツァーレ・ドネガーニ 1 2, バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ, インテレクチュアル・プロパティ

(72)発明者 ニファンテフ, イリヤ・エ

ロシア国 1 1 9 8 9 9 モスクワ, 2 6 バキンスキフ・コミサロフストル 2 / 3, アパルトメント 6 0

(72)発明者 イフチェンコ, パヴェル・ヴェー

ロシア国 1 1 7 0 3 6 モスクワ, 6 0 リエト・オクチャーブリヤ・アヴェニュー 2 3 - 1, アパルトメント 4 0

(72)発明者 バグロフ, グラジミル

ロシア国 1 1 9 1 9 2 モスクワ, ストレートヴァ・ストリート 4, アパルトメント 7 1

(72)発明者 フォカンテ, フランチェスカ

イタリア国 6 0 0 2 4 フィロットラーノ・アンコナ, ヴィア・インプレッチアータ 2 1

Fターム(参考) 4H049 VN01 VN06 VP01 VQ57 VR24 VR32 VU14

4H050 AA01 AA03 AB40

4J128 AA01 AB00 AC01 AC10 AC28 AD06 AD11 AD13 BA00A BA02B

BB00A BB02B BC12B BC13B BC15B BC25B CA28A DA01 DA02 EA01

EA02 EB02 EB04 EB05 EB07 EB09 EB10 EC01 EC02 ED01

ED02 ED03 ED04 ED05 ED06 ED09 FA02 FA04 GA04 GA26

GB01

## 【要約の続き】

、或いはC(R<sup>18</sup>)基であり、但し、T<sup>1</sup>とT<sup>2</sup>の中の少なくとも一つの基は酸素又はイオウ原子であり；R<sup>18</sup>は、水素原子又はC<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>炭化水素基であり；nは1、2、又は3であり；R<sup>4</sup>は、水素原子又はC<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>炭化水素基であり；Wは、芳香族の5又は6員環である）の橋架メタロセン化合物。