

(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2006-508903

(P2006-508903A)

(43) 公表日 平成18年3月16日(2006.3.16)

| | | | | | | |
|---------------|--------------|------------------|----------------|--------------|----------------|------------------|
| (51) Int.Cl. | | F I | | テーマコード (参考) | | |
| C 07 F | 5/02 | (2006.01) | C O 7 F | 5/02 | C S P A | 4 H O 4 8 |
| C 08 F | 4/646 | (2006.01) | C O 8 F | 4/646 | | 4 J 1 2 8 |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 39 頁)

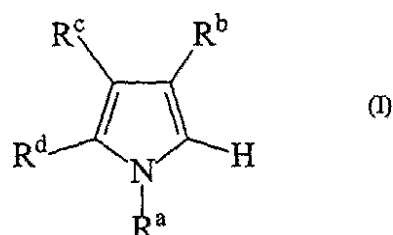
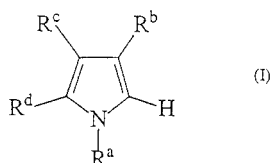
| | |
|---|---|
| (21) 出願番号 特願2004-518769 (P2004-518769) (86) (22) 出願日 平成15年7月9日 (2003.7.9) (85) 翻訳文提出日 平成17年3月9日 (2005.3.9) (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/007485 (87) 国際公開番号 W02004/005360 (87) 国際公開日 平成16年1月15日 (2004.1.15) (31) 優先権主張番号 60/394, 614 (32) 優先日 平成14年7月9日 (2002.7.9) (33) 優先権主張国 米国 (US) | (71) 出願人 502303902 バセル ポリオレフィン ジーエムビーエ イチ BASELL POLYOLEFINE GMBH ドイツ、50389 ヴェッセリング、ブ リューラー ストラッセ 60 Bruhler Strasse 60, 50389 Wesseling, Ger many (74) 代理人 100065248 弁理士 野河 信太郎 (72) 発明者 レスコニ、ルイジ イタリア、アイー44100 フェラーラ 、ヴィア アリアヌオヴァ、56/ビー 最終頁に続く |
|---|---|

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒系

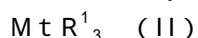
(57) 【要約】

次式 (I) :

【化1】



(式中、R^aは炭化水素基であり；R^b、R^cおよびR^dは、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である)を有する化合物を、式 (II) :



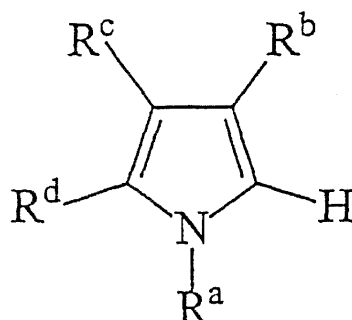
(式中、Mtは元素の周期律表の13族に属する金属であり；R¹は、ハロゲン原子、ハロゲン化C₆~C₂₀アリールおよびハロゲン化C₇~C₂₀アルキルアリール基からなる群より選択される)のルイス酸と接触させることによって得ることができる有機金属化合物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 次式 (I) :

【化 1】



10

(I)

[式中、

R^aは、O、S、N、P、Siまたはハロゲン原子を任意に含有する、直鎖状もしくは分岐状の、飽和もしくは不飽和のC₁~C₁₀アルキル、C₆~C₂₀アリール、C₇~C₂₀アリールアルキルまたはC₇~C₂₀アルキルアリール基であるか；またはR^aは、R^dと一緒に

20

なってC₄~C₇環を形成することができ；
R^b、R^cおよびR^dは、互いに同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、またはO、S、N、P、Siもしくはハロゲン原子を任意に含有する、直鎖状もしくは分岐状の、飽和もしくは不飽和のC₁~C₁₀アルキル、C₆~C₂₀アリール、C₇~C₂₀アリールアルキルもしくはC₇~C₂₀アルキルアリール基であるか、または2以上の隣接する置換基R^b、R^cおよびR^dは、O、S、N、PまたはSi原子を任意に含有する、置換基を担うことができる1以上のC₄~C₇環を形成する]を有する化合物と；

b) 式 (II) :



[式中、Mtは、元素の周期律表の13族に属する金属であり；R¹は、互いに同一または異なって、ハロゲン原子、ハロゲン化C₆~C₂₀アリールおよびハロゲン化C₇~C₂₀アルキルアリール基であり；2つのR¹基は、金属Mtと1つの縮合環を形成することができる]のルイス酸とを接触させることによって得ることができる有機金属化合物。

30

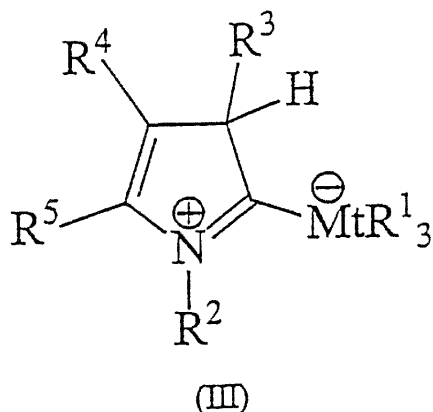
【請求項 2】

Mtが、BまたはAlであり；かつ置換基R¹が、C₆F₅、C₆F₄H、C₆F₃H₂、C₆H₃(CF₃)₂、ペルフルオロ-ビフェニル、ヘプタフルオロ-ナフチル、ヘキサフルオロ-ナフチルまたはペンタフルオロ-ナフチルである請求項1による有機金属化合物。

【請求項 3】

式 (III) :

【化 2】



10

[式中、

Mt は、元素の周期律表 (I U P A C) の 1 3 族に属する金属であり ; R¹ は、互いに同一または異なって、ハロゲン原子、ハロゲン化 C₆ ~ C₂₀ アリールまたはハロゲン化 C₇ ~ C₂₀ アルキルアリール基であるか ; または 2 つの R¹ 基は、金属 Mt と 1 つの縮合環を形成することができ ; 置換基 R⁵、R⁴ および R³ は、互いに同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、または O、S、N、P、Si またはハロゲン原子を任意に含有する、直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和の、C₁ ~ C₁₀ アルキル、C₆ ~ C₂₀ アリール、C₇ ~ C₂₀ アリールアルキルもしくは C₇ ~ C₂₀ アルキルアリール基であるか、あるいはは 2 以上の隣接する置換基 R³、R⁴ および R⁵ は、O、S、N、P または Si を任意に含有する、1 以上の C₄ ~ C₇ 環を形成し ;

R² は、O、S、N、P、Si もしくはハロゲン原子を任意に含有する、直鎖状もしくは分岐状の、飽和もしくは不飽和の C₁ ~ C₁₀ アルキル、C₆ ~ C₂₀ アリール、C₇ ~ C₂₀ アリールアルキルもしくは C₇ ~ C₂₀ アルキルアリール基であるか、または R² は、R⁵ と一緒になって C₄ ~ C₇ 環を形成することができる]

を有する請求項 1 による有機金属化合物。

【請求項 4】

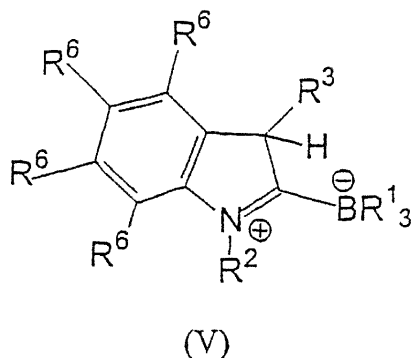
Mt が、B または Al であり ; かつ置換基 R¹ が、互いに同一または異なって、C₆F₅、C₆F₄H、C₆F₃H₂、C₆H₃(CF₃)₂、ペルフルオロ - ビフェニル、ヘプタフルオロ - ナフチル、ヘキサフルオロ - ナフチルまたはペンタフルオロ - ナフチルであり ; R⁴ および R⁵ が、O、S、N または P 原子を任意に含有する、置換基を担うことができる 1 つの C₅ ~ C₆ 芳香環を形成し ; R² が、C₁ ~ C₁₀ アルキルまたは C₆ ~ C₂₀ アリール基であり ; R³ が、水素である請求項 3 による有機金属化合物。

30

【請求項 5】

式 (V) :

【化 3】



40

[式中、

B は、ホウ素原子であり ;

50

置換基 R^1 、 R^2 および R^3 は、請求項 3 または 4 に記載の意味を有し、置換基 R^6 は、互いに同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、または O、S、N、P、Si もしくはハロゲン原子を任意に含有する、直鎖状もしくは分岐状の、飽和もしくは不飽和の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキルもしくは $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基であるか、または 2 以上の隣接する置換基 R^6 は、O、S、N、P または Si 原子を任意に含有する、置換基を担うことができる 1 以上の $C_4 \sim C_7$ 環を形成する]

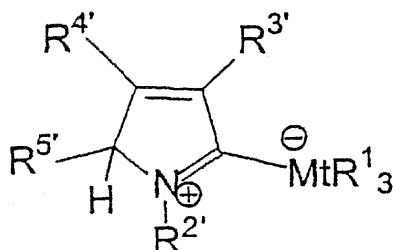
を有する請求項 3 または 4 による有機金属化合物。

【請求項 6】

式 (IV) :

10

【化 4】



(IV)

20

[式中、

Mt および R^1 は、請求項 1 のように定義され；

置換基 R^3 、 R^4 および R^5 は、互いに同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、または O、S、N、P、Si もしくはハロゲン原子を任意に含有する、直鎖状もしくは分岐状の、飽和もしくは不飽和の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキルもしくは $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基であるか、または 2 以上の隣接する置換基 R^3 、 R^4 および R^5 は、O、S、N、P または Si 原子を任意に含有する、置換基を担うことができる 1 以上の $C_4 \sim C_7$ 環を形成し；この環は脂肪族であることができるか、または任意に二重結合を含むことができ；ただし、該環は芳香族ではなく；

30

R^2 は、O、S、N、P、Si またはハロゲン原子を任意に含有する、直鎖状または分岐状の、飽和または不飽和の、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキルもしくは $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基であるか；または R^2 は、 R^5 と一緒になって $C_4 \sim C_7$ 環を形成することができる]

を有する請求項 1 による有機金属化合物。

【請求項 7】

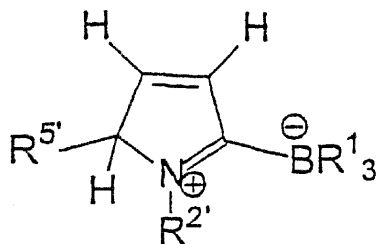
R^2 が、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルまたは $C_6 \sim C_{20}$ アリール基であり、置換基 R^3 、 R^4 および R^5 が、互いに同一または異なって、水素原子、または O、S、N、P、Si もしくはハロゲン原子を任意に含有する、直鎖状もしくは分岐状の、飽和もしくは不飽和の $C_1 \sim C_{10}$ アルキルであるか、あるいは 2 以上の隣接する置換基 R^3 、 R^4 および R^5 が、O、S、N、P または Si 原子を任意に含有する、置換基を担うことができる 1 以上の $C_4 \sim C_7$ 環を形成し；該環は脂肪族であることができるか、または任意に二重結合を含むことができ、ただし、該環は芳香族ではない請求項 6 による有機金属化合物。

40

【請求項 8】

式 (VI) :

【化 5】



(VI)

10

[式中、置換基 R^1 および $R^{2'}$ は、上記請求項 6 または 7 に記載の意味を有し、置換基 R^5 は $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基である]

を有する請求項 6 または 7 による有機金属化合物。

【請求項 9】

a) 請求項 1 に記載の式 (I) を有する化合物 ;

b) 請求項 1 に記載の式 (II) のルイス酸 ; および

c) 式 KR^f_3 [式中、K は、窒素 (N) またはリン (P) 原子であり ; R^f は、互いに同一または異なって、O、S、N、P、Si またはハロゲン原子を任意に含有する、直鎖状もしくは分岐状の、飽和もしくは不飽和の、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキルおよび $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基であるか、または 2 つの R^f は、O、S、N、P または Si 原子を任意に含有する、置換基を担うことができる 1 つの $C_4 \sim C_7$ 環を形成することができる] の化合物

20

を任意の順序で接触させることにより得ることができる塩。

【請求項 10】

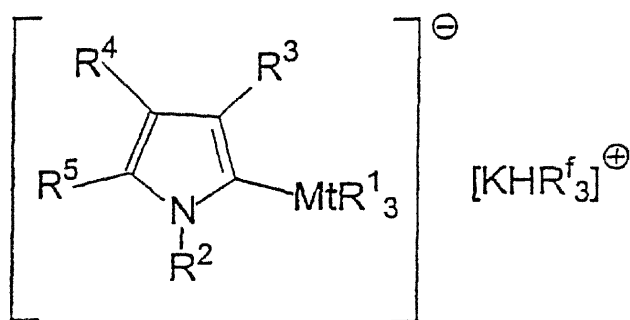
K が、窒素であり ; R^f が直鎖状または分岐状の、飽和または不飽和の $C_1 \sim C_{30}$ アルキルからなる群より選択される請求項 9 による塩。

【請求項 11】

式 (VII) :

【化 6】

30



(VII)

40

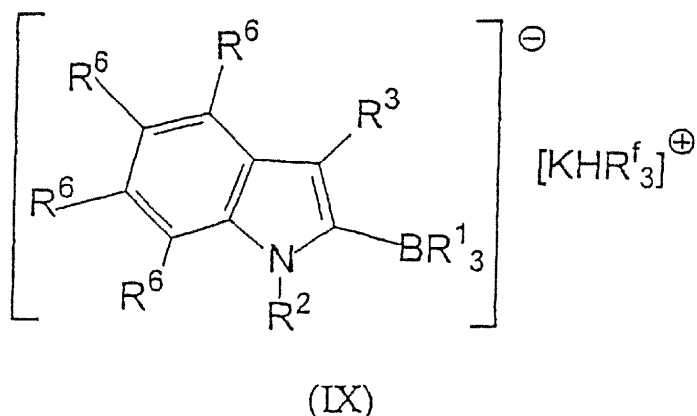
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は請求項 3 に記載され ; Mt、K および R^f は請求項 9 に記載される)

を有する請求項 9 による塩。

【請求項 12】

式 (IX) :

【化 7】



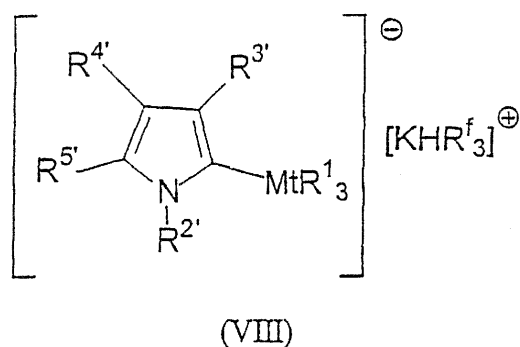
10

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 B 、 K および R^f は請求項 1 1 に記載の意味を有する) を有する請求項 1 1 による塩。

【請求項 1 3】

式 (VIII) :

【化 8】



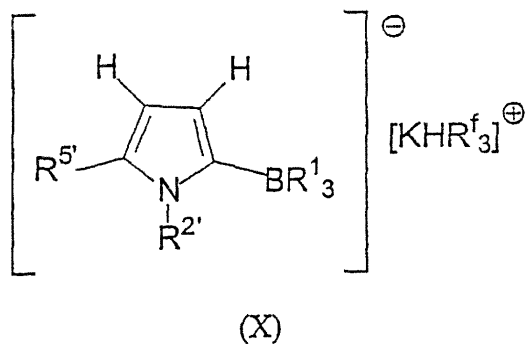
20

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は請求項 6 に記載され、 Mt 、 K および R^f は請求項 9 に記載される) を有する請求項 9 による塩。

【請求項 1 4】

式 (X) :

【化 9】



40

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 B 、 K および R^f は請求項 1 3 に記載の意味を有する) を有する請求項 1 3 による塩。

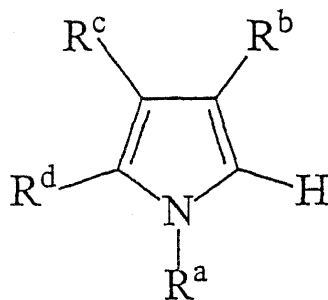
【請求項 1 5】

(A) 少なくとも 1 つの遷移金属有機金属化合物、および

(B) a) 次式 (I) :

50

【化 10】

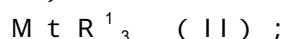


10

(I)

(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c および R^d は請求項1に記載される)を有する化合物；

b) 式(II)：



(式中、 $M t$ および R^1 は請求項1に記載される)のルイス酸；および

c) 任意に、式 $K R^f_3$ (式中、 K および R^f は請求項9に記載される)の化合物を接触させることにより得ることができる有機金属化合物

を接触させることにより得られる生成物を含むオレフィン重合用触媒系。

20

【請求項16】

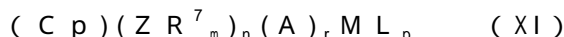
アルキル化剤をさらに含む請求項15による触媒系。

【請求項17】

有機金属化合物B)が、式(III)(V)(IV)(VI)(VII)(IX)(VIII)または(X)(ここで、これらの化合物は請求項2～17に記載される)を有する請求項15または16のいずれか1つによる触媒系。

【請求項18】

遷移金属有機金属化合物が、次式(XI)：



[式中、 $(Z R^7_m)_n$ は、 $C p$ と A を橋架けする二価の基であり； Z は、 C 、 Si 、 Ge 、 N または P であり、 R^7 基は、互いに同一または異なって、水素、または直鎖状もしくは分岐状の、飽和もしくは不飽和の $C_1 \sim C_{20}$ 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、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールもしくは $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基であるか、あるいは2つの R^7 は、脂肪族または芳香族の $C_4 \sim C_7$ 環を形成することができ；

30

C_p は、任意に1以上のヘテロ原子を含有する、4～6の炭素原子を含む置換または未置換の、飽和、不飽和または芳香族の1以上の環に任意に縮合していてもよい、置換または未置換のシクロペンタジエニル基であり；

A は、 O 、 S 、 NR^8 、 PR^8 (式中、 R^8 は、水素、または直鎖状もしくは分岐状の、飽和もしくは不飽和の $C_1 \sim C_{20}$ 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、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールもしくは $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキルである)であるか、または A は C_p と同じ意味を有し；

40

M は、元素の周期律表の4、5族またはランタニドもしくはアクチニド族に属する遷移金属であり；

置換基 L は、互いに同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、 R^9 、 OR^9 、 $OCOR^9$ 、 SR^9 、 NR^9_2 および PR^9_2 (式中、 R^9 は、1以上の Si または Ge 原子を任意に含有する、直鎖状または分岐状の、飽和または不飽和の $C_1 \sim C_{20}$ 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、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールまたは $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基である)からなる群より選択される単アニオン性のシグマ配位子であり；

m は、1または2であり、より具体的には Z が N または P のときは1であり、 Z が C 、 Si または Ge のときは2であり；

50

n は、0 ~ 4 の範囲の整数であり；

r は、0、1 または 2 であり； r が 0 のとき n は 0 であり；

p は、金属 M の酸化状態 - ($r + 1$) に等しい整数である]

に属するメタロセン化合物である請求項 15 ~ 17 のいずれか 1 つによる触媒系。

【請求項 19】

遷移金属有機金属化合物が、式 (XII) または (XIII)：



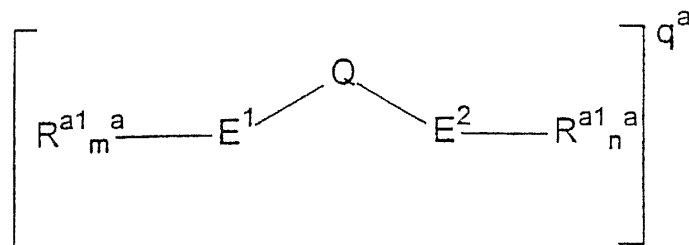
[式中、

M^a は、元素の周期律表の 8、9、10 または 11 族に属する金属であり；

L^a は、式 (XIV)：

10

【化 11】



(XIV)

20

(式中、

Q は、周期律表の 13 ~ 17 族に属する 1 以上の原子を任意に含有する、 E^1 と E^2 を連結する $C_1 \sim C_{50}$ の橋架基であり；

E^1 および E^2 は、互いに同一または異なって、周期律表の 15 または 16 族に属する元素であって、前記金属 M^a に結合しており；

置換基 R^{a1} は、互いに同一または異なって、水素、ならびに元素の周期律表の 13 ~ 17 族に属する 1 以上の原子を任意に含有する、直鎖状または分岐状の、飽和または不飽和の $C_1 \sim C_{20}$ 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、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールおよび $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基からなる群より選択されるか；または同じ原子 E^1 もしくは E^2 に結びついた 2 つの R^{a1} 置換基は、4 ~ 20 の炭素原子を有する、飽和、不飽和もしくは芳香族の $C_4 \sim C_7$ 環を形成し；

30

m^a および n^a は、 E^1 および E^2 の原子価数を満足するように、 E^1 および E^2 の原子価に依存して、独立して 0、1 または 2 であり； q^a は、 $M^a X^a_p X^a_s$ または $M^a A^a$ の酸化状態を満足し、かつ化合物 (XII) または (XIII) が全体として中性であるような 2 座または 3 座の配位子の電荷である)

の 2 座または 3 座の配位子であり；

X^a は、互いに同一または異なって、水素、ハロゲン、 R^a 、 OR^a 、 OSO_2CF_3 、 $OCOR^a$ 、 SR^a 、 $-NR^a_2$ および PR^a_2 基 (式中、 R^a 置換基は、元素の周期律表の 13 ~ 17 族に属する 1 以上の原子を任意に含有する、直鎖状または分岐状の、飽和または不飽和の、 $C_1 \sim C_{20}$ 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、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールまたは $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基である) からなる群より選択される単アニオン性のシグマ配位子であるか；または 2 つの X^a 基は、3 ~ 20 の炭素原子を含むメタロ環状の環を形成し；

40

p^a は、最終化合物 (XII) または (XIII) が全体として中性であるように、0 ~ 3 の範囲の整数であり；

A^a は、- アリルまたは - ベンジル基である]

の後期遷移金属錯体である請求項 15 ~ 17 のいずれか 1 つによる触媒系。

【請求項 20】

請求項 15 に記載の触媒系の存在下に重合条件下で 1 以上のオレフィンを接触させることを含む、1 以上のオレフィンの重合方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機金属化合物、この有機金属化合物を含むオレフィン重合用触媒系、および上記触媒系の存在下で実施されるオレフィンの重合方法に関する。

【背景技術】

【0002】

メタロセン錯体をベースにする均質な触媒系は、オレフィン重合において活性であることが公知であり；この錯体は、適切な助触媒化合物によって活性化されなければならない。

10

【0003】

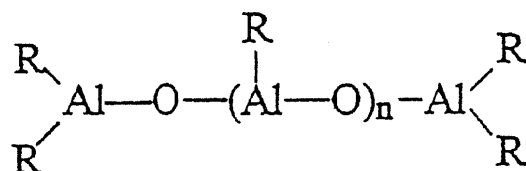
均質メタロセンオレフィン重合用に開発された第一世代の助触媒は、アルキルアルミニウムクロリド (AlR_2Cl) (式中、置換基 R はメチルまたはエチルが好ましい) からなり；これらの助触媒は、低いエチレン重合活性レベルおよび無視し得るプロピレン重合活性を示す。

【0004】

第二世代の助触媒は、1 : 1 ~ 100 : 1 のモル比でトリアルキルアルミニウム化合物と水とを反応させることによって通例得られる、アルキルアルモキシンのクラスから構成され；これらのアルモキシンは、直鎖状オリゴマーアルモキシンについては、式：

【化1】

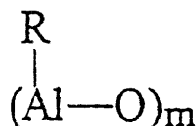
20



であり、環状オリゴマーアルモキシンについては、

【0005】

【化2】



30

(式中、置換基 R は、通常、メチル、エチルまたはイソブチル基であり、n は 0 ~ 40 の範囲であり、かつ m は 3 ~ 40 の範囲である) で表されるオリゴマーの直鎖状および / または環状化合物である。メチルアルモキシン (MAO) が最も広く使用されている助触媒である。

【0006】

それにもかかわらず、アルキルアルモキシン、特にメチルアルモキシンは、メタロセンをベースにする触媒系において非常に活性であるが、使用に際していくつかの固有の問題、例えば、満足な触媒活性を生じるために高いアルモキシン / メタロセンモル比の必要性、不純物 (湿気、アルコールなど) に対する高い反応性および燃焼容易性を示す。さらに、MAO を使用する特徴付け可能なメタロセン活性種を分離することはできていない。したがって、この分野におけるいくつかの開発は、代替の助触媒の探索を含んでいた。

40

【0007】

$B(C_6F_5)_4^-$ タイプの非配位アニオンが、メタロセンベースの系のための助触媒として開発されている。より具体的には、これらの活性化剤は、トリアルキルまたはジアルキルアンモニウムカチオン (これがメタロセンと不可逆的に反応する)、およびメタロセンカチオン錯体を安定化することができ、重合の間にエチレンによる置換が可能であるように十分に不安定なフッ素化アリールボレートアニオンを含むイオン交換化合物である (例えば、WO 91 / 020212 を参照)。特に、これらは、1 : 1 の触媒 - 助触媒比で使用

50

されるという利点を有する。したがって、上述のアルミニウムベースの助触媒とは異なり、通常、最終ポリマーから少量のホウ素を除去する必要がない。好ましい活性化剤としては、トリ(n-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)ボロンおよび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)ボロンである。

【0008】

これらの助触媒は高い活性を示すが、合成の観点からは、これらの助触媒の工業的生産は極めて高価である。

【0009】

最後に、これら $B(C_6F_5)_4^-$ アニオンは、一般に、対応するアンモニウム塩の形態で使用され、したがってメタロセン活性化の結果としてアミン性副生物の放出を導く。加えて、これらは重合溶媒に低い溶解性を有する。第四世代の助触媒は、 $B(C_6F_5)_3$ である。メタロセンジメチル錯体から Me^- の引き抜きの後に形成されるアニオン $Me B(C_6F_5)_3^-$ は、電子不足金属中心に対して弱く配位し、したがって触媒活性の減少を生じ、加えてその触媒系は安定ではない。

10

【0010】

$B(C_6F_5)_3$ を使用する代替ルートは、B. TemmeによりJournal of Organometallic Chemistry, 488 (1995), 177-182で提案されている。ビスシクロペンタジエニル-メチル-ピロリジルジルコノセンが $B(C_6F_5)_3$ で処理され、ピロリジルボレートとメタロセンカチオンを形成している。この論文で、得られた塩は、触媒として活性であり、中程度の活性であったとしてもエチレンを重合させると報告されている。

20

【0011】

WO 99 / 64476 は、メタロセン化合物、ルイス酸-塩基錯体およびトリ-n-アルキルアルミニウム化合物を含む触媒系を使用することによるポリオレフィンの製造方法を記載している。4ページに記載され、図に説明されるように、ルイス塩基の機能は、メタロセン化合物とルイス酸との間の反応を阻害することである。トリ-n-アルキルアルミニウム化合物の添加に際してのみ、この触媒系は活性となる。この触媒系は、 $B(C_6F_5)_3$ の使用の問題を完全には解決しない。なぜならば、電子不足金属中心に対して弱く配位しているアニオンは、常に $Me B(C_6F_5)_3^-$ タイプであり、したがってその活性触媒系は長時間安定ではないからである。

30

【0012】

最近公開されたWO 01 / 62764 は、N-Hピロール誘導体をルイス酸と接触させることによって得ることができる新しいクラスの助触媒を記載している。これらの助触媒とメタロセン化合物を含む触媒系は、分離し同定することができる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

このように、アルキルアルミノキサンに関して過剰の助触媒の使用を低減し、メタロセン活性化後に望まない副生物の放出を導かず、そして安定な触媒組成物を提供する新しい助触媒を見い出す必要性が未だなお存在する。

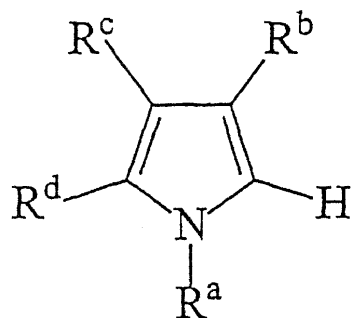
40

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、a) 次式 (I) :

【化 3】



(I)

10

【0015】

[式中、

R^a は、O、S、N、P、Siまたはハロゲン原子を任意に含有する、直鎖状もしくは分岐状の、飽和もしくは不飽和の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキルまたは $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基であるか；または R^a は、 R^d と一緒になって $C_4 \sim C_7$ 環を形成することができ；好ましくは、 R^a は $C_1 \sim C_{10}$ アルキルまたは $C_6 \sim C_{20}$ アリール基であり；より好ましくは、 R^a はメチル、エチル、プロピル、フェニルまたはナフチル基であり、

20

【0016】

R^b 、 R^c および R^d は、互いに同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、またはO、S、N、P、Siもしくはハロゲン原子を任意に含有する、直鎖状もしくは分岐状の、飽和もしくは不飽和の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキルもしくは $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基であるか、または2以上の隣接する置換基 R^b 、 R^c および R^d は、O、S、N、PまたはSi原子を任意に含有する、置換基を担うことができる1以上の $C_4 \sim C_7$ 環を形成する]を有する化合物と；

【0017】

b) 式(II)：



30

[式中、Mtは、元素の周期律表(IUPAC)の13族に属する金属であり； R^1 は、互いに同一または異なって、ハロゲン原子、ハロゲン化 $C_6 \sim C_{20}$ アリールおよびハロゲン化 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基であり；2つの R^1 基は、金属Mtと、例えば9-ボラフルオレン(9-borafluorene)化合物のような1つの縮合環を形成することができる]のルイス酸とを接触させることによって得ることができる有機金属化合物に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

好ましくはMtはBまたはAlであり、より好ましくはBであり；置換基 R^1 は、 C_6F_5 、 C_6F_4H 、 $C_6F_3H_2$ 、 $C_6H_3(CF_3)_2$ 、ペルフルオロ-ピフェニル、ヘプタフルオロ-ナフチル、ヘキサフルオロ-ナフチルおよびペンタフルオロ-ナフチルであり；最も好ましい R^1 置換基は C_6F_5 基である。

40

【0019】

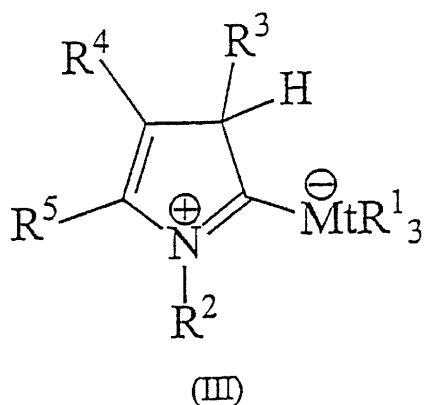
好ましい有機金属化合物は、それぞれ式(III)および(IV)を有する以下の2つのクラス(1)および(2)に属するものである。

【0020】

クラス(1)

クラス(1)に属する有機金属化合物は、以下の式(III)：

【化 4】



10

【0021】

[式中、

Mt は、元素の周期律表 (I U P A C) の 1 3 族に属する金属であり ; R¹ は、互いに同一または異なって、ハロゲン原子、ハロゲン化 C₆ ~ C₂₀ アリールまたはハロゲン化 C₇ ~ C₂₀ アルキルアリール基であるか ; または 2 つの R¹ 基は、金属 Mt と、例えば 9 - ボラフルオレン化合物のような 1 つの縮合環を形成することができ ; 置換基 R⁵、R⁴ および R³ は、互いに同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、または O、S、N、P、Si またはハロゲン原子を任意に含有する、直鎖状もしくは分岐状の飽和もしくは不飽和の、C₁ ~ C₁₀ アルキル、C₆ ~ C₂₀ アリール、C₇ ~ C₂₀ アリールアルキルもしくは C₇ ~ C₂₀ アルキルアリール基であるか、あるいは 2 以上の隣接する置換基 R³、R⁴ および R⁵ は、O、S、N、P または Si を任意に含有する、1 以上の C₄ ~ C₇ 環を形成し ; 好ましくは、R⁴ と R⁵ は、O、S、N または P 原子を任意に含有する、その芳香環の 1 以上の炭素を置換し、かつ置換基を担うことができる 1 つの縮合 C₅ ~ C₆ 芳香環を形成し ; 好ましくは、R³ は水素であり ;

20

【0022】

R² は、O、S、N、P、Si もしくはハロゲン原子を任意に含有する、直鎖状もしくは分岐状の、飽和もしくは不飽和の C₁ ~ C₁₀ アルキル、C₆ ~ C₂₀ アリール、C₇ ~ C₂₀ アリールアルキルもしくは C₇ ~ C₂₀ アルキルアリール基であるか、または R² は、R⁵ と一緒になって C₄ ~ C₇ 環を形成することができ ; 好ましくは、R² は C₁ ~ C₁₀ アルキルまたは C₆ ~ C₂₀ アリール基であり ; より好ましくは、R² は、メチル、エチル、プロピル、フェニルまたはナフチル基である] を有する。

30

【0023】

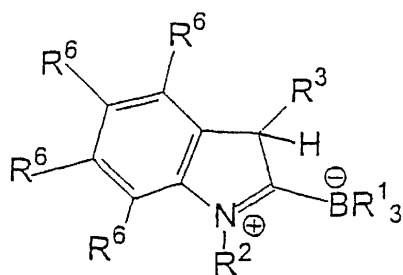
式 (III) の有機金属化合物において、Mt は、好ましくは B または Al であり、より好ましくは B であり ; 置換基 R¹ は、互いに同一または異なって、C₆F₅、C₆F₄H、C₆F₃H₂、C₆H₃(CF₃)₂、ペルフルオロ - ビフェニル、ヘプタフルオロ - ナフチル、ヘキサフルオロ - ナフチルおよびペンタフルオロ - ナフチルであり ; さらに好ましくは R¹ は C₆F₅ である。

40

【0024】

式 (III) の有機金属化合物の好ましいサブクラスは、式 (V) :

【化5】



(V)

10

【0025】

[式中、

Bは、ホウ素原子であり；

置換基 R^1 、 R^2 および R^3 は、上で報告した意味を有し、置換基 R^6 は、互いに同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、または O、S、N、P、Si もしくはハロゲン原子を任意に含有する、直鎖状もしくは分岐状の、飽和もしくは不飽和の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキルもしくは $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基であるか、または 2 以上の隣接する置換基 R^6 は、O、S、N、P または Si 原子を任意に含有する、置換基を担うことができる 1 以上の $C_4 \sim C_7$ 環を形成し；好ましくは R^6 は、水素原子、ハロゲン原子、および直鎖状または分岐状の、飽和または不飽和の $C_1 \sim C_{10}$ アルキルからなる群より選択される]

20

のものである。

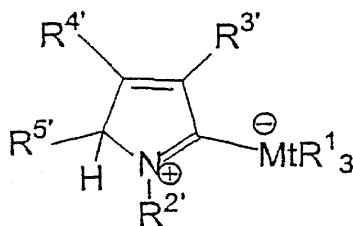
【0026】

クラス(2)

クラス(2)に属する有機金属化合物は、次式(IV)：

を有する；

【化6】



(IV)

30

【0027】

[式中、

Mt および R^1 は上記のように定義され；

40

置換基 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ および $R^{5'}$ は、互いに同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、または O、S、N、P、Si もしくはハロゲン原子を任意に含有する、直鎖状もしくは分岐状の、飽和もしくは不飽和の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキルもしくは $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基であるか、または 2 以上の隣接する置換基 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ および $R^{5'}$ は、O、S、N、P または Si 原子を任意に含有する、置換基を担うことができる 1 以上の $C_4 \sim C_7$ 環を形成し；この環は脂肪族であることができるか、または任意に二重結合を含むことができ；

【0028】

$R^{2'}$ は、O、S、N、P、Si またはハロゲン原子を任意に含有する、直鎖状または分岐状の、飽和または不飽和の、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アリ

50

ールアルキルもしくは $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール基であるか；または $R^{2'}$ は、 $R^{5'}$ と一緒になって $C_4 \sim C_7$ 環を形成することができ；好ましくは $R^{2'}$ は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルまたは $C_6 \sim C_{20}$ アリール基であり；より好ましくは $R^{2'}$ は、メチル、エチル、プロピル、tertブチル、フェニルまたはナフチル基である]

を有する。

【0029】

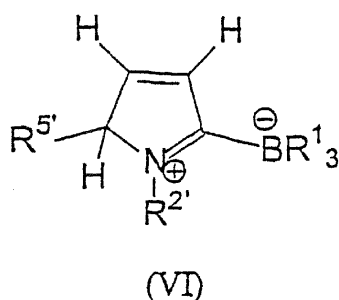
好ましくは置換基 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ および $R^{5'}$ は、水素原子、またはO、S、N、P、Siもしくはハロゲン原子を任意に含有する、直鎖状もしくは分岐状の、飽和もしくは不飽和の、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキルであるか、または2以上の隣接する置換基 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ および $R^{5'}$ は、O、S、N、PまたはSi原子を任意に含有する、置換基を担うことができる1以上の $C_4 \sim C_7$ 環を形成し；この環は脂肪族であることができるか、または任意に二重結合を含むことができ、ただし、この環は芳香族ではない。

10

【0030】

式(IV)の有機金属化合物の好ましいサブクラスは、式(VI)：

【化7】



20

【0031】

[式中、

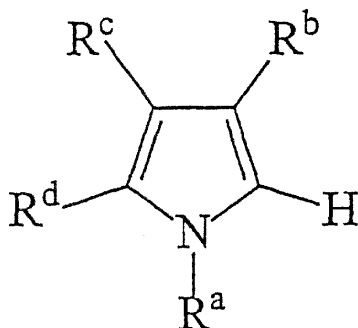
置換基 R^1 および $R^{2'}$ は上記の意味を有し、置換基 $R^{5'}$ は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であり；好ましくは $R^{5'}$ は、メチルまたはエチル基である]

のものである。

【0032】

本発明の有機金属化合物は、ほぼ化学量論的量で、式(I)：

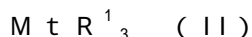
【化8】



40

(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d および R^e は上に記載されている)

を有する化合物を、式(II)：



(式中、Mtおよび R^1 は上に記載されている)

のルイス酸と反応させることにより容易に製造される。

50

【0033】

このルイス酸と式(I)の化合物との間の反応は、好ましくは非プロトン性溶媒中、さらにより好ましくは(トルエン、ジエチルエーテルまたは CH_2Cl_2 のような)極性非プロトン性溶媒中で、室温にて行われ、この反応は、少量の、好ましくはそのルイス酸に対して1モル当量未満の水の存在下でも行なうことができる。

【0034】

本発明のさらなる目的は、

- a) 上記のような式(I)を有する化合物；
- b) 上記のような式(II)のルイス酸；および
- c) 式 KR^f_3 の化合物[式中、Kは窒素(N)またはリン(P)原子であり；好ましくはKは窒素であり； R^f は、互いに同一または異なって、O、S、N、P、Siまたはハロゲン原子を任意に含有する、直鎖状もしくは分岐状の、飽和もしくは不飽和の、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アリール、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{20}$ アリールアルキルおよび $\text{C}_7 \sim \text{C}_{20}$ アルキルアリール基であるか、または2つの R^f は、O、S、N、PまたはSi原子を任意に含有する、置換基を担うことができる1つの $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ 環を形成することができ；好ましくは R^f は、直鎖状または分岐状の、飽和または不飽和の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ アルキルからなる群より選択される]

を任意の順序で接触させることにより得ることができる塩である。

【0035】

この塩は、オレフィン重合用の助触媒として使用することができる。

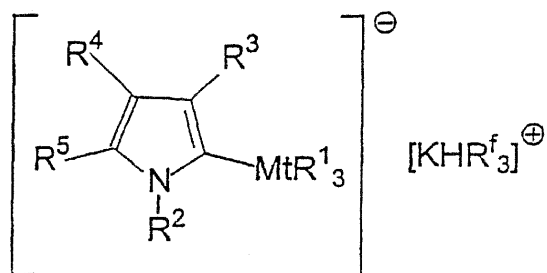
好ましい塩化合物は、それぞれ式(VII)および(VIII)を有する次の2つのクラス(3)および(4)に属するものである。

【0036】

クラス(3)

クラス(3)に属する塩は式(VII)：

【化9】



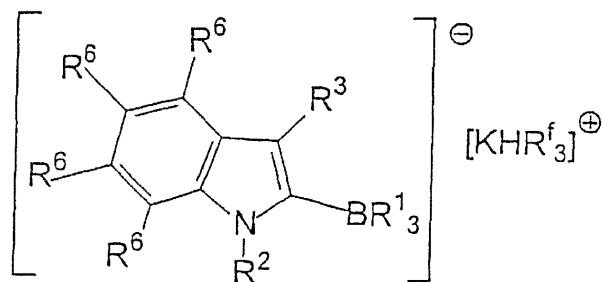
(VII)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、Mt、Kおよび R^f は、上記の意味を有する)を有する。

【0037】

式(VII)の塩の好ましいサブクラスは、式(IX)：

【化 1 0】



(IX)

10

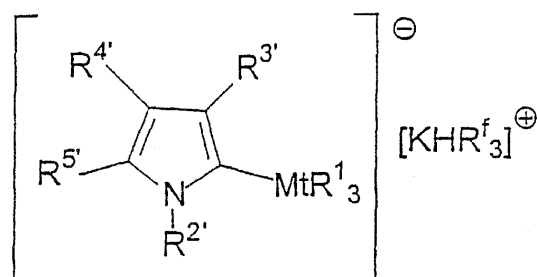
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 B 、 K および R^f は上記の意味を有する)のものである。

【0038】

クラス(4)

クラス(4)に属する塩は、式(VIII)：

【化 1 1】



(VIII)

20

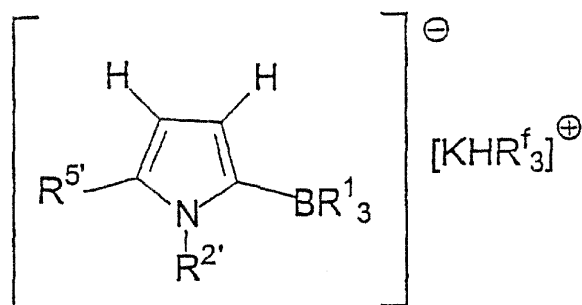
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 Mt 、 K および R^f は上記の意味を有する)を有する。

【0039】

30

式(VIII)の塩の好ましいサブクラスは、式(X)：

【化 1 2】



(X)

40

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 Mt 、 K および R^f は上記の意味を有する)のものである。

【0040】

上記の塩の製造方法は、以下の工程：

a) 少なくとも1当量の式(I)の化合物と1当量の式(II)のルイス酸とを接触させる工程(式(I)および(II)の化合物は上に記載されている)；および

b) 任意に、工程a)の反応生成物を分離し、次いで少なくとも1当量の式 KR^f_3 (式 50

中、KおよびR^fは上に記載されている)の化合物を添加する工程を含む。

【0041】

上記の2つの工程は、工程a)で形成された中間生成物を、一般的には溶媒の濾過もしくは蒸発により分離することによってか、または中間生成物を分離することなく“ワンポット”を実施するかの両方で行なうことができる；この反応は、好ましくは非プロトン性溶媒中で、さらにより好ましくは(トルエン、ジエチルエーテルまたはC₂H₂Cl₂のような)極性非プロトン性溶媒中で、室温にて行われる。この反応は、少量の、好ましくはそのルイス酸に対して1モル当量以下の水の存在下でも行なうことができる。最終生成物は、一般に、溶媒の濾過または蒸発によって分離される。

10

【0042】

上記の塩を製造するための代替の方法は、式(III)、(IV)、(V)または(VI)の化合物を、少なくとも1当量の式KR^f₃(式中、KおよびR^fは上に記載されている)の化合物と接触させる工程を含む。

【0043】

式(I)に属する化合物の非限定的な例は：

N-メチル-ピロール；N-メチル-2-エチルピロール；N-メチル-2,4-ジメチルピロール；N-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインドール；N-メチル-2,4-ジメチル-3-エチルピロール；N-メチル-インドール；N-メチル-3-メチルインドール；N-メチル-4-メチルインドール；N-メチル-5-メチルインドール；N-メチル-6-メチルインドール；N-メチル-7-メチルインドール；N-メチル-5-フルオロインドール；N-メチル-4-クロロインドール；N-メチル-5-クロロインドール；N-メチル-6-クロロインドール；N-メチル-5-プロモインドール；N-メチル-5-メトキシインドール；N-メチル-4-メトキシインドール；N-メチル-5,6-ジメトキシインドール；N-メチル-5-ベンジルオキシインドール；ならびに対応するN-エチル、N-プロピル、N-フェニルおよびN-ナフチル化合物である。

20

【0044】

式(II)のルイス酸の例は：

トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン；トリス(ヘプタフルオロナフチル)ボラン；トリス(2,3,5,6,7,8-ヘキサフルオロナフチル)ボラン；トリス(2,4,5,6,7,8-ヘキサフルオロナフチル)ボラン；トリス(3,4,5,6,7,8-ヘキサフルオロナフチル)ボラン；トリス(2,3,4,6,7,8-ヘキサフルオロナフチル)ボラン；トリス(2,3,4,5,7,8-ヘキサフルオロナフチル)ボラン；トリス(2,3,5,6,7,8-ヘキサフルオロ-4-メチルナフチル)ボラン；トリス(2,4,5,6,7,8-ヘキサフルオロ-3-メチルナフチル)ボラン；トリス(3,4,5,6,7,8-ヘキサフルオロ-2-メチルナフチル)ボラン；トリス(2,3,4,6,7,8-ヘキサフルオロ-5-メチルナフチル)ボラン；トリス(2,3,4,5,7,8-ヘキサフルオロ-6-メチルナフチル)ボラン；トリス(ノナフルオロビフェニル)ボラン；トリス(2,2',3,3',5,5',6,6'-オクタフルオロビフェニル)ボラン；トリス(3,3',4,4',5,5',6,6'-オクタフルオロビフェニル)ボラン；トリス(2,2',4,4',5,5',6,6'-オクタフルオロビフェニル)ボラン；トリス(2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-オクタフルオロビフェニル)ボラン；トリス(2,2',3,3',5,5',6,6'-オクタフルオロビフェニル)ボラン；トリス(3,3',4,4',5,5',6,6'-オクタフルオロビフェニル)ボラン；トリス(2,2',4,4',5,5',6,6'-オクタフルオロ-5,5'-メチルビフェニル)ボラン；トリス(2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-オクタフルオロ-6,6'-メチルビフェニル)ボラン；トリス(2,2',3,3',5,5',6,6'-オクタフルオロ-4,4'-ビフェニル)ボラン；トリス(3,3',4,4',5,5',6,6'-オクタフルオロ-2,2'-ビフェニル)ボラン；トリス(2,2',4,4',5,5',6,6'-オクタフルオロ-3,3'-ビフェニル)ボラン；

30

40

50

ニル)ボラン；トリス(2,3,4,6-テトラフルオロフェニル)ボラン；トリス(2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)ボラン；トリス(2,3,5-トリフルオロフェニル)ボラン；トリス(2,3,6-トリフルオロフェニル)ボラン；トリス(1,3-ジフルオロフェニル)ボラン；トリス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-メチルフェニル)ボラン；トリス(2,3,4,6-テトラフルオロ-5-メチルフェニル)ボラン；トリス(2,6-ジフルオロ-3-メチルフェニル)ボラン；トリス(2,4-ジフルオロ-5-メチルフェニル)ボラン；トリス(3,5-ジフルオロ-2-メチルフェニル)ボラン；フルオロビス(ペンタフルオロフェニル)ボラン；クロロビス(ペンタフルオロフェニル)ボラン；ジクロロ(ペンタフルオロフェニル)ボラン；ジフルオロ(ペンタフルオロフェニル)ボラン；9-クロロ-9-ボロペルフルオロフルオレン；9-メチル-9-ボロペルフルオロフルオレン；9-ペンタフルオロフェニル-9-ボロペルフルオロフルオレンおよび9-プロモ-9-ボロペルフルオロフルオレンである。

10

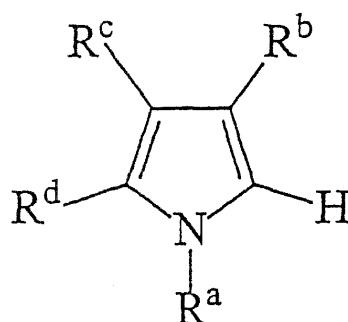
【0045】

本発明の別の目的は、

(A) 少なくとも1つの遷移金属有機金属化合物、および

(B) a) 次式(I)：

【化13】



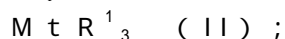
20

(I)

30

(式中、R^a、R^b、R^cおよびR^dは上記の意味を有する)を有する化合物、

b) 式(II)：



(式中、MtおよびR¹は上記の意味を有する)のルイス酸；および

c) 任意に、式K R^f₃(式中、KおよびR^fは上記の意味を有する)の化合物

を接触させることにより得ることができる有機金属化合物

を接触させることによって得られる生成物を含むオレフィン重合用触媒系である。

【0046】

この触媒系は、任意にアルキル化剤をさらに含むことができる。

【0047】

40

好ましくは、オレフィン重合用の本発明の触媒系は、

(A) 少なくとも1つの遷移金属有機金属化合物；

(B) 上記のようなクラス(1)(式(III)もしくは(V)の化合物)またはクラス(2)(式(IV)もしくは(VI)の化合物)に属する有機金属化合物、またはクラス(3)(式(VII)もしくは(IX)の塩)またはクラス(4)(式(VIII)もしくは(X)の塩)に属する塩

を接触させることにより得られる生成物を含む。

【0048】

この触媒系は、任意にアルキル化剤をさらに含むことができる。

【0049】

50

本発明による触媒系で使用するための遷移金属有機金属化合物は、配位または挿入重合によるオレフィン重合触媒として好適な化合物である。このクラスには、伝統的なチーグラー-ナッタ配位重合で有用な公知の遷移金属化合物、メタロセン化合物および配位重合で有用であることが公知の遷移金属化合物が含まれる。これらには、典型的には、少なくとも1つの金属配位子を触媒活性化剤により引き抜くことができる4~10族の遷移金属化合物が含まれる。原則として、その配位子が、水素であるか、または任意にケイ素原子を含有してもよい1~20の炭素原子を含む炭化水素基である場合には、遷移金属有機金属触媒化合物はそのまま使用することができ、そうでなければその触媒をアルキル化するためにアルキル化剤を使用しなければならない。アルキル化は、別途の工程かまたはその場で行なうことができる。

10

【0050】

アルキル化剤は、遷移金属有機金属触媒化合物と反応することができ、かつ引き抜かれ得る配位子をアルキル基と交換することができる化合物である。好ましくは、このアルキル化剤は、 $R^{10}Li$ 、 $R^{10}Na$ 、 $R^{10}K$ 、 $R^{10}Mg$ もしくは $AlR^{10}_{3-z}W_z$ またはアルモキサンからなる群より選択される[式中、 R^{10} は、任意に1以上のSiまたはGe原子を含有する、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、アルケニルまたはアルキルアリール基であり、 z は、0、1もしくは2または0~2の範囲の整数でない数であり； U は、塩素、臭素またはヨウ素であり、 W は、水素、塩素、臭素またはヨウ素原子であり； R^{10} の限定的ではない例は、メチル、エチル、ブチルおよびベンジルであり； $AlR^{10}_{3-z}W_z$ 化合物の限定的でない例は、トリメチルアルミニウム(TMA)、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-メチル-プロピル)アルミニウム(TIBA)、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)アルミニウムおよびトリス(2-エチル-3,3-ジメチル-ブチル)アルミニウムである]。アルモキサンの限定的でない例は；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)およびテトラ-(2,3,3-トリメチルブチル)アルモキサン(TTMBAO)である。

20

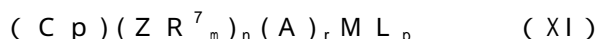
30

【0051】

WO99/64476で開示された触媒系とは異なり、本発明の触媒系は、安定であり、そして分離することができる。

【0052】

好ましいクラスの遷移金属有機金属化合物は、次式(XI)：



[式中、 $(ZR^7_m)_n$ は、 Cp と A を橋架けする二価の基であり； Z は、C、Si、Ge、NまたはPであり、 R^7 基は、互いに同一または異なって、水素、または直鎖状もしくは分岐状の、飽和もしくは不飽和の $C_1 \sim C_{20}$ 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、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールもしくは $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基であるか、あるいは2つの R^7 は、脂肪族または芳香族の $C_4 \sim C_7$ 環を形成することができ；

40

【0053】

C_p は、任意に1以上のヘテロ原子を含有する、4~6の炭素原子を含む置換または未置換の、飽和、不飽和または芳香族の1以上の環に任意に縮合していてもよい、置換または未置換のシクロペンタジエニル基であり；

【0054】

A は、O、S、 NR^8 、 PR^8 (式中、 R^8 は、水素、または直鎖状もしくは分岐状の、飽和もしくは不飽和の $C_1 \sim C_{20}$ 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、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールもしくは $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキルである)であるか、または A は C_p と同じ意味を有し；

50

【 0 0 5 5 】

Mは、元素の周期律表（IUPAC版）の4、5族またはランタニドもしくはアクチニド族に属する遷移金属であり；

【 0 0 5 6 】

置換基Lは、互いに同一または異なって、水素、ハロゲン、 R^9 、 OR^9 、 $OCOR^9$ 、 SR^9 、 NR^9_2 および PR^9_2 （式中、 R^9 は、1以上のSiまたはGe原子を任意に含有する、直鎖状または分岐状の、飽和または不飽和の $C_1 \sim C_{20}$ 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、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールまたは $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基である）からなる群より選択される単アニオン性（monoanionic）のシグマ配位子であり；好ましくは置換基Lは同一であり；

10

【 0 0 5 7 】

mは、1または2であり、より具体的にはZがNまたはPのときは1であり、ZがC、SiまたはGeのときは2であり；

nは、0～4の範囲の整数であり；

rは、0、1または2であり；好ましくは0または1であり；rが0のときnは0であり；

pは、金属Mの酸化状態 - (r + 1) [すなわち、r = 2のとき - 3、r = 1のとき - 2、そしてr = 0のとき - 1] に等しい整数であり、1～4の範囲にある]に属するメタロセン化合物である。

【 0 0 5 8 】

式(XI)のメタロセン化合物において、二価の橋架け(ZR^7_m)_nは、好ましくは、 CR^7_2 、 $(CR^7_2)_2$ 、 $(CR^7_2)_3$ 、 SiR^7_2 、 GeR^7_2 、 NR^7 および PR^7 [R^7 は上で報告した意味を有する] からなる群より選択され；より好ましくは、この二価の橋架けは、 $Si(CH_3)_2$ 、 $SiPh_2$ 、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 、 $(CH_2)_3$ または $C(CH_3)_2$ である。

20

【 0 0 5 9 】

変数mは、好ましくは1または2であり；変数nは、好ましくは0～4の範囲であり、 $n > 1$ のとき、原子Zは、二価の橋架け CH_2-O 、 CH_2-S および $CH_2-Si(CH_3)_2$ 中のように、互いに同一かまたは異なることができる。

【 0 0 6 0 】

配位子Cpは、前記金属Mに結合しており、好ましくは、シクロペンタジエニル、モノ - 、ジ - 、トリ - およびテトラ - メチルシクロペンタジエニル；4 - ^tブチル - シクロペンタジエニル；4 - アダマンチル - シクロペンタジエニル；インデニル；モノ - 、ジ - 、トリ - およびテトラ - メチルインデニル；2 - メチルインデニル、3 - ^tブチル - インデニル、2 - メチル - 4 - フェニルインデニル、2 - メチル - 4, 5ベンゾインデニル；3 - トリメチルシリル - インデニル；4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデニル；フルオレニル；5, 10 - ジヒドロインデノ[1, 2 - b]インドール - 10 - イル；N - メチル - またはN - フェニル - 5, 10 - ジヒドロインデノ[1, 2 - b]インドール - 10 - イル；5, 6 - ジヒドロインデノ[2, 1 - b]インドール - 6 - イル；N - メチル - またはN - フェニル - 5, 6 - ジヒドロインデノ[2, 1 - b]インドール - 6 - イル；アザペンタレン - 4 - イル；チアペンタレン - 4 - イル；アザペンタレン - 6 - イル；チアペンタレン - 6 - イル；モノ - 、ジ - およびトリ - メチル - アザペンタレン - 4 - イル、2, 5 - ジメチル - シクロペンタ[1, 2 - b : 4, 3 - b'] - ジチオフエンからなる群より選択される。

30

40

【 0 0 6 1 】

基Aは、O、S、N(R^8)（式中、 R^8 は、水素、または直鎖状もしくは分岐状の、飽和もしくは不飽和の $C_1 \sim C_{20}$ 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、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールもしくは $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキルであり、好ましくは R^8 は、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、t - ブチル、フェニル、p - n - ブチル - フェニル、ベンジル、シクロヘキシルおよびシクロドデシルであり；より好ましくは R^8 は、t - ブチルである）であるか；またはAは、Cpと同じ意味を有

50

する。

【 0 0 6 2 】

式 (XI) に属する化合物の限定的でない例は、次の化合物 (それらのメソもしくはラセミ異性体のいずれかまたはそれらの混合体が可能である場合) :

ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル ;

ビス(インデニル)ジルコニウムジメチル ;

ビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル ;

ビス(フルオレニル)ジルコニウムジメチル ;

(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジメチル ;

(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジメチル ;

(シクロペンタジエニル)(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル ;

(フルオレニル)(インデニル)ジルコニウムジメチル ;

ジメチルシランジイルビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、

10

【 0 0 6 3 】

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)ジルコニウムジメチル、

ジメチルシランジイルビス(4 - ナフチルインデニル)ジルコニウムジメチル、

ジメチルシランジイルビス(2 - メチルインデニル)ジルコニウムジメチル、

ジメチルシランジイルビス(2 - メチル - 4 - t - ブチルインデニル)ジルコニウムジメチル、

20

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

ジメチルシランジイルビス(2 , 4 - ジメチルインデニル)ジルコニウムジメチル、

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)ジルコニウムジメチル、

ジメチルシランジイルビス(2 , 4 , 7 - トリメチルインデニル)ジルコニウムジメチル

、

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)ジルコニウムジメチル

、

ジメチルシランジイルビス(2 , 5 , 6 - トリメチルインデニル)ジルコニウムジメチル

30

、

メチル(フェニル)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)ジルコニウムジメチル、

メチル(フェニル)シランジイルビス(2 - メチル - 4 - イソプロピルインデニル) - ジルコニウムジメチル、

【 0 0 6 4 】

1 , 2 - エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、

1 , 2 - エチレンビス(4 , 7 - ジメチルインデニル)ジルコニウムジメチル、

1 , 2 - エチレンビス(2 - メチル - 4 - フェニルインデニル)ジルコニウムジメチル、

1 , 4 - ブタンジイルビス(2 - メチル - 4 - フェニルインデニル)ジルコニウムジメチル、

40

1 , 2 - エチレンビス(2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル)ジルコニウムジメチル、

1 , 4 - ブタンジイルビス(2 - メチル - 4 - イソプロピルインデニル)ジルコニウムジメチル、

1 , 4 - ブタンジイルビス(2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル)ジルコニウムジメチル、

1 , 2 - エチレンビス(2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル)ジルコニウムジメチル

、

[4 - (⁵ - シクロペンタジエニル) - 4 , 6 , 6 - トリメチル(⁵ - 4 , 5 - テトラヒド

50

ロ - ペンタレン)]ジメチルジルコニウム、

[4 - (⁵ - 3' - トリメチルシリルシクロペンタジエニル) - 4, 6, 6 - トリメチル(⁵ - 4, 5 - テトラヒドロペンタレン)]ジメチルジルコニウム、

【0065】

(tert - ブチルアミド)(テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル) - 1, 2 - エタン - ジメチルチタニウム、

(メチルアミド)(テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル)ジメチルシリル - ジメチルチタニウム、

(メチルアミド)(テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル) - 1, 2 - エタンジイル - ジメチルチタニウム、

(tertブチルアミド) - (2, 4 - ジメチル - 2, 4 - ペンタジエン - 1 - イル)ジメチルシリル - ジメチルチタニウム、

10

【0066】

ビス(1, 3 - ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、

メチレン(3 - メチル - シクロペンタジエニル) - 7 - (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b : 4, 3 - b']ジチオフエン)ジルコニウムジメチル；

メチレン(3 - イソプロピル - シクロペンタジエニル) - 7 - (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b : 4, 3 - b']ジチオフエン)ジルコニウムジメチル；

メチレン(2, 4 - ジメチル - シクロペンタジエニル) - 7 - (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b : 4, 3 - b']ジチオフエン)ジルコニウムジメチル；

20

メチレン(2, 3, 5 - トリメチル - シクロペンタジエニル) - 7 - (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b : 4, 3 - b']ジチオフエン)ジルコニウムジメチル；

メチレン - 1 - (インデニル) - 7 - (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b : 4, 3 - b']ジチオフエン)ジルコニウムジメチルおよびジメチル；

メチレン - 1 - (インデニル) - 7 - (2, 5 - ジトリメチルシリルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b : 4, 3 - b']ジチオフエン)ジルコニウムジメチル；

メチレン - 1 - (3 - イソプロピル - インデニル) - 7 - (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b : 4, 3 - b']ジチオフエン)ジルコニウムジメチル；

メチレン - 1 - (2 - メチル - インデニル) - 7 - (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b : 4, 3 - b']ジチオフエン)ジルコニウムジメチル；

30

メチレン - 1 - (テトラヒドロインデニル) - 7 - (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b : 4, 3 - b']ジチオフエン)ジルコニウムジメチル；

【0067】

メチレン(2, 4 - ジメチル - シクロペンタジエニル) - 7 - (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b : 4, 3 - b']ジオキサゾール)ジルコニウムジメチル；

メチレン(2, 3, 5 - トリメチル - シクロペンタジエニル) - 7 - (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b : 4, 3 - b']ジオキサゾール)ジルコニウムジメチル；

メチレン - 1 - (インデニル) - 7 - (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b : 4, 3 - b']ジオキサゾール)ジルコニウムジメチルおよびジメチル；

40

【0068】

イソプロピリデン(3 - メチル - シクロペンタジエニル) - 7 - (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b : 4, 3 - b']ジチオフエン)ジルコニウムジメチル；

イソプロピリデン(2, 4 - ジメチル - シクロペンタジエニル) - 7 - (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b : 4, 3 - b']ジチオフエン)ジルコニウムジメチル；

イソプロピリデン(2, 4 - ジエチル - シクロペンタジエニル) - 7 - (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b : 4, 3 - b']ジチオフエン)ジルコニウムジメチル；

50

イソプロピリデン(2, 3, 5 - トリメチル - シクロペンタジエニル) - 7 - (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b : 4, 3 - b']ジチオフエン)ジルコニウムジメチル;

イソプロピリデン - 1 - (インデニル) - 7 - (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b : 4, 3 - b']ジチオフエン)ジルコニウムジメチル;

イソプロピリデン - 1 - (2 - メチル - インデニル) - 7 - (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b : 4, 3 - b']ジチオフエン)ジルコニウムジメチル;

【0069】

ジメチルシランジイル - 1 - (2 - メチル - インデニル) - 7 - (2, 5 - ジメチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b : 4, 3 - b']ジチオフエン)ハフニウムジメチル;

ジメチルシランジイル(3 - tert - ブチル - シクロペンタジエニル)(9 - フルオレニル)ジルコニウムジメチル、

ジメチルシランジイル(3 - イソプロピル - シクロペンタジエニル)(9 - フルオレニル)ジルコニウムジメチル、

ジメチルシランジイル(3 - メチル - シクロペンタジエニル)(9 - フルオレニル)ジルコニウムジメチル、

ジメチルシランジイル(3 - エチル - シクロペンタジエニル)(9 - フルオレニル)ジルコニウムジメチル、

【0070】

1, 2 - エタン(3 - tert - ブチル - シクロペンタジエニル)(9 - フルオレニル)ジルコニウムジメチル、

1, 2 - エタン(3 - イソプロピル - シクロペンタジエニル)(9 - フルオレニル)ジルコニウムジメチル、

1, 2 - エタン(3 - メチル - シクロペンタジエニル)(9 - フルオレニル)ジルコニウムジメチル、

1, 2 - エタン(3 - エチル - シクロペンタジエニル)(9 - フルオレニル)ジルコニウムジメチル、

【0071】

ジメチルシランジイルビス - 6 - (3 - メチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - チオフエン)ジルコニウムジメチル;

ジメチルシランジイルビス - 6 - (4 - メチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - チオフエン)ジルコニウムジメチル;

ジメチルシランジイルビス - 6 - (4 - イソプロピルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - チオフエン)ジルコニウムジメチル;

ジメチルシランジイルビス - 6 - (4 - ter - ブチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - チオフエン)ジルコニウムジメチル;

ジメチルシランジイルビス - 6 - (3 - イソプロピルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - チオフエン)ジルコニウムジメチル;

ジメチルシランジイルビス - 6 - (3 - フェニルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - チオフエン)ジルコニウムジメチル;

【0072】

ジメチルシランジイルビス - 6 - (2, 5 - ジメチル - 3 - フェニルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - チオフエン)ジルコニウムジメチル;

ジメチルシランジイルビス - 6 - [2, 5 - ジメチル - 3 - (2 - メチルフェニル)シクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - チオフエン]ジルコニウムジメチル;

ジメチルシランジイルビス - 6 - [2, 5 - ジメチル - 3 - (2, 4, 6 - トリメチルフェニル)シクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - チオフエン]ジルコニウムジメチル;

ジメチルシランジイルビス - 6 - [2, 5 - ジメチル - 3 - メシチレンシクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - チオフエン]ジルコニウムジメチル;

ジメチルシランジイルビス - 6 - (2, 4, 5 - トリメチル - 3 - フェニルシクロペン

10

20

30

40

50

タジエニル - [1, 2 - b] - チオフェン) ジルコニウムジメチル ;

ジメチルシランジイルビス - 6 - (2, 5 - ジエチル - 3 - フェニルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - チオフェン) ジルコニウムジメチル ;

ジメチルシランジイルビス - 6 - (2, 5 - ジイソプロピル - 3 - フェニルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - チオフェン) ジルコニウムジメチル ;

ジメチルシランジイルビス - 6 - (2, 5 - ジter - ブチル - 3 - フェニルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - チオフェン) ジルコニウムジメチル ;

ジメチルシランジイルビス - 6 - (2, 5 - ジトリメチルシリル - 3 - フェニルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - チオフェン) ジルコニウムジメチル ;

【0073】

ジメチルシランジイルビス - 6 - (3 - メチルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - シロール (silole)) ジルコニウムジメチル ;

ジメチルシランジイルビス - 6 - (3 - イソプロピルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - シロール) ジルコニウムジメチル ;

ジメチルシランジイルビス - 6 - (3 - フェニルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - シロール) ジルコニウムジメチル ;

ジメチルシランジイルビス - 6 - (2, 5 - ジメチル - 3 - フェニルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - シロール) ジルコニウムジメチル ;

ジメチルシランジイルビス - 6 - [2, 5 - ジメチル - 3 - (2 - メチルフェニル) シクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - シロール] ジルコニウムジメチル ;

ジメチルシランジイルビス - 6 - [2, 5 - ジメチル - 3 - (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) シクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - シロール] ジルコニウムジメチル ;

ジメチルシランジイルビス - 6 - [2, 5 - ジメチル - 3 - メシチレンシクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - シロール] ジルコニウムジメチル ;

ジメチルシランジイルビス - 6 - (2, 4, 5 - トリメチル - 3 - フェニルシクロペンタジエニル - [1, 2 - b] - シロール) ジルコニウムジメチル ;

【0074】

[ジメチルシリル (tert - ブチルアミド)] [(N - メチル - 1, 2 - ジヒドロシクロペンタ[2, 1 - b] インドール - 2 - イル)] チタニウムジメチル ;

[ジメチルシリル (tert - ブチルアミド)] [(6 - メチル - N - メチル - 1, 2 - ジヒドロシクロペンタ[2, 1 - b] インドール - 2 - イル)] チタニウムジメチル ;

[ジメチルシリル (tert - ブチルアミド)] [(6 - メトキシ - N - メチル - 1, 2 - ジヒドロシクロペンタ[2, 1 - b] インドール - 2 - イル)] チタニウムジメチル ;

[ジメチルシリル (tert - ブチルアミド)] [(N - エチル - 1, 2 - ジヒドロシクロペンタ[2, 1 - b] インドール - 2 - イル)] チタニウムジメチル ;

[ジメチルシリル (tert - ブチルアミド)] [(N - フェニル - 1, 2 - ジヒドロシクロペンタ[2, 1 - b] インドール - 2 - イル)] チタニウムジメチル ;

[ジメチルシリル (tert - ブチルアミド)] [(6 - メチル - N - フェニル - 1, 2 - ジヒドロシクロペンタ[2, 1 - b] インドール - 2 - イル)] チタニウムジメチル ;

[ジメチルシリル (tert - ブチルアミド)] [(6 - メトキシ - N - フェニル - 1, 2 - ジヒドロシクロペンタ[2, 1 - b] インドール - 2 - イル)] チタニウムジメチル ;

[ジメチルシリル (tert - ブチルアミド)] [(N - メチル - 3, 4 - ジメチル - 1, 2 - ジヒドロシクロペンタ[2, 1 - b] インドール - 2 - イル)] チタニウムジメチル ;

[ジメチルシリル (tert - ブチルアミド)] [(N - エチル - 3, 4 - ジメチル - 1, 2 - ジヒドロシクロペンタ[2, 1 - b] インドール - 2 - イル)] チタニウムジメチル ;

[ジメチルシリル (tert - ブチルアミド)] [(N - フェニル - 3, 4 - ジメチル - 1, 2 - ジヒドロシクロペンタ[2, 1 - b] インドール - 2 - イル)] チタニウムジメチル ;

同様に対応するジクロロ、ヒドロクロロおよびジヒドロ化合物および対応する⁴⁻ブタジエン化合物

である。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 5 】

A が $N(R^8)$ の場合、本発明の触媒錯体において使用するためのメタロセン錯体 (A) の好適なクラスは、EP - A - 0 4 1 6 8 1 5、EP - A - 0 4 2 0 4 3 6、EP - A - 0 6 7 1 4 0 4、EP - A - 0 6 4 3 0 6 6 および WO - A - 9 1 / 0 4 2 5 7 に記載されているような公知の制約された幾何学形状の触媒を含む。

【 0 0 7 6 】

さらに好ましい遷移金属有機金属触媒化合物のクラスは、式 (XII) または (XIII) :



[式中、

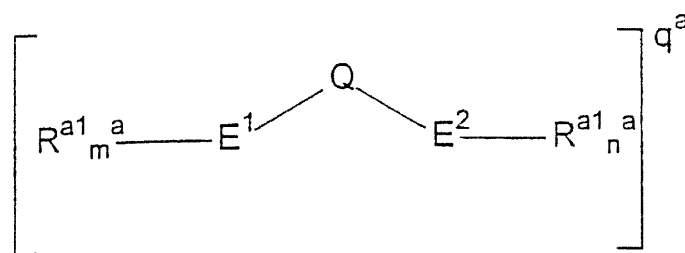
M^a は、元素の周期律表 (新 I U P A C 表記) の 8、9、10 または 11 族に属する金属であり；

10

【 0 0 7 7 】

L^a は、式 (XIV) :

【 化 1 4 】



(XIV)

20

【 0 0 7 8 】

(式中、

Q は、周期律表の 13 ~ 17 族に属する 1 以上の原子を任意に含有する、 E^1 と E^2 を連結する $C_1 \sim C_{50}$ の橋架基であり；

E^1 および E^2 は、互いに同一または異なって、周期律表の 15 または 16 族に属する元素であって、前記金属 M^a に結合しており；

【 0 0 7 9 】

30

置換基 R^{a1} は、互いに同一または異なって、水素、ならびに元素の周期律表の 13 ~ 17 族に属する 1 以上の原子 (例えば、B、Al、Si、Ge、N、P、O、S、F および Cl 原子) を任意に含有する、直鎖状または分岐状の、飽和または不飽和の $C_1 \sim C_{20}$ 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、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールおよび $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基からなる群より選択されるか；または同じ原子 E^1 または E^2 に結びついた 2 つの R^{a1} 置換基は、4 ~ 20 の炭素原子を有する、飽和、不飽和もしくは芳香族の $C_4 \sim C_7$ 環を形成し；

【 0 0 8 0 】

m^a および n^a は、 E^1 および E^2 の原子価数を満足するように、 E^1 および E^2 の原子価に依存して、独立して 0、1 または 2 であり； q^a は、 $M^a X^a_p X^a_s$ または $M^a A^a$ の酸化状態を満足し、かつ化合物 (XII) または (XIII) が全体として中性であるような 2 座または 3 座の配位子の電荷である；

40

の 2 座または 3 座の配位子であり；

【 0 0 8 1 】

X^a は、互いに同一または異なって、水素、ハロゲン、 R^a 、 OR^a 、 OSO_2CF_3 、 $OCOR^a$ 、 SR^a 、 $-NR^{a2}$ および PR^{a2} 基 (式中、 R^a 置換基は、例えば、B、N、P、Al、Si、Ge、O、S および F 原子のような元素の周期律表 (新 I U P A C 表記) の 13 ~ 17 族に属する 1 以上の原子を任意に含有する、直鎖状または分岐状の、飽和または不飽和の、 $C_1 \sim C_{20}$ 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、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリールまたは $C_7 \sim C_{20}$ アリールアルキル基である) からなる群より選択

50

される単アニオン性のシグマ配位子であるか；または2つの X^a 基は、3～20の炭素原子を含むメタロ環状（metallacycle）の環を形成し；置換基 X^a は、好ましくは同一であり；

【0082】

p^a は、最終化合物（XII）または（XIII）が全体として中性であるように、0～3の範囲の整数であり；

A^a は、 --- アリルまたは --- ベンジル基である]

の後期（late）遷移金属錯体である。

【0083】

後期遷移金属錯体の限定的でない例は、WO 96 / 23010、WO 97 / 02298、WO 98 / 40374ならびにJ. Am. Chem. Soc. 120: 4049-4050, 1998、Brookhartら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414およびBrookhartら、J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267、Brookhartら、J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049、Gibsonら、Chem. Commun. 1998, 849、WO 96 / 27439およびChem. Ber./Recl. (1997), 130(3), 399-403に記載されているものである。

【0084】

本発明による有機金属化合物およびその塩は、オレフィン重合方法において助触媒として良好な活性を発揮し；さらに、それらは製造が容易であり、メタロセン活性化の後に望まない副生物の放出を導かない。さらにそれらは安定であり、重合条件下で安定な触媒組成物を生成する。

【0085】

成分（B）と遷移金属有機金属化合物（A）との間のモル比は、ルイス酸の金属Mtと遷移金属有機金属触媒化合物の金属との間のモル比として計算され、好ましくは10：1～1：10の範囲であり、より好ましくは2：1～1：2であり、さらにより好ましくは約1：1である。

【0086】

本発明によれば、触媒系の成分（B）は、本発明の2以上の有機金属化合物または塩の混合物を好適に含むことができる。さらに、成分（B）は、アルモキサン化合物のような、当該分野の技術水準で公知の他の両立し得る助触媒と組み合わせて使用できる。

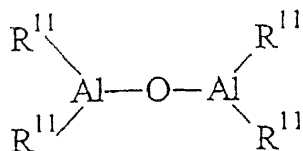
【0087】

本発明の触媒系はまた、スカベンジャーとして作用する1以上の式 $AlR^{10}_{3-z}W_z$ [式中、 R^{10} は、1以上のSiまたはGe原子を任意に含有する、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、アルケニルまたはアルキルアリール基であることができ、 z は、0、1もしくは2または0～2の範囲の整数ではない数であり； W は、水素、塩素、臭素またはヨウ素である]のアルミニウム化合物を含んでもよく、アルミニウム化合物の限定的でない例は、トリメチルアルミニウム（TMA）、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-メチル-プロピル）アルミニウム（TIBA）、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-ヘプチル）アルミニウム、トリス（2-メチル-3-エチル-ペンチル）アルミニウムおよびトリス（2-エチル-3，3-ジメチル-ブチル）アルミニウムである。

【0088】

スカベンジャーとして作用することができる化合物の他の例は、タイプ：

【化15】

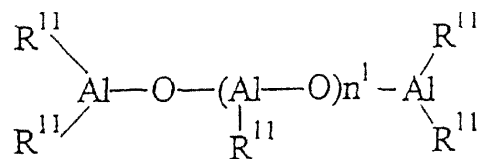


(式中、 R^{11} 置換基は、同一であっても異なってもよく、上に記載されている)の少なくとも1つの基を含むアルモキサン化合物である。

【0089】

特に、式：

【化16】

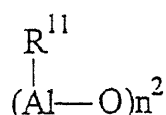


10

(式中、 n^1 は0または1～40の整数であり、 R^{11} 置換基は上記のように定義される)のアルモキサンは、直鎖状化合物の場合に使用することができ、あるいは式：

【0090】

【化17】



(式中、 n^2 は、2～40の整数であり、 R^{11} 置換基は上記のように定義される)のアルモキサンは、環状化合物の場合に使用することができる。

20

【0091】

本発明によるスカベンジャーとして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)およびテトラ-(2,3,3-トリメチルブチル)アルモキサン(TTMBAO)である。

特に興味深いアルモキサンは、WO99/21899に開示されたものである。

【0092】

本発明の触媒系は、上記の成分(A)、(B)および任意にアルキル化剤を接触させることにより、重合反応器中への導入の前に生成されてもよいし、または反応器中でその場で生成されてもよい。

30

【0093】

本発明の実施形態によれば、成分(A)、(B)および任意にアルキル化剤をまず接触させ、次いで、別途、アルミニウム化合物 $AlR^{10}_{3-z}W_z$ またはアルモキサンが導入されている反応器中に導入する。あるいは、成分(A)、(B)および任意にアルキル化剤と前記アルミニウム化合物 $AlR^{10}_{3-z}W_z$ または前記アルモキサンを、反応器中への導入前に共に接触させてもよい。

【0094】

本発明の触媒系は、不活性支持体上で使用できる。このことは、前記遷移金属有機金属触媒化合物(A)、またはこれと成分(B)との反応生成物、または成分(B)続いて前記遷移金属有機金属化合物を、前記アルキル化剤での随意の処理の前または後に、シリカ、アルミナ、スチレン/ジビニルベンゼンコポリマー、ポリエチレンまたはポリプロピレンのような不活性担持体上に堆積させることにより達成される。

40

【0095】

このようにして得られた固体化合物は、気相重合において好適に使用することができる。

本発明の触媒は、オレフィンの重合反応において使用できる。

したがって、さらなる目的によれば、本発明は、上記のような触媒系の存在下に重合条件下で1以上のオレフィンを接触させることを含む1以上のオレフィンの重合方法を提供する。

50

本発明の方法で重合させることができるオレフィンとは、例えば、式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ （式中、R は水素または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基である）の α -オレフィンである。

【0096】

本発明による触媒は、エチレンのホモ重合において、特に HDPE の製造に、およびエチレンの共重合において、特に LLDPE の製造に好適に使用できる。エチレンコポリマーにおける好適なモノマーは、式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}'$ （式中、R' は、直鎖状、分岐状もしくは環状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基である）の α -オレフィンまたはシクロオレフィンである。このようなオレフィンの例は、プロピレン、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、アリル-シクロヘキサン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネンおよび 4,6-ジメチル-1-ヘプテンである。

10

【0097】

前記エチレンコポリマーにおけるさらに好適なモノマーは、ポリエン、特に、例えば、1,4-ヘキサジエン、イソプレン、1,3-ブタジエン、1,5-ヘキサジエンおよび 1,6-ヘプタジエンのような、共役または非共役の、直鎖状または環状のジエンである。

【0098】

本発明の触媒は、プロピレンホモ重合または共重合において、特にアイソタクチックポリプロピレンの製造に好適に使用することができる。

【0099】

さらに、本発明の触媒は、エチレンと、例えば、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンおよび 1-オクテンのような、式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}''$ （式中、R'' は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基である）の α -オレフィンとのエラストマーコポリマーの製造に好適に使用することができる；前記コポリマーは、任意に、少ない比率の、ポリエンから誘導される単位を含んでもよい。

20

【0100】

さらなる実施形態によれば、本発明による触媒は、シクロオレフィンポリマーの製造において使用される。単環または多環式オレフィンモノマーは、ホモ重合されるか、または共重合されるか（直鎖状オレフィンモノマーとも）のいずれかができる。

【0101】

本発明の重合方法は、任意に不活性炭化水素溶媒の存在下であってもよい液相でか、または気相で行なうことができる。この炭化水素溶媒は、芳香族（例えば、トルエン）か脂肪族（例えば、プロパン、ヘキサン、ヘプタン、イソブタン、シクロヘキサンおよび 2,2,4-トリメチルペンタン）のいずれかであることができる。

30

【0102】

重合温度は、好ましくは 0 ～ 250 の範囲であり；HDPE および LLDPE の製造においては、好ましくは 20 と 150 の間、より好ましくは 40 と 90 の間であり；エラストマーコポリマーの製造においては、好ましくは 0 と 200 の間、より好ましくは 20 と 100 の間である。

【0103】

ポリマーの分子量は、重合温度、触媒成分のタイプもしくは濃度を変化させることにより、または水素のような分子量調節剤を使用することにより、簡単に変化させることができる。

40

【0104】

分子量分布は、異なるメタロセン錯体の混合物を使用することにより、または重合温度および/もしくは分子量調節剤の濃度が異なるいくつかの段階で重合を行なうことにより、変化させることができる。

【0105】

重合収率は、触媒中の遷移金属有機金属触媒化合物（A）の純度に依存し、したがって、前記化合物はそのまま使用することができるか、または使用前に精製処理に付すことができる。

50

【 0 1 0 6 】

以下の実施例は、説明のために提供するのであって、限定目的ではない。

【 0 1 0 7 】

一般的手順および特徴付け

全ての操作を、通常のシュレンク - ライン技法を使用して窒素下で行なった。N₂で脱気し、かつ活性化 (8 時間、N₂ パージ、3 0 0) された A l₂ O₃ 上を通過させることによって溶媒を精製し、窒素下で貯蔵した。インドール (Aldrich、純度 9 8 %、または F l u k a、純度 9 9 %)、N - メチルインドール (Aldrich、純度 9 7 %)、N - メチルピロール (Aldrich、純度 9 9 %)、N E t₃ (Aldrich、純度 9 9 . 5 %) および B (C₆ F₅)₃ (Boulder Scientific Company) は入手したままを使用した。

10

【 0 1 0 8 】

¹ H - N M R および ¹³ C - N M R

化合物のプロトンおよび炭素スペクトルは、室温にてそれぞれ 2 0 0 . 1 3 M H z および 5 0 . 3 3 M H z でフーリエ変換モードで動作する Bruker DPX 200 スペクトロメータを使用して得た。サンプルは、C D₂ C l₂ または C₆ D₆ 中に溶解した。参照として、¹ H スペクトル中の C H D C l₂ または C₆ H D₅ の残存ピーク (それぞれ、5 . 3 5 p p m と 7 . 1 5 p p m) および ¹³ C スペクトル中の溶媒のピーク (C D₂ C l₂ については 5 3 . 8 0 p p m および C₆ D₆ については 1 2 8 . 0 0 p p m) を使用した。プロトンスペクトルは、1 5 ° パルスおよび 2 秒のパルス間遅延で得られ ; 各スペクトルについて 3 2 トランジェント (transient) を蓄えた。炭素スペクトルは、4 5 ° パルスおよび 6 秒のパルス間遅延で取得され ; 各スペクトルについて約 5 1 2 トランジェントを蓄えた。C D₂ C l₂ (Aldrich、9 9 . 8 % 原子 D) は入手したままを使用し、一方 C₆ D₆ (Aldrich、9 9 % 原子 D) は、使用前に活性化された 4 分子ふるい上で乾燥させた。サンプルの調製は、標準的な不活性雰囲気技法を使用して窒素下で行なった。

20

【 0 1 0 9 】

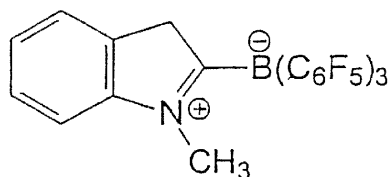
有機金属ホウ素化合物の合成

実施例 1

2 - [トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン] - 3 H - 1 - メチルインドール [A - 1] の合成

【 化 1 8 】

30



【 0 1 1 0 】

1 0 m l のジクロロメタン中の 1 - メチルインドール (9 7 %、0 . 7 8 g、MW = 1 3 1 . 1 8、5 . 8 ミリモル) の黄色溶液を、2 5 m l のシュレンクフラスコにおいて、1 0 m l のジクロロメタン中の B (C₆ F₅)₃ (9 9 . 4 %、2 . 9 7 g、MW = 5 1 1 . 9 9、5 . 8 ミリモル) の白色懸濁物に室温で添加した。得られオレンジ色溶液を、室温で 1 0 日間攪拌し、異なる時間で ¹ H N M R により分析した。この間、溶液の色はオレンジ色から暗えんじ色に変わり ; N M R 分析により、出発物質の 1 - メチルインドールの生成物への緩慢な変換が示された。溶媒を真空下で蒸発させ、得られた固体を 9 / 1 のペンタン / ジクロロメタン混合物中に懸濁し、濾過した。フリット (frit) 上の残渣は明赤紫色の固体であった (3 . 2 7 g、収率 8 7 . 8 %)。

40

【 0 1 1 1 】

この生成物を、¹ H N M R、¹³ C N M R、D E P T (Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer)、N O E S Y (Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy)、C O S Y (Correlation Spectroscopy)、H S Q C (Heteronuclear Single Quantu

50

m Coherence) および H M B C (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) 分析により完全に特徴付けた。

【 0 1 1 2 】

【 数 1 】

^1H NMR (CD_2Cl_2 , δ , ppm): 3.77 (s, 3H, N- CH_3); 4.59 (ブロード A B 系, 2H, H_3, H_3'); 7.47-7.69 (m, 4H, Ar).

^1H NMR (C_6D_6 , δ , ppm): 2.84 (s, 3H, N- CH_3); 4.04 (ブロード A B 系, 2H, H_3, H_3'); 6.42-6.51 (m, 1H, H_7); 6.83-6.98 (m, 3H, Ar).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , δ , ppm): 36.55 (CH_3); 48.33 (C_3); 113.59 (C_7); 125.22 (C_4); 128.97 (C_5 or C_6); 129.22 (C_6 or C_5); 134.18 (C_3a); 147.06 (C_7a); 214.34-217.43 (m, C_2).

融点 126.7°C-127.8°C.

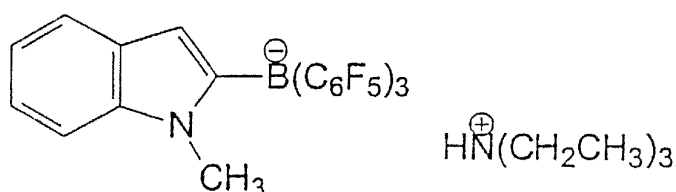
10

【 0 1 1 3 】

実施例 2

トリス(ペンタフルオロフェニル) - (1 - メチルインドール - 2 - イル) - ボレート (1 -)
トリエチルアンモニウム [A - 2] の合成

【 化 1 9 】



20

【 0 1 1 4 】

トリエチルアミン (99.5%, 0.167 g, $\text{MW} = 101.19$, 1.6ミリモル) の無色溶液 (ジクロロメタン, 6 mL) を、10 mL のシュレンクフラスコにおいて 2 - [トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン] - 3 H - 1 - メチルインドール (1.048 g, $\text{MW} = 643.16$, 1.6ミリモル) のえんじ色溶液 (ジクロロメタン, 4 mL) に室温で添加した。得られた溶液を室温で1時間攪拌し、その色は最初のオレンジ色から黄色に変化した。次いで溶媒を真空下で除去して生成物として黄色固体 (1.11 g、収率 93.2%) を得た。

30

【 0 1 1 5 】

【 数 2 】

^1H NMR (CD_2Cl_2 , δ , ppm): 1.03 (t, 9H, $J = 7.24$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 2.60 (q, 6H, $J = 7.24$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 3.40 (bs, 1H, NH); 3.51 (s, 3H, N- CH_3); 6.19 (s, 1H, H_3); 6.95-7.13 (m, 2H, H_5, H_6); 7.23-7.29 (m, 1H, H_7); 7.41-7.48 (m, 1H, H_4).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , δ , ppm): 8.56 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 31.84 (N- CH_3); 47.32 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 104.75 (C_3); 109.35 (C_7); 118.29 and 118.35 (C_4 and C_5 or C_6); 119.19 (C_6 or C_5); 128.79 (C_3a); 139.47 (C_7a).

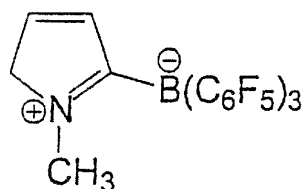
40

【 0 1 1 6 】

実施例 3

2 - [トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン] - 5 H - 1 - メチルピロール [A - 3] の合成

【化 2 0】



【0 1 1 7】

1 - メチルピロール (9 9 %、0 . 5 0 3 g、MW = 8 1 . 1 2、6 . 1 ミリモル) の明黄色溶液 (ジクロロメタン、1 0 m L) を、B (C ₆ F ₅) ₃ (9 9 . 4 %、3 . 1 8 g、MW = 5 1 1 . 9 9、6 . 2 ミリモル) の白 - 灰色懸濁物 (ジクロロメタン、1 0 m L) に室温で添加した。得られたオレンジ色の濁った溶液を室温で3日間攪拌し、次いで溶媒を減圧下で除去した。得られたオレンジ色粉末を、1 / 2 のジクロロメタン / ペンタン混合物で懸濁し、濾過した。濾液は暗ピンク色の固体 (未同定種と共に所望の生成物) であり、一方フリット上の残渣は、極めて明るい黄色の粉末 (2 . 4 2 g の所望の生成物、収率 6 6 . 5 %) であった。

10

【0 1 1 8】

【数 3】

¹H NMR (CD₂Cl₂, δ, ppm): 3.55 (s, 3H, CH₃); 4.70 (bs, 2H, H5, H5'); 6.91 (bs, 1H, H3);

7.42 (d, J = 5.87 Hz, 1H, H4).

20

¹³C NMR (CD₂Cl₂, δ, ppm): 38.12 (CH₃); 69.81 (C5); 108.42 (C2); 137.33 (C3); 146.06

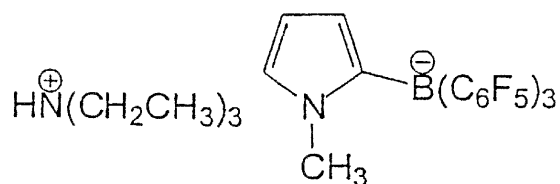
(C4). 融点 116.6°C-118.2°C

【0 1 1 9】

実施例 4

トリス(ペンタフルオロフェニル) - (1 - メチルピロール - 2 - イル) - ボレート (1 -) トリエチルアンモニウム [A - 4] の合成

【化 2 1】



30

【0 1 2 0】

トリエチルアミン (9 9 . 5 %、0 . 1 6 7 g、MW = 1 0 1 . 1 9、1 . 6 ミリモル) の無色溶液 (ジクロロメタン、6 m L) を、2 5 m L のシュレンクフラスコにおいて 2 - [トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン] - 5 H - 1 - メチルピロール [A - 3] (1 . 0 4 8 g、MW = 6 4 3 . 1 6、1 . 6 ミリモル) のオレンジ色溶液 (ジクロロメタン、6 m L) に、室温で添加した。得られた明黄色溶液を室温で1時間攪拌した。次いで、溶媒を減圧下で除去して、生成物として白 - 灰色の固体 (0 . 8 9 2 g、収率 9 7 . 9 %) を得た。

40

【0 1 2 1】

【数 4】

^1H NMR (CD_2Cl_2 , δ , ppm): 1.22 (t, 9H, $J = 7.34$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 3.03 (q, 6H, $J = 7.34$ Hz, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 3.32 (s, 3H, N-CH₃); 5.76 (bd, 1H, $J = 2.64$ Hz, H3); 5.96 (d, 1H, $J = 3.23$ Hz, H4); 6.10 (bs, 1H, NH); 6.64 (bs, 1H, H5).

^{13}C NMR (CD_2Cl_2 , δ , ppm): 8.82 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 35.94 (N-CH₃); 47.32 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$); 104.40 (C4); 111.85 (C3); 122.95 (C5), 146.20 (C2).

【0 1 2 2】

10

ビス(インデニル)ジルコニウムジメチルの合成

Et_2O 中のMeLi 1.6 M (47.4ミリモル)の29.6 mLの溶液を、30 mLの Et_2O 中の3 gのインデン(23.7ミリモル、Aldrich、91.8%)の溶液に室温にて約5分の期間にわたって添加した(発熱反応)。この混合物を30分間攪拌してオレンジ色溶液を得た。

【0 1 2 3】

2.76 gの ZrCl_4 (11.84ミリモル)を、30 mLのペンタン中でスラリーにした。ペンタン中の ZrCl_4 スラリーを、 Et_2O 中のLi塩溶液に素早く添加した(発熱反応)。得られた反応混合物を2時間攪拌し、次いで減圧下で乾燥させた。得られた明茶色の固体を100 mLのペンタンで抽出(S Soxhlet、4.5時間)し、次いで濾液を減圧下で蒸発させて乾燥させ、3.2 g(77%収率)の明黄色の固体を得た。これを、 ^1H NMRによって、純粋 $\text{Ind}_2\text{ZrMe}_2$ として特徴付けた。

20

【0 1 2 4】

【数 5】

^1H -NMR (C_6D_6 , δ , ppm): -0.78 (s, 6H, Zr-CH₃), 5.62 (t, 2H, Cp-H(2)), 5.80 (d, 4H, Cp-H(1,3)); 6.87-6.92 (m, 4H, Ar), 7.19-7.23 (m, 4H, Ar).

【0 1 2 5】

触媒系の調製

上で報告されたように調製した0.1マイクロモルのビス(インデニル)ジルコニウムジメチルを、窒素雰囲気下の10 mLのシュレンクにおいて2 mLのトルエンに溶解し、次いで2 mLトルエン中の表1に示した助触媒を素早く添加した(Zr/助触媒のモル比1:1.1)。

30

【0 1 2 6】

重合実施例 5 ~ 8

エチレン重合

エチレン重合は、マグネチックスターラー、熱電対およびモノマー用供給ラインを備え、窒素で純化され、そして恒温槽中に保持された260 mLのBuchiガラスオートクレーブで行った。エチレンパージ下で、ヘプタン(100 mL)および $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ (0.1ミリモル)を導入し、温度を80 にし、反応器を通気させて残留窒素を除去し、次いでエチレンで0.5 パール - gまで加圧した。上記のように調製した触媒系を、テフロン(登録商標)カニユーレにより反応器中に吸い上げ、エチレン分圧を4 パール - gまで上昇させた。重合は、一定のエチレン分圧に維持することにより、80 で15分間行ない、次いで反応器を脱気しそして2 mLのメタノールを添加することによって停止させた。ポリマーを200 mLのアセトンで沈殿させ、濾過し、アセトンで洗浄し、そして減圧下、60 で一晩乾燥させた。重合結果を表1に報告する。

40

【表 1】

| 実施例 | 助触媒 | 収量 (g) | $\text{kg}_{\text{PE}}/(\text{mmol}_{\text{Zr}} \times \text{h})$ |
|-----|-----|----------|---|
| 5 | A-1 | 1.90 | 7.6 |
| 6 | A-2 | 1.81 | 7.2 |
| 7 | A-3 | 2.15 | 8.6 |
| 8 | A-4 | 6.87 | 27.5 |

【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International Application No PCT/EP 03/07485 |
|---|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F10/00 C07F5/02 C08F4/645 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F C07F | | |
| 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 | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WO 01/62764 A (BASELL TECHNOLOGY COMPANY B V) 30 August 2001 (2001-08-30) cited in the application claims 1-12; examples 1-12; table 1 | 1-20 |
| X | WRACKMEYER, BERND ET AL: "Nuclear magnetic resonance studies on boron compounds, X. Boron-11, nitrogen-14 and proton NMR studies on boryl-substituted thiophene, furan, and N-methylpyrrole and related systems: interaction of sp ² -boron atoms with p ₁ -systems" CHEMISCHE BERICHTE, vol. 109, no. 3, 1976, pages 1075-1088, XP000916523 page 1077 - page 1082; tables 1,2 -/- | 1,3,6,7 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 9 July 2004 | | Date of mailing of the international search report 17.08.2004 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5516 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Parry, J |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/07485

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | <p>DATABASE CAPLUS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KAMAISHI, TADAMI ET AL: "Polymerization of.alpha.-olefin" XP002264600 retrieved from STN Database accession no. 71:92059 abstract & JP 44 013148 B (TOYO RAYON CO., LTD.) 12 June 1969 (1969-06-12)</p> | 1-20 |
| A | <p>DATABASE CAPLUS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KAMAISHI, TADAMI ET AL: "Polypropylene" XP002264601 retrieved from STN Database accession no. 70:88432 abstract & JP 43 029756 B (TOYO RAYON CO., LTD.) 20 December 1968 (1968-12-20)</p> | 1-20 |
| A | <p>DATABASE CAPLUS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; KAMAISHI, TADAMI ET AL: "Crystalline polyolefins" XP002264602 retrieved from STN Database accession no. 71:22482 abstract & JP 44 006828 B (TOYO RAYON CO., LTD.) 25 March 1969 (1969-03-25)</p> | 1-20 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 03/07485**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

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

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

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

see additional sheet

As a result of the prior review under R. 40.2(e) PCT,
no additional fees are to be refunded.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

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

International Application No. PCT/ EP 03 /07485

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/SA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-20 (in part)

The subject matter of claims 1-20 (in part) insofar as any of Ra, Rb, Rc and Rd in the heterocyclic compound according to claim 1, formula I does not form part of a C4-C7 ring.

2. claims: claims 1-20 (in part)

The subject matter of claims 1-20 (in part) insofar as any of Ra, Rb, Rc and Rd in the heterocyclic compound according to claim 1 of formula I forms part of a C4-C7 ring.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/07485

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|-----------------------------|------------------------|
| WO 0162764 | A | 30-08-2001 | AT 268779 T 15-06-2004 |
| | | AU 3737301 A 03-09-2001 | |
| | | BR 0105430 A 04-06-2002 | |
| | | CA 2370799 A1 30-08-2001 | |
| | | CN 1366528 T 28-08-2002 | |
| | | WO 0162764 A1 30-08-2001 | |
| | | EP 1173445 A1 23-01-2002 | |
| | | JP 2003524013 T 12-08-2003 | |
| | | US 2003228976 A1 11-12-2003 | |
| | | US 2004030153 A1 12-02-2004 | |
| | | US 2002038036 A1 28-03-2002 | |
| | | ZA 200108415 A 13-01-2003 | |
| JP 44013148 | B | NONE | |
| JP 43029756 | B | NONE | |
| JP 44006828 | B | NONE | |

フロントページの続き

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

(72)発明者 フォカンテ, フランセスカ

イタリア、アイ - 6 0 0 2 4 フィロットラノ、ヴィア インブレッシアタ、2 1

(72)発明者 カムラティ, イサベラ

イタリア、アイ - 4 4 1 0 0 フェラーラ、ヴィコロ モッツォ デッラ ヴィットリア、2

(72)発明者 グイドッティ, シモナ

イタリア、アイ - 4 0 0 5 1 アルテド - マラルベルゴ、ピアッツァ デッラ ペース、5

Fターム(参考) 4H048 AA01 AA03 AB40 VA11 VA32 VA75 VB10

4J128 AA01 AB00 AC28 AD06 BA01A BA01B BB01A BC12B EA01 EB02

FA02 GB01