

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

**特許第4361975号
(P4361975)**

(45) 発行日 平成21年11月11日(2009.11.11)

(24) 登録日 平成21年8月21日(2009.8.21)

(51) Int.Cl.	F 1
C O 7 F 17/00 (2006.01)	C O 7 F 17/00
C O 8 F 4/642 (2006.01)	C O 8 F 4/642

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平9-300862	(73) 特許権者	500289758
(22) 出願日	平成9年10月31日(1997.10.31)		バーゼル・ポリオレフィン・ゲーエムペー
(65) 公開番号	特開平10-158287		ハー
(43) 公開日	平成10年6月16日(1998.6.16)		ドイツ連邦共和国ヴェッセリング5038
審査請求日	平成16年8月31日(2004.8.31)		9, ブリュール・シュトラッセ 60
(31) 優先権主張番号	19644039.4	(74) 代理人	100140109
(32) 優先日	平成8年10月31日(1996.10.31)		弁理士 小野 新次郎
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100089705
前置審査			弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行

最終頁に続く

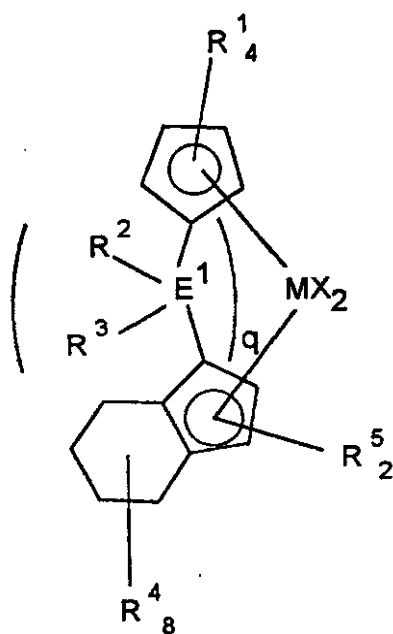
(54) 【発明の名称】 メタロセン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 I :

【化 1】



(I),

〔式中、

Mは、ジルコニウムまたはハフニウムであり、

Xは、 $C_1 - C_4$ のアルキル、 $C_1 - C_3$ のアルコキシ、 $C_6 - C_8$ のアリール、 $C_6 - C_8$ のアリールオキシ、 $C_2 - C_4$ のアルケニル、 $C_7 - C_{12}$ のアリールアルキル、 $C_7 - C_{12}$ のアルキルアリール、もしくは $C_8 - C_{12}$ のアリールアルケニル、またはハロゲンであり、

R^2 および R^3 は $C_1 - C_4$ のアルキルまたは $C_6 - C_{14}$ のアリールであり、

R^1 、 R^4 、 R^5 は、同じかまたは異なっており、互いに独立しており、各々が、水素原子、 $C_1 - C_{30}$ の炭化水素基、1～10個の炭素原子と、O、N、Si、Ge及びPから成るグループから選択された1つもしくはそれ以上のヘテロ原子とを有する炭素含有基であり、各場合に隣合う2つの基 R^4 は両者を結合させる炭素原子と共に環系を形成することができ、

E^1 は、炭素原子であり、そして

qは0または1を示す〕のメタロセン。

【請求項 2】

イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（4，5，6，7 - テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（4，5，6，7 - テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、

メチルフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（4，5，6，7 - テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、

イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（4，5，6，7 - テトラヒドロインデニル）ハフニウムジクロリド、

ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（4，5，6，7 - テトラヒドロインデニル）ハフニウムジクロリド、または

メチルフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（4，5，6，7 - テトラヒドロインデニル）ハフニウムジクロリドである、

請求項 1 に記載のメタロセン。

【請求項 3】

(a) 請求項 1 または 2 に記載の少なくとも 1 種のメタロセンと、(b) 助触媒としてアルミノキサンを含む触媒。

【請求項 4】

担持型及び/または初期重合型の請求項 3 に記載の触媒。

【請求項 5】

請求項 3 または 4 に記載の触媒の存在下で少なくとも 1 種のオレフィンを重合させることによるオレフィンポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素化メタロセンおよび部分水素化メタロセンに関する。

【0002】

【従来技術】

エチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド及びジメチルシランジイルビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドのような水素化メタロセンは、J. Am. Chem. Soc. (1996), 118, 2105、J. Mol. Catal. A: Chem. (1995), 102, 59、欧州特許公開 E P - A - 0 , 6 4 3 , 0 7 9、Macromolecules (1994), 27, 4477、Macromolecules (1996), 29, 2331及び日本特許公開 J P - A - 0 7 , 2 9 2 , 0 1 9 から公知である。これらは、アイソタクチックポリプロピレンのようなポリオレフィン、コポリマー及びエラストマーの製造に適している。更に、より高度に水素化されたメタロセンの系列も公知である。欧州特許公開 E P - A - 0 , 5 8 1 , 7 5 4 及び E P - A - 5 2 9 , 9 0 8、Organometallics (1993), 12, 4391、日本特許公開 J P - A - 0 7 , 0 4 1 , 5 2 1、Chem. Ber. (1994), 127, 2417 参照。水素化メタロセン及び部分水素化メタロセンは、オレフィンの重合用触媒の前駆物質として記載されている。J. Organomet. Chem. (1995), 497, 181、Angew. Chem. (1992), 104, 1373、欧州特許公開 E P - A - 0 , 3 4 4 , 8 8 7、J. Mol. Catal. A: Chem. (1995), 102, 59、欧州特許公開 E P - A - 0 , 1 8 5 , 9 1 8、E P - A - 0 . 5 3 7 , 6 8 6 及び E P - A - 4 8 5 , 8 2 1 参照。

【0003】

一般に水素化または部分水素化メタロセンの合成においては、芳香族配位子を含む対応する水素化可能なメタロセンが出発物質として使用される。例えば、ジメチルシランジイルビスインデニルジルコニウムジクロリドを水素化してオクタヒドロ誘導体であるジメチルシランジイルビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドが得られる。このような反応及び同様の反応は多くの文献に記載されている。日本特許公開 J P - A - 0 6 , 2 8 7 , 2 2 4 号、欧州特許公開 E P - A - 3 4 4 , 8 8 7、J. Organomet. Chem. (1995), 497, 181、Organometallics (1991), 10, 1501 及び J. Organomet. Chem. (1988), 342, 21 を参照。

【0004】

メタロセンの芳香族配位子骨格を水素化する公知の合成方法はいずれも原則的に同じ手順で行われる。未水素化メタロセンをジクロロメタンに溶解または懸濁させ、白金黒または二酸化白金の存在下で高水素圧下で水素化する。J. Organomet. Chem. (1988), 342, 21 及び欧州特許公開 E P - A - 3 4 4 , 8 8 7 参照。

【0005】

ジクロロメタン及び他の塩素化溶媒を比較的大量に使用できるのは、安全規制及び環境規制が厳守される場合に限られる。塩素化溶媒中では、脱ハロゲン反応が生じないように白金黒または二酸化白金のような弱い活性の水素化触媒しか使用できない。脱ハロゲン反応は生成物の分解及び腐食の問題を生じる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、新規な水素化及び部分水素化メタロセンを提供することである。

【0007】

10

20

30

40

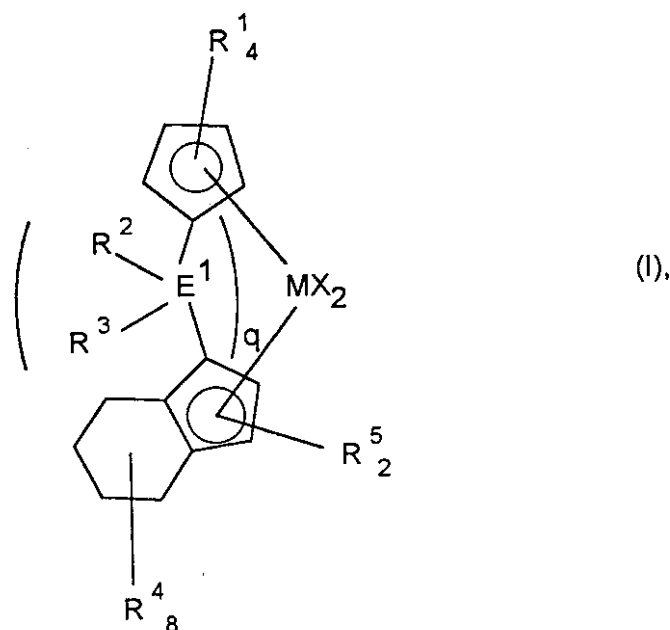
50

【課題を解決するための手段】

この目的は式(Ⅰ)を有するメタロセンによって達成される。

従って、本発明は、式(Ⅰ)：

【化2】



〔式中、

Mは、元素の周期表のⅣb、ⅤbまたはⅥb族の金属、特にTi、Zr及びHfであり、

Xは、同じかまたは異なっており、各々が、水素原子、C1-C10のアルキル、C1-C10のアルコキシ、C6-C10のアリール、C6-C10のアリールオキシ、C2-C10のアルケニル、C7-C40のアリールアルキル、C7-C40のアルキルアリールもしくはC8-C40のアリールアルケニル基などのC1-C40の炭化水素基、OH基、ハロゲン原子、または、ニトリルのような擬ハロゲンであり、

R¹からR⁵は、同じかまたは異なっており、互いに独立しており、各々が水素原子、C1-C20のアルキルもしくはC6-C20のアリールのようなC1-C30の炭化水素基、1~10個の炭素原子と、O、N、Si、Ge及びPから成るグループから選択された1つもしくはそれ以上のヘテロ原子とを有する炭素含有基であり、各場合に隣合う2つの基R⁴及び/またはR¹は両者を結合させる炭素原子と共に環系を形成することができ、

E¹は、炭素、ケイ素、ゲルマニウムまたはスズ原子、好ましくは炭素原子であり、

qは0または1、好ましくは1を示す)のメタロセンを提供する。

【0008】

好ましいメタロセンは、式中の、

Mが、ジルコニウムまたはハフニウムであり、

Xが、C1-C4のアルキル、C1-C3のアルコキシ、C6-C8のアリール、C6-C8のアリールオキシ、C2-C4のアルケニル、C7-C12のアリールアルキル、C7-C12のアルキルアリールもしくはC8-C12のアリールアルケニル基、または、塩素であり、

E¹が炭素原子であり、

R²及びR³が、メチル、エチルのようなC1-C4のアルキル、または、フェニルのようなC6-C14のアリールであり、

qが0または1、好ましくは1である。

【0009】

本発明のメタロセンの例を以下に挙げるが、これらは限定的なものではない。

(シクロペンタジエニル)(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、

(メチルシクロペンタジエニル)(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(2-メチル-4, 5-ベンゾ-6, 7-ジヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ハフニウムジクロリド、
【0010】

イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、

イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ハフニウムジクロリド、

rac-イソプロピリデンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、

meso-イソプロピリデンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、

meso-ジメチルシランジイルビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、

【0011】

rac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、

meso-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、

meso-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシランジイルビス〔2-メチル-4-(1-ナフチル)-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル〕ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシランジイルビス〔2-メチル-4-(1-ナフチル)-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル〕ハフニウムジクロリド、

【0012】

meso-ジメチルシランジイルビス〔2-メチル-4-(1-ナフチル)-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル〕ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、

meso-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシランジイルビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、

meso-ジメチルシランジイルビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、

rac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4, 6-ジイソプロピル-インデニル)ジルコニウムジクロリド、

【0013】

rac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4, 6-ジイソプロピル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジフルオリド、

10

20

30

40

50

meso - ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 rac - ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 meso - ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 rac - ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 - フェニル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 rac - ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 - フェニル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) ハフニウムジクロリド、

10

【 0 0 1 4 】

meso - ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 - フェニル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 rac - ジメチルシランジイルビス [2 - エチル - 4 - (1 - ナフチル) - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル] ジルコニウムジクロリド、
 meso - ジメチルシランジイルビス [2 - エチル - 4 - (1 - ナフチル) - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル] ジルコニウムジクロリド、
 rac - ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロ - 4 , 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 meso - ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロ - 4 , 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 rac - ジメチルシランジイルビス (4 , 5 - ベンゾ - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、

20

【 0 0 1 5 】

meso - ジメチルシランジイルビス (4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロ - 4 , 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 rac - ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 , 6 - ジイソプロピル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 meso - ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 , 6 - ジイソプロピル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 rac - ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 , 6 - ジメチル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 meso - ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 , 6 - ジメチル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 rac - ジメチルシランジイルビス (2 , 4 , 6 - トリメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 rac - ジメチルシランジイルビス (2 , 4 , 6 - トリメチル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) ハフニウムジクロリド、
 meso - ジメチルシランジイルビス (2 , 4 , 6 - トリメチル - 4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド。

30

40

【 0 0 1 6 】

好ましいメタロセンは、
 イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 メチルフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) ハフニウムジクロリド、

50

ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（４，５，６，７ - テトラヒドロインデニル）ハフニウムジクロリド、

メチルフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）（４，５，６，７ - テトラヒドロインデニル）ハフニウムジクロリド、

【 0 0 1 7 】

イソプロピリデンビス（４，５，６，７ - テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、

ジフェニルメチレンビス（４，５，６，７ - テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、

メチルフェニルメチレンビス（４，５，６，７ - テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、

イソプロピリデンビス（４，５，６，７ - テトラヒドロインデニル）ハフニウムジクロリド、

ジフェニルメチレンビス（４，５，６，７ - テトラヒドロインデニル）ハフニウムジクロリド、及び、

メチルフェニルメチレンビス（４，５，６，７ - テトラヒドロインデニル）ハフニウムジクロリド

である。

【 0 0 1 8 】

式 I の新規なメタロセンは水素化可能メタロセンの水素化によって合成され、この合成のためには、少なくとも 1 つの水素化可能な二重結合を含む少なくとも 1 種のメタロセン（本書中以後、未水素化メタロセンと呼ぶ）を少なくとも 1 種の非水素化溶媒中で少なくとも 1 種の水素化触媒の存在中において水素で処理する。

未水素化メタロセンは、例えば欧州特許公開 E P - A - 3 4 4 , 8 8 2、E P - A - 4 8 5 , 8 2 3、E P - A - 4 1 6 , 5 6 6 または E P - A - 6 1 0 , 8 5 1 号に記載されている。

【 0 0 1 9 】

ジメチルシランジイルビスインデニルジルコニウムジクロリドまたはエチレンビスインデニルジルコニウムジクロリドのような未水素化メタロセンを、好ましくは非水素化芳香族溶媒及び / または非水素化酸素含有非プロトン性溶媒中で水素化する。上記溶媒の混合物も使用できる。

未水素化メタロセンなる用語は、式（ I ）で示される新規な部分水素化メタロセンまたは水素化メタロセンを合成するための出発原料となるメタロセンを意味する。

【 0 0 2 0 】

水素化生成物は、改変された構造及び改変された重合特性を有するメタロセンであり、出発材料である未水素化メタロセンとの違いは、未水素化メタロセン中に存在していた二重結合の少なくとも 1 つが水素化されていることである。

【 0 0 2 1 】

未水素化メタロセンの例を以下に挙げるが、これは限定的なものではない。

（シクロペンタジエニル）（インデニル）ジルコニウムジクロリド、

（メチルシクロペンタジエニル）（２ - メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、

ビスインデニルジルコニウムジクロリド、

ビスインデニルハフニウムジクロリド、

ビス（２ - メチル - ４，５ - ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド、

ビス（２ - メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、

ビス（２ - メチルインデニル）ハフニウムジクロリド、

【 0 0 2 2 】

イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（インデニル）ジルコニウムジクロリド、

イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（インデニル）ハフニウムジクロリド、

r a c - イソプロピリデンビスインデニルジルコニウムジクロリド、

m e s o - イソプロピリデンビスインデニルジルコニウムジクロリド、
 r a c - ジメチルシランジイルビスインデニルジルコニウムジクロリド、
 m e s o - ジメチルシランジイルビスインデニルジルコニウムジクロリド、
 【 0 0 2 3 】
 r a c - ジメチルシランジイルビス (2 - メチルインデニル) ジルコニウムジブロミド、
 m e s o - ジメチルシランジイルビス (2 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 r a c - ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 m e s o - ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 r a c - ジメチルシランジイルビス [2 - メチル - 4 - (1 - ナフチル) インデニル] ジルコニウムジフルオリド、
 【 0 0 2 4 】
 r a c - ジメチルシランジイルビス [2 - メチル - 4 - (1 - ナフチル) インデニル] ハフニウムジクロリド、
 m e s o - ジメチルシランジイルビス [2 - メチル - 4 - (1 - ナフチル) インデニル] ジルコニウムジクロリド、
 r a c - ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 m e s o - ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 r a c - ジメチルシランジイルビス (4 , 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 【 0 0 2 5 】
 m e s o - ジメチルシランジイルビス (4 , 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 r a c - ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジフルオリド、
 m e s o - ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 r a c - ジメチルシランジイルビス (2 - エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 m e s o - ジメチルシランジイルビス (2 - エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 【 0 0 2 6 】
 r a c - ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 r a c - ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド、
 m e s o - ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 r a c - ジメチルシランジイルビス [2 - エチル - 4 - (1 - ナフチル) インデニル] ジルコニウムジクロリド、
 m e s o - ジメチルシランジイルビス [2 - エチル - 4 - (1 - ナフチル) インデニル] ジルコニウムジクロリド、
 【 0 0 2 7 】
 r a c - ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、
 m e s o - ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、

10

20

30

40

50

r a c - ジメチルシランジイルビス (4 , 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、

m e s o - ジメチルシランジイルビス (4 , 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、

r a c - ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、

【 0 0 2 8 】

m e s o - ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、

r a c - ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 , 6 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、

m e s o - ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 , 6 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、

r a c - ジメチルシランジイルビス (2 , 4 , 6 - トリメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、

r a c - ジメチルシランジイルビス (2 , 4 , 6 - トリメチルインデニル) ハフニウムジクロリド、

m e s o - ジメチルシランジイルビス (2 , 4 , 6 - トリメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド。

【 0 0 2 9 】

出発物質は、未水素化メタロセンに加えて、 NaCl 、 LiCl 、 KCl 、 KBr 、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MgBrCl 、 CaCl_2 、 AlCl_3 のような無機塩、または、 Na_2SO_4 、粉末石英、セライトのような濾過助剤を追加成分として含むことができる。追加成分は、有機性及び有機金属性の二次成分でもよい。有機性二次成分としては、溶媒残渣、出発物質中の有機不純物、未反応出発物質及び不完全反応したメタロセンの合成中間体がある。有機金属性二次成分としては、メタロセン異性体、メタロセンオリゴマー、原料の製造中に形成されたかまたは出発化合物中の不純物によって導入された化合物がある。未水素化メタロセン自体を除いて少なくとも1つの金属 - 炭素結合を有する化合物はすべて有機金属性二次成分である。

【 0 0 3 0 】

芳香族溶媒は、1分子あたり少なくとも1つの芳香族6員環を有する溶媒である。非水素化芳香族溶媒の例は、ベンゼン、トルエン、キシレン（異性体混合物の形態）、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、メシチレン、テトラリン、アニソール、クメン、1, 2 - ジエチルベンゼン、1, 3 - ジエチルベンゼン、1, 4 - ジエチルベンゼン、1 - エチル - 2 - メチルベンゼン、1 - エチル - 3 - メチルベンゼン、1 - エチル - 4 - メチルベンゼンである。アニソール、トルエン、ベンゼン、キシレン（異性体混合物または純粋物質の形態）及びテトラリンが好ましい。

【 0 0 3 1 】

非水素化酸素含有非プロトン性溶媒としては、芳香族及び脂肪族のエーテルがあり、例えば、アニソール、エチルフェニルエーテル、イソプロピルフェニルエーテル、ジエチルエーテル、*n*-ブチルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンがある。更に、酢酸エチル及び酪酸プロピルのような脂肪族または芳香族のカルボン酸のエステルを溶媒として使用することも可能である。

製造方法は、好ましくは0 ~ 150 の温度範囲で行う。特に、水素化は15 ~ 100で行う。

【 0 0 3 2 】

好適な水素化触媒は、使用された水素化条件下で溶媒を水素化させないかまたは部分的にしか水素化させない化合物または元素である。このような水素化触媒の例は、活性炭に担持されたパラジウム、硫酸バリウムに担持されたパラジウム、酸化アルミニウムに担持されたパラジウム、パラジウム黒、パラジウムスポンジ、酸化白金、白金黒、白金スポンジ

である。パラジウム触媒、特に活性炭に担持されたパラジウムが好ましい。

【0033】

意外なことに、本方法は多くの利点を有している。非ハロゲン化（例えば非塩素化）溶媒を使用するので、より高い活性の水素化触媒を使用でき、比較的低い水素圧で反応を惹起し得る。これは工業利用には特に有利である。安全面及び環境面の懸念があるハロゲン化（例えば塩素化）溶媒の使用を回避できる。非ハロゲン化芳香族炭化水素またはエーテルのような非ハロゲン化微極性非プロトン性溶媒を使用するので、メタロセンの以後の処理が容易になる。アニソール、トルエン、ベンゼン、キシレン、*tert*-ブチルメチルエーテル及びテトラヒドロフランのような好ましい溶媒の場合、生成物を高温で完全に溶解させ、水素化触媒を分離し、生成物を結晶化させることができる。この処理においては、ジクロロメタンの場合と比べて0以上の温度というより広い温度範囲を利用できる。従来技術によればこれまではジクロロメタンが専ら使用されていた。従って、結晶化中の低温（0未満）が不要になる。高温の非ハロゲン化芳香族溶媒中で水素化生成物が良好に溶解するので、極めて濃縮されたメタロセン懸濁液を水素化することが可能であり、これは空間的及び時間的な効率の点でも有利である。更に、公知の方法に比較して、必要量の水素化触媒は著しく廉価である。芳香族溶媒または非プロトン性脂肪族溶媒を用いて粗生成物混合物からメタロセンを抽出できるならば、溶液または懸濁液の形態のこれらの抽出物に対する以後の水素化処理を溶媒の交換を要せずに直接に行うことが可能である。

10

【0034】

式(I)の新規なメタロセンは、少なくとも1種の助触媒と少なくとも1種のメタロセンとを含む触媒の存在下で少なくとも1種のオレフィンを重合させることによるポリオレフィンの製造に好適である。本発明の目的のためには、重合なる用語は、単独重合及び共重合の双方を意味する。

20

【0035】

式(I)の新規なメタロセンは、式 $R-CH=CH-R$ 〔式中、 R 及び R は同じまたは異なる基であり、各々が、水素原子であるか、または、1~20、特に1~10個の炭素原子を有する炭化水素基であり、 R と R とは両者を結合させる原子と共に1つまたはそれ以上の環を形成し得る〕で示される1種以上のオレフィンを重合するために使用され得る。このようなオレフィンの例は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンまたは1-オクテンのような2~40、好ましくは2~10個の炭素原子を有する1-オレフィン類、スチレン、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,4-ヘキサジエンのようなジエン類、または、ノルボルネンもしくはエチリデンノルボルネンのような環状オレフィン類である。

30

【0036】

好ましくは、エチレンもしくはプロピレンを単独重合させるか、または、エチレンを、ノルボルネンのような1種以上の環状オレフィン類及び/またはプロピレンのような3~20個の炭素原子を有する1種以上の非環式1-オレフィン類及び/または1,3-ブタジエンもしくは1,4-ヘキサジエンのような4~20個の炭素原子を有する1種以上のジエン類と共重合させる。そのようなコポリマーの例は、エチレン-ノルボルネンコポリマー、エチレン-プロピレンコポリマーおよびエチレン-プロピレン-1,4-ヘキサジエンコポリマーである。

40

【0037】

重合は、好ましくは-60~250、特に好ましくは50~200の温度で行う。圧力は、好ましくは0.5~2000バール、特に好ましくは5~64バールである。重合は、溶液重合、バルク重合、懸濁重合または気相重合のいずれでもよく、連続法でもバッチ法でもよく、1段階以上で行うことができる。好ましい実施態様は気相重合及び溶液重合である。

【0038】

使用される触媒は好ましくは1種類のメタロセン化合物を含む。また、例えば、広い分子量分布またはマルチモーダル分子量分布を有するポリオレフィンを製造するために2種以

50

上のメタロセン化合物の混合物を使用することも可能である。

【0039】

適当な助触媒は原則として、ルイス酸性であることによって中性メタロセンをカチオンに変換し、このカチオン（“置換活性配位”）を安定することができる任意の化合物である。更に、助触媒または助触媒から形成されるアニオンは、形成されたメタロセンカチオンとそれ以上反応してはならない（欧州特許EP 427, 697）。助触媒としては、アルミニウム化合物及び/またはホウ素化合物の使用が好ましい。

【0040】

ホウ素化合物は好ましくは、式 $R^a_x NH_{4-x} BR^b_4$ 、 $R^a_x PH_{4-x} BR^b_4$ 、 $R^a_3 CBR^b_4$ または BR^b_3 を有しており、式中の、 x は 1 ~ 4 の数、好ましくは 3 であり、基 R^a は同じかまたは異なっており、好ましくは同じであり、C 1 - C 10 のアルキルまたは C 6 - C 18 のアリールを示すか、または、2 つの基 R^a が両者を接続する原子と共に環を形成しており、基 R^b は同じまたは異なる基、好ましくは同じ基であり、アルキル、ハロアルキル、フッ素で置換されていてもよい C 6 - C 18 のアリールである。特に、 R^a は、エチル、プロピル、ブチルまたはフェニルであり、 R^b は、フェニル、ペンタフルオロフェニル、3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル、メシチル、キシリルまたはトリルである（欧州特許EP 277, 003、EP 277, 004 及び EP 426, 638）。

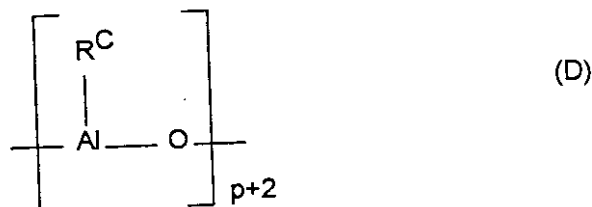
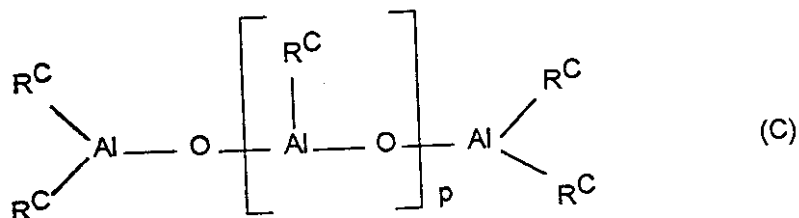
【0041】

使用される助触媒は好ましくは、アルミノキサン及び/またはアルキルアルミニウムのようなアルミニウム化合物である。

【0042】

使用される助触媒は特に好ましくは、アルミノキサン、特に、直鎖状のタイプでは式 C、環状のタイプでは式 D のアルミノキサンである。

【化 3】



式 C 及び D 中、基 R^c は同じまたは異なっており、各々が、水素、または、C 1 - C 18 のアルキル基、C 1 - C 18 のアリール基もしくはベンジルのような C 1 - C 20 の炭化水素基を示し、 p は 2 ~ 50、好ましくは 10 ~ 35 の整数を示す。

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

基 R^c が異なっているとき、これらは好ましくはメチルと水素またはメチルとイソブチルであり、この場合、水素またはイソブチルは好ましくは（基 R^c の）0.01 ~ 40% の数比率で存在している。

【0043】

アルミノキサンの製造方法は公知である。アルミノキサンの正確な立体構造はまだ解明されていない(J. Am. Chem. Soc.(1993) 115, 4971)。例えば、鎖及び環が接合してより大きい二次元または三次元構造を形成していると考えられることもできる。

製造方法にかかわらず、すべてのアルミノキサン溶液は共通に種々の濃度の未反応アルミニウム出発化合物を含有しており、該化合物は遊離形態または付加化合物として存在している。

【0044】

重合反応に使用する前に、メタロセン化合物を、助触媒、特に、アルミノキサンによって予備活性化し得る。これは重合活性を有意に増進する。メタロセン化合物の予備活性化は好ましくは溶液中で行う。この予備活性化段階では、好ましくは不活性炭化水素中のアル

10

ミノキサンの溶液にメタロセン化合物を溶解させる。適当な不活性炭化水素は脂肪族または芳香族の炭化水素である。トルエンを使用するのが好ましい。溶液中のアルミノキサンの濃度は、どの場合にも溶液の総重量を基準として、約1重量%から飽和限界までの範囲であり、好ましくは5~30重量%の範囲である。メタロセンも同じ濃度で使用できるが、好ましくはアルミノキサン1モルあたり 10^{-4} ~1モルの量で使用する。予備活性化時間は、5分~60時間、好ましくは5分~60分間である。予備活性化は好ましくは、-78~100、好ましくは0~80の温度で行う。

【0045】

メタロセン化合物は好ましくは、遷移金属を基準として、溶媒 1 dm^3 あたりまたは反応装置容量 1 dm^3 あたり 10^{-3} ~ 10^{-8} モル、好ましくは 10^{-4} ~ 10^{-7} モルの遷移金属

20

を含む濃度で使用される。アルミノキサンは好ましくは、溶媒 1 dm^3 あたりまたは反応装置容量 1 dm^3 あたり 10^{-6} ~ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-5} ~ 10^{-2} モルの濃度で使用される。上記の他の助触媒はメタロセン化合物とほぼ等モル量で使用される。しかしながら、より高い濃度も原則として可能である。

【0046】

アルミノキサンは公知の方法によって種々の方法で製造できる。方法の1つでは例えば、アルミニウム炭化水素化合物及び/またはヒドリドアルミニウム炭化水素化合物と水(気体、固体、液体または例えば結晶水のような結合水)とを不活性溶媒(例えばトルエン)中で反応させる。異なる基 R° を有するアルミノキサンを製造するためには、例えば所望の組成に対応する2種類の異なるトリアルキルアルミニウムを水と反応させる。

30

【0047】

オレフィン中に存在する触媒毒を除去するために、アルミニウム化合物、好ましくはトリメチルアルミニウムまたはトリエチルアルミニウムのようなアルキルアルミニウムを用いた精製を行うのが有利である。この精製は重合系自体において行ってもよく、または、オレフィンをアルミニウム化合物と接触させ、次いで分離し、その後に重合系に再度添加してもよい。

【0048】

分子量調整剤として及び/または触媒活性を増進するために、本発明方法に水素を添加してもよい。これによって、ワックスのような低分子量のポリオレフィンを得ることができる。

40

メタロセン化合物は好ましくは、重合反応装置の外部の別の段階で適当な溶媒を用いて助触媒と反応させる。担体への付着はこの段階で行うことができる。

【0049】

ポリオレフィンの製造方法では、メタロセン化合物による初期重合を行ってもよい。初期重合は好ましくは、重合に使用されるオレフィン(単数または複数)(またはその一つ)を用いて行う。

使用される触媒を担持型にしてもよい。担体に付着させることによって、例えば、製造されるオレフィンの粒子形態を調整し得る。メタロセン化合物を先ず担体と反応させ、次いで助触媒と反応させることができる。また、助触媒を先ず担持型にし次いでメタロセン化合物と反応させることもできる。また、メタロセン化合物と助触媒との反応生成物を担持

50

型にすることも可能である。適当な担体材料は例えば、シリカゲル、酸化アルミニウム、固体アルミノキサン、または塩化マグネシウムのような他の無機担体材料である。別の適当な担体材料は、微細分割形態のポリオレフィン粉末である。担持型の助触媒の製造は、例えば欧州特許 E P 5 6 7 , 9 5 2 号に記載された手順で行うことができる。

【 0 0 5 0 】

好ましくは、アルミノキサンのような助触媒を、シリカゲル、酸化アルミニウム、固体アルミノキサン、他の無機担体材料または微細分割形態のポリオレフィン粉末のような担体に付着させ、次いで、メタロセンと反応させる。

無機担体としては、水素 / 酸素火炎中の元素ハロゲン化物の燃焼によって火炎 - 熱分解的に生成した酸化物を使用してもよく、または、特定の粒度分布及び粒子形態のシリカゲルとして製造してもよい。

【 0 0 5 1 】

担持型の助触媒の製造は、例えば欧州特許 E P 5 7 8 , 8 3 8 号に記載されているように、ステンレススチール反応装置内で以下の手順で行う。反応装置は、60 バールの定格圧力のポンプ式循環システムと不活性ガス供給装置とを備えた防爆設計であり、温度調整は、ポンプ式循環システムの熱交換器を介してジャケット冷却及び第二冷却回路によって行う。ポンプ式循環システムは、反応装置の内容物を反応装置の底部の接続口からポンプによって吸引し、ミキサーに押し込み、上昇管路を通し、熱交換器を経由して反応装置に戻す。ミキサーは、流速を増加させる狭窄断面をもつ管状入口を有しており、この乱流ゾーンで流動方向に対向して軸方向に細い供給管路が接続されており、ここから 40 バールのアルゴン下の所定量の水が脈動流として導入される。ポンプ式回路に備えられた試料採取器を介して反応を調整する。

しかしながら、他の反応装置も概して好適である。

【 0 0 5 2 】

容量 16 dm^3 を有する上記反応装置に 5 dm^3 のデカンを不活性条件下で充填する。 $0.5 \text{ dm}^3 (= 5.2 \text{ モル})$ のトリメチルアルミニウムを 25 で添加する。アルゴン流動床で 120 で予め乾燥しておいた 250 g のシリカゲル S D 3 2 1 6 - 3 0 (G r a c e A G) を固体漏斗から反応装置に導入し、攪拌機及びポンプ式循環システムによって均質分配する。総量 76.5 g の水を 15 秒毎に 0.1 cm^3 の割合で 3.25 時間を要して反応装置に添加する。圧力調整弁によってアルゴン及び発生ガスによる圧力を 10 バールの一定圧力に維持する。全量の水が導入された後、ポンプ式循環システムをオフに切り替えて、25 で更に 5 時間攪拌を継続する。

【 0 0 5 3 】

このようにして製造した担持型の助触媒を n - デカン中の 10 % 濃度の懸濁液として使用する。アルミニウム含量は、懸濁液 1 cm^3 あたり 11.06 ミリモル である。単離された固体は、31 重量 % のアルミニウムを含有し、懸濁媒体は 0.1 重量 % のアルミニウムを含有している。

担持型の助触媒の別の可能な製造方法は欧州特許 E P 5 7 8 , 8 3 8 号に記載されている。

【 0 0 5 4 】

次に、溶解メタロセンを担持型の助触媒と共に攪拌することによって本発明のメタロセンを担持型の助触媒に加える。溶媒を除去し、助触媒とメタロセンとの双方が不溶性であるような炭化水素で置換する。

- 20 ~ + 120 、好ましくは 0 ~ 100 、特に好ましくは 15 ~ 40 の温度で反応させることによって担持型の触媒系を製造する。n - デカン、ヘキサン、ヘプタンまたはディーゼル油のような脂肪族不活性懸濁媒体中の 1 ~ 40 重量 % の濃度、好ましくは 5 ~ 20 重量 % の濃度の懸濁液の形態の助触媒を、トルエン、ヘキサン、ヘプタンまたはジクロロメタンのような不活性溶媒中のメタロセン溶液と混合するかまたは微細に粉碎した固体メタロセンと混合することによってメタロセンを担持型の助触媒と反応させる。逆に、メタロセンの溶液を固体助触媒と反応させてもよい。

【 0 0 5 5 】

A 1 / M¹のモル比を 1 0 0 / 1 から 1 0 , 0 0 0 / 1、好ましくは 1 0 0 / 1 から 3 0 0 0 / 1 とし、反応時間を 5 ~ 1 2 0 分、好ましくは 1 0 ~ 6 0 分、特に好ましくは 1 0 ~ 3 0 分として不活性条件下で激しく混合、例えば攪拌することによって反応を行う。特に可視領域に吸収極大を有する本発明のメタロセンを使用したときには、担持型の触媒系を製造する反応の進行中に反応混合物の変色が生じるので、これらの変色を利用して反応の進行を追跡できる。

【 0 0 5 6 】

反応時間の経過後、上清溶液を例えば濾過またはデカンテーションによって分離する。形成された触媒中の可溶性成分を除去するため、特に、未反応の、従って可溶性のメタロセンを除去するために、残りの固体を、トルエン、n - デカン、ヘキサン、ディーゼル油またはジクロロメタンのような不活性懸濁媒体で 1 ~ 5 回洗浄する。

このようにして製造された担持型の触媒系を真空乾燥粉末としてまたは溶媒で湿っている状態で上記の不活性懸濁媒体のいずれかに再懸濁させ、懸濁液として重合系に供給することができる。

【 0 0 5 7 】

懸濁重合または溶液重合によって重合を行う場合、チーグラー低圧法で常用されている不活性溶媒を使用する。例えば、プロパン、ブタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサンまたはメチルシクロヘキサンのような脂肪族または脂環式炭化水素中で重合を実施する。また、石油または水素化ディーゼル油留分の使用も可能である。トルエンも使用できる。液体モノマー中で重合を実施するのが好ましい。

本発明を実施例によって以下に説明する。

【 0 0 5 8 】

【実施例】

実施例 1

3 . 0 g (6 . 9 ミリモル) の r a c - イソプロピリデンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリドと 0 . 3 g (0 . 2 8 ミリモル) のパラジウム (活性炭上に 1 0 %) を、1 0 0 m l のトルエンに懸濁させ、6 0 パールの水素圧下で 5 0 で水素化した。6 時間後、反応混合物を高温で濾過し、2 0 0 m l の高温トルエンで抽出し、4 0 m l まで蒸発させた。生成物を 0 ~ 5 で結晶化させた。収量 1 . 9 g (4 . 3 ミリモル ; 6 3 %) の r a c - イソプロピリデンビス (4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリドが得られた。¹H - NMR (3 0 0 M H z , C D C l ₃) : d = 6 . 3 7 (d , 2 H) ; 5 . 4 8 (d , 2 H) ; 2 . 6 - 3 . 0 (m , 6 H) ; 2 . 3 - 2 . 5 (m , 2 H) ; 1 . 4 - 2 . 0 (m , 8 H) ; 1 . 8 5 (s , 6 H) 。

【 0 0 5 9 】

実施例 2

3 . 0 g (7 . 8 ミリモル) のイソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロリドと 0 . 3 g (0 . 2 8 ミリモル) のパラジウム (活性炭上に 1 0 %) を、1 0 0 m l のトルエンに懸濁させ、2 0 パールの水素圧下で 5 0 で水素化した。6 時間後、反応混合物を高温で濾過し、4 0 m l まで蒸発させた。生成物を 0 ~ 5 で結晶化させた。収量 2 . 1 g (5 . 4 ミリモル ; 6 9 %) のイソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (4 , 5 , 6 , 7 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリドが得られた。¹H - NMR (3 0 0 M H z , C D C l ₃) : d = 6 . 7 8 (m , 1 H) ; 6 . 6 2 (m , 1 H) ; 6 . 2 5 (m , 1 H) ; 5 . 7 2 (m , 1 H) ; 5 . 6 2 (m , 2 H) ; 2 . 9 - 2 . 6 (m , 3 H) ; 2 . 5 - 2 . 3 (m , 1 H) ; 2 . 0 - 1 . 3 (m , 4 H) ; 1 . 9 0 (s , 3 H) ; 1 . 8 0 (s , 3 H) 。

フロントページの続き

- (74)代理人 100094008
弁理士 沖本 一暁
- (74)代理人 100108899
弁理士 松本 謙
- (74)代理人 100112634
弁理士 松山 美奈子
- (74)代理人 100114904
弁理士 小磯 貴子
- (72)発明者 エリッヒ・ヒュプシャー
ドイツ連邦共和国 6 5 7 7 9 ケルクハイム, ルイセンシュトラッセ 5 3
- (72)発明者 ローラント・ツェンク
ドイツ連邦共和国 6 5 8 1 2 パート・ゾーデン, レハーヴェーク 6

審査官 藤森 知郎

- (56)参考文献 特表平 0 9 - 5 1 0 9 9 4 (J P , A)
特開平 0 6 - 3 4 0 6 8 4 (J P , A)
European Journal of Medicinal Chemistry , 1 9 8 1 年 , Vol.16, NO.3 , p.275-p.281

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C07F 17/00
C08F 4/642
CA/REGISTRY(STN)