(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2005-538245
(P2005-538245A)
(43)公表日　平成17年12月15日(2005.12.15)

(51)Int.Cl.[7]	F I	テーマコード（参考）
C08F 4/652	C08F 4/652	4J128
C08F 10/00	C08F 10/00 510	

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 31 頁）

(21)出願番号	特願2005-505068 (P2005-505068)
(86)(22)出願日	平成15年7月14日 (2003.7.14)
(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/EP2003/007568
(87)国際公開番号	WO2004/007570
(87)国際公開日	平成16年1月22日 (2004.1.22)
(31)優先権主張番号	10232081.0
(32)優先日	平成14年7月15日 (2002.7.15)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)
(31)優先権主張番号	60/401,207
(32)優先日	平成14年8月5日 (2002.8.5)
(33)優先権主張国	米国(US)

(71)出願人　500585878
バーゼル、ポリオレフィン、ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツング
ドイツ国、Ｄ－５０３８９、ヴェセリング、ブリューラー、シュトラーセ、６０
(74)代理人　100100354
弁理士　江藤　聡明
(72)発明者　クラツァー，ローラント
ドイツ、６５７１９、ホーフハイム、ズュートハング、３

最終頁に続く

(54)【発明の名称】担体を有する触媒組成物の製造方法

(57)【要約】
【課題】　比較的簡単な、精製工程の少ないオレフィン重合用の固体触媒の製造方法を提供する。
【解決手段】　Ａ）有機遷移金属化合物、Ｂ）有機金属化合物、Ｃ）活性水素を含む官能基を有する有機化合物、Ｄ）ルイス塩基、及びＥ）担体を相互に接触させることによるオレフィン重合用の固体触媒の製造方法であって、各成分を所望の順序で混合し、中間工程の混合物の後処理を全く行わない固体触媒の製造方法が得られた。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
Ａ）少なくとも１種類の有機遷移金属化合物、
Ｂ）少なくとも1種類の有機金属化合物、
Ｃ）活性水素を含む少なくとも１つの官能基を有する少なくとも1種類の有機化合物、
Ｄ）少なくとも1種類のルイス塩基、及び
Ｅ）少なくとも1種類の担体を、
相互に接触させることによるオレフィン重合用の固体触媒の製造方法であって、各成分を所望の順序で混合し、中間工程で混合物の後処理を全く行わない、固体触媒の製造方法。
【請求項２】
使用する成分Ｂ）が2種類以上の異なる有機金属化合物の混合物である、請求項１に記載のオレフィン重合用の固体触媒の製造方法。
【請求項３】
使用する成分Ｂ）が少なくとも1種類のアルミニウム含有有機金属化合物と、少なくとも1種類のホウ素含有有機金属化合物との混合物である、請求項2に記載のオレフィン重合用の固体触媒の製造方法。
【請求項４】
使用する成分Ｂ）が2種類以上の異なるアルミニウム含有有機金属化合物を含む、請求項２又は３に記載のオレフィン重合用の固体触媒の製造方法。
【請求項５】
成分Ｃ）の活性水素を含有する官能基がヒドロキシル基である、請求項１～４のいずれかに記載のオレフィン重合用の固体触媒の製造方法。
【請求項６】
ヒドロキシル基が周期表の第１３、１４又は１５族元素に結合している、請求項５に記載のオレフィン重合用の固体触媒の製造方法。
【請求項７】
請求項１～６のいずれかに記載の方法により製造された固体触媒をオレフィンの重合用に使用する方法。
【請求項８】
請求項１～６のいずれかに記載の方法により得られる固体触媒。
【請求項９】
請求項８に記載の少なくとも1種類の固体触媒を含む触媒組成物。
【請求項１０】
請求項８に記載の固体触媒を用いるオレフィン重合方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、少なくとも１種類の有機遷移金属化合物、少なくとも1種類の有機金属化合物、活性水素を含む少なくとも１つの官能基を有する少なくとも1種類の有機化合物、少なくとも1種類のルイス塩基、及び少なくとも1種類の担体を、相互に接触させることによるオレフィン重合用の固体触媒の製造方法、これにより得られた固体触媒をオレフィン重合に使用する方法、上記方法により得られる固体触媒、これらの固体触媒を含む触媒組成物、及びこれらの固体触媒を用いるオレフィン重合法に関する。
【背景技術】
【０００２】
メタロセン錯体等の有機遷移金属化合物は、オレフィン重合に用いられる触媒として非常に重要である。これは、有機遷移金属化合物によると、慣用のチーグラー・ナッタ触媒を用いても得られないポリオレフィンを合成することが可能なためである。例えば、この様なシングルサイト触媒を用いることにより、狭い分子量分布や、均一なコモノマー含有率を有するポリマーが得られる。これらの触媒を気相又は懸濁液中での重合方法で有利に

使用されるものとするためには、固体形状のメタロセンを用いること、すなわち、メタロセンを固体担体に施与して用いることが有利である場合が多い。更に、担体を有する触媒は生産性が高く、形態学的に優れたポリマーが得られることが期待される。形態の優れたポリマーという点では、触媒組成物の構成成分が重合の間に固体触媒から放出される（「滲出する」）と極めて不都合である。

【０００３】

メタロセン錯体等の有機遷移金属化合物をオレフィン重合用の触媒として活性化させるためには、助触媒として機能する他の助触媒と反応させる必要がある。頻繁に用いられる助触媒の例には、メチルアルミノキサン（ＭＡＯ）がある。しかしながら、これらは大過剰で用いなければならないという不具合を有する。使用可能な他の助触媒には、有機遷移金属化合物をカチオン性錯体に変換し、化学量論量又は実質的に化学量論量の割合で使用することのできる化合物がある。

【０００４】

ＷＯ９６／０４３１９号公報、ＷＯ９６／２３００５号公報、及びＷＯ９９／３３８８１号公報には、製造の際に、まず担体を、助触媒として作用するルイス塩基及びルイス酸、例えばトリスペンタフルオロフェニルボラン助触媒と反応させることにより製造する触媒組成物が記載されている。ルイス酸が担体材料に共有結合により結合している変性担体を、更にメタロセン又はメタロセンと有機金属化合物との混合物と反応させる。しかしながら、触媒組成物の製造に、活性水素を含む官能基を有する有機化合物が用いられたことはない。

【０００５】

ＷＯ９６／６４９０６号公報は、メタロセン、有機金属化合物、及び有機金属化合物と活性水素を含む官能基を含む有機化合物の反応とにより得られる化合物を担体と接触させる触媒組成物が開示されている。しかしながら、この触媒組成物の製造にはルイス塩基が使用されていない。

【０００６】

ＥＰ－Ａ１１５３９３８号公報には、担体と、有機金属化合物及び活性水素を含有する官能基を含む有機化合物又はルイス塩基を反応させることにより得られる変性を受けた担体を最初に製造される触媒組成物が記載されている。変性された触媒は、次いで有機遷移金属化合物、及び他の有機金属化合物との接触に付される。

【０００７】

ＷＯ９９／４０１２９号公報、ＷＯ００／６２９２８号公報、ＷＯ０１／４７６３５０号公報には、メタロセン、ルイス塩基、担体、及び有機金属化合物と、活性水素を含む官能基を有する有機化合物との反応により得られる化合物を含む触媒組成物が記載されている。この系には、他の有機金属化合物が更に含まれていても良い。ＷＯ０１／９０１１２号公報には、助触媒として、有機金属化合物と、活性水素を含む２個以上の官能基（例えばＯＨ基）を有する水含有化合物との反応化合物を含む触媒組成物が記載されている。触媒組成物は、更に有機遷移金属化合物のみならず、担体と主な官能基としてのアルキル基を有する化合物を含んでもよい。更に、触媒組成物はルイス塩基を含んでも良い。これらの触媒組成物は、まず、ルイス塩基、及び有機金属化合物と活性水素を含む官能基を有する有機化合物との反応性生物を、担体と反応させ、次いで変性された担体を単離、洗浄、乾燥後にメタロセン懸濁液又は溶液、及び必要に応じて有機金属化合物と接触させる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明の目的は、比較的簡単であり、精製工程の少ない、オレフィン重合用の固体触媒の製造方法を提供することにある。本発明の方法によると、触媒活性が向上した固体触媒を得ることが可能とされ、ホウ素含有化合物又は遷移金属化合物等の高価な出発材料の使用量を少量として、重合活性の優れた固体触媒を製造することが可能とされる。

【課題を解決するための手段】

【０００９】
本発明者らは、本発明の上記目的が、
Ａ）少なくとも１種類の有機遷移金属化合物、
Ｂ）少なくとも1種類の有機金属化合物、
Ｃ）活性水素を含む少なくとも１つの官能基を有する少なくとも1種類の有機化合物、
Ｄ）少なくとも1種類のルイス塩基、及び
Ｅ）少なくとも1種類の担体を、
相互に接触させることによるオレフィン重合用の固体触媒の製造方法であって、各成分を所望の順序であわせ、中間工程の混合物の後処理を行わない固体触媒の製造方法により達成されることを見出した。

【００１０】
更に、本発明者らは、上記方法により得られた固体触媒をオレフィン重合に使用する方法、上記方法により得られる固体触媒、これらの固体触媒を含む触媒組成物、及び上記固体触媒を用いるオレフィン重合法を見出した。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１１】
本発明により得られた固体触媒は、オレフィンの重合、特にα－オレフィン、すなわち末端二重結合を有する炭化水素の重合に適している。適当なモノマーの例は、官能化されたオレフィン性不飽和化合物、例えばアクリル酸又はメタアクリル酸のエステル又はアミド、例えばアクリレート又はメタクリレート又はアクリロニトリルである。非極性オレフィン性化合物が好ましく、この例にはアリール置換α－オレフィンがある。特に好ましいα－オレフィンの例には、直鎖状又は分岐状のC_2－C_{12}－１アルケン、特に直鎖状のC_2－C_{10}－１アルケン、例えばエチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－デセン、又は分岐状のC_2-C_{10}アルケン、例えば４－メチル－１－ペンテン、共役ジエン又は非共役ジエン、例えば１，３－ブタジエン、１，４－ヘキサジエン又は１，７－オクタジエン又はビニル芳香族化合物、例えばスチレン又は置換スチレンがある。α－オレフィンの混合物を重合させることも可能である。

【００１２】
適するオレフィンの例には、更に、二重結合が、１個以上の環状基を含んでもよい環状構造の一部となっているオレフィンがある。これらの例は、シクロペンテン、ノリボルネン、テトラシクロドデセン、及びメチルノルボルネン、及びジエン、例えば５－エチリデン－２－ノルボルネン、ノルボルナジエン及びエチルノルボルナジエンがある。

【００１３】
２種類以上のオレフィンの混合物を重合させることも可能である。

【００１４】
本発明の固体触媒は、エチレン又はプロピレンの重合又は共重合に特に適している。エチレンの重合におけるコモノマーとしては、C_3－C_8－α－オレフィン、特に１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン及び／又は１－オクテンが好ましく用いられる。プロピレン重合における好ましいコモノマーの例はエチレン及び／又は１－ブテンである。

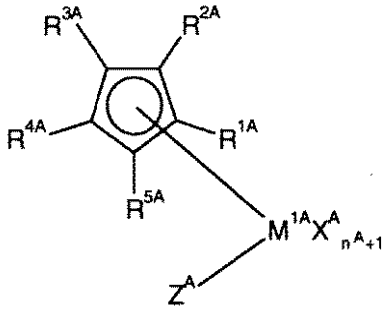
【００１５】
有機遷移金属化合物Ａ）としては、原則的に、有機基を含み、成分Ｂ）及びＥ）との反応の後に好ましくはオレフィン重合触媒を形成する、周期表の３族～１２族の遷移金属又はランタン系列元素の化合物を用いることが可能である。これらは、少なくとも１種類のモノデンテート又はポリデンテート配位子がσ結合又はπ結合を介して中心原始に結合している化合物である。可能な配位子としてはシクロペンタジエニル基を含むものと、シクロペンタジエニル基を含まないものがある。オレフィン重合に適する多くの化合物Ａ）がChem. Rev. 2000, 100巻、No.4に記載されている。更に、多環式シクロペンタジエニル錯体もオレフィン重合に適している。

【００１６】

特に有用な有機遷移金属化合物Ａ）は、少なくとも1個のシクロペンタジエニル方の配位子を有するものである。2個のシクロペンタジエニル型の配位子を含む化合物は、一般にメタロセン錯体と言われる。少なくとも1個のシクロペンタエニル型配位子を含む有機遷移移金属化合物Ａ）の中で、特に適する化合物は、以下の式（Ｉ）

【００１７】

【化１】



(I)

の化合物である。

【００１８】

式中、M^{1A}は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンもしくはタングステン、又は周期表第３族又はランタン系列元素を意味する。

【００１９】

X^Aは、同一でも異なってもよく、それぞれ独立にフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、水素、C_1－C_{10}アルキル、C_2-C_{10}アルケニル、C_6－C_{15}アリール、C_7－C_{40}アルキルアリール、C_7－C_{40}アリールアルキル、－OR^{6A}、－$OR^{6A}R^{7A}$を意味するか、又は２個のX^A基が結合して、例えば置換又は無置換ジエン配位子、特に１，３－ジエン配位子、又はビアリールオキシ基を形成し、ここで

R^{6A}及びR^{7A}は、それぞれC_1－C_{10}アルキル、C_6－C_{15}アリール、C_7－C_{40}アルキルアリール、C_7－C_{40}アリールアルキル、フルオロアルキル又はフルオロアリール（それぞれアルキル基は炭素原子数１～１６であり、アリール基は炭素原子数６－２１である）を意味する。

【００２０】

n^Aは１、２又は３を意味し、n^Aは式（Ｉ）のメタロセン錯体がＭの所定の原子価に応じて非荷電となる値を示し、

R^{1A}～R^{5A}は、同一でも異なってもよく、それぞれ独立に水素、C_1－C_{22}アルキル、５～７員のシクロアルキル又はシクロアルケニル（これらは置換基としてC_1－C_{10}アルキル基を有しても良い）、C_2－C_{22}アルケニル、C_6－C_{22}アリール、C_7－C_{40}アリールアルキル、C_7－C_{40}アルキルアリール、－NR^{8A}_2、－$N(SiR^{8A}_3)_2$、OR^{8A}、$OSiR^{8A}_3$、－SiR^{8A}_3を意味し、これらのR^{1A}～R^{5A}基は、ハロゲンで置換されていてもよく、又は２個の基R^{1A}～R^{5A}、特に隣接する２個の基は、これらを結合する原子と共同で、好ましくは５員、６員又は７員環、又は好ましくは５員、６員又は７員の、Ｎ、Ｐ、Ｏ及びＳから選択された少なくとも１個の原子を含む複素環基を形成し、ここで

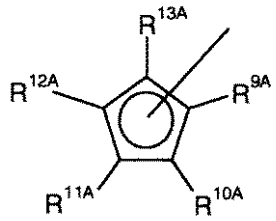
R^{8A}は同一でも異なってもよく、それぞれC_1－C_{10}アルキル、C_3－C_{10}シクロアルキル、C_6－C_{15}アリール、C_1－C_4アルコキシ、又はC_6－C_{10}アリールオキシ、であってもよい。

【００２１】

Z^Aは、X^Aと同様の意味を有するか、又は

【００２２】

【化２】



で表され、式中

R^{9A}～R^{13A}は、相互に独立に水素、C_1－C_{22}アルキル、５員～７員のシクロアルキル又はシクロアルケニル（これらは更に置換基としてC_1－C_{10}アルキル基を有しても良い）、C_2－C_{22}アルケニル、C_6－C_{22}アリール、C_7－C_{40}アリールアルキル、C_7－C_{40}アルキルアリール、－NR^{14A}_2、－N（SiR^{14A}_3）$_2$、－OR^{14A}、－$OSiR^{14A}_3$、－SiR^{14A}_3（これらのR^{1A}～R^{5A}基はハロゲンにより置換されていてもよく、及び／又は２個の基R^{1A}～R^{5A}、特に隣接する２個の基は、これらを結合する原子と共同で、好ましくは５員、６員又は７員環、又は好ましくは５員、６員又は７員の、Ｎ、Ｐ、Ｏ及びＳから選択された少なくとも１個の基を含む複素環基を形成し、ここで

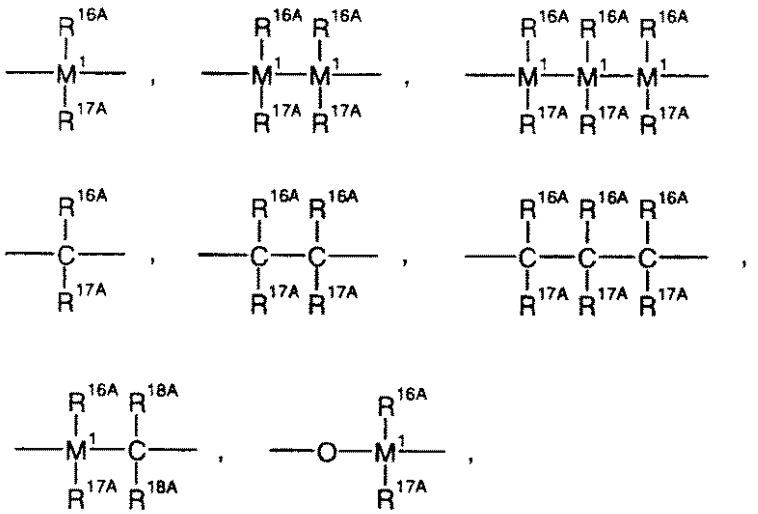
R^{14A}は同一でも異なってもよく、それぞれC_1－C_{10}アルキル、C_3－C_{10}シクロアルキル、C_6－C_{15}アリール、C_1－C_4アルコキシ、又はC_6－C_{10}アリールオキシであってもよく、又は

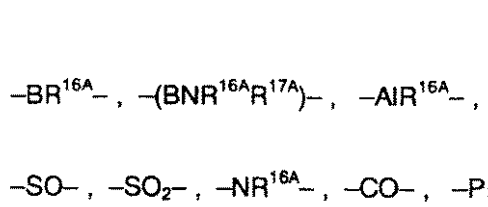
R^{4A}基及びZ^A基は共同で－R^{15A}、V^A－A^A基を意味し、ここで

R^{15A}は、

【００２３】

【化３】





$-BR^{16A}-$, $-(BNR^{16A}R^{17A})-$, $-AlR^{16A}-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$,

$-SO-$, $-SO_2-$, $-NR^{16A}-$, $-CO-$, $-PR^{16A}-$ 又は $-(POR^{16A})-$

を意味する。

【００２４】

上記式中R^{16A}、R^{17A}、R^{18A}は、同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、トリメチルシリル基、C_1－C_{10}アルキル基、C_1-C^{10}フルオロアルキ

ル基、C_6－C_{10}フルオロアリール基、C_6－C_{10}アリール基、C_1－C_{10}アルコキシ基、C_7－C_{15}アルキルアリールオキシ基、C_2-C_{10}アルケニル基、C_7－C_{40}アリールアルキル基、C_8－C_{40}アリールアルケニル基、又はC_7－C_{40}アルキルアリール基、又は２個の隣接する基と、これらを連結する原子とが一緒に、炭素原子数４～１５個の飽和又は不飽和環を形成し、

M^{2A}は珪素、ゲルマニウム、錫、好ましくは珪素を意味し、

A^Aは

【００２５】

【化４】

$$-O-,\ -S-,\ -NR^{19A}-,\ -PR^{19A}-,\ -O-R^{19A},\ -NR^{19A}_2,\ -PR^{19A}_2$$

を意味するか、又は無置換、置換又は縮合した複素環基を意味し、

R^{19A}はそれぞれ相互に独立に、C_1－C_{10}アルキル、C_6－C_{15}アリール、C_3－C_{10}シクロアルキル、C_7－C_{18}アルキルアリール、又は－Ｓｉ（R^{20A}）$_3$を意味し、

R^{20A}は水素、C_1－C_{10}アルキル、C_6－C_{15}アリール（更に置換基としてC_1－C_4アルキル基を有していてもよい）、C_3－C_{10}シクロアルキルを意味し、

V^Aは１、又はA^Aが無置換、置換又は縮合している場合には、複素環基は１又は０を意味し、

又はR^{4A}及びR^{12A}が、共同で－R^{15A}－基を形成してもよい。

【００２６】

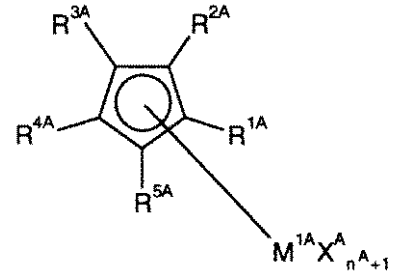
式（Ｉ）中の各X^A基が同一であると好ましく、フッ素、塩素、臭素、C_1－C_7アルキル又はアリールアルキル、特に塩素、メチル又はベンジルであると好ましい。

【００２７】

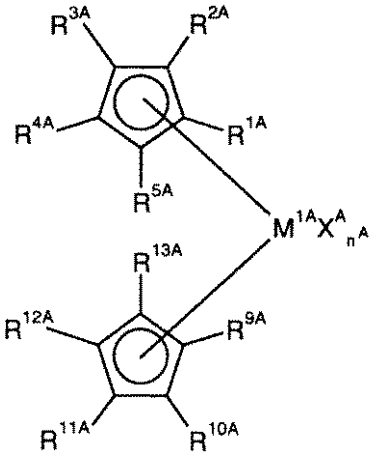
式（I）の有機遷移金属化合物のうち以下の化合物が好ましく使用される。

【００２８】

【化５】



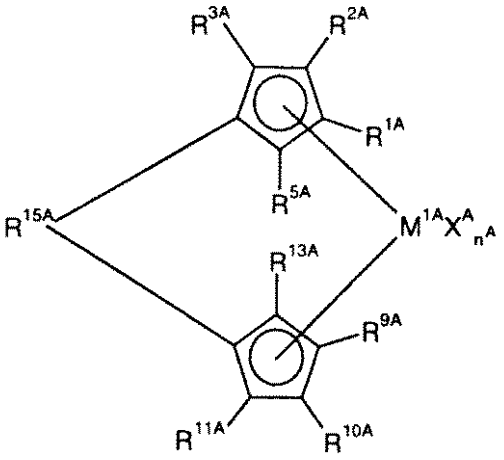
(Ia),



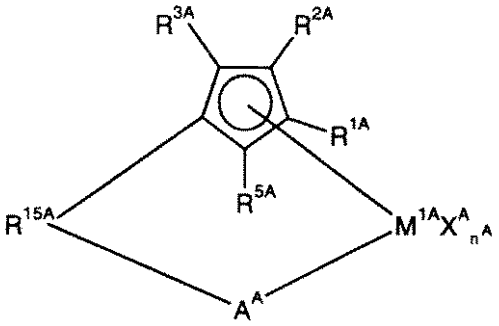
(Ib),

【００２９】

【化６】



(Ic) 及び



(Id)

【００３０】
式（Ia）の化合物のうち、
M^{1A}がチタン又はクロムを、
X^{A}が塩素、C_1-C_4アルキル、フェニル、アルコキシ又はアリールオキシを、
n^{A}が１又は２を、
R^{1A}～R^{5A}がそれぞれ水素、C_1－C_4アルキルを、又はR^{1A}～R^{5A}の２個の隣接する基と、これらを連結する原子とが、一緒に置換又は無置換の不飽和６員環を、
それぞれ意味する場合の化合物が特に好ましい。
【００３１】
特に有用な式（Ｉｂ）のメタロセン化合物は、
M^{1A}がチタン、ジルコニウム、ハフニウム、クロムを意味し、
X^{A}が塩素、C_1-C_4アルキル又はベンジルを意味するか、又は２個のＸ基が置換又は無置換のブタジエン配位子を形成し、
n^{A}が１又は２、好ましくは２を、又はM^{1A}がクロムのときはn^{A}が０を、
R^{1A}～R^{5A}がそれぞれ水素、C_1－C_8アルキル、C_6－C_{10}アリール、－NR^{8A}_2、－$OSiR^{8A}_3$、－SiR^{8A}_3又は－Ｓｉ（R^{8A}）$_3$を、
R^{9A}～R^{13A}がそれぞれ水素、C_1－C_8アルキル、C_6－C_{10}アリール、－NR^{8A}_2、－$OSiR^{8A}_3$、－SiR^{8A}_3又は－Ｓｉ（R^{8A}）$_3$を、
又はR^{1A}～R^{5A}又はR^{9A}～R^{13A}の２個の基が、シクロペンタジエニル環と一緒にインデニル又は置換インデニルを形成する化合物が好ましい。
【００３２】
式（Ｉｂ）で示されシクロペンタジエニル基が同一である特に有用な化合物の例は、
ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
ビス（ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
ビス（１－ｎ－ブチル－３－メチルシクロペンタジエニル）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（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、
ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、及び対応のジメチルジルコニウム化合物である。

【００３３】

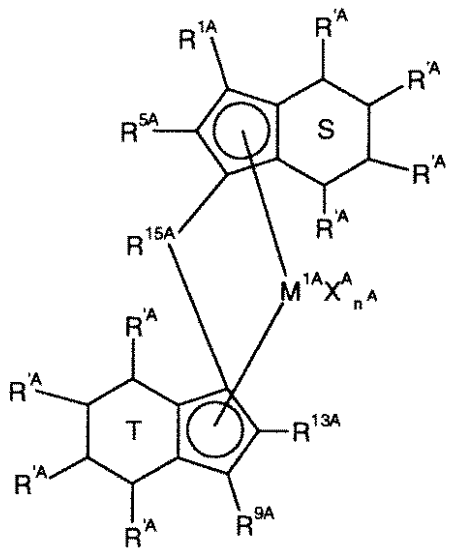
式（Ｉｃ）で示される特に有用なメタロセンは、
R^{1A}及びR^{9A}が同一でも異なってもよく、それぞれ水素又はC_1－C_{10}アルキル基を、
R^{5A}及びR^{13A}が同じであっても異なってもよく、それぞれ水素、メチル、エチル、イソプロピル、又はｔｅｒｔ－ブチル基を、
R^{3A}～R^{11A}がそれぞれC_1－C_4アルキルを、
R^{2A}～R^{10A}がそれぞれ水素を意味するか、又は
２個の隣接するR^{2A}とR^{3A}基、又はR^{10A}とR^{11A}基が共同で炭素原子数４～４４個の飽和又は不飽和環状基を形成しても良く、
R^{15A}が、－M^{2A}－R^{16A}－R^{17A}－又は－$CR^{16A}R^{17A}$－$CR^{16A}R^{17A}$又は－BR^{16A}又は－$BNR^{16A}R^{17A}$－であり、
M^{1A}がチタン、ジルコニウム又はハフニウムを意味し、
X^Aが同一でも異なってもよく、それぞれ塩素、C_1－C_4アルキル、ベンジル、フェニル又はC_7－C_{15}アルキルアリールオキシを意味するものである。

【００３４】

式（Ｉｃ）で示される化合物のうち特に有用な化合物は式（Ｉｃ’）、

【００３５】

【化７】



(Ic'),

で示され、式中
R'^Aが同一でも異なってもよく、それぞれ水素、C_1－C_{10}アルキル、C_3－C_{10}シクロアルキル、好ましくはメチル、エチル、イソプロピル又はシクロヘキシル、C_6－C_{20}アリール、好ましくはフェニル、ナフチル又はメシチル、C_7－C_{40}アリールアルキル、C_7－C_{40}アルキルアリール、好ましくは４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル、又は３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニルまたはC_8－C_{40}アリールアルケニルを意味し、
R^{5A}及びR^{13A}が同一でも異なってもよく、それぞれ水素、C_1－C_6アルキル、好ましくはメチル、エチル、イソプロピル、ｎ－プロピル、ｎ－ブチル、ｎ－ヘキシル又はｔｅｒｔ－ブチルを意味し、

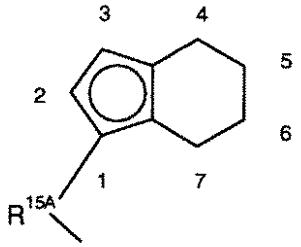
環状基Ｓ及びＴが、同一であっても異なってもよく、飽和、不飽和又は部分的に飽和している。

【００３６】

式（Ｉｃ’）のメタロセンのインデニル又はテトラヒドロインデニル配位子は２位、２位及び４位、４位及び７位、２位、４位及び７位、２位及び６位、２位、４位及び６位、２位、５位及び６位、２位、４位、５位及び６位、又は２位、４位、５位、６位及び７位に置換基を有すると好ましく、２位及び４位に置換基を有すると特に好ましい。置換位置を示すためには以下の命名法が用いられる。

【００３７】

【化８】



【００３８】

錯体（Ｉｃ’）として、ラセミ型又は擬似ラセミ型にブリッジを有するビスインデニル錯体が好ましい。本発明において、擬似ラセミ型とは、他のすべての置換基を無視した場合に、２個のインデニル配位子が相互にラセミ配置にあることを意味する。

【００３９】

特に有用なメタロセン（Ic）及び(Ic')の例は以下の通りである。

【００４０】

ジメチルシランジイルビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
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、
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、
エチレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、
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、
テトラメチルエチレン－９－フルオレニルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス（３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス（３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
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、
ジメチルシランジイルビス（２－イソプロピルインデニル）ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス（２－ｔｅｒｔ－ブチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、
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、
ジメチルシランジイルビス（３－メチル－５－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス（３－エチル－５－イソプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
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、
ジメチルシランジイルビス（２－メチル－４，５－ベンズインデニル－）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス（２－エチル－４，５－ベンズインデニル）ジルコニウムジクロリド、
メチルフェニルシランジイルビス(２－メチル－４，５－ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド、
メチルフェニルシランジイルビス(２－エチル－４，５－ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド、
【００４１】
ジフェニルシランジイルビス（２－メチル－４，５－ベンズインデニル）ジルコニウムジクロリド、
ジフェニルシランジイルビス（２－エチル－４，５－ベンズインデニル）ジルコニウムジクロリド、
ジフェニルシランジイルビス（２－メチルインデニル）ハフニウムジクロリド、
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、
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、
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、
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、
ジメチルシランジイルビス（２－プロピル－４-（１－ナフチル）インデニル）ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス（２－ｉ－ブチル－４-（１－ナフチル）インデニル）ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス（２－プロピル－４-（９－フェナントリル）インデニル）ジルコニウムジクロリド、
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）ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス（２，７－ジメチル－４－イソプロピルインデニル）ジルコニウムジクロリド、
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、
ジメチルシランジイルビス（２－メチル－４－［ｐ－トリフルオロメチルフェニル］インデニル）ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス（２－メチル－４－［３’，５’－ジメチルフェニル］インデニル）ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス（２－メチル－４－［４’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル］インデニル）ジルコニウムジクロリド、
ジエチルシランジイルビス（２－メチル－４－［４’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル］インデニル）ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス（２－エチル－４－［４’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル］インデニル）ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス（２－プロピル－４－［４’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル］インデニル）ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス（２－イソプロピル－４－［４’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル］インデニル）ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス（２－ｎ－ブチル－４－［４’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル］インデニル）ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス（２－ヘキシル－４－［４’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル］インデニル）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイル（２－イソプロピル－４－フェニルインデニル－（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、
ジメチルシランジイル（２－イソプロピル－４－（１－ナフチル）インデニル－（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、

【００４２】

ジメチルシランジイル（２－イソプロピル－４－［４'-ｔｅｒｔ－ブチルフェニル]インデニル（２－メチル－４－［４'-ｔｅｒｔ－ブチルフェニル]インデニル）ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイル（２－イソプロピル－４－［４'-ｔｅｒｔ－ブチルフェニル]インデニル（２－エチル－４－［４'-ｔｅｒｔ－ブチルフェニル]インデニル）ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイル（２－イソプロピル－４－［４'-ｔｅｒｔ－ブチルフェニル]インデニル（２－メチル－４－［３’，５'－ビス－ｔｅｒｔ-ブチルフェニル]インデニル）ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイル（２－イソプロピル－４－［４'-ｔｅｒｔ－ブチルフェニル]インデニル（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、及び
エチレン（２－イソプロピル－４－［４’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル］インデニル）－（２－メチル－４－［４’－tert-ブチルフェニル］インデニル）ジルコニウムジクロリド、及び
対応のジメチルジルコニウム、モノクロロモノ（アルキルアリールオキシ）ジルコニウム及びジ－（アルキルアリールオキシ）ジルコニウム化合物。

【００４３】

式（Id）の化合物のうち、特に重要な化合物は以下のとおりである。

【００４４】

M^{1A}がチタン、ジルコニウム、特にチタンを意味し、
X^{A}が塩素、C_1-C_4アルキル又はフェニルを意味するか、又は２個のＸ基が置換又は無置換のブタジエン配位子を形成し、
R^{15A}が、－ＳｉＲ^{16A}Ｒ^{17A}－又は－ＣＲ^{16A}Ｒ^{17A}－ＣＲ^{16A}Ｒ^{17A}であり、
A^{A}が、－Ｏ－、－Ｓ－又は－ＮＲ^{19A}－を意味し、
R^{1A}～R^{3A}及びR^{5A}がそれぞれ水素、C_1－C_{10}アルキル、好ましくはメチル、C_3－C_{10}シクロアルキル、C_6－C_{15}アリール、又は－Ｓｉ（R^{8A}）$_3$を意味するか、隣接する２個の基が炭素原子数４～１２の環状基を形成し、特に好ましくはR^{1A}～R^{3A}及びR^{5A}のすべてがメチルを意味する。

【００４５】

式（Ｉｄ）の化合物のうち、
M^{1A}がチタン又はクロム、好ましくは酸化状態ＩＩＩを意味し、
X^{A}が塩素、C_1-C_4アルキル又はフェニルを意味するか、又は２個のX^{A}基が置換又は無置換のブタジエン配位子を形成し、
R^{15A}が、－ＳｉＲ^{16A}Ｒ^{17A}－又は－ＣＲ^{16A}Ｒ^{17A}－ＣＲ^{16A}Ｒ^{17A}であり、
A^{A}が、－ＯＲ^{19A}、－ＮＲ$^{19A}{}_2$、－ＰＲ$^{19A}{}_2$を意味し、
R^{1A}～R^{3A}及びR^{5A}がそれぞれ水素、C_1－C_{10}アルキル、C_3－C_{10}シクロアルキル、C_6－C_{15}アリール、又は－Ｓｉ（R^{8A}）$_3$を意味するか、隣接する２個の基が炭素原子数４～１２の環状基を形成するものが特に好ましい。

【００４６】

上記錯体の合成は公知方法により行われるが、好ましくは置換された、環式炭化水素アニオンと、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、又はクロムのハロゲン化物との反応により行われると好ましい。

【００４７】

適する製造法の例は、例えばJournal of Organometallic Chemistry 369(1989), 359-3

70に記載されている。

【００４８】

更に、適する有機遷移金属化合物Ａ）はシクロペンタジエニル又はヘテロシクロペンタジエニル及び縮合した複素環により形成された少なくとも１個の配位子を有するメタロセンである。複素環基では、少なくとも１個の炭素原子がヘテロ原子、例えば周期表１５族又は１６族の元素、特に窒素又は硫黄により置換される。このような化合物の例はＷＯ９８／２２４８６号公報に記載されている。このうち特に、

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）－（２，５－ジメチル－Ｎ－フェニル－４－アザペンタレン）ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス（２－メチル－４－フェニル－４－ヒドロアズレニル）ジルコニウムジクロリド、及び

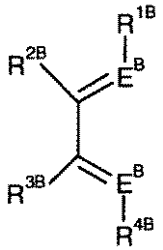
ジメチルシランジイルビス（２－エチル－４－フェニル－４－ヒドロアズレニル）ジルコニウムジクロリドが好ましい。

【００４９】

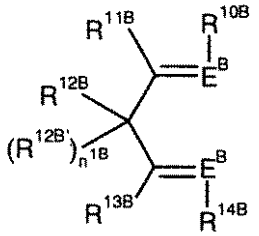
本発明に好適に用いられる有機遷移金属化合物Ａ）の他の例は、下式（ＩＩａ）～（ＩＩｅ）で示される少なくとも１個の配位子を有する遷移金属錯体である。

【００５０】

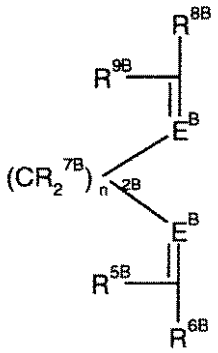
【化９】



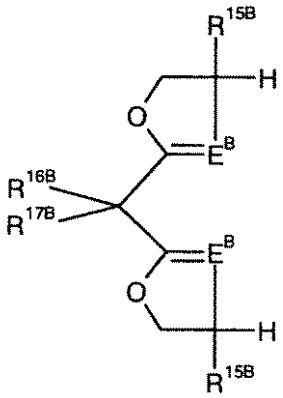
(IIa)



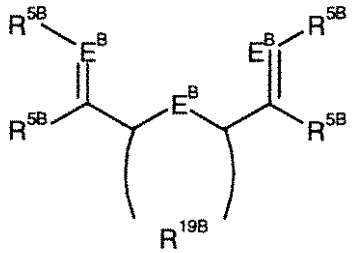
(IIc)



(IIb)



(IId)



(IIe)

【００５１】

式中、遷移金属はＴｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｓｃ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｐｄ及びＰｔから選択されるか、或いは希土類金属元素である。ニッケル、鉄、コバルト、パラジウムを中心金属として有する化合物が好ましく使用される。

【００５２】

E^Bは、元素周期表の１５族元素、好ましくはＮ、Ｐ、特に好ましくはＮである。分子中の２個又は３個のE^B元素は同一であっても異なってもよい。

【００５３】

式（ＩＩａ）～（ＩＩｅ）の配位子に含まれるR^{1B}～R^{19B}は同一でも異なってもよく、以下の意味を有する。

【００５４】

R^{1B}及びR^{4B}は、相互に独立に、炭化水素又は置換された炭化水素基、好ましくは元素E^{B}に隣接する炭素原子が少なくとも２個の炭素原子に結合している炭化水素基を、

R^{2B}及びR^{3B}は、相互に独立に、水素、炭化水素又は置換された炭化水素基を意味し、R^{2B}及びR^{3B}は１個以上のヘテロ元素と共同で環状基を形成してもよく、

R^{6B}及びR^{8B}は、相互に独立に、炭化水素又は置換された炭化水素基を意味し、

R^{5B}及びR^{9B}は、相互に独立に、水素、炭化水素又は置換された炭化水素基を意味し、

R^{6B}及びR^{5B}、R^{8B}又は及びR^{9B}は、一緒に環状基を形成してもよく、

R^{7B}は、相互に独立に、水素、炭化水素又は置換された炭化水素基を意味し、２個のE^{7B}は一緒に環状基を形成してもよく、

R^{10B}及びR^{14B}は、相互に独立に、炭化水素又は置換された炭化水素基を意味し、

R^{11B}、R^{12B}、$R^{12B'}$及びR^{13B}は、相互に独立に、水素、炭化水素又は置換された炭化水素基を意味し、２個以上のゲミナル又はビシナル基R^{11B}、R^{12B}、$R^{12B'}$及びR^{13B}は一緒に環状基を形成してもよく、

R^{15B}及びR^{18B}は、相互に独立に、水素、炭化水素又は置換された炭化水素基を意味し、

R^{16B}及びR^{17B}は、相互に独立に、水素、炭化水素又は置換された炭化水素基を意味し、

R^{19B}は、５員又は７員の置換又は無置換の、特に飽和又は芳香族、複素環基、特にE^{B}と一緒にピリジン基を形成してもよく、

n^{1B}は０又は１であり、n^{1B}が０を意味する式（ＩＩｃ）の化合物はマイナスに帯電され、

n^{2B}は１～４の整数、特に２又は３を意味する。

【００５５】

式（ＩＩａ）～（ＩＩｄ）で示される配位子を有する特に有用な遷移金属錯体は、例えば遷移金属Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｐｄ又はＰｔと、式（ＩＩａ）の配位子との錯体である。

【００５６】

特に好ましくは、例えば以下のＮｉ又はＰｄのジイミン錯体が用いられる。

【００５７】

ジ（２，６－ジ－ｉ－プロピルフェニル）－２，３－ジメチルジアザブタジエンパラジウムジクロリド、

ジ（ジ－ｉ－プロピルフェニル）－２，３－ジメチルジアザブタジエンニッケルジクロリド、

ジ（２，６－ジ－ｉ－プロピルフェニル）－２，３－ジメチルジアザブタジエンジメチルパラジウム、

ジ（２，６－ジ－ｉ－プロピルフェニル）－２，３－ジメチルジアザブタジエンジメチルニッケル、

ジ（２，６－ジメチルフェニル）－２，３－ジメチルジアザブタジエンパラジウムジクロリド、

ジ（２，６－ジメチルフェニル）－２，３－ジメチルジアザブタジエンニッケルジクロリド、

ジ（２，６－ジメチルフェニル）－２，３－ジメチルジアザブタジエンジメチルパラジウム、

ジ（２，６－ジメチルフェニル）－２，３－ジメチルジアザブタジエンジメチルニッケル、

ジ（２－メチルフェニル）－２，３－ジメチルジアザブタジエンパラジウムジクロリド、

ジ（２－メチルフェニル）－２，３－ジメチルジアザブタジエンニッケルジクロリド、

ジ（２－メチルフェニル）－２，３－ジメチルジアザブタジエンジメチルパラジウム、
ジ（２－メチルフェニル）－２，３－ジメチルジアザブタジエンジメチルニッケル、
ジフェニル－２，３－ジメチルジアザブタジエンパラジウムジクロリド、
ジフェニル－２，３－ジメチルジアザブタジエンニッケルジクロリド、
ジフェニル－２，３－ジメチルジアザブタジエンジメチルパラジウム、
ジフェニル－２，３－ジメチルジアザブタジエンジメチルニッケル、
ジ（２，６－ジメチルフェニル）アザナフテネンパラジウムジクロリド、
ジ（２，６－ジメチルフェニル）アザナフテネンニッケルジクロリド、
ジ（２，６－ジメチルフェニル）アザナフテネンジメチルパラジウム、
ジ（２，６－ジメチルフェニル）アザナフテネンジメチルニッケル、
１，１’－ビピリジルパラジウムジクロリド、
１，１’－ビピリジルニッケルジクロリド、
１，１’－ビピリジルジメチルパラジウム、又は
１，１’－ビピリジルジメチルニッケル。

【００５８】

特に有用な化合物（ＩＩｅ）は、J. Am. Chem. Soc. 120, 4049ページ以降（1998）およびJ. Chem., Soc. Chem. Commun. 1998, 849に記載されている。配位子（ＩＩｅ）を有する錯体としては、遷移金属Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｐｄ又はＰｔ、特にＦｅの２，６－ビス（イミノ）ピリジル錯体を用いることが好ましい。

【００５９】

有機遷移金属化合物Ａ）としては、置換又は無置換サリチルアルデヒドと第一級アミン、特に置換又は無置換アリールアミン等から得られる配位子を有するイミノフェノキシド錯体を使用することも可能である。π系に１個以上のヘテロ原子を有するπ配位子、例えばボラタベンゼン配位子、ピロリルアニオン又はホスホリルアニオンを有する金属錯体を有機繊維金属化合物Ａ）として用いてもよい。

【００６０】

本発明で好ましく用いられる他の遷移金属化合物Ａ）は、クロム、モリブデン、タングステンの置換モノシクロペンタジエニル、モノインデニル、モノフルオレニル又はヘテロシクロペンタジエニル錯体であって、シクロペンタジエニル環上の少なくとも１個の置換基が、sp^3混成軌道上の炭素原子又は珪素原子を介してのみ結合しない硬質供与体（ドナー）機能（rigid donor function）を有するものが好ましい。供与体機能への最も直接的な結合は、少なくともｓｐ－、sp^2－混成軌道上の炭素原子、好ましくは１～３個のsp^2混成軌道炭素原子を含む。このような直接的な結合は不飽和二重結合、芳香族基、又は供与体と共に部分的に不飽和の複素環基又は芳香族複素環基を含む。

【００６１】

これらの遷移金属化合物は、シクロペンタジエニル環がヘテロシクロペンタジエニル配位子、すなわち少なくとも１個の炭素原子が１５族又は１６族のヘテロ原子により置換されていてもよい。この場合、C_5環における炭素原子がリンにより置換されていると好ましい。特に、シクロペンタジエニル環は５員又は６員環、例えばテトラヒドロインデニル、インデニル、ベンズインデニル又はフルオレニルを形成することのできるアルキル基によって置換されるものが好ましい。

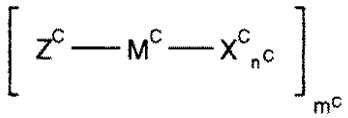
【００６２】

使用可能な供与体は周期表１５又は１６族の元素を含む非荷電の官能基、たとえばアミン、イミン、カルボキシアミド、カルボン酸エステル、ケトン（オキソ）、エーテル、チオケトン、ホスフィン、ホスフィット、ホスフィンオキシド、スルホニル、スルホンアミド、又は無置換、置換もしくは縮合した、部分的に飽和の複素環基又はヘテロ芳香族環基を意味する。

【００６３】

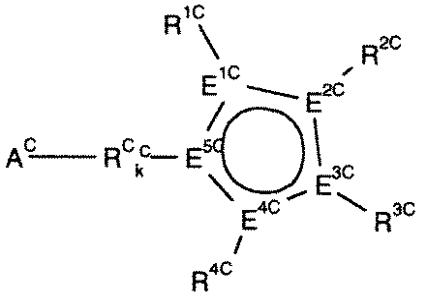
置換されたモノシクロペンタジエニル、モノインデニル、モノフルオレニル又は式（ＩＩ）のヘテロシクロペンタジエニル錯体を用いることが好ましい。

【００６４】
【化１０】



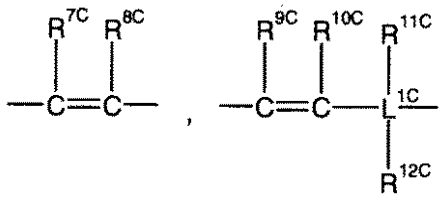
(III)

【００６５】
上記式中、
M^Cはクロム、モリブデン、タングステンを、
Ｚｃは式（ＩＩＩａ）
【００６６】
【化１１】

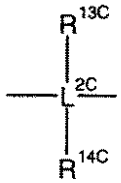


(IIIa)

で示され、式中
E^{1C}～E^{5C}はそれぞれ炭素を意味するか、又はE^{1C}～E^{5C}の1個はリン又は窒素を意味し、
A^cは－$NR^{5C}R^{6C}$、－$PR^{5C}R^{6C}$、－OR^{5C}、－SR^{5C}、又は無置換もしくは置換、又は縮合した、部分的に不飽和の複素環基又はヘテロ芳香族環基を意味し、
R^cは以下の基を意味するか、
【００６７】
【化１２】



【００６８】
A^{1C}が無置換もしくは置換又は縮合した、部分的に不飽和の複素環基又はヘテロ芳香族環基を意味する場合には、R^cは
【００６９】
【化１３】



であってもよく、式中
L^{1C}、L^{2C}はそれぞれ珪素又は炭素であり、
k^Cは１であり、又はA^{1C}が無置換、置換又は縮合した、部分的に不飽和の複素環基又はヘテロ芳香族環基を意味する場合にk^Cは０であってもよく、
X^Cはそれぞれ独立にフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、水素、C_1－C_{10}アルキル、C_2-C_{10}アルケニル、C_6-C_{20}アリール、C_7－C_{40}アルキルアリール、－$NR^{15C}R^{16C}$－、－OR^{15C}、-SO_3R^{15C}、－O（C）R^{15C}、－ＣＮ、－ＳＣＮ、β－ジケトナート、－ＣＯ、BF_4^-、PF_6^-又は嵩高い非配位アニオンを意味し、
R^{1C}～R^{16C}がそれぞれ相互に独立に、水素、C_1－C_{20}アルキル、C_2－C_{20}アルケニル、C_6－C_{20}アリール、C_7－C_{40}アルキルアリール、アルキル部分の炭素原子数が１～１０個、アリール部分の炭素原子数が６～２０のアルキルアリール、SiR^{17C}_3を意味し、有機基R^{1B}～R^{16B}はハロゲンにより置換されていてもよく、２個のゲミナル又はビシナル基R^{1C}～R^{16C}が合体して５員又は６員環を形成してもよく、
R^{17C}はそれぞれ相互に独立に、水素、C_1－C_{20}アルキル、C_2－C_{20}アルケニル、C_6－C_{20}アリール、C_7－C_{40}アルキルアリールを意味するか、又は２個のゲミナル基R^{17C}が合体して５員又は６員環を形成してもよく、
n^Cは１、２又は３であり、
m^Cは１、２又は３である。
【００７０】
遷移金属M^Cはクロムであると特に好ましい。
【００７１】
式（ＩＩＩ）で示される有機遷移金属化合物の例は以下のとおりである。
【００７２】
１－（８-キノリル）－２－メチル－４－メチルシクロペンタジエニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド、
１－（８-キノリル）－３－イソプロピル－５－メチルシクロペンタジエニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド、
１－（８-キノリル）－３－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチルシクロペンタジエニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド、
１－（８-キノリル）－２，３，４，５－テトラメチルシクロペンタジエニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド、
１－（８-キノリル）テトラヒドロインデニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド、
１－（８-キノリル）インデニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド、
１－（８-キノリル）－２－メチルインデニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド、
１－（８-キノリル）－２－イソプロピルインデニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド、
１－（８-キノリル）－２－エチルインデニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド、
１－（８-キノリル）－２－ｔｅｒｔ－ブチルインデニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド、
１－（８-キノリル）ベンズインデニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド、
１－（８-キノリル）－２－メチルベンズインデニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド、
１－（８-(２-メチルキノリル）－２－メチル－４－メチルシクロペンタジエニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド、
１－（８-(２-メチルキノリル）－２，３，４，５－テトラメチルシクロペンタジエニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド、
１－（８-(２-メチルキノリル）－テトラヒドロインデニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド、
１－（８-(２-メチルキノリル）インデニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド、
１－（８-(２-メチルキノリル）－２－メチルベンズインデニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド、
１－（８-(２-メチルキノリル）－２－イソプロピルインデニルクロム（ＩＩＩ）ジク

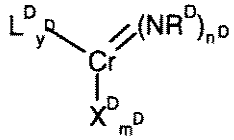
ロリド、
１－（８-(２-メチルキノリル）－２－エチルインデニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド、
１－（８-(２-メチルキノリル）－２－ｔｅｒｔ－ブチルインデニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド、
１－（８-(２-メチルキノリル）ベンズインデニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド、又は
１－（８-(２-メチルキノリル）－２－メチルインデニルクロム（ＩＩＩ）ジクロリド。

【００７３】
官能性シクロペンタジエニル配位子の製造方法は従来より公知である。これらの錯体配位子を合成する種々の経路は、例えばM. Enders等のChem. Ber. (1996)、129、459-463、又はP. Jutzi及びU. SiemelingのJ. Orgmet. Chem. (1995)、500、175-185に記載されている。

【００７４】
金属錯体、特にクロム錯体は、対応の金属塩、例えば金属塩化物を、リガンドアニオンと反応させることによる簡単な方法で製造される（例えばドイツ特許出願公開第１９７１０６１５号公報の実施例と同様の方法による）。

【００７５】
本発明の目的に適している他の遷移金属化合物A)は、式（IV）で示されるイミドクロム化合物である。

【００７６】
【化１４】



(IV)

【００７７】
上記式中、
R^Dは、$R^{1D}C=NR^{2D}$、$R^{1D}C=O$、$R^{1D}C=O(OR^{2D})$、$R^{1D}C=S$、$(R^{1D})_2P=O$、$(OR^{1D})_2P=O$、SO_2R^{1D}、$R^{1D}R^{2D}C=N$、$NR^{1D}R^{2D}$又は$BR^{1D}R^{2D}$、C_1－C_{20}アルキル、C_1－C_{20}シクロアルキル、C_2－C_{20}アルケニル、C_6－C_{20}アリール、C_7－C_{40}アルキルアリール、水素（炭素原子に結合する場合）を意味し、有機基R^{1D}及びR^{2D}は不活性置換基を有していても良い。

【００７８】
X^Dはそれぞれ独立にフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、$-NR^{3D}R^{4D}$、$-NP(R^{3D})_3$、$-OR^{3D}$、$-OSi(R^{3D})_3$、$-SO_3R^{3D}$、$-OC(O)R^{3D}$、β－ジケトナート、BF_4^-、PF_6^-又は嵩高く弱く配位しているアニオンか非配位アニオンを、
R^{1D}～R^{4D}はそれぞれ相互に独立に、C_1－C_{20}アルキル、C_2－C_{20}アルケニル、C_6－C_{20}アリール、C_7－C_{40}アルキルアリール、水素（炭素原子に結合している場合）を意味し、有機基R^{1D}～R^{4D}は不活性置換基を有していてもよく、
n^Dは１又は２であり、
m^Dは１、２又は３であり、m^{1D}はＣｒの所定の原子価に対して式（ＩＶ）のメタロセン錯体が非荷電となるような値をとり、
L^Dは非荷電の供与体であり、
y^Dは０～３である。

【００７９】
この様な化合物とその製造法は、例えばＷＯ０１／０９１４８号公報に記載されている。

【００８０】
他の適する有機遷移金属化合物Ａ）は、トリデンテートマクロ環状配位子を有する遷移金属錯体であり、例えば
[１，３，５－トリ（メチル）－１，３，５－トリアザシクロヘキサン]クロムトリクロリド、
[１，３，５－トリ（エチル）－１，３，５－トリアザシクロヘキサン]クロムトリクロリド、
[１，３，５－トリ（オクチル）－１，３，５－トリアザシクロヘキサン]クロムトリクロリド、
[１，３，５－トリ（ドデシル）－１，３，５－トリアザシクロヘキサン]クロムトリクロリド、
[１，３，５－トリ（ベンジル）－１，３，５－トリアザシクロヘキサン]クロムトリクロリド。
【００８１】
成分Ａ）として種々の有機遷移金属化合物の混合物を用いてもよい。
【００８２】
固体触媒の製造に使用される他の成分、すなわち成分Ｂ）は少なくとも１種類の有機金属化合物である。
【００８３】
適する有機金属化合物Ｂ）は式（Ｖ）で示される。
【００８４】
【化１５】

$$M^1(R^1)_r(R^2)_s(R^3)_t \qquad (V)$$

【００８５】
式中、M^1はアルカリ金属、アルカリ土類金属又は周期表第１３族の金属、すなわちホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム又はタリウムであり、
R^1は水素、C_1－C_{10}アルキル、C_6－C_{15}アリール、ハロ－C_1－C_{10}アルキル、ハロ－C_6－C_{15}アリール、C_7－C_{40}アリールアルキル、C_7－C_{40}アルキルアリール、C_1－C_{10}アルコキシ又はハロ－C_7-C_{40}アルキルアリール、ハロ－C_7－C_{40}アリールアルキル又はハロ－C_1－C_{10}アルコキシであり、
R^2及びR^3は、それぞれ水素、ハロゲン、C_1－C_{10}アルキル、C_6－C_{15}アリール、ハロ－C_1－C_{10}アルキル、ハロ－C_6－C_{15}アリール、C_7－C_{40}アリールアルキル、C_7－C_{40}アルキルアリール、C_1－C_{10}アルコキシ又はハロ－C_7－C_{40}アルキルアリール、ハロ－C_7－C_{40}アリールアルキル又はハロ－C_1－C_{10}アルコキシであり、
ｒは１～３の整数であり、
ｓ及びｔは０～２の整数であり、ｒ＋ｓ＋ｔの合計がM^1の原子価に対応する。
【００８６】
式（Ｖ）の金属化合物の中で、
M^1がリチウム、ホウ素、マグネシウム又はアルミニウムであり、
R^1、R^2及びR^3がそれぞれC_1－C_{10}アルキルである、
化合物が好ましく使用される。
【００８７】
式（Ｖ）で表される特に好ましい金属化合物は、ｎ－ブチルリチウム、ｎ－ブチル－ｎ－オクチルマグネシウム、ｎ－ブチル－ｎ－ヘプチルマグネシウム、トリフェニルアルミニウム、トリイソプレンアルミニウム、トリ－ｎ－オクチルアルミニウム、トリ－ｎ－ヘキシルアルミニウム、トリ－ｎ－ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ－ｎ－プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリエチルアルミニウ

ム、トリスペンタフルオロフェニルボラン、トリメチルアルミニウム、及びこれらの混合物である。

【００８８】

式Ｉの種々の金属化合物の混合物も使用可能である。

【００８９】

本発明におけるオレフィン重合用の固体触媒の製造法に関する好ましい実施の形態では、少なくとも２種類の異なる有機金属化合物の混合物を成分Ｂ）として使用する。これは、少なくとも１種類のアルミニウム含有有機金属化合物と、少なくとも１種類のホウ素含有化合物との混合物であってもよい。しかしながら、成分Ｂ）は、少なくとも２種類の異なるアルミニウム含有有機金属化合物を含んでもよい。更に、異なる複数のアルミニウム含有有機金属化合物と、複数種類のホウ素含有有機金属化合物との混合物を固体触媒の製造における成分Ｂ）として使用してもよい。

【００９０】

更に、固体触媒の製造において、成分Ｂ）を複数部分に分けて、複数工程で添加することが可能である。すなわち個々の有機金属化合物又は有機金属化合物の混合物を複数回で添加してもよい。例えば、有機金属化合物又はその化合物を、まず他のいずれかの成分と接触させ、ついで得られた混合物を他の成分と合体させる。この時、他の成分の１種類以上を、１種類以上の有機金属化合物で予め前処理していてもよい。しかしながら、例えば１種類以上の有機金属化合物を全体を、混合物全体に複数回で添加してもよい。

【００９１】

固体触媒の製造に使用される成分Ｃ）として、活性水素を含む少なくとも１個の官能基を有する、少なくとも１種類の有機化合物を使用することができる。この様な官能基の例は、ヒドロキシル基、第一級及び第二級アミノ基、メルカプト基、シラノール基、カルボキシル基、アミド基及びイミド基であり、ヒドロキシル基が好ましい。

【００９２】

特に、適する化合物Ｃ）は以下の式で表される。

【００９３】

【化１６】

$$(R^4)_x—A—(OH)_y \qquad (VI)$$

【００９４】

Ａは周期表第１３、１４又は１５族の原子、または炭素原子数２～２０の基、好ましくは周期表第１３族の原子、特にホウ素又はアルミニウム、又は部分的にハロゲン化又は過ハロゲン化されたC_1－C_{20}アルキル又はC_6－C_{40}アリール、特に好ましくは周期表第１３族の原子、好ましくはホウ素又はアルミニウム、特にホウ素を意味し、

R^4は同一であっても異なってもよく、それぞれ相互に独立に水素、ハロゲン、C_1－C_{20}アルキル、C_1－C_{20}ハロアルキル、C_1－C_{10}アルコキシ、C_6－C_{20}アリール、C_6－C_{20}ハロアリール、C_6－C_{20}アリールオキシ、C_7－C_{40}アリールアルキル、C_7－C_{40}ハロアリールアルキル、C_7－C_{40}アルキルアリール、C_7－C_{40}ハロアルキルアリール、又はR^4は$OSiR^3_5$を意味し、

R^5は同一であっても異なってもよく、それぞれ相互に独立に水素、ハロゲン、C_1－C_{20}アルキル、C_1－C_{20}ハロアルキル、C_1－C_{10}アルコキシ、C_6－C_{20}アリール、C_6－C_{20}ハロアリール、C_6－C_{20}アリールオキシ、C_7－C_{40}アリールアルキル、C_7－C_{40}ハロアリールアルキル、C_7－C_{40}アルキルアリール、又はC_7－C_{40}ハロアルキルアリールを意味し、

R^4は好ましくは水素、ハロゲン、C_6－C_{14}アリール、C_6－C_{14}ハロアリール、C_1－C_{14}アルキル、C_1－C_{14}ハロアルキル、C_7－C_{30}アリールアルキル、C_7－C_{30}ハロアリールアルキル、C_7－C_{30}アルキルアリール、又はC_7－C_{30}ハロアルキルアリールを意

味し、
R^4は特に好ましくは、C_6－C_{10}アリール、C_6－C_{10}ハロアリール、C_1－C_6アルキル、C_1－C_6ハロアルキル、C_7－C_{20}アルキルアリール、又はC_7－C_{20}ハロアルキルアリールを意味し、
ｙは少なくとも１であり、好ましくは１～５、特に１又は２、極めて好ましくは１であり、
ｘは０～４１の整数であり、ｙが１のときはｘが２、ｙが２のときはｘが１である。
【００９５】
式（ＶＩ）で示される好ましい化合物の例は、式$R^4{}_2B$（ＯＨ）のボリン酸又は式R^4B（ＯＨ）$_2$のボロン酸である。
【００９６】
特に好ましい成分Ｃ）の例には、部分フッ素化又は過フッ化アリール基を有する化合物、例えばペンタフルオロフェノール又はノナフルオロビフェニル－１－オール又はジヒドロキシオクタフルオロビフェニルがある。この様な化合物Ｃ）は、１～１０部の水との付加物の形状で使用することも可能である。これらは２個のＯＨ基を含む化合物、例えば４，４’－ジヒドロキシオクタフルオロビフェニル・（ｓ・H_2O）、１，２－ジヒドロキシオクタフルオロビフェニル・（ｓ・H_2O）、１，８－ジヒドロキシヘキサフルオロナフタレン・（ｓ・H_2O）、又は１，２－ジヒドロキシヘキサフルオロナフタレン・（ｓ・H_2O）（ｓは１～１０）であると好ましい。
【００９７】
成分Ｄ）として使用されるルイス塩基は、通常式（ＶＩＩ）で示される。
【００９８】
【化１７】

$$M^2R^6R^7R^8 \qquad \text{(VII)}$$

【００９９】
式中、
R^6、R^7及びR^8は同一であっても異なってもよく、それぞれ相互に独立に水素原子、C_1－C_{20}アルキル、C_1－C_{20}ハロアルキル、C_6－C_{20}アリール、C_6－C_{40}ハロアリール、C_7－C_{40}アルキルアリール、C_7－C_{40}アリールアルキル、好ましくはC_7－C_{40}アリールアルキルを意味し、R^6、R^7、R^8の２個の基又はすべてがC_2－C_{20}単位を介して相互に合体してもよく、
M^2は元素周期表の第１５族の元素であり、
R^6、R^7及びR^8はC_1－C_{20}アルキル、C_6－C_{40}アリール又はC_7－C_{40}アルキルアリールであると好ましい。R^6、R^7及びR^8の少なくとも１個がC_7－C_{40}アリールアルキル、例えばベンジルであると特に好ましい。
【０１００】
M^2は窒素又はリン、特に窒素であると好ましい。
【０１０１】
成分Ｄ）として使用されるルイス塩基の例はメチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、Ｎ－メチルアニリン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリン、又はＮ，Ｎ－ジメチルシクロヘキシルアミンである。特に好ましいルイス塩基は、例えば、ベンジルアミン、Ｎ－ベンジルジメチルアミン、Ｎ－ベンジルジエチルアミン、Ｎ－ベンジルブチルアミン、Ｎ－ベンジル－ｔｅｒｔ－ブチルアミン、Ｎ’－ベンジル－Ｎ，Ｎ－ジメチルエチレンジアミン、Ｎ－ベンジルエチレンジアミン、Ｎ－ベンジルイソプロピルアミン、Ｎ－ベンジルメチルアミン、Ｎ－ベンジルエチルアミン、Ｎ－ベンジル－１－フェニルエチルアミン、Ｎ－ベンジル－２－フェニルエチルアミ

ン又はＮ－ベンジルピペラジンである。

【０１０２】

固体触媒の製造に使用される成分Ｅ）は担体である。あらゆる有機又は無機の不活性固体の微粒子状の担体が好ましく用いられる。特に、担体成分Ｅ）は多孔質担体、例えばタルク、シート状シリケート、無機酸化物又は微粒子状のポリマー粉体とされる。

【０１０３】

元素周期表の２、３、４、５、１３、１４、１５及び１６族の元素の酸化物である無機酸化物が担体として適している。カルシウム、アルミニウム、珪素、マグネシウム又はチタンの酸化物又はこれらの混合酸化物、又は対応の酸化物の混合物が好ましく使用される。単独で、または上述の酸化物担体との組み合わせとして使用される他の無機酸化物は、例えばZrO_2又はB_2O_3である。好ましい酸化物の例は二酸化珪素、特にシリカゲル又は発熱性シリカ、又は酸化アルミニウムである。好ましい混合酸化物としては、例えば焼成ハイドロタルサイトがある。

【０１０４】

使用される担体材料の比表面積は１０～１０００m^2／ｇ、好ましくは５０～５００m^2／ｇ、特に好ましくは２００～４００m^2／ｇであり、細孔容積は０．１～５ｍｌ／ｇ、好ましくは０．５～３．５ｍｌ／ｇ、特に好ましくは０．８～３．０ｍｌ／ｇとされる。微粒子上の担体の平均粒径は、一般に１～５００μｍ、好ましくは５～３５０μｍ、特に好ましくは１０～１００μｍである。

【０１０５】

無機担体は、例えば吸着した水分を除去するために熱処理することが可能である。乾燥処理は通常８０℃～３００℃、好ましくは１００℃～２００℃で行われ、減圧下及び／又は窒素又はアルゴン等の不活性ガス流下に行われる。無機担体は焼成可能であり、この場合には表面のＯＨ基の割合を調整し、固体の構造を２００℃～１０００℃の処理で変更する。担体は慣用の乾燥剤、例えば金属アルキル、好ましくはアルミニウムアルキル、クロロシラン又は$SiCl_4$、又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ができる。適する処理方法については例えばＷＯ００／３１０９０号に記載されている。

【０１０６】

無機担体材料は化学的に変性可能である。例えばシリカゲルをNH_4SiF_6で処理することにより、シリカゲル表面のフッ素化が行われ、シリカゲルを窒素－、フッ素－又は硫黄－含有基を含むシランで処理することにより対応の変性を受けたシリカゲル表面が得られる。

使用可能な担体材料の他の例は、微粒子状のポリマー粉体、例えばポリエチレン又はポリプロピレン又はポリスチレン等のポリオレフィンである。これらは適当な精製又は使用前の乾燥処理により、吸着湿分、溶媒残留物又は他の不純物等を含まないものとすることが好ましい。更に、官能化したポリマー担体、例えばポリスチレンを基本とし、ポリスチレン上の官能基、例えばアンモニウム又は水酸化物基を有する担体を用いることができ、少なくとも１種類の触媒成分を不動態化すること、又はその官能基が同時に成分Ｃ）又はＤ）として作用することも可能である。

【０１０７】

本発明の固体触媒の製造は、成分Ａ）～Ｅ）を中間の工程で生ずる混合物の処理をせずに成分Ａ）～Ｅ）を相互に接触させることにより行われる。本発明において、（後）処理とは特に中間体の単離を意味する。すなわち、反応混合物の１種類以上の成分を混合物の他の成分から分離する工程、例えば濾過、洗浄又は乾燥工程を行わなければならない。

【０１０８】

一般に、担体、担体及び／又は固体触媒から形成された反応混合物が懸濁する有機溶媒の存在下に各成分を混合する。適する溶媒の例は、芳香族溶媒又は脂肪族溶媒、例えばヘキサン、ヘプタン、トルエン又はキシレン又はハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレン又はハロゲン化芳香族炭化水素、例えばｏ－ジクロロベンゼンである。

【０１０９】

成分の添加はいかなる順序で行ってもよい。全成分を個別に連続して添加してもよい。更に、複数成分をまず混合した後、これにより得られた各混合物を他の混合物及び／又は各成分と接触させることも可能である。

【０１１０】

各成分を相互に接触させる好ましい操作では、まず、活性水素を含む少なくとも１種類の官能基を有する有機化合物Ｃ）を、有機金属化合物Ｂ）、有機金属化合物Ｂ）の一部、又は複数種類の有機金属化合物からなる混合物を用いる場合の成分Ｂ）の１種類以上の構成要素と接触させ、ついでこの混合物に他の成分を添加するか、この混合物を他の成分の数種類又は全種類の混合物に添加し、この後更に残余の成分に添加する。

【０１１１】

この他の好ましい方法では、有機金属化合物Ｂ）、有機金属化合物Ｂ）の一部、又は複数種類の有機金属化合物からなる混合物を用いる場合の成分Ｂ）の１種類以上の構成要素を、成分Ｃ）の添加の前に反応混合物に添加する。成分Ｃ）の添加は成分Ｂ）の添加の直後に行うことができるが、この他の添加順序としてもよい。

【０１１２】

通常、各成分は－２０℃～１５０℃、好ましくは０℃～１００℃の範囲で混合される。全成分を同時に接触させない場合には、組合わせる各工程の温度は同じにしてもよく、変化させてもよい。

【０１１３】

接触する各成分の反応のための時間は、一般に１分～４８時間である。好ましい反応時間は１０分～６時間である。複数工程で各成分を接触させる場合、各工程の反応時間は、通常１分～６時間、好ましくは１０分～２時間である。

【０１１４】

ルイス塩基Ｄ）と、化合物Ｃ）の活性水素を含む官能基とのモル比は、０．０５：１～４：１、特に０．１：１～２：１である。

【０１１５】

有機遷移金属化合物Ａ）と、成分Ｃ）の活性水素を含む官能基とのモル比は、１：０．１～１：１０００、特に１：１～１：１００である。

【０１１６】

各成分の混合の後に得られた反応性生物は、固体、湿潤状態の固体、又は懸濁液とされる。この様な反応性生物は単独で用いてもよいが、オレフィン重合用の触媒組成物の他の成分と一緒に用いることが適当な場合には、一緒に用いてもよい。反応生成物は、好ましくは固体を乾燥することにより更に処理してもよい。懸濁液の場合には、濾過等の付加的な工程によりあらかじめ固体分を液相から分離してもよい。乾燥は、室温を上回る温度で行われるのが一般的である。乾燥中に減圧することが好ましい。乾燥した固体触媒はそのまま、又は再度懸濁させた形態で重合に用いられる。

【０１１７】

また、固体触媒をα－オレフィン、好ましくは直鎖状C_{2}-C_{10}－１－アルケン、特にエチレン又はプロピレンと、まず予備重合させてもよく、予備重合した固体触媒を、ついで実際の重合に用いることができる。予備重合に用いられる固体触媒と、重合状態のモノマーとの質量割合は、一般に１：０．１～１：２００の範囲である。

【０１１８】

更に、変性成分としての少量のオレフィン、好ましくはα－オレフィン、例えばビニルシクロヘキサン、スチレン又はフェニルジメチルビニルシラン、帯電防止剤、又は適する不活性化合物、例えばワックス又はオイルを、担体を有する触媒組成物の製造中又は製造後に添加剤として添加してもよい。添加剤と、有機遷移金属化合物とのモル割合は、通常１：１０００～１０００：１、好ましくは１：５～２０：１とされる。

【０１１９】

重合は、オレフィン重合に用いられる慣用の反応器中、塊状、懸濁液状又は気相もしくは超臨界媒体状で行われ、１工程又は多工程で、バッチ式又は好ましくは連続的に行われ

る。溶液法、懸濁法、撹拌気相法又は気相流動床法のすべてが用いられる。溶液又は懸濁媒体としては、不活性の炭化水素、例えばイソブタン又はモノマーそのものが使用される。

【０１２０】

重合は－６０℃～３００℃、０．５～３０００バールで行われ、５０℃～２００℃、特に６０℃～１００℃、５～１００バール、好ましくは１５～７０バールで行われる。平均滞留時間は、通常０．５～５時間、好ましくは０．５～３時間である。モル質量調整剤、例えば水素、又は慣用の添加剤、例えば帯電防止剤も重合に使用可能である。

【０１２１】

本発明のオレフィン重合用の固体触媒製造方法は、比較的簡単であり、必要な場合にも少工程数の精製工程が必要とされるのみである。この方法によると、ホウ素含有化合物や遷移金属化合物等の高価な出発材料の使用量を低下させて良好な重合活性を有する触媒を製造することが可能となる。更に、本発明の方法によると、重合活性が向上した固体触媒が得られる。

【実施例１】

【０１２２】

３０ｍｌのジメチルシランジイルビス（２－メチル－４－（４’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）インデニル）ジルコニウムジクロリド、０．１５ｍｌのトリエチルアルミニウム、及び０．２６ｍｌの、高沸点脱芳香族炭化水素混合物中のトリイソブチルアルミニウムの２０質量％濃度の溶液を、２０ｍｌのトルエンに懸濁させて、透明溶液が得られるまで５０℃で撹拌した。得られた黄色溶液を、次いで室温とし、０．６９ｍｌの、高沸点脱芳香族炭化水素混合物中のトリメチルアルミニウムの２０質量％濃度の溶液、及び１ｇのビス（ペンタフルオロフェニル）ボリン酸と混合した。１時間撹拌した後、０．１ｍｌのジメチルベンジルアミンを添加し、３０分撹拌した後、２ｇのシリカゲル（Ｇｒａｃｅ社製ＸＰＯ２１０７）を添加した。更に１時間撹拌した後、減圧下、５０℃で溶媒を留去した。サーモン色の易流動性の粉体３．０９ｇを得た。

【実施例２】

【０１２３】

乾燥した容量２リットルの反応器を最初に窒素で、次いでプロピレンでフラッシュし、この後、１．５リットルの液体プロピレンを装填した。３ｍｌの、高沸点脱芳香族炭化水素混合物中のトリイソブチルアルミニウムの２０質量％濃度の溶液を添加し、得られた溶液を１５分間撹拌した。更に、実施例１で製造した２５０ｍｌの触媒組成物を２０ｍｌのヘプタンに懸濁させ、ロックを介して反応器に導入し、１５ｍｌのヘプタンですすいだ。反応混合物を重合温度の６５℃に加熱し、１時間重合させた。これにより４５０ｇの粉末状のポリプロピレンが得られた。この値は、１．８ｋｇのＰＰ（ポリプロピレン）／触媒１ｇの生産性、又は２．４ｋｇのＰＰ/１ミリモルのＢ、又は１５８ｋｇのＰＰ／１ミリモルのＺｒ×１時間（ｈ）の活性に相当する。反応器内壁又は撹拌子に堆積物はなかった。

【実施例３】

【０１２４】

０．６９ｍｌのトリメチルアルミニウムと１０ｍｌのトルエンを反応容器に装填し、１ｇのビス（ペンタフルオロフェニル）ボリン酸と一緒に室温にて撹拌した。室温にて１時間撹拌した後、０．１ｍｌのジメチルベンジルアミンを添加し、混合物を更に１５分間撹拌した。次いで、３０ｍｇのジメチルシランジイルビス（２-メチル－４－（４’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）インデニル）ジルコニウムジクロリド、０．１５ｍｌのトリエチルアルミニウム及び０．２６ｍｌのトリイソブチルアルミニウムの、２０ｍｌのトルエン中の溶液を添加した。室温にて１５分間撹拌した後、２．５ｇのシリカゲル（Ｇｒａｃｅ社製ＸＰＯ２１０７）を添加した。減圧下、５０℃で溶媒を留去した。サーモンレッドの易流動性の粉体３．５７ｇを得た。

【実施例４】

【０１２５】
乾燥した容量１６リットルの反応器を最初に窒素で、次いでプロピレンでフラッシュし、この後、１０リットルの液体プロピレンを装填した。６ｍｌの、高沸点脱芳香族炭化水素混合物中のトリイソブチルアルミニウムの２０質量％濃度の溶液を添加し、得られた混合物を１５分間攪拌した。更に、実施例３で製造した２５０ｍｌの触媒組成物を２０ｍｌのヘプタンに懸濁させ、ロックを介して反応器に導入し、１５ｍｌのヘプタンですすいだ。反応混合物を重合温度の６５℃に加熱し、１時間重合させた。これにより２．１ｋｇの粉末状のポリプロピレンが得られた。この値は、８．４ｋｇのＰＰ／触媒１ｇの生産性、又は１１ｋｇのＰＰ/１ミリモルのＢ、又は７４０ｋｇのＰＰ／１ミリモルのＺｒ×１時間（ｈ）の活性に相当する。反応器内壁又は攪拌子に堆積物はなかった。

【実施例５】
【０１２６】
１.５ｇのシリカゲル（Ｇｒａｃｅ社製ＸＰＯ２１０７）を、２０ｍｌのトルエンに懸濁させた。まず０．１５ｍｌの、２０容量％濃度のトリエチルアルミニウム溶液と０．２６ｍｌの、高沸点脱芳香族炭化水素混合物中のトリイソブチルアルミニウムの２０質量％濃度の溶液と、次いで３０ｍｇのジメチルシランジイルビス（２－メチル－４－（４’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）インデニル）ジルコニウムジクロリドと、０．２ｍｌのジメチルベンジルアミンとを添加した。得られた混合物を５０℃に加熱し、透明溶液が得られるまで５０℃で攪拌した。１ｇのビス（ペンタフルオロフェニル）ボリン酸、０．６９ｍｌの、高沸点脱芳香族炭化水素混合物中のトリメチルアルミニウムの２０質量％濃度の溶液、及び１０ｍｌのトルエンを室温にて添加した。室温にて１時間攪拌した後、減圧下、５０℃で溶媒を留去した。サーモン色の易流動性の粉体２．３７ｇを得た。

【実施例６】
【０１２７】
乾燥した容量２リットルの反応器を最初に窒素で、次いでプロピレンでフラッシュし、この後、１．５リットルの液体プロピレンを装填した。３ｍｌの、高沸点脱芳香族炭化水素混合物中のトリイソブチルアルミニウムの２０質量％濃度の溶液を添加し、得られた混合物を１５分間攪拌した。更に、実施例５で製造した２５０ｍｌの触媒組成物を２０ｍｌのヘプタンに懸濁させ、ロックを介して反応器に導入し、１５ｍｌのヘプタンですすいだ。反応混合物を重合温度の６５℃に加熱し、１時間重合させた。これにより１６９ｇの粉末状のポリプロピレンが得られた。この値は、０．７ｋｇのＰＰ／固体触媒１ｇの生産性、又は０．６ｋｇのＰＰ/１ミリモルのＢ、又は４０ｋｇのＰＰ／１ミリモルのＺｒ×１時間（ｈ）の活性に相当する。反応器内壁又は攪拌子に堆積物はなかった。

【０１２８】
［比較例Ａ］
５ｍｌのトリメチルアルミニウム（トルエン中２Ｍ、１０ｍｍｏｌ）と、４５ｇのトルエンとを一緒に反応容器に装填した。－１０℃で、６．９２ｇのビス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸（２０ｍｍｏｌ）の５０ｍｌのトルエン中の溶液を、１５分間にわたりゆっくりと滴下した。混合物を－１０℃で０．５時間攪拌し、次いで室温にて更に１時間攪拌した。やや濁った、短黄色の溶液をＧ４フリットによりろ過した。２ｇのシリカゲル（Ｇｒａｃｅ社製、ＸＰＯ２１０７）を３０ｍｌのトルエンに懸濁させ、この懸濁液に０．４８ｍｌのＮ，Ｎ－ジメチルベンジルアミンを室温にて添加した。混合物を０℃に冷却し、上述の溶液４０ｍｌを滴下漏斗から添加した。次いで混合物を室温まで暖め、３時間攪拌した。残留物をオイルポンプによる減圧下に質量が一定となるまで乾燥させた。これにより４．０１ｇの白色の担体が得られた。

【０１２９】
０．０２ｍｌのトリエチルアルミニウム（トルエン中２Ｍ、４０μｍｏｌ）を、７ｍｇのジメチルシランジイルビス（２－メチル－４－（４’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）インデニル）ジルコニウムジクロリド（１０ｍｍｏｌ）の５ｍｌのトルエン溶液に添加し、得られた混合物を４０分間攪拌した。次いで、上述の担体０．４４ｇを室温にて添加した

。触媒懸濁液を１時間攪拌し、オイルポンプによる減圧下に溶媒を除去した。橙色の易流動性の粉体が得られた。

【０１３０】

［比較例Ｂ］

乾燥した容量２リットルの反応器を最初に窒素で、次いでプロピレンでフラッシュし、この後、１．５リットルの液体プロピレンを装填した。３ｍｌの、高沸点脱芳香族炭化水素混合物中のトリイソブチルアルミニウムの２０質量％濃度の溶液を添加し、得られた混合物を１５分間攪拌した。更に、比較例Ａで製造した触媒組成物（４４０ｍｇ）を２０ｍｌのヘプタンに懸濁させ、ロックを介して反応器に導入し、１５ｍｌのヘプタンですすいだ。反応混合物を重合温度の６５℃に加熱し、１時間重合させた。これにより２５５ｇの粉末状のポリプロピレンが得られた。この値は、０．６ｇのＰＰ／固体触媒１ｇの生産性、又は０．５６ｇのＰＰ/１ミリモルのＢ、又は２５．５ｋｇのＰＰ／１ミリモルのＺｒ×１時間（ｈ）の活性に相当する。反応器内壁又は攪拌子に堆積物はなかった。

【０１３１】

実施例２と比較例Ｂにより、本発明の触媒組成物では、同一の出発材料と、少量の固体触媒、特に顕著に削減した量のメタロセン及びオルガノボロン化合物を用いて大量のプロピレンを得ることが可能となった。すなわち本発明では高い生産性が得られた。

【手続補正書】

【提出日】平成16年7月14日(2004.7.14)

【手続補正１】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項１】

Ａ）少なくとも１種類の有機遷移金属化合物、

Ｂ）式（Ｖ）

【化１】

$$M^1(R^1)_r(R^2)_s(R^3)_t \qquad (V)$$

で示され、

式中、M^1はアルカリ金属、アルカリ土類金属又は周期表第１３族の金属であり、

R^1は水素、C_1－C_{10}アルキル、C_6－C_{15}アリール、ハロ－C_1－C_{10}アルキル、ハロ－C_6－C_{15}アリール、C_7－C_{40}アリールアルキル、C_7－C_{40}アルキルアリール、C_1－C_{10}アルコキシ又はハロ－C_7-C_{40}アルキルアリール、ハロ－C_7－C_{40}アリールアルキル又はハロ－C_1－C_{10}アルコキシであり、

R^2及びR^3は、それぞれ水素、ハロゲン、C_1－C_{10}アルキル、C_6－C_{15}アリール、ハロ－C_1－C_{10}アルキル、ハロ－C_6－C_{15}アリール、C_7－C_{40}アリールアルキル、C_7－C_{40}アルキルアリール、C_1－C_{10}アルコキシ又はハロ－C_7－C_{40}アルキルアリール、ハロ－C_7－C_{40}アリールアルキル又はハロ－C_1－C_{10}アルコキシであり、

ｒは１～３の整数であり、

ｓ及びｔは０～２の整数であり、ｒ＋ｓ＋ｔの合計がM^1の原子価に対応する、少なくとも1種類の有機金属化合物、

Ｃ）活性水素を含み、ヒドロキシル基、第一級及び第二級アミノ基、メルカプト基、シラノール基、カルボキシル基、アミド基及びイミド基から選択される少なくとも１個の官能基を有する少なくとも1種類の有機化合物、

Ｄ）少なくとも1種類のルイス塩基、及び

Ｅ）少なくとも1種類の担体を、

相互に接触させることによるオレフィン重合用の固体触媒の製造方法であって、中間体を単離することなく各成分を所望の順序で混合する、固体触媒の製造方法。

【請求項２】

使用する成分Ｂ）が2種類以上の異なる有機金属化合物の混合物である、請求項１に記載のオレフィン重合用の固体触媒の製造方法。

【請求項３】

使用する成分Ｂ）が少なくとも1種類のアルミニウム含有有機金属化合物と、少なくとも1種類のホウ素含有有機金属化合物との混合物である、請求項2に記載のオレフィン重合用の固体触媒の製造方法。

【請求項４】

使用する成分Ｂ）が2種類以上の異なるアルミニウム含有有機金属化合物を含む、請求項２又は３に記載のオレフィン重合用の固体触媒の製造方法。

【請求項５】

成分Ｃ）の活性水素を含有する官能基がヒドロキシル基である、請求項１～４のいずれかに記載のオレフィン重合用の固体触媒の製造方法。

【請求項６】

成分Ｃ）が式（ＶＩ）

【化２】



(VI)

で表され、式中

Ａは周期表第１３、１４又は１５族の原子、または炭素原子数２～２０の基を意味し、

R^4は同一であっても異なってもよく、それぞれ相互に独立に水素、ハロゲン、C_1－C_{20}アルキル、C_1－C_{20}ハロアルキル、C_1－C_{10}アルコキシ、C_6－C_{20}アリール、C_6－C_{20}ハロアリール、C_6－C_{20}アリールオキシ、C_7－C_{40}アリールアルキル、C_7－C_{40}ハロアリールアルキル、C_7－C_{40}アルキルアリール、C_7－C_{40}ハロアルキルアリール、又はR^4は$OSiR_3^5$を意味し、

R^5は同一であっても異なってもよく、それぞれ相互に独立に水素、ハロゲン、C_1－C_{20}アルキル、C_1－C_{20}ハロアルキル、C_1－C_{10}アルコキシ、C_6－C_{20}アリール、C_6－C_{20}ハロアリール、C_6－C_{20}アリールオキシ、C_7－C_{40}アリールアルキル、C_7－C_{40}ハロアリールアルキル、C_7－C_{40}アルキルアリール又はC_7－C_{40}ハロアルキルアリールを意味し、

ｙは１以上であり、

ｘは０～４１の整数である、

請求項５に記載のオレフィン重合の固体触媒の製造方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/07568

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F110/06 C08F4/642

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

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 99 40129 A (BOHNEN HANS ;TARGOR GMBH (DE); FRITZE CORNELIA (DE)) 12 August 1999 (1999-08-12)	7-10
Y	examples 2,6,8,11,12,17-25 ---	1-6
Y	WO 99 06414 A (BOHNEN HANS ;TARGOR GMBH (DE)) 11 February 1999 (1999-02-11) example 7 ---	1-6
X	WO 99 61488 A (BOHNEN HANS ;GOERES MARKUS (DE); TARGOR GMBH (DE); FRITZE CORNELIA) 2 December 1999 (1999-12-02) examples 2,4,6,8,11-26 ---	7-10
X	WO 99 61487 A (BOHNEN HANS ;GOERES MARKUS (DE); TARGOR GMBH (DE); FRITZE CORNELIA) 2 December 1999 (1999-12-02) examples 1-7,9 ---	7-10
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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.

'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
9 January 2004	16/01/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Parry, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/07568

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 47635 A (FRITZE CORNELIA ;KRATZER ROLAND (DE); SCHOTTEK JOERG (DE); BASELL) 5 July 2001 (2001-07-05) cited in the application examples 5,6,8-12 ---	7-10
P,X	WO 02 098930 A (EQUISTAR CHEM LP) 12 December 2002 (2002-12-12) examples 1,2,6 -----	1-10

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP 03/07568

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9940129	A	12-08-1999	DE	19804970 A1	12-08-1999
			BR	9914227 A	26-06-2001
			CN	1301272 T	27-06-2001
			DE	59907193 D1	06-11-2003
			WO	9940129 A1	12-08-1999
			EP	1053263 A1	22-11-2000
			JP	2002502896 T	29-01-2002
			US	6482902 B1	19-11-2002
			ZA	9900919 A	07-08-2000
WO 9906414	A	11-02-1999	DE	19733017 A1	04-02-1999
			AT	233771 T	15-03-2003
			BR	9810857 A	25-07-2000
			CN	1265663 T	06-09-2000
			DE	59807400 D1	10-04-2003
			WO	9906414 A1	11-02-1999
			EP	1003753 A1	31-05-2000
			JP	2001512128 T	21-08-2001
			US	6417302 B1	09-07-2002
			ZA	9806801 A	31-01-2000
WO 9961488	A	02-12-1999	DE	19823168 A1	25-11-1999
			BR	9910675 A	30-01-2001
			WO	9961488 A1	02-12-1999
			EP	1086146 A1	28-03-2001
			JP	2002516359 T	04-06-2002
WO 9961487	A	02-12-1999	DE	19823172 A1	25-11-1999
			DE	19823171 A1	25-11-1999
			WO	9961487 A1	02-12-1999
			EP	1082353 A1	14-03-2001
			JP	2002516358 T	04-06-2002
			US	6576723 B1	10-06-2003
WO 0147635	A	05-07-2001	DE	19962814 A1	28-06-2001
			AU	2009101 A	09-07-2001
			BR	0016725 A	03-09-2002
			CN	1433339 T	30-07-2003
			WO	0147635 A2	05-07-2001
			EP	1280600 A2	05-02-2003
			JP	2003528167 T	24-09-2003
			US	2003008984 A1	09-01-2003
WO 02098930	A	12-12-2002	US	2003004052 A1	02-01-2003
			WO	02098930 A1	12-12-2002

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,MW,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

Ｆターム(参考) 4J128 AA01 AB00 AB01 AC10 AC28 AC41 AC42 AC44 AC45 AC48
AD05 AD06 AD07 AD08 AD11 AD13 AD16 AF01 BA00A BA02B
BB00A BB00B BB01B BB02B BC01B BC05B BC12B BC15B CA24A CA27A
CA28A CB14A CB63A CB64A EA01 EB02 EB04 EB05 EB08 EB09
EB10 EB13 EB14 EB16 EB17 EB18 EB21 EC01 EC02 GB01
GB03