

(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2004-532346
(P2004-532346A)

(43) 公表日 平成16年10月21日(2004.10.21)

(51) Int.Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
CO8F 4/64	CO8F 4/64	4 H 0 4 9
CO7F 17/00	CO7F 17/00	4 H 0 5 0
CO8F 10/00	CO8F 10/00	5 1 O 4 J 1 2 8
// CO7F 7/00	CO7F 7/00	A
CO7F 7/18	CO7F 7/18	M
	審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 104 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2003-507147 (P2003-507147)	(71) 出願人 500224380 ボレアリス テクノロジー オイ フィンランド国, 06101 ポルボ , ピー. オー. ボックス 330
(86) (22) 出願日	平成14年6月21日 (2002.6.21)	(74) 代理人 100085545 弁理士 松井 光夫
(85) 翻訳文提出日	平成15年12月19日 (2003.12.19)	(72) 発明者 エクホルム, ペーター フィンランド国, 20540 トゥルク, ペトケルティー 8 シー 62
(86) 國際出願番号	PCT/GB2002/002853	(72) 発明者 ルティクヘッデ, ヘンドリク フィンランド国, 21260 ライシオ, イントランティー 9
(87) 國際公開番号	W02003/000744	(72) 発明者 マーラネン, ジャンネ フィンランド国, 04260 ケラバ, ヘ イジティー 1 ピー
(87) 國際公開日	平成15年1月3日 (2003.1.3)	最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	0115370.9	
(32) 優先日	平成13年6月22日 (2001.6.22)	
(33) 優先権主張国	英國 (GB)	
(31) 優先権主張番号	0117629.6	
(32) 優先日	平成13年7月19日 (2001.7.19)	
(33) 優先権主張国	英國 (GB)	

(54) 【発明の名称】 4-、5-、6-又は7位においてシロキシ又はゲルミルオキシ基により置換されたインデニル基を含むメタロセン触媒

(57) 【要約】

インデニル又はインデニロイド部分の一部を構成する⁵シクロペンタジエニル配位子により金属が配位されているメタロセン触媒において、上記部分が、ペンダント状のシロキシ又はゲルミルオキシ基により4-、5-、6-又は7位において直接的に又は間接的に置換されていることを特徴とするメタロセン触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インデニル又はインデニロイド部分の一部を構成する⁵シクロペントジエニル配位子により金属が配位されているメタロセン触媒において、上記部分が、ペンダント状のシロキシ又はゲルミルオキシ基により4-、5-、6-又は7位において直接的に又は間接的に置換されていることを特徴とする上記メタロセン触媒。

【請求項 2】

式(I II)を有する請求項1に記載の触媒において、

$(L_{i g})_p M (X)_m (A)_n$ (I II)

Mは遷移金属イオン又はラントニド金属イオンであり；

pは1又は2であり；

mは0以上であり；

nは0以上であり；

$n+m$ は、配位子 $(L_{i g})$ により満足されない金属の原子価に等しく；

Xは、⁵炭化水素、¹炭化水素、ハロゲン、炭化水素アミノ又は炭化水素アミド配位子から選択された、Mに配位する配位子であり；

Aは、配位子であり；そして

各配位子 $L_{i g}$ は互いに同じであるか又は異なっていてもよく、4、5、6、又は7-位においてペンダント状のシロキシ又はゲルミルオキシ基により直接的に又は間接的に置換されていることを特徴とするインデニル又はインデニロイド部分の一部を構成する⁵シクロペントジエニル配位子であるところの、請求項1に記載の触媒。

【請求項 3】

Mが4~6族の遷移金属であるところの、請求項1又は2に記載の触媒。

【請求項 4】

上記金属がCr、Ti、Zr又はHfであるところの、請求項3に記載の触媒。

【請求項 5】

pが2であり、かつmがゼロであるところの、請求項2~4のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項 6】

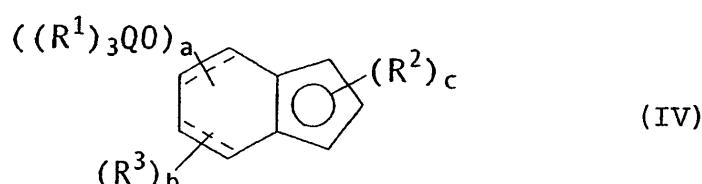
各Aがハロゲン、アミド又はC_{1~12}炭化水素配位子であるところの、請求項2~5のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項 7】

各Aが塩素配位子であるところの、請求項6に記載の触媒。

【請求項 8】

各 $L_{i g}$ が、独立して、以下の式を有する負に帯電されたインデニル又はインデニロイド部分である請求項2~7のいずれか1項に記載の触媒において、



環炭素原子の一以上は環ヘテロ原子により置換されていてもよく；

各Qはケイ素又はゲルマニウム原子であり；

---として示された結合のどちらか又は両方が、存在しても、又は存在しなくてもよく；

各R¹は、同じであるか又は異なっていてもよく、水素、又はC_{1~20}の炭化水素、又は¹配位子であり、少なくとも1つのR¹は水素以外であり；

各R²は、水素、又は炭素、酸素、ケイ素、燐、ゲルマニウム、窒素、又は硫黄原子を介

して 5 員環に結合された基であり；

各 R³は、水素、又は周期表 (IUPAC) の 14、15、又は 16 族の原子、炭素、酸素、ケイ素、ゲルマニウム、窒素、燐又は硫黄原子を介して 6 員環に結合された基であり；又は

同じ環上の隣接する環原子に結合された 2 以上の R²基及び / 又は 2 以上の R³基は一緒になって 5 ~ 8 員の縮合環を構成し；及び場合より

1 つの R²又は R³は -L-Z であり、ここで L は 1 ~ 4 原子の鎖であり、Z は式 (IV) を有するの第 2 の部分であり、1 つの R²又は R³を介して L に結合され、もし存在するならば、L は両方の部分に共通する全く同一の鎖であり、

a は 1 ~ 3 の整数であり、

b は 1 ~ 3 の整数であり、a と b との合計は 4 以下であり、

c は 1 ~ 3 の整数であり、

但し各配位子には 1 より多い -L-Z 基が存在しないところの、請求項 2 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 9】

環の原子のすべてが炭素原子である、請求項 8 に記載の触媒

【請求項 10】

両方の - - - 結合が存在するところの、請求項 8 又は 9 に記載の触媒。

【請求項 11】

Q が Si であるところの、請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 12】

各 R¹が独立して C_{1 ~ 8}炭化水素、又は C_{1 ~ 8}アルキルアミンであるところの、請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 13】

R³が、炭素、酸素、ケイ素、ゲルマニウム、窒素、燐又は硫黄原子を介して 6 員環に結合された基であるところの、請求項 8 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 14】

各 R²又は R³が、独立して、C_{1 ~ 20}炭化水素、C_{1 ~ 20}炭化水素シロキシ、C_{1 ~ 20}炭化水素オキシ、C_{1 ~ 20}炭化水素シリル基であるところの、請求項 8 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 15】

各 R²又は R³が、独立して、酸素原子を介して環に結合された C_{1 ~ 8}炭化水素基又は C_{1 ~ 20}炭化水素シロキシ基であるところの、請求項 14 に記載の触媒。

【請求項 16】

R³が H であるところの、請求項 8 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 17】

基 L-Z が式 (IV) の 1 位又は 3 位に存在するところの、請求項 8 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 18】

L が Si R²₂又は (CR²)_q であり、ここで q は 1 ~ 3 であり、R²は上において定義された通りであるところの、請求項 17 に記載の触媒。

【請求項 19】

L が (CH₂)_q 又は Si (CH₃)₂ であるところの、請求項 18 に記載の触媒。

【請求項 20】

少なくとも 1 つの -OQ(R¹)₃ 基が、4 位又は 7 位に直接的に結合されたシロキシ又はゲルミルオキシ基であるところの、請求項 8 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 21】

a、b 及び c が 1 であるところの、請求項 8 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 22】

少なくとも 2 つの -OQ(R¹)₃ 基が存在し、1 つは式 (IV) の 4 位に、1 つは 7 位に

10

20

30

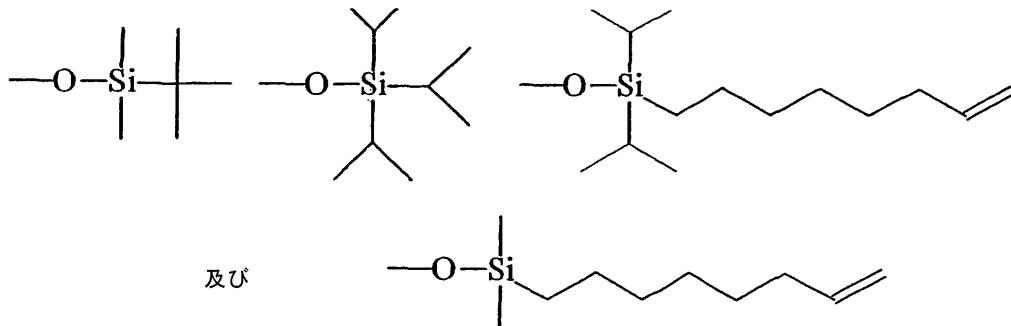
40

50

存在するところの、請求項 8 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 23】

$(R^1)_3QO$ - が、 $OSi(CH_3)_2N(C_{1-6}$ - アルキル) H、



からなる群から選択される、請求項 8 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の触媒。

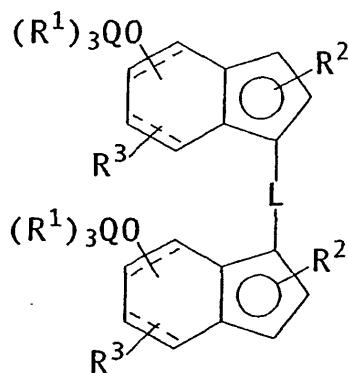
【請求項 24】

Z が存在し、式 (IV) の両方の部分が同一であるところの、請求項 8 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 25】

Li g が下の式を有し、

20



30

ここで R^1 , R^2 , R^3 、 Q 及び L が上で定義された通りであるところの、請求項 2 に記載の触媒。

【請求項 26】

(i) 請求項 1 ~ 25 のいずれか 1 項に記載のメタロセン触媒；及び

(ii) 共触媒 / 触媒活性化剤

を含む、又はこれらの反応により生成されるオレフィン重合化触媒系。

【請求項 27】

請求項 1 ~ 25 のいずれか 1 項に記載のメタロセン触媒の存在下、オレフィンを重合化させることを含むオレフィン重合化法。

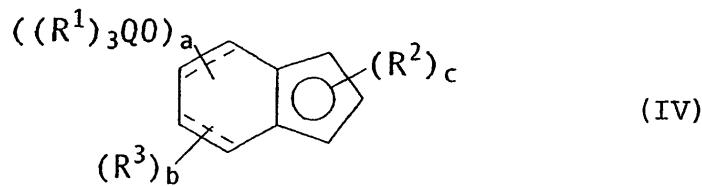
【請求項 28】

インデニル又はインデニロイド部分の一部を構成する 5 シクロペントジエニル配位子を遷移金属又はランタニドによりメタル化することを含むところの、請求項 1 ~ 25 のいずれか 1 項に記載のメタロセン触媒を製造する方法において、上記部分がペンダント状のシロキシ又はゲルミルオキシ基により 4 - 、 5 - 、 6 - 又は 7 位において直接的に又は間接的に置換されていることを特徴とするメタロセン触媒の製造法。

【請求項 29】

式 (IV) の化合物

40



(ここで環炭素原子の一以上は環ヘテロ原子により置換されていてもよい;
各Qはケイ素又はゲルマニウム原子である;

- - - -として示された結合のどちらか又は両方が、存在しても、又は存在しなくてもよい;

各R¹は同じであるか又は異なっていてもよく、水素、又はC_{1~20}の炭化水素、又は¹配位子、例えば配位子であり、少なくとも1つのR¹は水素以外である;

各R²は、水素、又は周期表(IUPAC)の14、15、又は16族の原子、炭素、酸素、ケイ素、ゲルマニウム、窒素、又は硫黄を介して5員環に結合された基であり得る;
各R³は、水素、又は周期表(IUPAC)の14、15、又は16族の原子を介して6員環に結合された基であり得る;又は

同じ環上の隣接する環原子に結合された2以上のR²基及び/又は2以上のR³基は一緒になって5~8員の縮合環を構成する;及び場合により

1つのR²又はR³は-L-Zであり、ここでLは1~4原子の鎖であり、Zは式(IV)を有するの第2の部分であり、1つのR²又はR³を介してLと結合され、もし存在するならば、Lは両方の部分に共通する全く同一の鎖である、

aは1~3の整数である、

bは1~3の整数であり、aとbとの合計は4以下である、

cは整数1~3である、

但し各配位子Inには、1より多い-L-Z基が存在しない)及びその塩及び錯体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はオレフィン重合化触媒に関し、特に、少なくとも1の6員環に縮合したペンタハプト(⁵)シクロペンタジエニル基に結合された金属を含む触媒に関する。

【0002】

オレフィン重合化において、触媒系としてメタロセン前触媒とアルモキサン共触媒又は触媒活性化剤との組合せを使用することが長く公知であった。

【0003】

本明細書において“メタロセン”により、金属に錯体化され、かつ、2以上、例えば2~5、特に5の多座性を有する少なくとも1の配位子を含む金属錯体が意味される。1以上のペンタハプト(⁵)配位子、例えばシクロペンタジエニル配位子を含むメタロセンは最も大きい重要性を有し、以下の議論は、多座含有金属配位子錯体のこの特殊型に主に焦点を当てるがそれに制限されない。

【0004】

メタロセンは例えば、単一の多座⁵配位子により金属が錯体化された、いわゆる“オーブンサンドイッチ型”又は“ハーフサンドイッチ型”化合物;2以上のそのような配位子により金属が錯体化されている“サンドイッチ型”化合物;架橋された2つの多座配位子、例えばビス-⁵配位子により錯体化されている手錠型化合物;又は¹(例えば結合された)配位子に架橋された多座(例えば⁵)配位子により金属が錯体化されている“さそり型化合物”であり得る。

【0005】

メタロセンは、共触媒/触媒活性化剤例えばアルモキサンの存在下におけるオレフィン、特にエチレン、プロピレン、他のオレフィン及び高次オレフィンの共重合化において

10

20

30

40

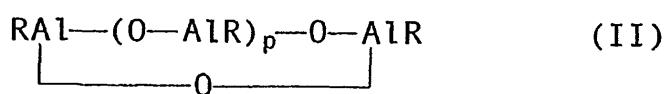
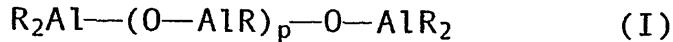
50

よく使用してきた。

【0006】

アルモキサンは交互に並ぶアルミニウムと酸素原子を有する化合物であり、一般的に式I又はIIの化合物である、

【化1】



ここで各Rは同じであるか又は異なり、 C_{1-10} のアルキル基であり、pは0~40の値を有する整数である）。これらの化合物はアルキルアルミニウムと水との反応により製造され得る。アルモキサンの製造及び使用は特許文献、特にTexas Alkyls, Albemarle, Ethyl, Philips, Akzo Nobel, Exxon, 出光興産, Witco, BASF及び三井の特許出願において記載されている。

【0007】

従来、最も広く使用されているアルモキサンは、R基がメチル基であるメチルアルモキサン(MAO)である。しかし、MAOは十分に同定されておらず、式I又はIIの単純な直線状又は環状構造より複雑な籠状構造の範囲を含むようであり、相対的に高価である。従って、MAO以外のアルモキサンを使用するための努力がなされてきた。従って、例えば国際特許出願公開第98/32775号(Borealis)は、Rが C_{2-10} のアルキル基であるアルモキサン、例えばヘキサイソブチルアルモキサン(HIBAO)を有するメタロセン前触媒の使用を提案している。

【0008】

国際特許出願公開第98/32775号の内容及び以後言及される全ての他の刊行物は参考することにより本明細書に取り込まれる。

【背景技術】

【0009】

オレフィンポリマーの経済的重要性のため、改良されたメタロセン含有触媒系の開発に多くの努力が費やされてきた。特に関連するのは、インデニル含有メタロセンの研究であり、該メタロセンにおいては、5員環のシクロペニタジエニル環が錯体中の金属に、⁵方式で結合する。例えば国際特許出願公開第97/28170(Borealis)は、インデニル部分の5員環のアルコキシ、シロキシ及び他の基による置換の研究を開示する。(全てWinterらへの)米国特許第5,672,668号, 5,504,232号及び5,304,613号は中でも手錠型化合物又はインデニルに基づく錯体から構成される他のメタロセン、特にインデニル部分の6員環が1以上の炭化水素又は炭化水素置換基で官能化されたメタロセンを開示する。

【0010】

(Seelertらへの)米国特許第5,483,002号は、ビスインデニルに基づくメタロセンの類似タイプを開示する。そのような5,6縮合系の典型例はインデニル系である。

【0011】

キラルなC2対称ビス(インデニル)ansaメタロセンは、アルファオレフィンの立体選択的重合化のための高度に活性な触媒への前駆体である。これらの系の性能特性は様々であり、変化は置換基の大きさと位置により誘発される。例えばBrintzinger及び共同研究者(Organometallics, 1994年, 第13巻, 964頁)及びSpaleckら(Organometallics, 1994年, 第13巻, 954頁)により開発されたジメチルシリレンで架橋された2,2',ジメチル4,4',ジアリールで置換されたビス(インデニル)ジルコノセンが、アイソタクチックなポリプロピレンの生成を触媒し、触媒活性及びポリマーの性質は、不均一なチーグラーナッ

タ触媒で得られたそれに匹敵した。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかし、電子的に改変されたインデニル及びビス（インデニル）メタロセンの研究は、依然として相対的に少ない。電子的に修飾されたインデニロイドおよびビス（インデニロイド）配位子の報告もまたそうである。本明細書において使用されるように、用語、インデニロイドは、任意の5, 6縮合系の脱プロトン化して、そうすることにより6員環に縮合されたシクロペンタジエニル⁵配位子を構成するような一般的な種類のアニオンを含むことを意図される。インデニル自身は親インデニロイドと考えられ得るが、本明細書においてはインデニルと呼ばれる。フルオレニル配位子はインデニロイド配位子の例である。

10

【0013】

以前、インデンの6員環中のハロゲン又はアルコキシ置換は触媒系の活性、及び製造されるポリマーの分子量を低下させることが報告された(Consiglioら "Organometallics" 1990年、第9号、3098頁; Collinsら "Organometallics" 1992年、第11号、2115頁)。2-アミノ官能化された配位子を有するビス（インデニル）ジルコノセンが複数のグループにより報告された(Luttikheddeら、"Organometallics" 1996年、第15号、3092頁; Plenio及びBurth、"J. Organomet. Chem." 1996年、第519巻、269頁; Brintzingerら、"J. Organomet. Chem." 1996年、第520巻、63頁)。架橋された錯体は、その無置換のビス（インデニル）ジルコノセン類似体と比較して、いくらか低い触媒活性を示す。

20

【0014】

国際特許出願公開第97/28170号(上記)はこの軽んぜられた領域にある意味で取り組んでいる。しかしこの刊行物は、インデニル及びインデニロイド化合物の5員環を置換により電子的に修飾することに取り組み、そうすることにより、酸素原子が⁵インデニル部分の2位に直接的に結合されたメタロセン化合物を製造する。

30

【0015】

しかし、インデニル又はインデニロイドの6員環が、4-又は7-位(即ち5及び6員環の両方に参加する原子の隣の位置)において結合したペンダント状のヘテロ原子による置換により電子的に修飾されたメタロセンは全く報告されなかった。

30

【課題を解決するための手段】

【0016】

しかし、驚いたことに、多くのそのような化合物、例えば5員環に直接的に又は間接的に縮合した6員環がシロキシ又はゲルミルオキシ基により置換された⁵インデニル又はインデニロイド部分により配位されているメタロセンが有利な性質を示すことが見出された。これらの錯体は、アルファオレフィン重合化における前触媒として使用されるとき、6員環がシロキシ又はゲルミルオキシ基により置換されていない類似化合物で達成可能であるより著しく高い分子量を有するアルファオレフィンのホモ又はコポリマーの製造を許す。その上、使用されたメタロセンの量に対して単位時間当たり製造されたポリマーの量により測定されたところ、重合化におけるこれらの錯体の活性は高い；そして共重合化において、本発明の錯体は、6員環がシロキシ又はゲルミルオキシ基により置換されていない類似の化合物がするより高いコモノマーの取り込みをもたらす。

40

【0017】

従って1の特徴から見て、本発明は、インデニル又はインデニロイド部分の一部を構成する⁵シクロペンタジエニル配位子により金属が配位されているメタロセン触媒において、上記部分がペンダント状のシロキシ又はゲルミルオキシ基により4-、5-、6-又は7-位において、好ましくは4-又は7-位において、直接的に又は間接的に置換されていることを特徴とするメタロセン触媒を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

50

本明細書において使用されるように、用語メタロセン触媒は、実際の触媒種を含むことを意図される。これはメタロセン化合物自身又はメタロセン前触媒であり得、その用語により共触媒又は触媒活性化剤、例えばアルミニウムアルキル又は他のアルミニウム化合物又はホウ素化合物との反応により触媒的に活性な状態（例えばアルファ オレフィンの重合化の触媒のために）に至らせられ得る化合物が意味される。

【0019】

金属は一般的に遷移金属又はランタニド、特に3族（即ちスカンジウムを含む）～7族（即ちマンガンを含む）の遷移金属であり、特に4～6族の金属、特にZr、Ti、又はHfである。疑義を回避するため、ランタニド金属は、本明細書においてはランタン自身を含む。

【0020】

更なる特徴から見ると、本発明は、

(i) インデニル又はインデニロイド部分の一部を構成する⁵シクロペンタジエニル配位子により金属が配位されているメタロセン触媒において、上記基がペンダント状のシロキシ又はゲルミルオキシ基により4-、5-、6-又は7-位において直接的に又は間接的に置換されていることを特徴とするメタロセン触媒；及び

(ii) 共触媒/触媒活性化剤、例えばアルミニウムアルキル化合物、特にアルモキサン、特に1～6の炭素原子を含むアルキル基を含むアルミニウムアルキル化合物を含むオレフィン重合化触媒、又はこれらの反応により生成されるオレフィン重合化触媒を提供する。

【0021】

二者择一的に、上記アルミニウムアルキル化合物は、少なくとも2の炭素原子を含む化合物である。

【0022】

さらなる特徴から見ると、本発明は、インデニル又はインデニロイド部分の一部を構成する⁵シクロペンタジエニル配位子により金属が配位されているメタロセン触媒の存在下、オレフィンを重合化することを含むオレフィンの重合化の方法であって、上記基がペンダント状のシロキシ又はゲルミルオキシ基により4-、5-、6-又は7-位において直接的に又は間接的に置換されていることを特徴とする方法を提供する。

【0023】

さらに別の特徴から見ると、本発明は、インデニル又はインデニロイド部分の一部を構成する⁵シクロペンタジエニル配位子であって、上記部分がペンダント状のシロキシ又はゲルミルオキシ基により4-、5-、6-又は7-位において直接的に又は間接的に置換されていることを特徴とする配位子を、遷移金属又はランタニドでメタル化することを含むメタロセン触媒の製造法を提供する。

【0024】

あるいは、メタロセン触媒は、現存するメタロセンの金属イオンを他の金属イオンとのイオン交換を通じて交換することにより製造され得ることが理解されるだろう。

【0025】

異なる特徴から見ると、本発明は

(i) インデニル又はインデニロイド部分の一部を構成する⁵シクロペンタジエニル配位子により金属が配位されているメタロセン触媒であって、上記部分がペンダント状のシロキシ又はゲルミルオキシ基により4-、5-、6-又は7-位において直接的に又は間接的に置換されることを特徴とするメタロセン触媒；及び

(ii) 共触媒/触媒開始剤、例えばアルミニウムアルキル化合物、特にアルモキサン、特に1～6の炭素原子を含むアルキル基を含むアルミニウムアルキル化合物を含む、又はこれらの反応により製造されたオレフィン重合化触媒系により触媒される重合化方法において製造されたオレフィンポリマーを提供する。

【0026】

あるいは、上記アルミニウムアルキル化合物は少なくとも2の炭素原子を含む化合物であり得る。

10

20

30

40

50

【0027】

別の特徴から見ると、本発明は、インデニル又はインデニロイド部分の一部を構成する⁵シクロペンタジエニル配位子により金属が配位されているメタロセン触媒であって、上記部分がペンダント状のシロキシ又はゲルミルオキシ基により4-、5-、6-又は7-位において直接的に又は間接的に置換されていることを特徴とするメタロセン触媒のオレフィン重合化における使用を提供する。

【0028】

“直接的”又は“間接的”により、ペンダント状のシロキシ又はゲルミルオキシ基は4, 5, 6又は7位(本明細書を通して、炭素原子の番号付けはインデニル環のIUPACの番号の付け方から導かれる)において炭素原子の1つに直接的に結合(bond)されているか、又は、例えば縮合環を形成してもよい1以上の介在する原子により、これらの炭素の1つに結合(attach)されていることが意味される。10

【0029】

しかし、疑義を回避するため、本発明は、1, 2、又は3位において直接的に結合された1以上のシロキシ又はゲルミルオキシ置換基のみを含み、他には他の場所にはシロキシ又はゲルミルオキシ置換基を含まないインデニル又はインデニロイド部分の一部を構成する⁵シクロペンタジエニル配位子のみを含むメタロセン触媒には関しない。

【0030】

従って、本発明の触媒は、例えば式(III)の化合物であり得る：



ここで、

Mは遷移金属イオン又はランタニド金属イオンである；

pは1又は2である；

mは0以上である；

nは0以上である；

n+mは、配位子L_{i g}により満足されない金属の原子価に等しい；

XはMに配位する配位子(例えば⁵炭化水素、¹炭化水素、ハロゲン、炭化水素アミノ又は炭化水素アミド配位子)である；

Aは、後に定義される配位子である；そして

各配位子L_{i g}は同じであるか又は異なっていてもよく、4, 5, 6、又は7-位においてペンダント状のシロキシ又はゲルミルオキシ基により直接的に又は間接的に置換されていることを特徴とするインデニル又はインデニロイド部分の一部を構成する⁵シクロペンタジエニル配位子であり、例えば(L_{i g})_pは、後で定義されるような、1又は2の配位子I_nであり得る。30

【0031】

本発明のメタロセン触媒のMは好ましくは4~6族の遷移金属、例えばTi, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo及びWから選択された金属である。しかし、該金属は好ましくはCr, Ti, Zr, 又はHf, 特にもしMが単独の多座配位子基により配位されているならばCrであり、又はもしMが1以上の多座配位子基により配位されているならばTi, Zr, 又はHfである。

【0032】

本発明に従う有用なインデニル又はインデニロイド配位子は、記号“I_n”により表され得、ここでI_nは、次の式(IV)の負に帯電したインデニル又はインデニロイド部分からなる：

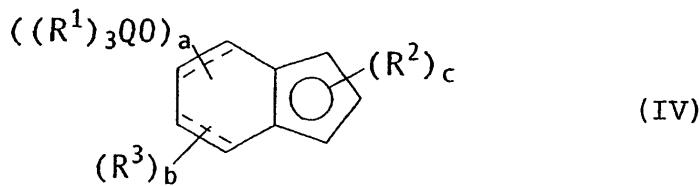
【化2】

10

20

30

40



ここで環炭素原子の一以上は環のヘテロ原子により置換されていてもよい；各Qはケイ素又はゲルマニウム原子である；

- - - - として示された結合のどちらか又は両方が、存在し得るか又は存在し得ない； 10

各R¹は同じであるか又は異なっていてもよく、水素又はC_{1~20}の炭化水素、特にアルケニル又はアルキル基、特にC_{1~8}の基、又は¹配位子（例えば配位子、例えば窒素含有基、例えばアミン）であり、少なくとも1つのR¹は水素以外である；

各R²は水素、又は周期表（IUPAC）の14、15、又は16族の原子、炭素、酸素、ケイ素、ゲルマニウム、窒素、又は硫黄を介して5員環に結合された基、例えばC_{1~20}の炭化水素、炭化水素シロキシ、炭化水素オキシ、炭化水素ゲルミルオキシ、炭化水素シリル又は炭化水素ジャーミル基、特に酸素-、ケイ素、ゲルマニウム-、又は硫黄結合された炭化水素基でありうる；

各R³は水素、又は周期表（IUPAC）の14、15、又は16族の原子、炭素、酸素、ケイ素、ゲルマニウム、窒素、又は硫黄を介して6員環に結合された基、例えばC_{1~20}の炭化水素、炭化水素シロキシ、炭化水素オキシ、炭化水素ゲルミルオキシ、炭化水素シリル又は炭化水素ジャーミル基、特に酸素-、ケイ素、ゲルマニウム-、又は硫黄結合された炭化水素基でありうる；又は

同じ環状の隣接する環炭素に結合された2以上のR²基及び/又は2以上のR³基が一緒になって5~8員の縮合環を構成する；及び場合により

1つのR²又はR³は-L-Zであり、ここでLは1~4原子の鎖であり、Zは第2の部分であり、該部分は上記の第1部分と同じであるか又は異なっていてもよく、好ましくは式（IV）であり、1つのR²又はR³を介してLと結合し、もし存在するならば、Lは両方の部分に共通する全く同一な鎖であり、

aは1~3の整数であり、 30

bは1~3の整数であり、aとbとの合計は4以下であり、

cは1~3の整数であり、

但し各配位子Inに1より多い-L-Z基が存在しない。

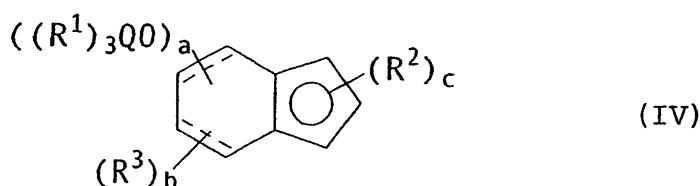
【0033】

好ましくは、L-Zは存在する場合には、5員環に結合され、特に1-又は3-位において、又はより好ましくはないが、6員環に4-又は7-位において結合される。

【0034】

該配位子はそれ自体、新規であり、本発明の更なる特徴をなす。従ってこの特徴から見ると、式（IV）の配位子及びそれらの塩及び錯体が提供される：

【化3】 40



（ここで環炭素原子の一以上は環ヘテロ原子により置換されていてもよい；各Qはケイ素又はゲルマニウム原子である；

- - - - として示された結合のどちらか又は両方が存在しても、又は存在しなくてもよい 50

;

各 R^1 は同じであるか又は異なってもよく、水素、又は C_{1-20} の炭化水素、特にアルケニル又はアルキル基、特に C_{1-8} の基、又は 1 配位子（例えば 配位子、例えば窒素含有基、例えばアミン）であり、少なくとも 1 の R^1 は水素以外である；

各 R^2 は水素又は周期表（IUPAC）の 14、15、又は 16 族の原子、炭素、酸素、ケイ素、ゲルマニウム、窒素、又は硫黄を介して 5 員環に結合された基、例えば C_{1-20} の炭化水素、炭化水素シロキシ、炭化水素オキシ、炭化水素ゲルミルオキシ、炭化水素シリル又は炭化水素ジャーミル基、特に酸素 - 、ケイ素、ゲルマニウム - 、又は硫黄 結合された炭化水素基であり得る；

各 R^3 は水素、又は周期表（IUPAC）の 14、15、又は 16 族の原子、炭素、酸素 10 、ケイ素、ゲルマニウム、窒素、又は硫黄を介して 6 員環に結合された基、例えば C_{1-20} の炭化水素、炭化水素シロキシ、炭化水素オキシ、炭化水素ゲルミルオキシ、炭化水素シリル又は炭化水素ジャーミル基、特に酸素 - 、ケイ素、ゲルマニウム - 、又は硫黄 結合された炭化水素基であり得る；又は

同じ環上の隣接する環原子に結合された 2 以上の R^2 基及び / 又は 2 以上の R^3 基が一緒に 20 なって 5 ~ 8 員の縮合環を構成する；及び場合より

1 つの R^2 又は R^3 は - L - Z であり、ここで L は 1 ~ 4 原子の鎖であり、 Z は第 2 の部分 20 であり、該部分は上記の第 1 部分と同じであるか又は異なっていてもよく、好ましくは式（IV）であり、1 の R^2 又は R^3 を介して L と結合し、もし存在するならば、 L は両方の部分に共通する全く同一の鎖であり、

a は 1 ~ 3 の整数であり、

b は 1 ~ 3 の整数であり、 a と b との合計は 4 以下であり、

c は 1 ~ 3 の整数であり、

但し各配位子 I_n に 1 より多い - L - Z 基が存在しない）。

【0035】

疑義を回避するため、配位子 I_n は、場合により他の環に縮合していくてもよいホモ環状又はヘテロ環状インデニル / インデニロイド部分を含む。

【0036】

“縮合の”又は“非縮合の”により、インデニル又はインデニロイド配位子は、追加の環の一部を構成し得る 2 の炭素又はヘテロ原子を有してもよく、該追加の環自身、縮合されるか又は場合により置換されてもよい炭素環状環又はヘテロ環状環などであり得ることが意味される。例えば、フルオレニル環は本発明により含まれる。

【0037】

“ホモ - ”又は“ヘテロ環”により、インデニル配位子又はインデニロイド配位子の任意の環は炭素環原子のみを有する（即ち、ホモ又はイソ環）か又は炭素以外の環原子を有し得る（ヘテロ環）ことが意味される。そのような環のヘテロ原子は、例えば、互いに独立して N , S , Se , O , P , B , 又は Si であり得る。

【0038】

変数、 a , b , 及び c は全て好ましくは 1 又は 2 であり、特に 1 である。

【0039】

好ましい配位子 I_n は、少なくとも 1 つの式 - $OQ(R^1)_3$ の基が、4 - 位又は 7 - 位に直接に結合された、あるいは 4 - 、5 - 、6 - 又は 7 - 位に間接的に結合されたシロキシ又はゲルミルオキシ基である配位子である。また好ましいのは、式（IV）の 1 以上の上記部分が、式 $(R^1)_3QO -$ の基を 2 つ、例えば 1 つの基をインデニル又はインデニロイド環の 4 位に、及び 7 位に 1 つの基を含む配位子 I_n である。

【0040】

1 つの実施態様において、基 R^1 の 1 つがアミン、例えばアルキルアミン、であり、それは Si 又は Ge 原子に上記アミンの炭素原子を介して結合され、ここで窒素原子は存在する任意の金属イオンを配位する 配位子として作用する。そのような実施態様においては、もし L - Z が存在しなければ、それが好まれる。

10

20

30

40

50

【0041】

特に好ましくは、 I_n の配位子は、1つの基 R^2 が式-L-Zを有する。特に好ましいのは-L-Zは1位に存在し、及び/又はZは式(IV)のもう1つの部分であり、好ましくは R^2 基を介してLに結合された配位子である。

【0042】

配位子 I_n において、本明細書において記載されたようなそれらの好ましいタイプを含めて、Lは好ましくは式 $(C(R^2)_2)_q$ 又は $Si(R^2)_2$ を有し、ここでqは1又は2以上であり、 R^2 は上で定義された通りであるが、基L-Zを表し得ないが、好ましくは水素又は炭化水素基である。

【0043】

式(III)の化合物は好ましくは式 $(Lig)_2M(A)_n$ を有し、ここでM, A及びnは上で定義された通りである；及び $(Lig)_2$ は配位子 I_n であり、その内で式(IV)の上記第1の部分の中の1つの基 R^2 は-L-Zであり、ここでLは好ましくは式 $(CR^2)_2$ 、 $((CR^2)_2)_2$ 、又は $Si(R^2)_2$ であり、ここで R^2 は上で定義された通りであるが、好ましくは水素又は炭化水素基であり、Zは好ましくは第2の式(IV)の部分であり、該部分は第1の式(IV)の部分と同じであってもなくてもよく、但しLは上記の第2の式(IV)の部分の中の1位において結合している。

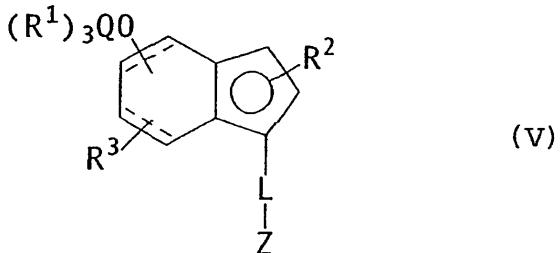
【0044】

好ましくは、配位子 I_n の式(IV)の部分の中に、置換基 $QO(R^1)_3$ 及び R^2 以外の置換基はない；即ち $R^3 = H$ である。

【0045】

本発明の様々な特徴に従って使用される特に好ましい配位子 I_n は、式(V)の配位子である。

【化4】



(ここで R^1 , R^2 , R^3 , Q及びL-Zは上において定義された通りである。)

【0046】

好ましくは配位子 I_n において、Lは好ましくは式 $((CR^2)_2)_2$ 、又は $Si(R^2)_2$ を有し、ここで R^2 は上において定義された通りであり（しかしL-Zではない）、好ましくは水素又は炭化水素基、例えばメチルである。

【0047】

本発明のメタロセン前触媒において $Q = Si$ である適する $(R^1)_3QO$ 基の例は、以下を含む。

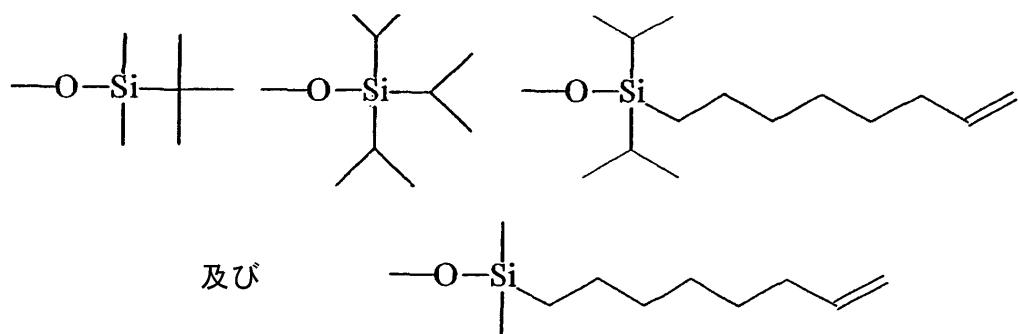
【化5】

10

20

30

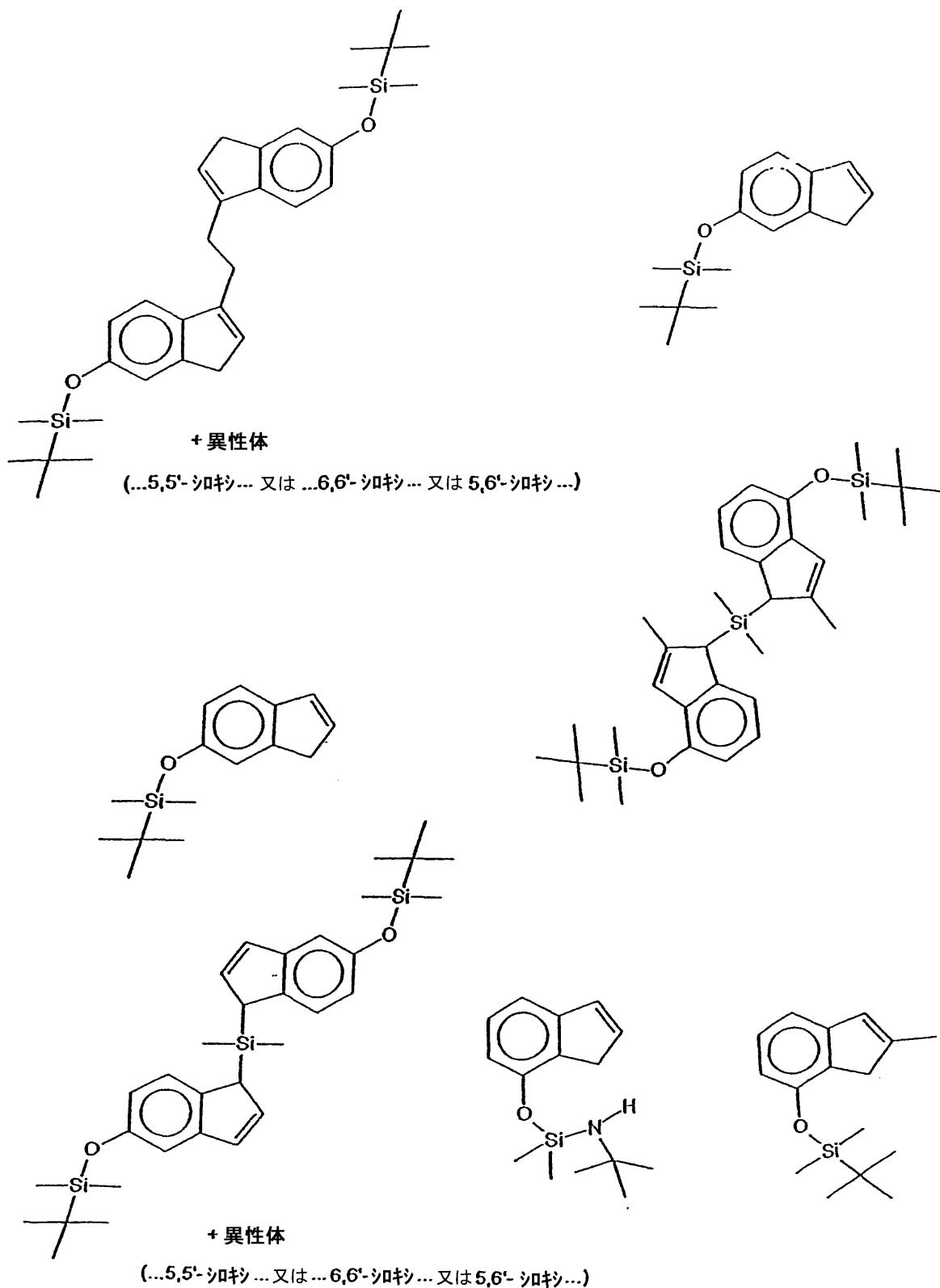
40

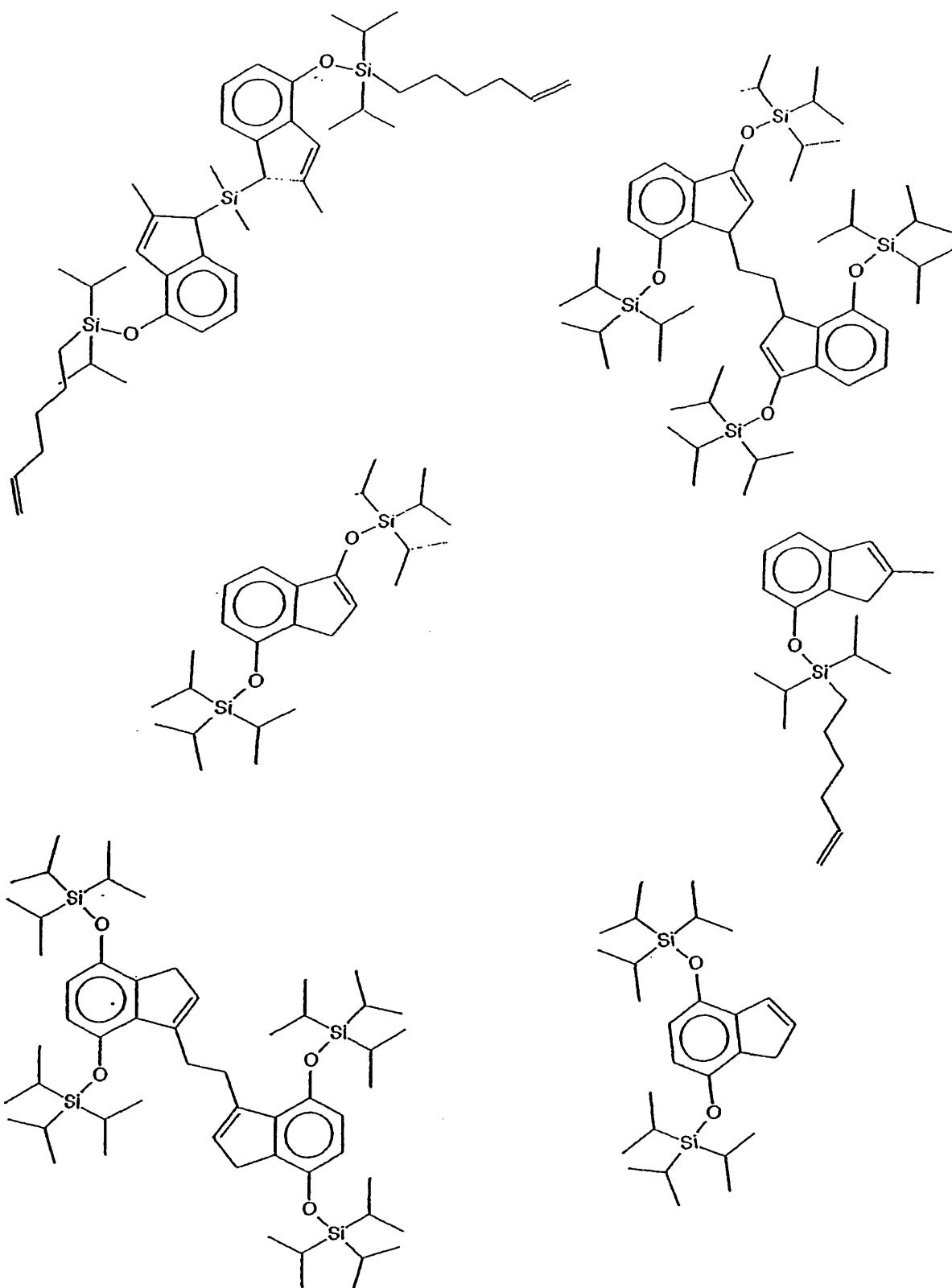


【 0 0 4 8 】

このように式 I_n の配位子の典型的な例は、以下のモノ及び架橋されたビスインデンのモノ及びビスアニオンを含む：

【 化 6 】

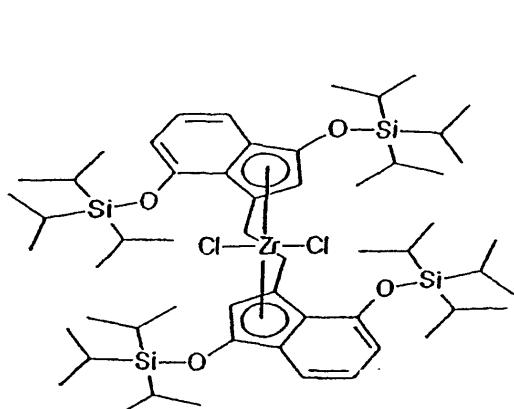




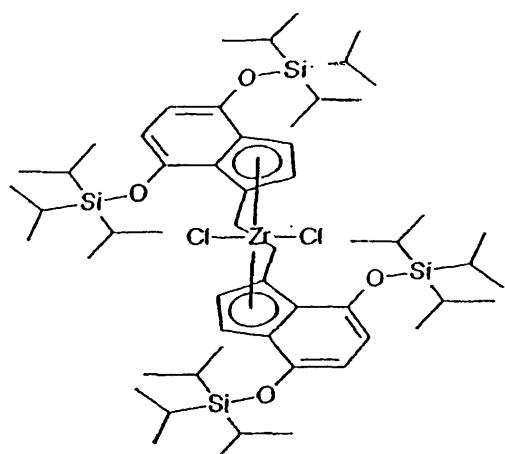
【0049】

本発明のメタロセン触媒の典型的な例は、このように以下を含む：

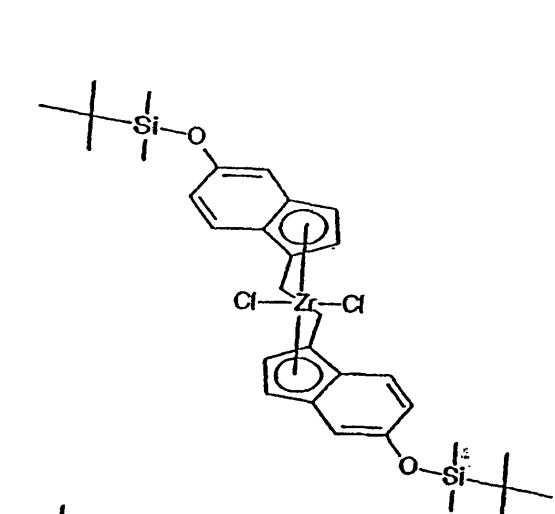
【化8】



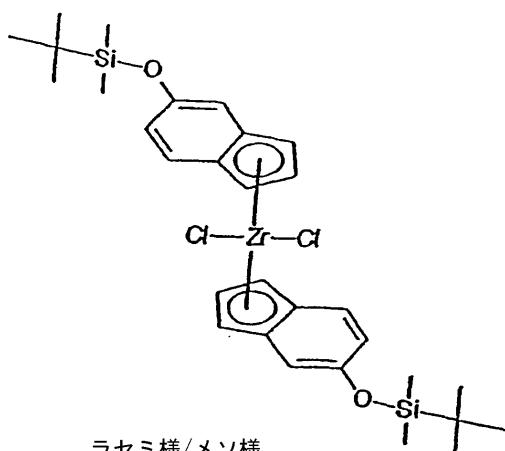
ラセミ/メソ



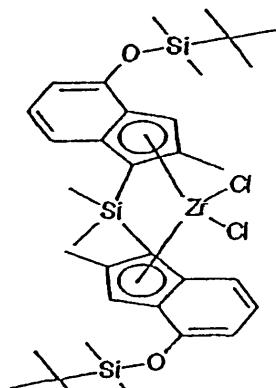
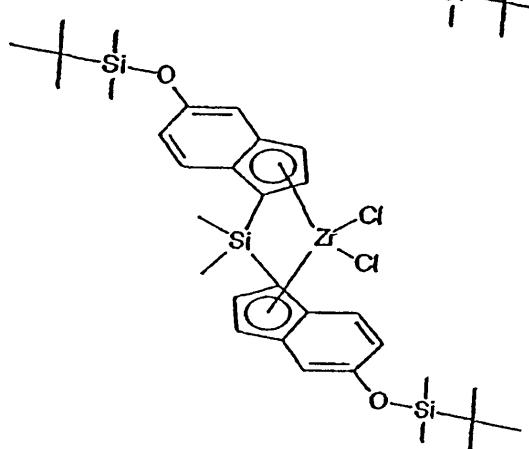
10



ラセミ様/メソ様



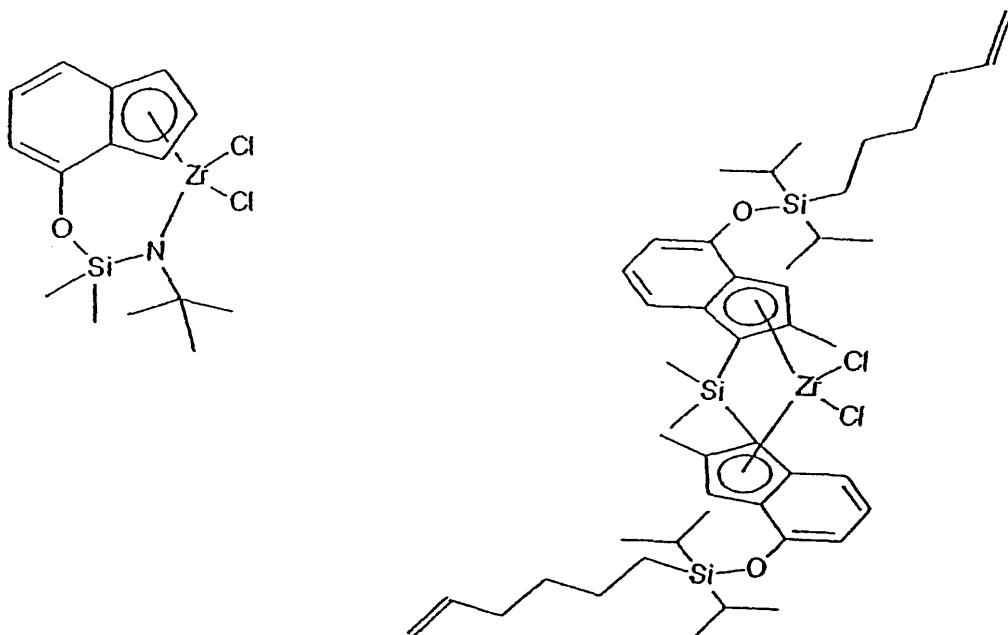
20



30

40

【化9】



10

20

30

40

50

特に更なる - 配位子の例は、メタロセンオレフィン重合化触媒に関する技術及び特許文献例えば、欧洲特許出願公開第35242号 (BASF)、欧洲特許出願公開129368号 (Exxon)、欧洲特許出願公開第206794号 (Exxon)、国际特許出願公開第97/28170号 (Borealis)、欧洲特許出願公開第318048号、欧洲特許出願公開第643084号、欧洲特許出願公開第69951号、欧洲特許出願公開第410734号、欧洲特許出願公開第128045号、欧洲特許第35242号 (BASF)、欧洲特許第129368号 (Exxon) 及び欧洲特許第206794号 (Exxon) から公知である。これらは

シクロペンタジエニル、

インデニル、

フルオレニル、

オクタヒドロフルオレニル、

メチルシクロペンタジエニル、

1, 2 - ジメチルシクロペンタジエニル、

ペンタメチルシクロペンタジエニル、

ペンチル - シクロペンタジエニル、

2 - ジメチル、ターシャリブチルシロキシ - インデン - 1 - イル、

n - ブチルシクロペンタジエニル、

1, 3 - ジメチルシクロペンタジエニル、

4, 7 - ジメチルインデニル、

1, - エチル - 2 - メチルシクロペンタジエニル、

テトラヒドロインデニル、及び

メトキシシクロペンタジエニル

を含む。

【0050】

“配位子部分”により、単一の原子、例えば水素、ハロゲン、ケイ素、炭素、酸素、硫黄又は窒素原子を介して1以上の場所において金属に結合された基が意味される。そのような配位子の例は：

ハロゲン化物 (例えば塩化物及び弗化物)

水素、

トリC_{1~12}炭化水素シリル又はシロキシ（例えばトリメチルシリル）、トリC_{1~6}炭化水素ホスフィミド（例えばトリイソプロピルホスフィミド）、C_{1~12}炭化水素又は炭化水素オキシ（例えばメチル、エチル、フェニル、ベンジル、及びメトキシ）、ジC_{1~6}炭化水素アミド（例えばジメチルアミド及びジエチルアミド）、及び5~7員環ヘテロサイクリル（例えば、ピロリル、フラニル及びピロリジニル）を含む。

【0051】

本発明の様々な特徴に従って使用されるシロキシ又はゲルミルオキシンデニル又はインデニロイド配位子は、任意の簡便な手段、例えば対応するインダノン又はその類似体（例えば9-フルオレノン）の反応によって製造され得、該反応において5員環に縮合された6員環が水酸基で直接的に又は間接的に置換される。そのような化合物（例えば2-ヒドロキシ-9-フルオレノン及び4-及び5-ヒドロキシインダノン、これらはAldrichから購入可能）は市販入手可能である。あるいは、適当なヒドロキシ置換されたインデン又はインデン骨格を含み1以上の適当な水酸基を有する他の多環構造が出発物質として使用され得る。

【0052】

これらの出発物質は、式(R¹)₃QH₂の化合物と適切な溶媒中で、例えばN,Nジメチルホルムアミド(DMF)又は塩化メチレン中で反応され、ここでR¹及びQは上で定義された通りであり、H₂は適当なハロゲン化物、例えば塩化物、臭化物、又は沃化物（塩化物が好ましい）である。

【0053】

そのような反応において補助するために、共有結合の触媒は使用され得、例えば効果的な量のトリメチルアミン、1,8-ジアゾビシクロ[5,6,0]ウンデセ-7-エン(DBU)又はイミダゾールが使用され得る。

【0054】

出発原料が1以上の水酸基を含む場合、そのような反応はモノ-又はビス-置換されたシロキシ又はゲルミルオキシ化合物の生成を許す。さらに適切な出発インダノン、例えば4-ヒドロキシ-インダン-1-オンを、同じであるか又は同じでなくてもよい2当量の式(R¹)₃QH₂の化合物と反応させて、対応する1,4-ジヒドロキシ-インデ-1-エンのビスエーテルをそのエノール互変異性体の補足により与えることもまた可能である。

【0055】

適切なシロキシ又はゲルミルオキシ化合物は次に、例えば2段階の方法により転化され得、該2段階の方法は、上記インダノンを効果的な量のメタノール中の硫酸の存在下、ヒドラゾンに転化すること；続くそのようにして形成されたヒドラゾンの適切な塩基、例えば有機リチウム化合物、例えばメチルリチウム又はブチルリチウムによる反応を含む。本明細書における親反応はシャピロ反応として一般的に公知である。この点に関して有用な特定の塩基はt-BuLi, n-BuLi、リチウムジイソプロピルアミド、t-BuOK、トリアルキルアミン、ジアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムクロライド、アルキルCuLi及びジアルキル亜鉛を含み、これらは適切な溶媒と組み合わせて使用され得る。もし必要であるならば、ドナー例えばジメトキシエタンが、塩基の添加に先立ってヒドラゾンを含む反応媒体に添加され得る。

【0056】

あるいは、インダノン中のケト基は簡単に標準の条件下において還元され得（例えばメタノール及び/又はテトラヒドロフラン(THF)中における水素化ホウ素ナトリウム）、続いて脱水されて、所望されるインデン又はインデン骨格含有化合物を生成する。

【0057】

もしビスインデニル又はビスインデニロイド配位子（即ち、本明細書において前に定義されたような“手錠型”配位子）の形成が望ましいのであれば、2当量（同じであるか又は

10

20

30

40

50

同じでなくともよい)の1H-又は3H-インデンなどが適当な塩基、例えば有機リチウム化合物、例えばメチルリチウム又はブチルリチウムと反応され得る。この点に関して、有用な特定の塩基及び溶媒は上で定義された。もし必要であれば、ドナー例えばジメトキシエタンが塩基の添加に先立って、適当な1H-又は3H-インデンなどを含む反応媒体に添加され得る。

【0058】

適当な、アニオンが式 $L G_1 - L - L G_2$ (ここで L は上で定義された通りであり、 $L G_1$ 及び $L G_2$ は任意の適当な脱離基を表し、それらは同じであってもなくてもよく、例えば臭化物、トシリ、塩化物などであり得る) と反応され得、そうすることにより所望されるビスインデニルを構成する。あるいは、“手錠型”配位子は2段階法によって形成され得、該法において1当量の第1インデニルアニオンが1当量の $L G_1 - L - L G_2$ と反応され、得られるインデン又は $-L - L G_2$ で置換された等価な分子が第2の分子アニオンと反応され、そうすることにより所望されるビスインデニル/ビスインデニロイド配位子を生成する。

【0059】

あるいは、 R_3 が式 $L - Z$ を有するとき、インデニルからインデニルへの架橋は国際特許出願公開第96/38458号 (Monte11) において開示された方法を用いて達成し得る。

【0060】

所望されたメタロセンの形成は、所望される配位子と適切な量の塩基、例えば有機リチウム化合物、例えばメチルリチウム、又はブチルリチウムと反応させることにより実行される(即ちモノ⁵配位子の形成が所望される場合、1当量の塩基が使用され、ビスインデニルが使用されている場合(即ちビス⁵配位子)2当量の塩基が使用され得る)。この点に関して、有用な特定の塩基及び溶媒は上で定義された。もし必要であれば、ドナー例えばジメトキシエタンが塩基の添加に先立って、適当な1H-又は3H-インデンなどを含む反応媒体に添加され得る。

【0061】

配位子は従来の方法で、例えば金属Mのハロゲン化物との、好ましくは有機溶媒、例えば炭化水素又は炭化水素/エーテル混合物中での反応により、メタル化されることができる。架橋されたシロキシ又はゲルミルオキシシクロペンタジエニル配位子はシロキシ又はゲルミルオキシモノシクロペンタジエニル配位子を架橋剤(例えば $Si(CH_3)_2Cl_2$)又は架橋剤及び更なる配位子(例えば異なるシクロペンタジエニル配位子又はインデニル、フルオレニルなどの配位子)と反応させることにより構築され得る。

【0062】

錯体への二者択一的なアプローチもまた予見され、該アプローチにおいて、シロキシシクロペンタジエンが $Zr(NMe_2)_4$ 又は $Zr(CH_2Ph)_4$ 、続いて Me_3SiCl と反応されて、錯体を直接生じる。またトリメチルシリル(シロキシ)シクロペンタジエンは $ZrCl_4$ と反応して錯体を直接生じる。

【0063】

塩素以外の配位子は、適当な親核性試薬(例えばメチルリチウム、又はメチルマグネシウムクロライド)との反応による、又は金属ハロゲン化物の代わりに、試薬例えばテトラキスジメチルアミドチタニウム又は混合された塩素及びジメチルアミド配位子を有する金属化合物を用いる、配位子金属塩化物からの塩素の置換により導入され得る。

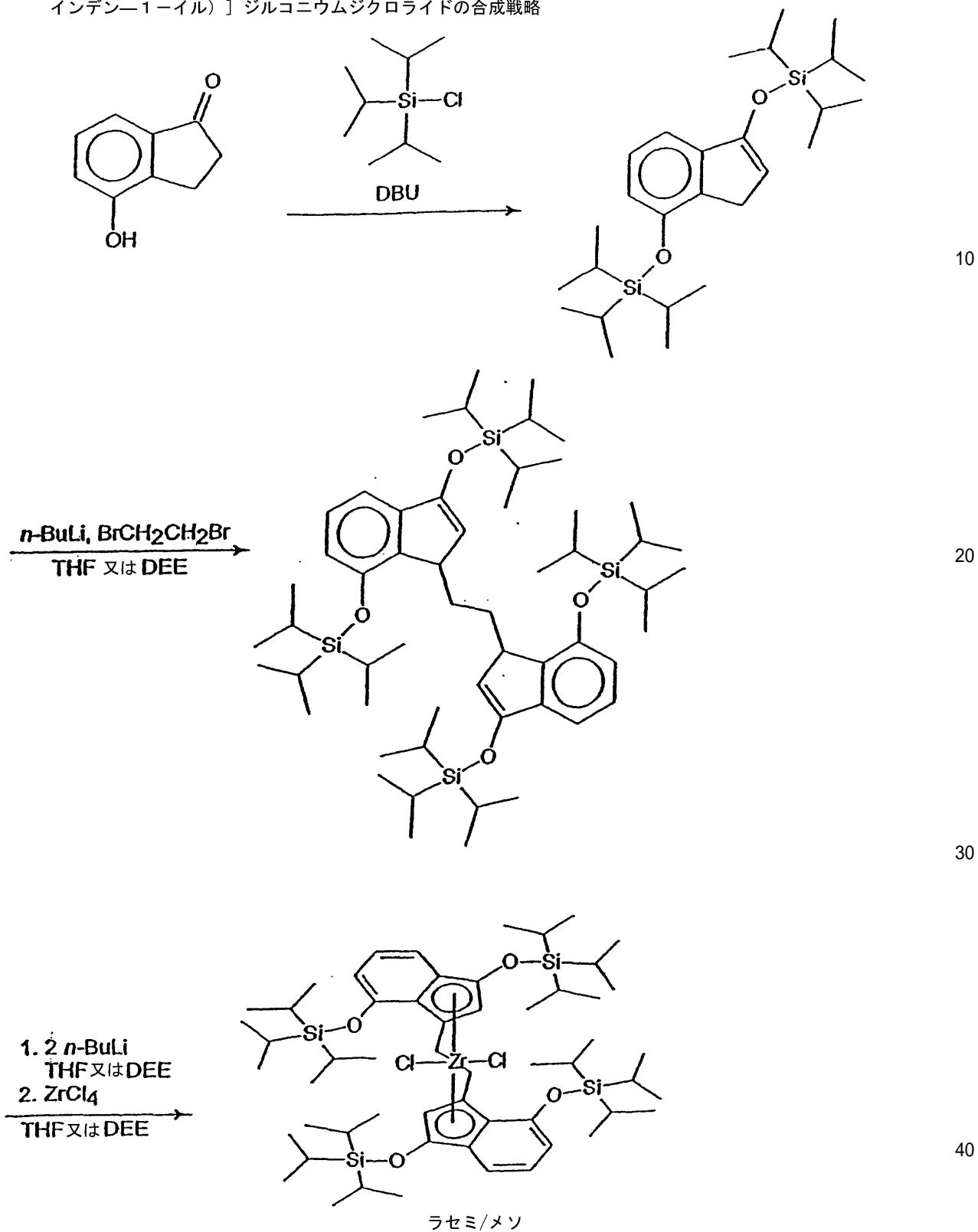
【0064】

これらの合成戦略の特徴は、以下のスキームに示され、該スキームは説明の目的だけのためのものである。

【0065】

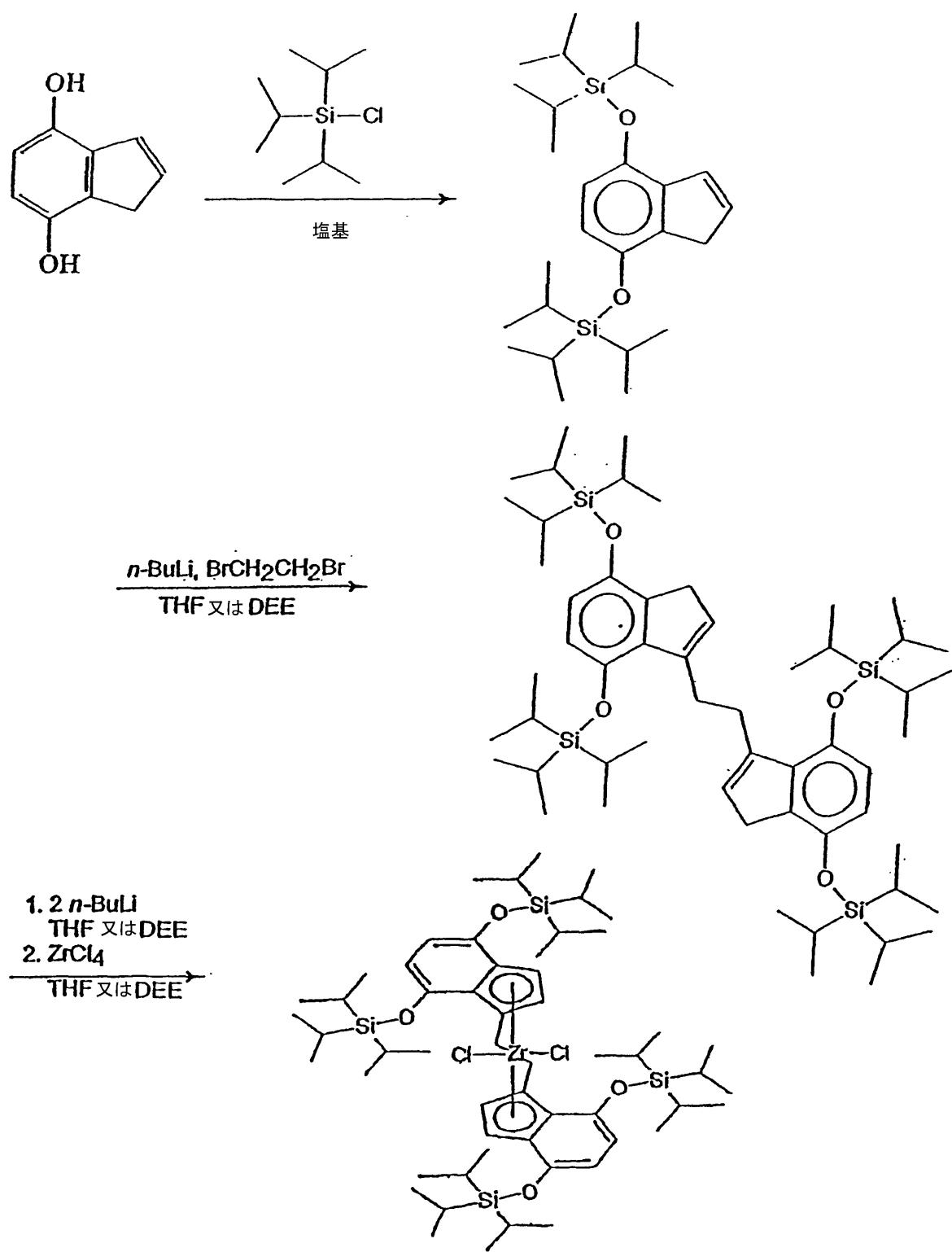
【化10】

スキーム1—ラセミ/メソー[エチレンビス(3,7-ジ(トリーイソプロピルシリル)インデン-1-イル)]ジルコニウムジクロライドの合成戦略



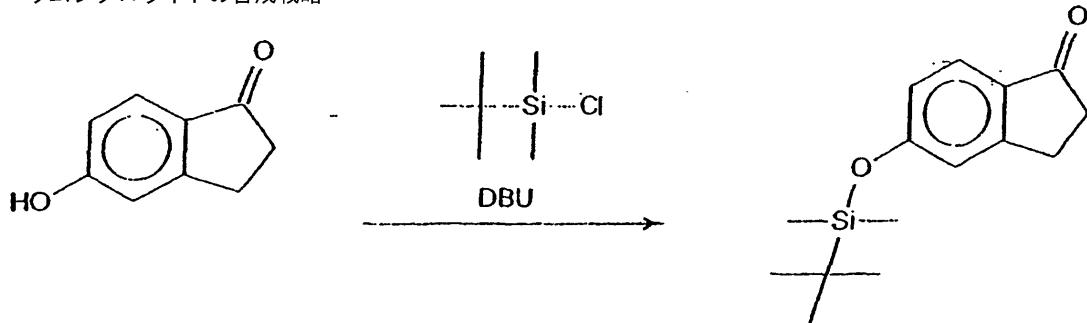
【化11】

スキーム2- ラセミ/メゾー[エチレンビス(4,7-ジ(トリーイソプロピルシリキシ)インデン-1-イル)]ジルコニウムジクロライドの合成戦略



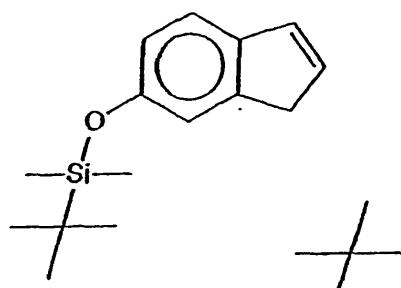
【化12】

スキーム3—ラセミ/メソー[エチレンビス(5-(tert-ブチルジメチルシロキシ)インデニル)]ジルコニウムジクロライドの合成戦略



1. TsNNH_2
 H^+
 MeOH 又は
2. $n\text{-BuLi}$
 THF

1. NaBH_4
" THF/MeOH
2. H^+
ベンゼン



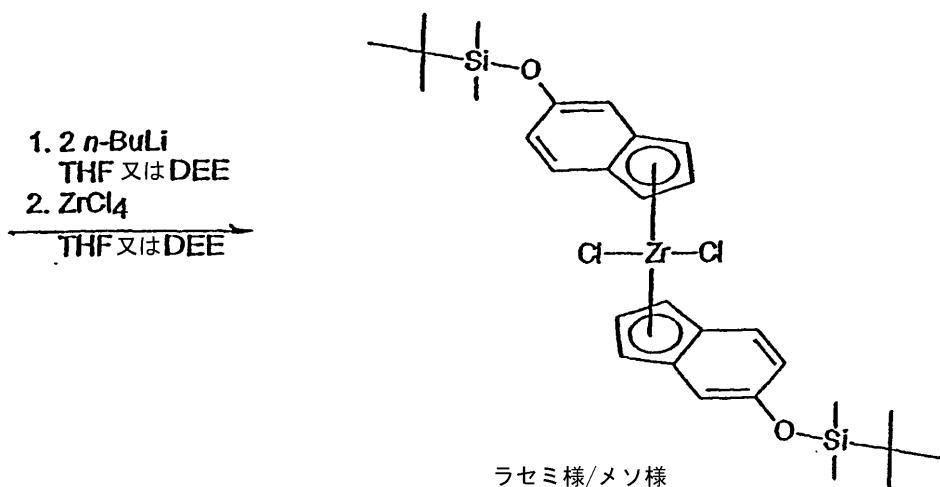
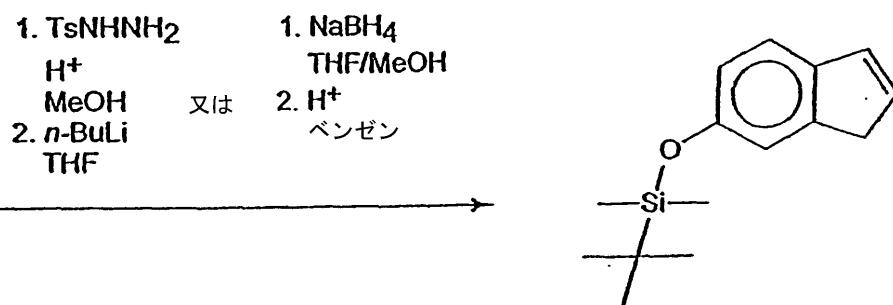
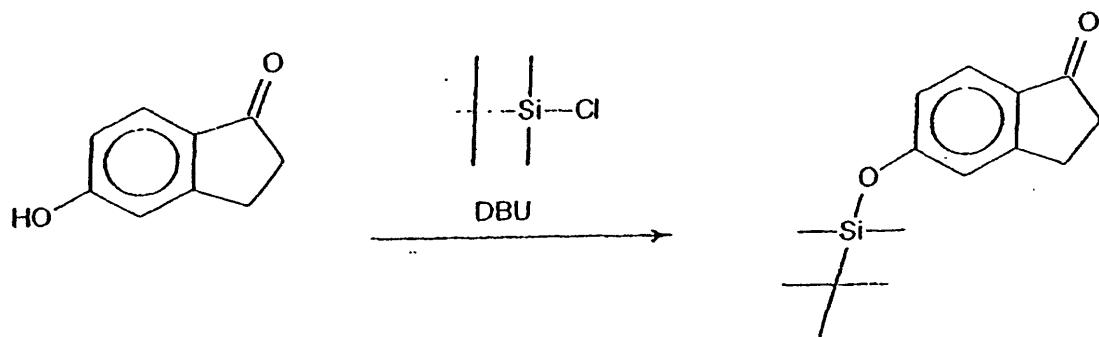
$n\text{-BuLi, BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
THF 又は DEE

30
* 異性体
(...5,5'-シロキシ... 又は ...6,6'-シロキシ... 又は 5,6'-シロキシ...)

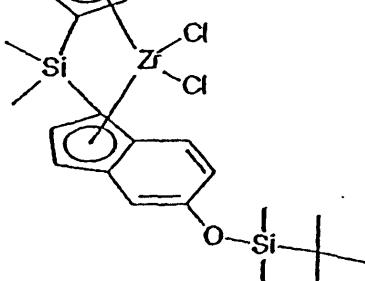
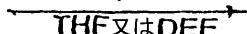
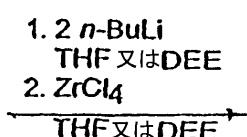
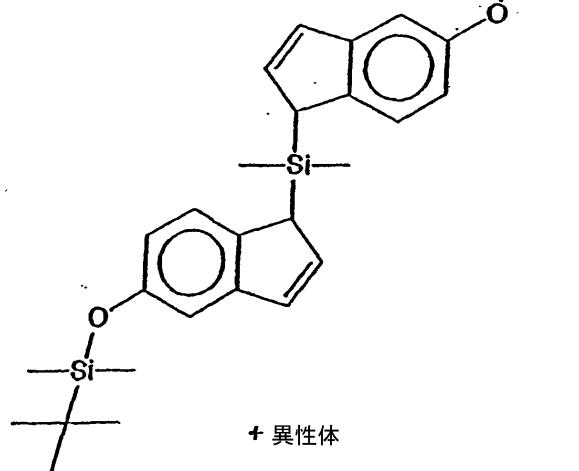
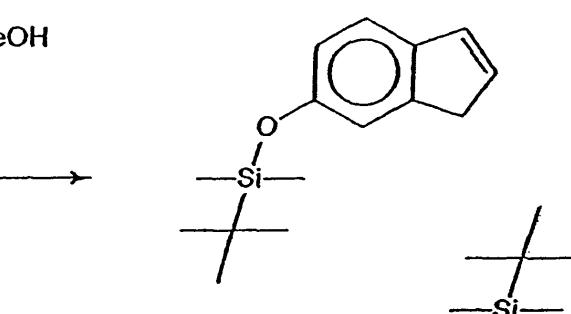
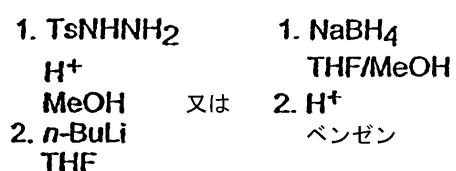
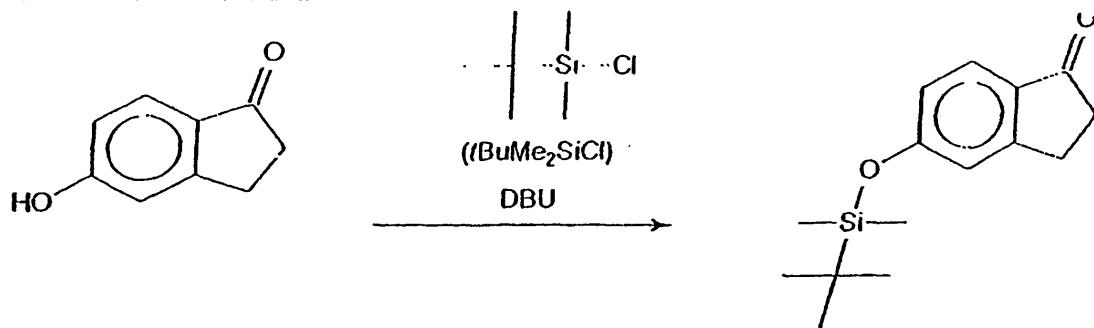
1. 2 $n\text{-BuLi}$
THF 又は DEE
2. ZrCl_4
THF 又は DEE

40

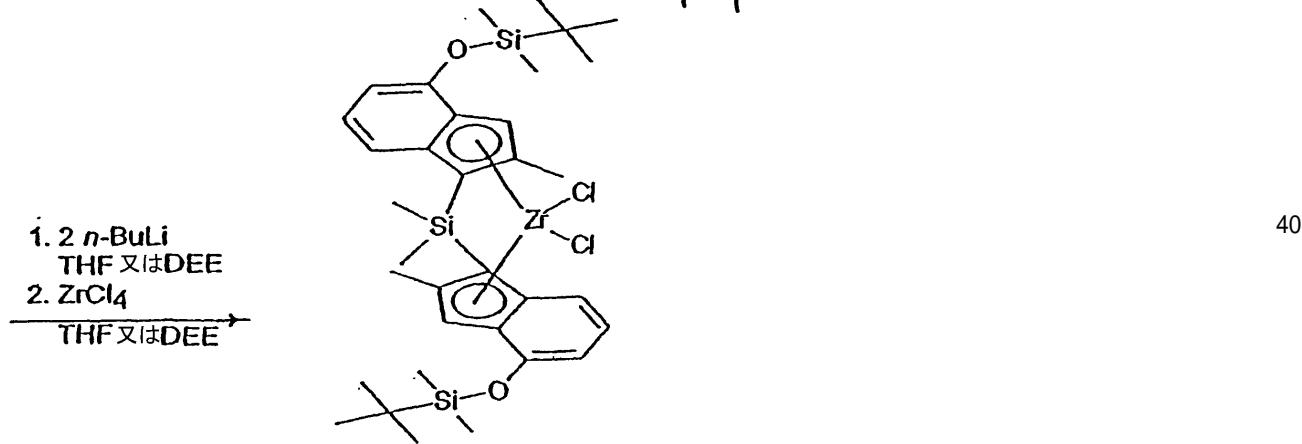
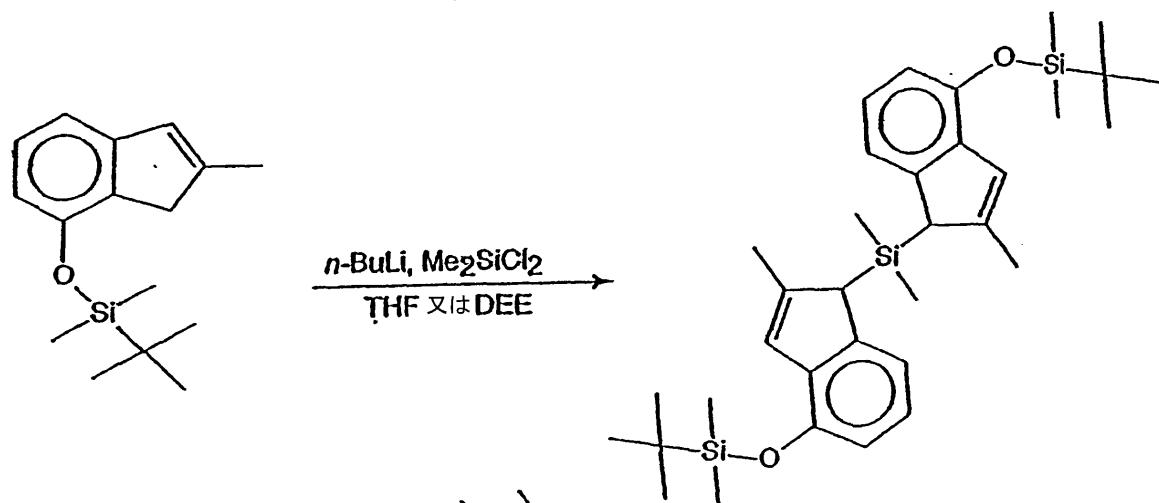
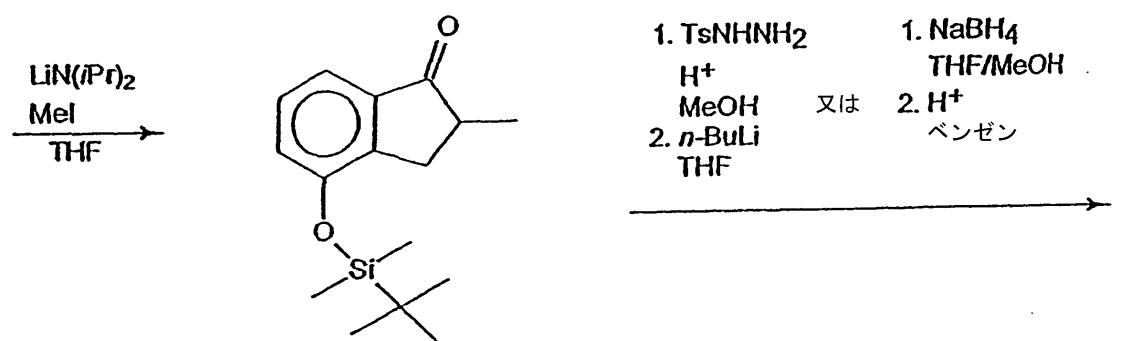
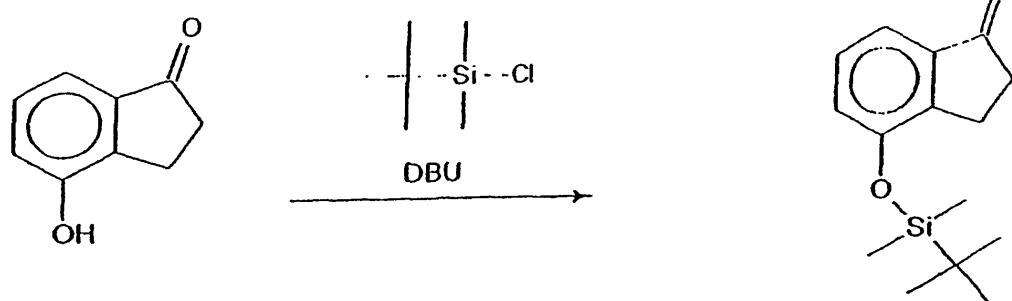
スキーム 4 – ビス – (5 – (tert – プチルジメチルシロキシ) – インデニル)ジルコニウムジクロライドの合成戦略



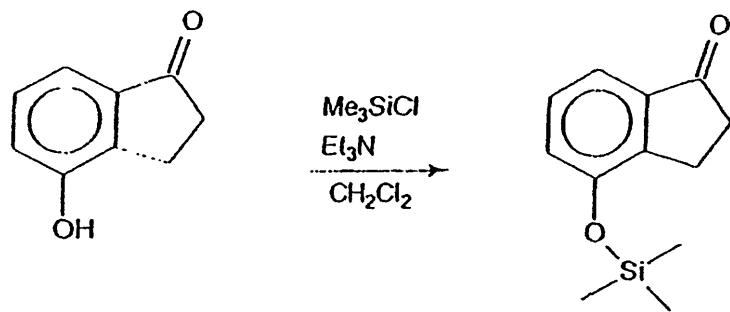
スキーム5— ラセミ／メソー[ジメチルシリレンビス(5-(tert-ブチルジメチルシリロキシ)インデニル)]ジルコニウムジクロライドの合成戦略



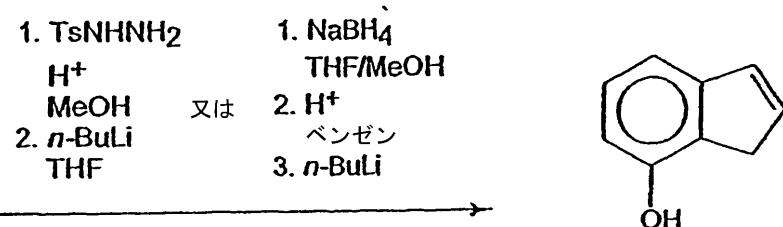
スキーム6—ラセミ/メソー[ジメチルシリレンビス(4-(tert-ブチルジメチルシリル)オキシ)-2-メチルインデニル]ジルコニウムジクロライドの合成戦略



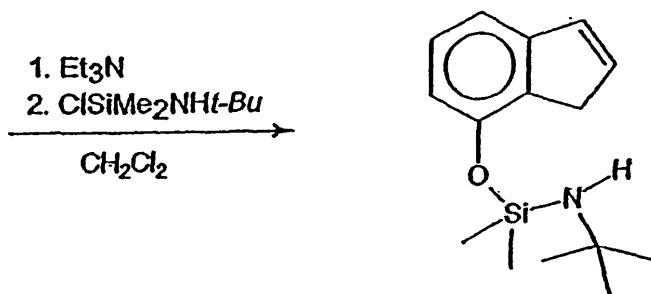
スキーム7—(N-tert-ブチルアミド) (ジメチル) (η5-インデン-4-イロキシ)
シランチタニウムジクロライド



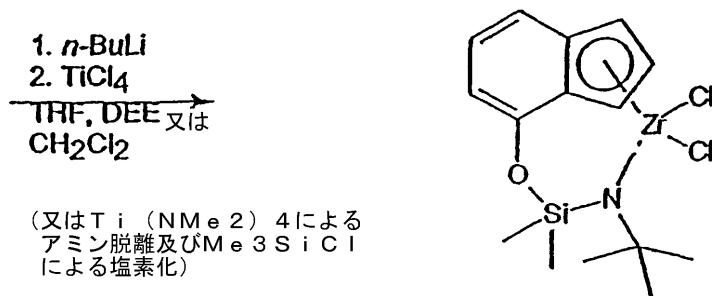
10



20



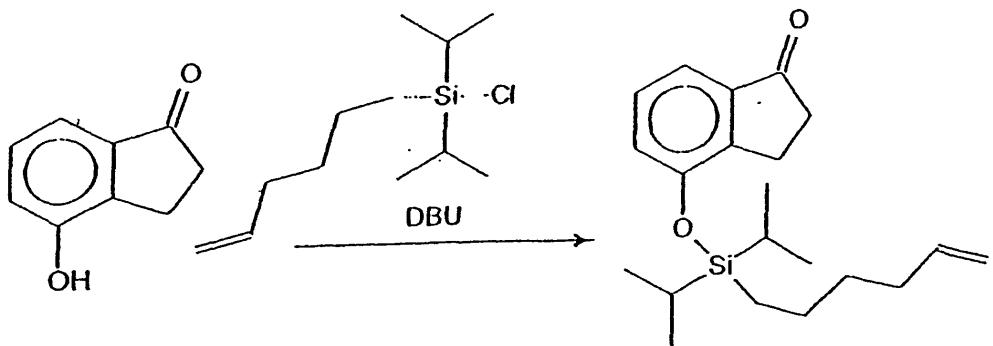
30



40

【化17】

スキーム8— ラセミ/メソー[ジメチルシリレンビス(4-(ジイソプロピルヘキセニルシリキシ)-2-メチルインデニル]ジルコニウムジクロライドの合成戦略



10



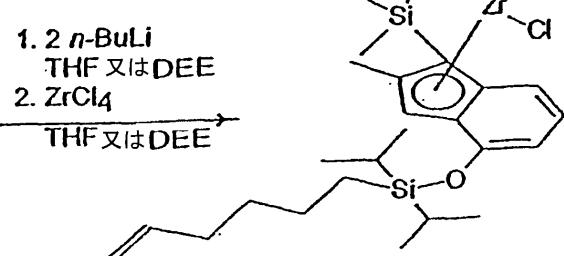
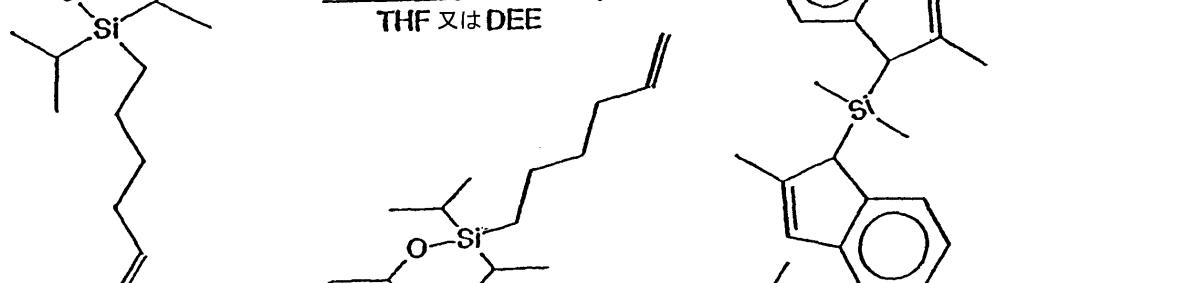
1. TsNNHH_2
 H^+
 MeOH
2. $n\text{-BuLi}$
 THF

1. NaBH_4
 THF/MeOH
又は
2. H^+
ベンゼン

20

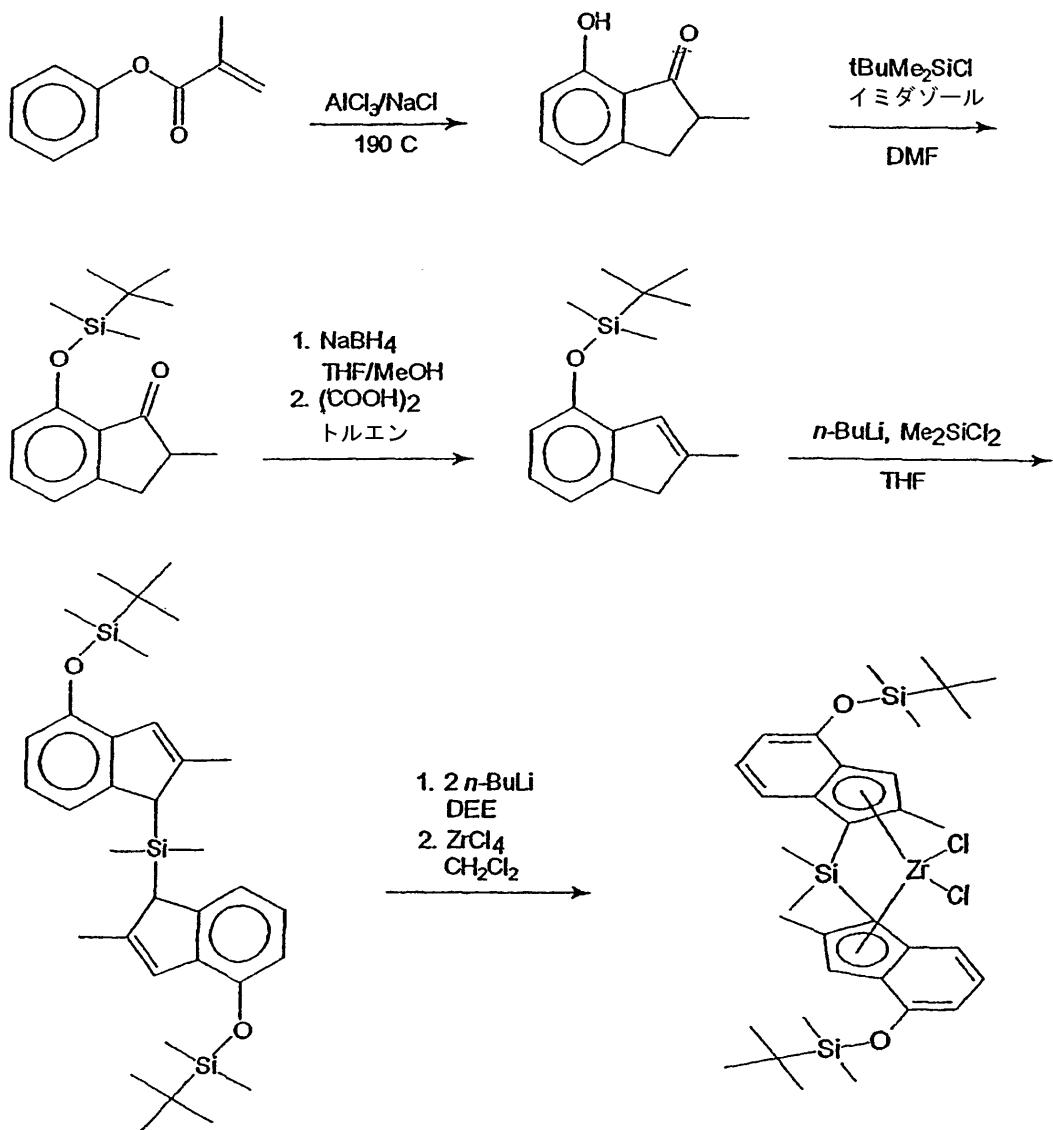


30



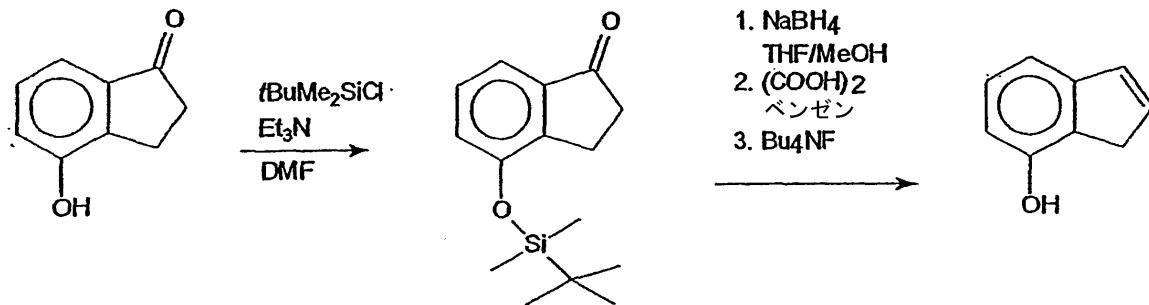
40

スキーム9— ラセミー[ジメチルシリレンビス(4-(tert-ブチルジメチルシリロキシ)-2-メチルインデニル]ジルコニウムジクロライドの合成戦略

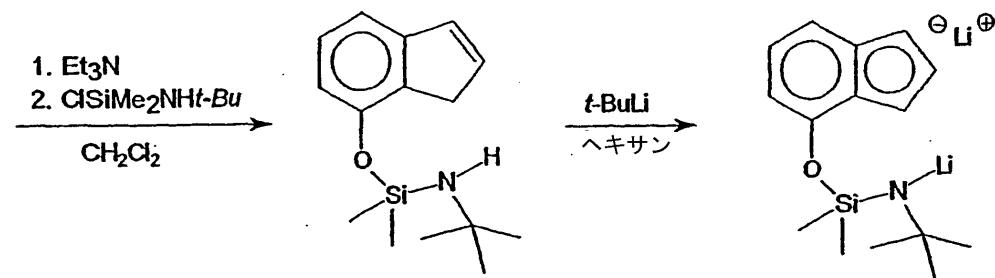


【化19】

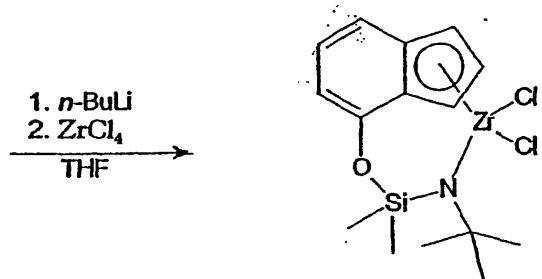
スキーム10 - (N-tert-ブチルアミド) (ジメチル) (η^5 -インデン-4-イロキシ) シランジルコニウムジクロライドの合成戦略



10



20



30

【0066】

スキーム6の共触媒はアイソタクチックポリプロピレンの製造に特に適し、スキーム7の共触媒はポリプロピレンの高温製造において特に適する。

【0067】

メタロセン触媒及び共触媒は反応器に別々に又は一緒に導入され得、あるいはより好ましくはそれらは予備反応され、その反応生成物が重合化反応器に導入される。

【0068】

上に述べられたように、本発明のオレフィン重合化触媒系は(i)インデニル又はインデニロイド部分の一部を構成する₅シクロペンタジエニル配位子により金属が配位されているメタロセン触媒であって、該部分が4-又は7-位においてペンドント状のシロキシ又はゲルミルオキシ基により置換されていることを特徴とするメタロセン触媒；及び通常は(ii)アルミニウムアルキル化合物(又は他の適切な共触媒)、又はその反応生成物を含む。

【0069】

アルミニウムアルキル化合物はアルミニウムトリアルキル(例えばトリエチルアルミニウム(TEA))又はアルミニウムジアルキルハライド(例えばジエチルアルミニウムクロライド(DEAC))であるが、好ましくはアルモキサン、MAO又はMAO以外のアルモキサン、例えばイソブチルアルモキサン、例えばTIBAO(テトライソブチルアルモ

40

50

キサン)又はHIBAO(ヘキサイソブチルアルモキサン)である。しかし、あるいは本発明のアルキル化(例えばメチル化)されたメタロセン触媒は他の共触媒、例えばホウ素化合物例えばB(C₆F₅)₃、C₆H₅N(C₂H₃)₂H:B(C₆F₅)₄、(C₆H₅)₃C:B(C₆F₅)₄又はNi(CN)₄[B(C₆F₅)₃]₄²⁻と共に使用され得る。

【0070】

しかし、触媒の金属が3族の遷移金属、即ちSc, Y, La又はAcであるとき、共活性剤は必要とされない、なぜならそのような触媒種は既に活性型、即ち式In₂ScHの化合物だからであり、ここでInは上で定義されたとおりであり、式(IV)の部分を2つ含む。

【0071】

メタロセン触媒及び共触媒は重合反応器に別々に又は一緒に導入され得、あるいはより好ましくはそれらは予備反応され、その反応生成物が重合化反応器に導入される。

【0072】

もし所望であれば、触媒、触媒/共触媒混合物又は触媒/共触媒反応生成物が固定化されない形において使用され得、例えばメタロセン及びMAOが実質的な担体物質無しに沈殿されてそのまま使用される。メタロセン触媒又は共触媒との反応生成物は、例えば多孔質の粒状支持体に含浸された固定化された形において重合化反応器に導入され得る。

【0073】

使用される粒子支持物質は好ましくは有機又は無機物質であり、例えばポリマー(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体、他のポリオレフィン又はポリスチレン又はそれらの組合せ)である。そのようなポリマー性の支持体は、ポリマーを沈殿させること、又は、例えば、そのために触媒が意図された重合化において使用されるモノマーの予備重合化により生成され得る。しかし、支持体は特に好ましくは金属又は金属酸化物、例えばシリカ、アルミナ、又はジルコニア、又は混合された酸化物例えばシリカ-アルミナ、特にシリカ、アルミナ又はシリカ-アルミナである。

【0074】

例えば国際特許出願公開第94/14856号(Mobil)、国際特許出願公開第95/12622(Borealis)、及び国際特許出願公開第96/00243号(Exxon)において記載された方法と類似の方法を用いて、メタロセンが支持体の孔に担持され得るために、支持体は多孔質物質であることが特に好ましい。粒子サイズは重要ではないが好ましくは5~200μmの範囲、より好ましくは20~80μmの範囲である。

【0075】

担持する前、粒子支持物質は好ましくは焼成され、即ち好ましくは不活性気体例えば窒素下熱処理される。この処理は好ましくは100℃を超える温度、より好ましくは200℃以上、例えば200~800℃、特に約300℃の温度においてである。焼成処理は好ましくは数時間、例えば2~30時間、より好ましくは約10時間実行される。

【0076】

支持体は、メタロセンで担持される前にアルキル化剤で処理され得る。アルキル化剤による処理は、気体又は液体相において、例えばアルキル化剤のための有機溶媒中でアルキル化剤を用いて実行され得る。アルキル化剤はアルキル基、好ましくはC₁~₆のアルキル基、及び最も特に好ましくはメチル基を導入できるものなら任意のものでよい。そのような剤は合成有機化学の分野において周知である。好ましくはアルキル化剤は有機金属化合物、特に有機アルミニウム化合物(例えばトリメチルアルミニウム(TMA)、ジメチルアルミニウムクロライド、トリエチルアルミニウム)又は化合物、例えばメチルリチウム、ジメチルマグネシウム、トリエチルホウ素などである。

【0077】

使用されるアルキル化剤の量は担体の表面の上の活性部位の数に依存する。従って、例えばシリカ支持体の場合、表面水酸基はアルキル化剤と反応できる。一般に過剰のアルキル化剤が使用され、未反応のアルキル化剤はみな、次に洗い流される。

【0078】

10

20

30

40

50

アルキル化剤による支持物質の処理に従い、支持体は好ましくは処理液から除去され、過剰の処理液はみな流れさるのを許される。

【0079】

場合によりアルキル化されていてもよい支持物質は触媒で担持される。この担持は触媒の有機溶媒溶液を用いて実行され、従って、例えば上で参照された特許文献において記述されたように実行される。好ましくは、使用される触媒溶液の体積は担体の孔体積の50～500%、より特に好ましくは80～120%である。使用される溶液中における触媒化合物の濃度は、担体孔に担持されることが望まれるメタロセンの活性部位の量に依存して、薄い～飽和まで変化し得る。

【0080】

活性金属（即ち触媒の金属）は、支持物質の乾燥重量に対して金属の重量で0.1～4%、好ましくは0.5～3.0%、特に1.0～2.0%において支持体物質の上に担持されるのが好ましい。

【0081】

支持物質上への触媒の担持の後、担持された支持体はオレフィン重合化における使用のため、例えば過剰の触媒溶液の分離、及びもし所望されるならば、場合により高められた温度、例えば25～80における担持された支持体の乾燥により回収される。

【0082】

あるいは、共触媒、例えばアルモキサン又はイオン性触媒活性化剤（例えばホウ素又はアルミニウム化合物、特にフルオロボレート）もまた混合され得、触媒支持物質上に担持され得る。これは、触媒の担持の次に、あるいはより好ましくは触媒の担持と同時に、例えば触媒の溶液中に共触媒を含めることにより、触媒を担持された支持物質を共触媒又は触媒活性化剤の溶液、例えば有機溶媒中の溶液、と接触させることにより、あるいは最初に共触媒を支持体と共に含浸させ、次に共触媒を含浸された支持体を触媒の溶液又はニートの触媒（例えば国際特許出願公開第96/32423号に記述されたように）と接触させることにより行われ得る。あるいは、しかし、重合化容器においてあるいは触媒物質の反応器への投入の少し前に、任意のそのようなさらなる物質が、触媒を担持された支持物質に添加され得る。

【0083】

この点に関して、アルモキサンの代替物として、アルキル化された触媒のためにフルオロボレート触媒活性化剤、特にB(C₆F₅)₃、又はより特に、⁻B(C₆F₅)₄化合物、例えばC₆H₅N(CH₃)₂H⁻B(C₆F₅)₄又は(C₆H₅)₃C⁻B(C₆F₅)₄を使用することが好ましい。一般式(カチオン)_a(ボレート)_bの他のホウ酸塩もまた使用され得、ここでa及びbは正の数である。

【0084】

場合によりアルキル化されていてもよい支持物質の前触媒の有機溶媒溶液による担持の代わりとして、触媒の担持は、場合によりアルキル化されていてもよい支持物質を、少なくとも50であるがメタロセン化合物の気化温度より低い温度において、上記担体と共に、溶媒の存在なしで、それを混合することにより実行され得る。この方法の特別な特徴は、国際特許出願公開第96/32423号(Borealis)において開示される。もしそのような方法において共触媒/触媒活性化剤の使用が所望されるならば、これは、触媒の担持の前に場合によりアルキル化されていてもよい支持物質に含浸され得る。

【0085】

そのような共触媒又は触媒活性化剤が使用される場合、0.1:1～10000:1、特に1:1～50:1、特に1:2～30:1のメタロセンに対するモル比において使用されることが好ましい。より詳細には、アルモキサン共触媒が使用されるならば、支持されない触媒の場合、アルミニウム:メタロセンの金属(M)のモル比は2:1～10000:1、好ましくは50:1～1000:1であることが好適である。触媒が支持されている場合、A1:Mのモル比は2:1～10000:1、好ましくは50:1～400:1であることが好適である。ホウ素共触媒(触媒活性化剤)が使用される場合、B:Mのモ

10

20

30

40

50

ル比は 2 : 1 ~ 1 : 2、好ましくは 9 : 10 ~ 10 : 9、特に 1 : 1 であることが好適である。中性のトリアリールホウ素タイプの共触媒が使用される場合、B : M のモル比は典型的には 1 : 2 ~ 500 : 1 であるが、幾つかのアルミニウムアルキルもまた、通常、使用されるだろう。イオン性テトラアリールボレート化合物を使用するとき、アンモニウムの対イオンよりもむしろカルボニウムを使用すること又は B : M のモル比 1 : 1 を使用することが好ましい。

【0086】

さらなる物質が触媒を担持された支持物質の上に担持される場合、支持体は回収され得、所望であればオレフィン重合化の前に乾燥され得る。

【0087】

本発明の方法において重合されるオレフィンは好ましくはエチレン又はアルファ オレフィン又はエチレン及び オレフィンの混合物又はアルファオレフィン類、例えば C_{2-20} のオレフィン類、例えばエチレン、プロパン、n-ブタ-1-エン、n-ヘキサ-1-エン、4-メチル-ペンタ-1-エン、n-オクタ-1-エンなどの混合物である。本発明の方法において重合されるオレフィンは、不飽和の重合可能な基を含む任意の化合物を含み得る。従って不飽和化合物、例えば C_{6-20} オレフィン（環状及び多環式オレフィン（例えばノルボルネン）を含む）、及びポリエン、特に C_{6-20} のジエンが、低級オレフィン、例えば C_{2-5} オレフィンとのコモノマー混合物に含まれ得る。得られるポリマーに長鎖の分岐を導入するためにジオレフィン（即ちジエン）が適切に使用される。そのようなジエンの例は、直鎖ジエン、例えば 1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエンなどを含む。

【0088】

一般に、製造されるポリマーがホモポリマーである場合、それはポリエチレン又はポリプロピレンであることが好ましい。製造されるポリマーがコポリマーである場合、それは同様に、エチレン又はプロピレンがモノマー残余の主要な割合を占める（数及びより好ましくは重量で）エチレン又はプロピレンコポリマーであることが好ましい。コモノマー、例えば C_{4-6} のアルケンは、一般的に取り込まれて、ポリマー製品の機械的強度に貢献するだろう。

【0089】

通常、メタロセン触媒は相対的に狭い分子量分布のポリマーを生産する；しかし、もし所望されるならば、モノマー / モノマー混合物の性質及び重合化条件は、広いバイモーダル又はマルチモーダルな分子量分布（MWD）を最終ポリマー製品にもたらすように、重合化の間に変化され得る。そのような広いMWD製品において、より高い分子量成分は最終製品の強度に貢献するが、より低い分子量成分は、製品の加工性に貢献し、例えば、管、パイプ、容器などの製造のため製品が押出し及びプロー成形法において使用されることを可能とする。

【0090】

マルチモーダルのMWDは2以上の異なるタイプの活性重合化部位を有する触媒物質を用いて製造され、例えば1つのそのような部位は支持体上のメタロセンにより提供され、さらなる部位は触媒物質中に含まれるさらなる触媒、例えばチーグラー触媒、他のメタロセンなどによりもたらされる。

【0091】

本発明の方法における重合化は1以上の、例えば1、2、又は3の重合化反応器において、従来の重合化技術、例えば気相、溶液相、スラリー又はバルク重合化を用いて実行され得る。

【0092】

一般的に、スラリー（又はバルク）と少なくとも1の気相反応器の組合せがしばしば好まれ、反応器の順序はスラリー（又はバルク）、次に1以上の気相であることが好まれる。

【0093】

スラリー反応器の場合、反応温度は一般的に40~110 の範囲（例えば85~110 50

) であり、反応器の圧力は一般的に 5 ~ 8 0 b a r (例えは 5 0 ~ 6 5 b a r) であり、滞留時間は一般的に 0 . 3 ~ 5 時間 (例えは 0 . 5 ~ 2 時間) であろう。使用される希釈剤は一般的に - 7 0 ~ +1 0 0 の範囲に沸点を有する脂肪族の炭化水素であろう。そのような反応器において、重合化はもし所望されるならば超臨界条件下実行され得る。

【 0 0 9 4 】

気相反応器の場合、使用される反応温度は一般的に 6 0 ~ 1 1 5 (例えは 7 0 ~ 1 1 0) の範囲であり、反応器の圧力は一般的に 1 0 ~ 2 5 b a r の範囲であり、滞留時間は一般的に 1 ~ 8 時間であるだろう。使用される気体は一般的に不活性ガス例えはモノマー (例えはエチレン) を一緒に有する窒素であるだろう。

【 0 0 9 5 】

溶液相反応器の場合、使用される反応温度は一般的に 1 3 0 ~ 2 7 0 の範囲であり、反応器の圧力は一般的に 2 0 ~ 4 0 0 b a r の範囲であり、滞留時間は一般的に 0 . 0 0 5 ~ 1 時間であるだろう。使用される溶媒は一般的に 8 0 ~ 2 0 0 の範囲に沸点を有する炭化水素であるだろう。

【 0 0 9 6 】

一般的に、使用される触媒の量は触媒の性質、反応器のタイプ及び条件、及びポリマー製品に望まれる性質に依存するだろう。慣用の触媒量、例えは本明細書において参照された文献に記載されたような量が使用され得る。

【 0 0 9 7 】

本発明は以下の非制限的な実施例を参照することにより今説明される。

10

20

【 実施例 】

【 0 0 9 8 】

配位子及び錯体の合成

全ての操作はアルゴン又は窒素雰囲気下で標準 S c h l e n k 、真空及びドライボックス技術を使用して行われる。エーテル、テトラヒドロフラン (T H F) 及びトルエン溶媒がベンゾフェノンケチルカリウムを用いて乾燥され、使用に先立ちアルゴン下蒸留された。他の溶媒が 1 3 X +1 3 の分子篩を用いて乾燥された。全ての他の化学薬品は市販品として使用された。

【 0 0 9 9 】

N M R スペクトルは、テトラメチルシラン (T M S) を内部標準として J E O L J N M - E X 2 7 0 M H z の F T - N M R 分光光度計を用いて記録された。

【 0 1 0 0 】

直接導入質量スペクトルは V G T R I O 2 四重極質量分析計を電子衝撃イオン化方式 (7 0 e V) において使用して記録された。

【 0 1 0 1 】

G C - M S 分析は、シリカキャピラリーカラム (3 0 m × 0 . 2 5 m m 内径) を装着された H e w l e t t P a c k a r d 6 8 9 0 / 5 9 7 3 質量選択検出器を電子衝撃イオン化モード (7 0 e V) で使用して行われた。

実験； 錯体合成

一般的な考察。有機金属試薬を用いる全ての反応はアルゴン雰囲気中において標準の S c h l e n k 技術を使用して行われた。溶媒は乾燥され使用前にアルゴン下において蒸留された。 M e r c k の S i l i c a 6 0 (0 . 1 % C a) がクロマトグラフ精製において使用された。

40

【 0 1 0 2 】

r a c - [エチレンビス (4 - (t e r t - ブチルジメチルシロキシ) - インデニル)] - ジルコニウムジクロライド (5) の製造

4 - (t e r t - ブチルジメチルシロキシ) - 1 - インダノン (1)。

4 - ヒドロキシ - 1 - インダノン (2 5 . 0 g 、 1 6 9 m m o l) 及びイミダゾール (2 8 . 7 g 、 4 2 2 m m o l) の D M F (5 0 0 m l) 溶液に t e r t - ブチルジメチルクロロシランが添加された。反応混合物は一晩室温において攪拌され、水 (5 0 0 m l) で

50

処理され、ジエチルエーテル (500 ml) で抽出された。有機相は集められ、硫酸ナトリウム上で乾燥された。気化は黄色オイルを与え、該オイルは減圧下蒸留されてインダノン (1) (35.44 g, 135 mmol, 79.9%) を無色のオイルとして与えた (120 ~ 121 / 0.1 mbar)。

【0103】

(4 - (tert - プチルジメチルシロキシ) - 1 - インダノントシリヒドラゾン (2) インダノン (1) (30.0 g, 114 mmol) のメタノール (100 ml) 溶液に p - トルエンスルホニルヒドラジド (21.29 g, (114 mmol)) 及び 10 滴の濃硫酸が添加された。反応混合物は次に 3 時間還流下加熱され、その後溶液は濃縮され、続いて結晶化が室温において一晩行われた。結晶のトシリヒドラゾン (2) (40.38 g, 93.8 mmol, 82.2%) が濾過により単離された。

【0104】

(4 - (tert - プチルジメチルシロキシ) - インデン (3) トシリヒドラゾン (2) (34.87 g, 81 mmol) の THF (350 ml) 溶液に 0 において n - プチルリチウム (99 ml, 247 mmol, 2.5 M ヘキサン溶液) が滴加された。添加が完了した後、溶液は室温において一晩攪拌された。反応溶液は次に氷水 (400 ml) で処理され、塩酸 (5% 溶液) で酸性化された。酸性溶液はジエチルエーテルで抽出され (3 × 250 ml)、有機画分が混合され、水性重炭酸ナトリウム溶液及び飽和食塩水で続けて洗浄され、硫酸ナトリウム上で乾燥された。溶媒は気化により除去され、残った黄色オイルが減圧下蒸留され、インデン (3) (6.94 g, 28.2 mmol, 34.8%) を淡黄色オイル (82 ~ 83 / 0.2 mbar) として、2つの二重結合 (1H 及び 3H) の異性体の混合物として与えた。

【0105】

ビス (4 - (tert - プチルジメチルシロキシ) - 1 - インデニル) エタン (4) 氷冷されたインデン (3) (8.5 g, 34.5 mmol) の THF (50 ml) 溶液に n - BuLi (15.2 ml, 37.9 mmol, 2.5 M ヘキサン溶液) が添加され、反応混合物は 2 時間室温において攪拌された。溶液は次に -80 まで冷却され、ジブロモエタンの溶液 (3.24 g, 17.3 mmol) の THF (15 ml) 溶液が滴加された。添加が完了した後、反応溶液の温度はゆっくり室温まで上昇するのを許され、一晩攪拌された。得られた溶液は飽和塩化アンモニウム溶液 (100 ml) で洗浄され、ジエチルエーテルで抽出された (2 × 100 ml)。有機画分は混合され、硫酸ナトリウム上で乾燥された。溶媒は気化され、残ったオイルはメタノール / アセトン混合物 (3 : 1) に溶解され、-30 まで冷却すると (4) (0.68 g, 7.6%) を黄色の結晶体の固体として与えた。

【0106】

rac - [エチレンビス (4 - (tert - プチルジメチルシロキシ) - インデニル)] - ジルコニウムジクロライド (5)。

(4) (0.68 g, 1.3 mmol) の THF (25 mL) 溶液に 0 において n - BuLi (1.05 ml, 2.63 mmol, 2.5 M ヘキサン溶液) が滴加され、反応混合物は 3 時間室温において攪拌された。得られた溶液は ZrCl₄ (0.39 g, 1.7 mmol) の THF (25 mL) 懸濁物に -80 において滴加された。反応混合物は徐々に室温まで温められ、一晩攪拌された。溶媒は気化され、残った固体は塩化メチレン (100 ml) で抽出され、セライトを通して濾過された。溶媒は気化され、粗生成物はジエチルエーテル (200 ml) で抽出され、セライトを通して濾過された。濃縮及び -30 までの冷却は黄色のミクロ結晶として (5) (50 mg, 5.6%) を与えた。

【0107】

この連続反応は下の図 1 に表される。

【化20】

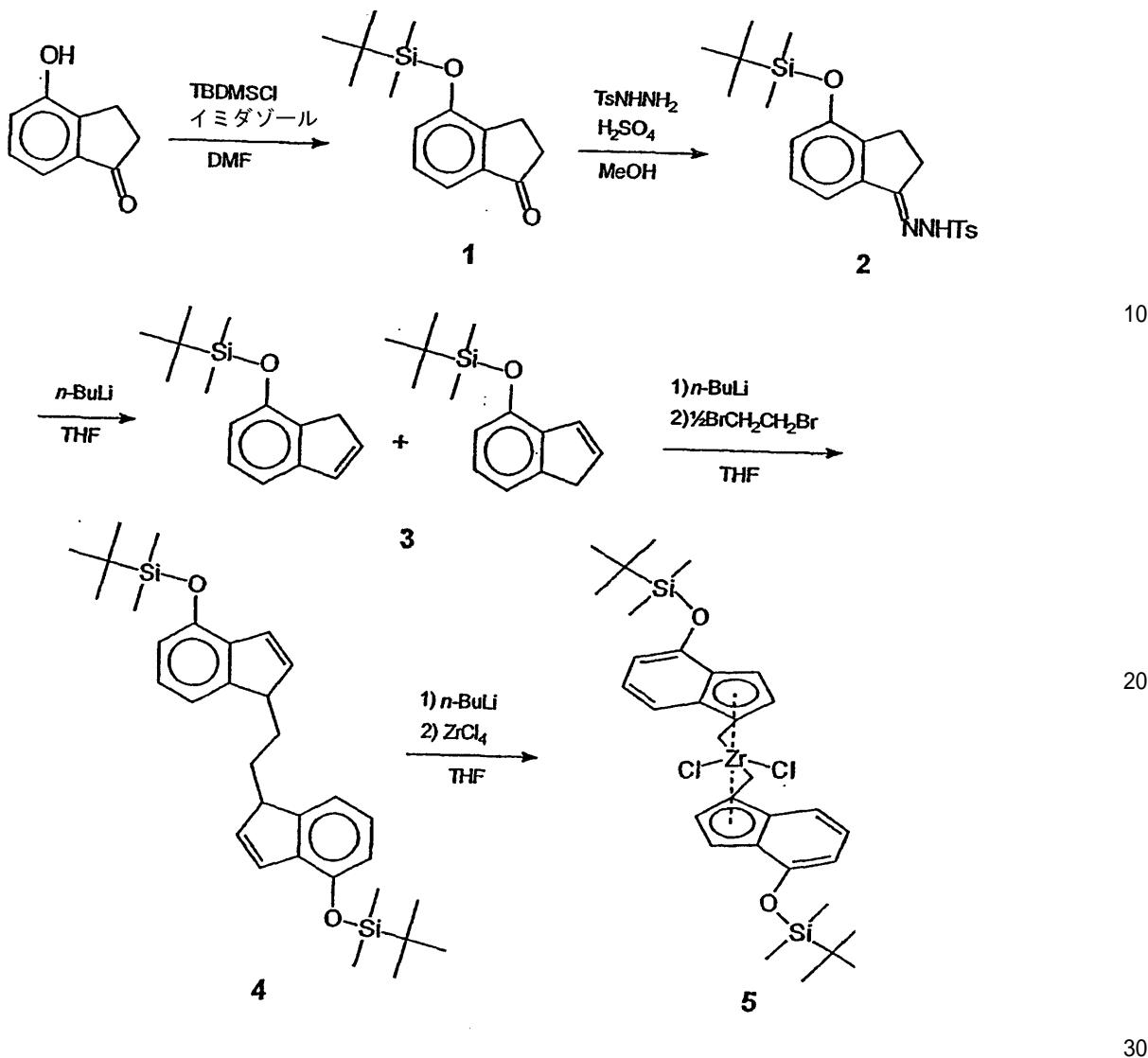


図1. *r a c - [エチレンビス (4 - (tert - プチルジメチルシロキシ) - インデニル)] - ジルコニウムジクロライドの合成*

【0108】

r a c - [ジメチルシリレンビス (4 - (tert - プチルジメチルシロキシ) - 2 - メチル - インデニル)] - ジルコニウムジクロライド (10) の製造

7 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - インダノン (6) が Bringmann 及び Jansen (Liebig's Ann. Chem. 1985年, 2116 ~ 2125 ページ) により記載された方法に従って製造された。

【0109】

7 - (tert - プチルジメチルシロキシ) - 2 - メチル - 1 - インダノン (7)

DMF (200ml) に溶解された 7 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - インダノン (6) (10.2g, 37mmol) 及びイミダゾール (3.02g, 44mmol) に DMF (50ml) 中の *tert* - プチルジメチルクロロシラン (6.11g, 41mmol) が添加された。反応混合物は一晩室温において攪拌され、水 (200ml) で処理されジエチルエーテルで抽出された (2 × 200ml)。混合された有機相は水性 NH₄Cl (300ml)、飽和食塩水 (100ml) で洗浄され、硫酸ナトリウム上で乾燥された。気化は (7) を黄色オイルとして与え、該オイルはさらなる精製なしに使用された。

【0110】

(7-(tert-ブチルジメチルシロキシ)-2-メチル-1-インデン(8)

7(13.0 g、47.1 mmol)のTHF/メタノール(2:1、500 ml)溶液に水素化ホウ素ナトリウム(3.67 g、94 mmol)が数回に分けて添加された。反応混合物は室温において一晩攪拌された。透明な無色の溶液はジエチルエーテル(300 ml)で希釈され、5%HCl(2×300 ml)、飽和水性NaHCO₃(300 ml)、飽和食塩水(200 ml)で洗浄され、無水Na₂SO₄上で乾燥された。揮発成分の気化は茶色のオイルを与え、該オイルはさらなる精製無しに使用された。

【0111】

該オイル(11.2 g)はトルエン(300 ml)に溶解され、無水シュウ酸(10.8 g、120 mmol)が添加された。混合物は100において1時間加熱され、室温まで冷却するのを許された。溶液を水の上にデカントした後、それはジエチルエーテル(400 ml)で希釈された。有機相は水(300 ml)、5%HCl(2×300 ml)、飽和水性NaHCO₃(300 ml)、飽和食塩水(200 ml)で洗浄され、無水Na₂SO₄上で乾燥された。溶媒は減圧下除去され、茶色のオイルを与えた。粗生成物はフラッシュクロマトグラフィーで精製されて(99%ヘキサン/1%酢酸エチル)、8(3.1 g)を

無色のオイルとして与えた。

【0112】

ビス(4-(tert-ブチルジメチルシロキシ)-2-メチル-1-インデニル)ジメチルシラン(9)

8(2.70 g、10,4 mmol)の氷冷されたTHF(50 ml)溶液にn-BuLi(4.2 ml、10.5 mmol、2.5 Mのヘキサン溶液)が滴加された。氷浴はn-BuLiの添加の完了5分後に外され、反応混合物は室温において40分間攪拌された。橙色の溶液は次に0まで冷却され、ジクロロジメチルシラン(0.67 g、5.2 mmol)のTHF(5 ml)溶液が滴加された。反応混合物はゆっくり室温に到達するのを許され一晩攪拌された。得られた溶液は飽和塩化アンモニウム溶液(100 ml)で洗浄され、ジエチルエーテルで抽出された(2×100 ml)。有機画分は混合され、硫酸ナトリウム上で乾燥された。溶媒は気化され、残ったオイルはフラッシュクロマトグラフィーにより精製されて(99%ヘキサン/1%ジエチルエーテル)、rac-及びmeso(1.91 g、64%)の混合物を黄色のオイルとして与えた。

【0113】

rac-[ジメチルシリレンビス(4-(tert-ブチルジメチルシロキシ)-2-メチル-1-インデニル)]-ジルコニウムジクロライド(10)

淡黄色の9(0.42 g、0.73 mmol)のEt₂O(15 ml)溶液に、-40においてn-BuLi(0.60 ml、1.50 mmol、2.5 Mヘキサン溶液)が滴加され、反応混合物は15分間-40において、次に室温において1.5時間攪拌された。溶媒は真空において除去され、得られた黄色の粉末はZrCl₄(0.17 g、0.73 mmol)と混合された。予備冷却されたCH₂Cl₂(-80、50 ml)が-80において添加された。得られた赤い懸濁物は徐々に室温まで温められ、一晩攪拌された。得られた赤い懸濁物はセライトを通して濾過されて、塩化リチウムを除去し、溶媒は気化された。粗生成物はEt₂Oで抽出され、濃縮され、-30まで冷却されて橙色の粉末として10を与えた。

【0114】

この連続反応は下の図2に表される。

【0115】

【化21】

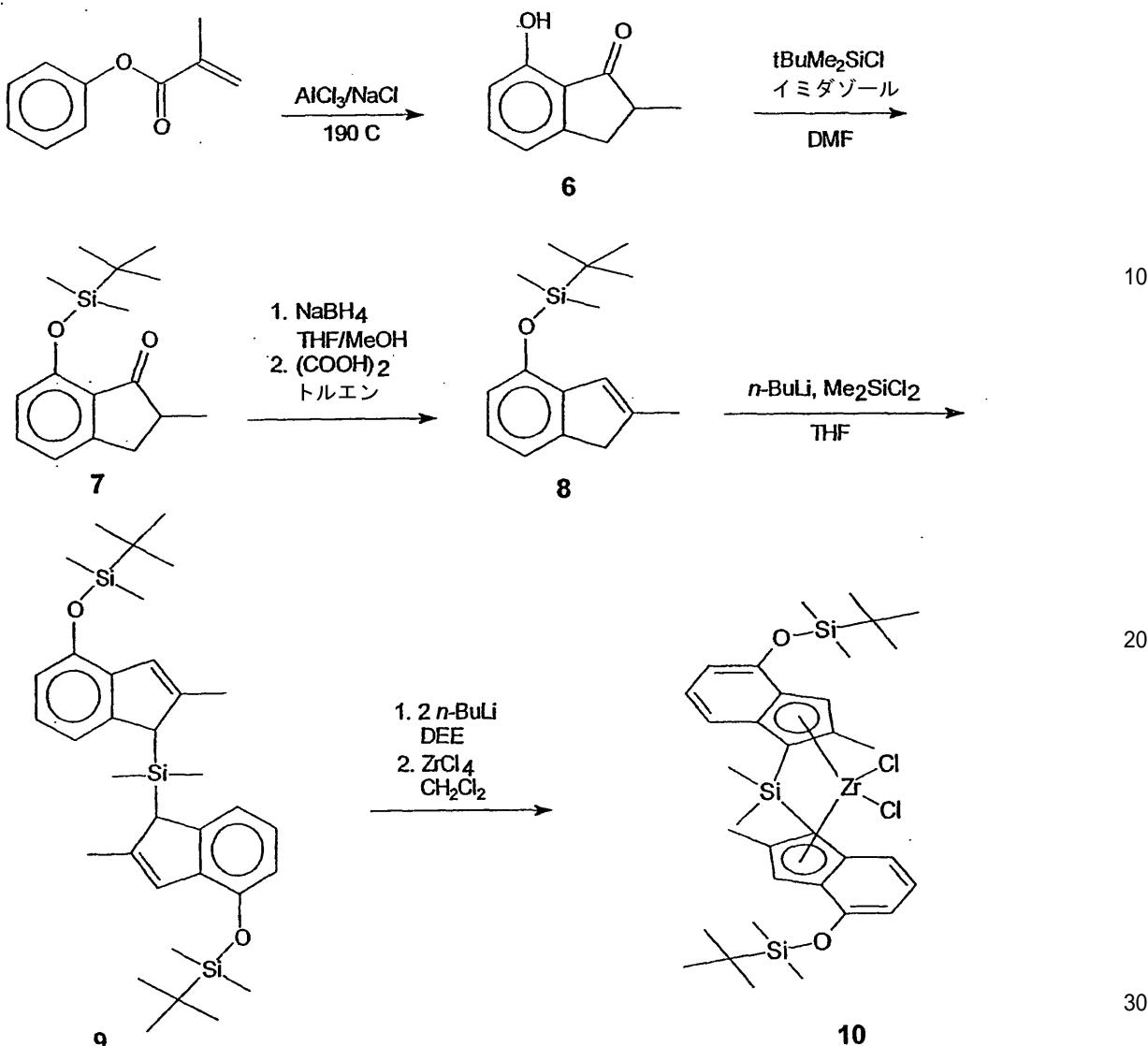


図2. *rac*-[ジメチルシリルエチレンビス(4-(*tert*-ブチルジメチルシロキシ)-2-メチル-インデニル]ジルコニウムジクロライドの合成

【0116】

[(N-*tert*-ブチル-アミド)-ジメチル-(⁵-インデン-4-イロキシ)-シラン]チタンジクロライド(15)の製造

【0117】

4-(*tert*-ブチルジメチルシロキシ)-1-インダノン(1)

4-ヒドロキシ-1-インダノン(25.0 g, 169 mmol)のDMF(500 ml)溶液にトリエチルアミン(22.2 g, 220 mmol)が添加され、得られた溶液に*tert*-ブチルジメチルクロロシラン(28.0 g, 186 mmol)が添加された。反応混合物は一晩室温において攪拌され、水(500 ml)で処理され、ジエチルエーテル(500 ml)で抽出された。有機相は集められ、硫酸ナトリウム上で乾燥された。気化は黄色のオイルを与え、該オイルは減圧下で蒸留されて、インダノン(36.68 g, 140 mmol, 82.7%)を無色のオイル(120~121 / 0.1 mbar)として与えた。

【0118】

4-ヒドロキシインデン(11)

4-(tert-ブチルジメチルシロキシ)-1-インダノン(35.0 g, 133 mmol)のメタノール/THF(100 ml:200 ml)溶液に、NaBH₄(7.57 g, 200 mol)が0°Cにおいて数回に分けて添加された。反応混合物は一晩攪拌された。得られた溶液は氷の上に注がれ、濃塩酸でpH=1まで酸性化され、ジエチルエーテル(2×200 ml)で抽出された。有機画分は混合され、飽和食塩水、水で洗浄され、硫酸ナトリウム上で乾燥された。溶媒は気化され、残ったオイル(シロキシインダノール)はトルエン(300 ml)に溶解された。この溶液にシュウ酸(24.0 g, 267 mmol)が添加された。混合物は還流下3時間加熱され、その後反応混合物はNaHCO₃の10%水性溶液で洗浄され、硫酸ナトリウム上で乾燥された。溶媒は気化により除去された。残った黄色のオイルはTHF(300 ml)に溶解され、弗化テトラ-n-ブチルアンモニウム(69.6 g, 266 mmol)で0°Cにおいて処理され、30分間室温において攪拌された。反応溶液は飽和NH₄Cl溶液(200 ml)で処理され、ジエチルエーテル(2×200 ml)で抽出された。有機相は集められ、溶媒の気化は固体を残し、該固体はメタノールから再結晶されて、淡黄色の固体(11.45 g, 86.6 mmol, 65.1%)を与えた。

【0119】

N-(tert-ブチル)-N-(1-(1H-4-インデニロキシ)-1,1-ジメチルシリル)アミン(12)

4-ヒドロキシインデン(9.25 g, 70 mmol)が塩化メチレン(200 ml)に溶解され、該溶液は0°Cまで冷却された。この溶液にトリエチルアミン(10.7 g, 105 mmol)が添加された。反応混合物は1時間攪拌され、次にN-(tert-ブチル)-N-(1-クロロ-1,1-ジメチルシリル)アミン(13.95 g, 84 mmol)が添加された。混合物は2時間0°Cにおいて攪拌され、次にフラスコは室温まで温められ、一晩攪拌された。溶媒は次に気化により除去され、残渣はヘキサン(2×40 ml)で抽出され濾過された。溶媒は減圧下除去され、14.6 g(56 mmol, 79.8%)のシリルアミンを黄色の液体として残した。

【0120】

N-(tert-ブチル)-N-(1-(1H-4-インデニロキシ)-1,1-ジメチルシリル)アミンジリチウム塩(13)

N-(tert-ブチル)-N-(1-(1H-4-インデニロキシ)-1,1-ジメチルシリル)アミン(13.6 g, 52 mmol)のヘキサン(200 ml)溶液に、0°Cにおいてt-ブチルリチウム(86 ml, 129 mmol, 1.5 Mのペンタン溶液)が滴加された。反応混合物は一晩室温において攪拌された。得られたオフホワイトの沈殿は濾過により集められ、ヘキサン(100 ml)で洗浄され、減圧下乾燥されて9.8 g(36 mmol, 69.2%)のジリチウム塩をオフホワイトの固体として与えた。

【0121】

[N-(tert-ブチルアミド)-ジメチル-(⁵-インデン-4-イロキシ)-シラン]-チタンジクロライド(14)

TiCl₃(THF)₃(7.1 g, 19.1 mmol)がTHF(50 ml)中に懸濁された。この溶液にN-(tert-ブチル)-N-(1-(1H-4-インデニロキシ)-1,1-ジメチルシリル)アミンジリチウム塩(5.2 g, 19.1 mmol)のTHF(200 ml)溶液が添加された。反応溶液は1時間攪拌された。得られた溶液にPbCl₂(3.45 g, 12.4 mmol)が添加され、溶液は1時間攪拌された。溶媒が減圧下除去された。次に残渣はトルエン(50 ml)で抽出され、溶液は濾過され、トルエンは減圧下除去された。残渣は次にヘキサン(50 ml)で滴定され、沈殿は濾過により集められ、ヘキサンで洗浄され、真空下乾燥されて、チタンジクロライド(3.72 g, 9.9 mmol, 51.6%)を橙色の固体として与えた。

【0122】

10

20

30

40

50

この連続反応は下の図 3 に表される。

【0 1 2 3】

【化 2 2】

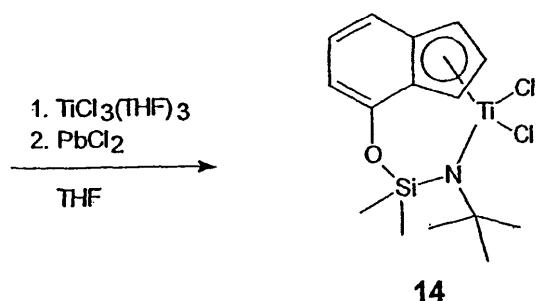
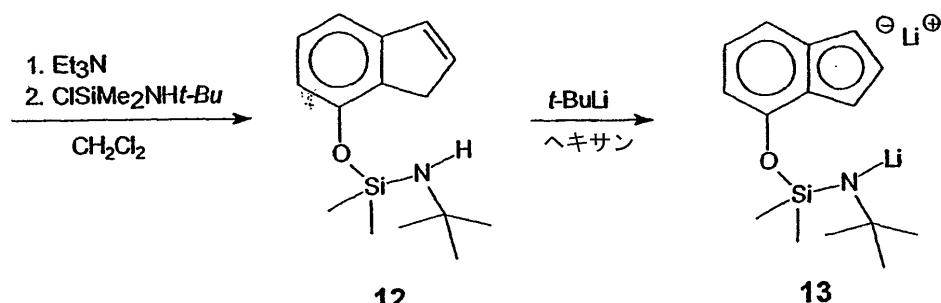
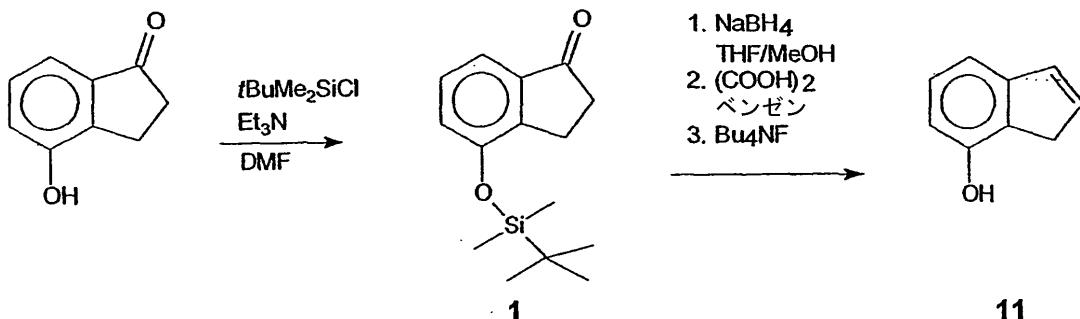


図3. [(N-*t*-*tert*-ブチルアミド)ジメチル-(η 5-インデン-4-イロキシ)ーシラン]-チタンジクロライドの合成

【0 1 2 4】

重合化反応

エチレン (> 99.95%)、窒素 (> 99.999%)、及び *n*-ペンタン (> 97%) が使用された。1-ヘキセンはナトリウム上での還流及び窒素雰囲気下の蒸留により精製された。

【0 1 2 5】

触媒は、トルエン中において共触媒 (トルエン中の 30 重量% MAO 又はトルエン中の 70 重量% HIBAO、両者とも Albemarle 製) を混合して、所望されるアルミニウム : M (金属) モル比に達することにより製造された。

【0 1 2 6】

グローブボックス中で供給容器に適切な量の触媒が投入され、攪拌された (400 分⁻¹) ピュッキ 2.0 / 3.0 L の攪拌されたオートクレーブ反応器に移された。反応器は窒素でバージされ環境温度において *n*-ペンタンが投入された。該反応器の温度は +80 に調節され、エチレンの反応器へ供給が始まった。エチレンの分圧 (10⁶ Pa (10.0 bar)) 及び全圧 (1.3 × 10⁶ Pa (13 bar)) はモノマーを連続的に供給す

10

20

30

40

50

ることにより一定に保たれた。30分後、反応器は排気され、ポリマーが単離された。

【0127】

1-ヘキセンがコモノマーとして使用されたとき、反応器へのその添加はエチレンと同時にあった。

【0128】

下の表1は行われた重合化の詳細を与える。使用された触媒は化合物(5)(下に)又は国際特許出願公開第97/28170号において開示されたrac-[エチレンビス(2-(tertブチルジメチルシロキシ)-インデニル)]ジルコニウムジクロライド(下に)のいずれかであった。

【0129】

【表1】

表1

ポリマータイプ	HDPE	HDPE	LLDPE	LLDPE	HDPE	HDPE
錯体	比較例	実施例の化合物(5)	比較例	実施例の化合物(5)	比較例	実施例の化合物(5)
触媒量	0.25 μmol	0.52 μmol	0.27 μmol	0.5 μmol	0.25 μmol	1.27 μmol
ポリマー量(g)	108	130	165	225	52	47
重合化時間(分)	30	60	30	30	30	60
共触媒	MAO	MAO	MAO	MAO	HIBAO	HIBAO
アルミニウム/金属の比	1000	900	900	900	1000	916
金属の活性(KgPol/g met h)	9472	2766	13399	9855	4560	433
コモノマー	-	-	1-ヘキセン	1-ヘキセン	-	-
コモノマーの量(ml)	-	-	50.0	30.0	-	-
コモノマーの量(重量%)	-	-	2.4	3.3	-	-
媒体	ペンタン	イソブタン	ペンタン	イソブタン	ペンタン	イソブタン
媒体の量(ml)	1200	1800	1200	1800	1200	1800

【表2】

モノマー	エテン	エテン	エテン	エテン	エテン	エテン
圧力 全(bar)	14	23	13	23	14	23
温度 (°C)	80	80	80	95	80	80
結晶度 (%)	67	64	53	43	71	-
溶触温度 (°C)	135	134	122	116	133	-
MFR ₂ (g/10分)	n.a.	<0.1	1.4	n.a.	1.32	-
MFR ₂₁ (g/10分)	7.5	1.20	46.20	0.10	47.50	-
BD (kg/m ³)	70.00	-	178	-	190	-
T- ビニレン (C=C/1000C)	0.01	0.04	0.00	0.04	0.01	-
ビニル (C=C/1000C)	0.50	0.34	0.53	0.17	0.62	-
ビニリデン (C=C/1000C)	0.02	0.04	0.03	0.06	0.01	-
M _n	44300	63600	35200	143000	35700	-
M _w	145000	270000	86600	477000	88700	-
MWD	3.3	4.2	2.5	3.3	2.5	-

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
3 January 2003 (03.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/000744 A1(51) International Patent Classification⁵: C08F 4/60, (74) Agents: CAMPBELL, Neil et al.; Frank B. Dehn & Co., 179 Queen Victoria Street, London EC4V 4HJ, (GB).

(21) International Application Number: PCT/GB02/02853

(22) International Filing Date: 21 June 2002 (21.06.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0115370.9 22 June 2001 (22.06.2001) GB
0117629.6 19 July 2001 (19.07.2001) GB

(71) Applicant (for all designated States except US): BOREALIS TECHNOLOGY OY [FI/PI]; P.O. Box 330, FIN-06101 Porvoo (FI).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): EKHOLM, Peter [FI/PI]; Patolito 8 C 62, FIN-2940 Turku (FI); LUTTIKHEDE, Hendrik [NL/PI]; Intolito 9, FIN-21260 Raisio (FI); MAARANEN, Janne [FI/PI]; Heistie 1 B, FIN-04260 Kerava (FI); PENNINKANGAS, Antti [FI/PI]; Asentajankatu 4, FIN-20780 Kaarina (FI); WILEN, Carl-Eric [FI/PI]; Pihlajatertunturi 8 B, FIN-2940 Espoo (FI).

(81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT (utility model), AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CII, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), CZ, DE (utility model), DE, DK (utility model), DK, DM, DZ, EC, EE (utility model), EL, ES, JI (utility model), H, GB, GD, GL, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KU, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KI, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CII, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BJ, BJ, CH, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NH, SN, TD, TG).

Published:
— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



A1

WO 03/000744 A1

(54) Title: METALLOCENE CATALYSTS CONTAINING AN IDENYL MOIETY SUBSTITUTED AT THE 4-, 5-, 6- OR 7-POSITION BY A SILOXY OR GERMLOYOXY GROUP

(57) Abstract: A metallocene catalyst in which the metal is coordinated by a η^5 cyclopentadienyl ligand which forms part of an indenyl or indenylid moiety, characterised in that said moiety is directly or indirectly substituted at the 4-, 5-, 6- or 7-position by a pendant siloxy or germloyoxy group.

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

METALLOCENE CATALYSTS CONTAINING AN INDENYL MOIETY SUBSTITUTED AT THE 4-, 5-, 6-
- OR 7-POSITION BY A SILOXY OR GERMLOYOXY GROUP

This invention relates to catalysts for olefin
5 polymerisation, in particular to catalysts which
comprise a metal bonded to a pentahapto (η^5)
cyclopentadienyl moiety, fused to at least one 6-
membered ring.

In olefin polymerizations, it has long been known
10 to use as a catalyst system the combination of a
metallocene procatalyst and an alumoxane co-catalyst or
catalyst activator.

By "metallocene" is meant here a metal complex
15 which comprises at least one ligand complexed to a metal
and having a hapticity of 2 or greater, for example 2 to
5, especially 5. Metallocenes which comprise one or
more pentahapto (η^5) ligands, for example the
cyclopentadienyl ligand, have assumed greatest
20 importance and the subsequent discussion will focus
mainly on but is not limited to this subtype of
multihapto-containing metal-ligand complexes.

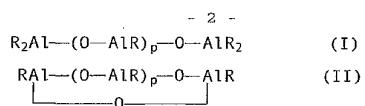
The metallocene may for example be a so-called
"open sandwich" or "half sandwich" compound in which the
25 metal is complexed by a single multihapto η^5 ligand; a
"sandwich" compound in which the metal is complexed by 2
or more such ligands; a "handcuff compound" in which the
metal is complexed by a bridged *bis*-multihapto ligand,
for example a *bis*- η^5 -ligand; or a "scorpionate compound"
30 in which the metal is complexed by a multihapto (e.g. η^5)
ligand bridged to a η^1 (for example a σ -bonded) ligand.

Metallocenes have been much used in the
copolymerization of olefins, especially ethylene,
propylene, other α -olefins and higher olefins, in the
presence of a co-catalyst/catalyst activator such as an
35 alumoxane.

Alumoxanes are compounds with alternating aluminium
and oxygen atoms, generally compounds of formula I or II

WO 03/000744

PCT/GB02/02853



where each R, which may be the same or different, is a C₁₋₁₀ alkyl group, and p is an integer having a value between 0 and 40). These compounds may be prepared by reaction of an aluminum alkyl with water. The

5 production and use of alumoxanes is described in the patent literature, especially the patent applications of Texas Alkyls, Albemarle, Ethyl, Phillips, Akzo Nobel, Exxon, Idemitsu Kosan, Witco, BASF and Mitsui.

Traditionally, the most widely used alumoxane is methylalumoxane (MAO), an alumoxane compound in which the R groups are methyl groups. MAO however is poorly characterised, appears to comprise a range of cage-like structures more complex than the simple linear or cyclic structures of formulae I and II, and is relatively expensive. Accordingly, efforts have been made to use alumoxanes other than MAO. Thus, for example WO98/32775 (Borealis) proposes the use of metallocene procatalysts with alumoxanes in which R is a C_{2-10} alkyl group, e.g. hexaisobutylalumoxane (HIBAO).

20 The contents of WO98/32775 and all other publications referred to hereafter are hereby incorporated by reference.

Much effort has been expended into the development of improved metallocene-containing catalyst systems on account of the economic importance of olefin polymers. Of particular relevance are the investigations into indenyl-containing metallocenes in which the 5-membered cyclopentadienyl ring bonds in a η^5 fashion to the metal in the complex. For example WO 97/28170 (Borealis) discloses investigations into the substitution of the 5-membered ring of the indenyl moiety with alkoxy, siloxy and other groups. US Patent Nos. 5,672,668, 5,504,232 and 5,304,613 (all to Winter et al.) disclose, inter

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 3 -

alia, handcuff compounds or other metallocenes comprised of indenyl-based complexes, particularly those in which the 6-membered ring in the indenyl moiety is functionalised with one or more hydrocarbyl or

5 halohydrocarbyl substituents.

US Patent No. 5,483,002 (to Seelert *et al.*) discloses similar types of *bis* indenyl-based metallocenes. Exemplary of such 5,6 fused systems is the indenyl system.

10 Chiral C₂-symmetric *bis*(indenyl) ansa-metallocenes are precursors to highly active catalysts for stereoselective polymerisation of alpha-olefins. The performance characteristics of these systems are different, the variations being induced by size and 15 position of the substituents. For example, dimethylsilylene bridged 2,2'-dimethyl-4,4'-diaryl substituted *bis*(indenyl) zirconocenes developed by Brintzinger and co-workers (*Organometallics* 1994, 13, 964) and Spaleck *et al.* (*Organometallics* 1994, 13, 954), 20 catalyse the production of isotactic polypropylenes with catalyst activities and polymer properties comparable to those obtained with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts.

25 Research into electronically altered indenyl and *bis*(indenyl) metallocenes, however, has remained relatively sparse. So too are reports of electronically modified indenylid and *bis*(indenylid) ligands. As used herein, the term indenylid is intended to embrace the general class of anions formed by the deprotonation 30 of any 5,6-fused system whereby to form a cyclopentadienyl η⁵ ligand fused to a 6-membered ring. Indenyl itself may be considered as the parent indenylid but will be referred to as indenyl here. The fluorenyl ligand is an example of an indenylid ligand.

35 Previously, it has been reported that halogen or alkoxy substitution in the six-membered rings of indenes reduces the activity of the catalyst system and the

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 4 -

molecular weight of the produced polymer (Consiglio et al., *Organometallics* 1990, 9, 3098; Collins et al., *Organometallics* 1992, 11, 2115). *Bis(indenyl)* zirconocenes with 2-amino functionalised ligands have 5 been reported by several groups (Luttikhedde et al., *Organometallics* 1996, 15, 3092; Plenio and Burth, *J. Organomet. Chem.* 1996, 519, 269; Brintzinger et al., *J. Organomet. Chem.* 1996, 520, 63). The bridged complexes show somewhat lower catalytic activities compared with 10 their unsubstituted *bis(indenyl)* zirconocene analogues.

WO 97/28170 (*supra*) does in some way address this neglected area. However, this publication addresses the issue of electronically modifying, by way of 15 substitution, the 5-membered ring of indenyl and indenyloid compounds whereby to produce metallocene compounds in which an oxygen atom is directly bonded to the 2-position of a η^5 indenyl moiety.

However, there have been no reports of metallocenes 20 in which the 6-membered ring of an indenyl or indenyloid ring has been electronically modified by substitution by a pendant heteroatom attached group at the 4- or 7-position (i.e. a position adjacent to an atom participating in both the 5- and 6-membered rings).

Surprisingly, however, it has been found that a 25 number of such compounds, *viz* metallocenes coordinated by a η^5 indenyl or indenyloid moiety in which a 6-membered ring fused directly or indirectly to the 5-membered ring is substituted by a siloxy or germyloxy group, exhibit advantageous properties. These 30 complexes, when used as procatalysts in α -olefin polymerisation, allow the production of α -olefin homo or copolymers with notably higher molecular weight than achievable with analogous compounds in which the 6-membered ring is not substituted by a siloxy or 35 germyloxy group. Moreover the activity of these complexes in polymerisations is high, as measured by the quantity of polymer produced per unit time against the

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 5 -

quantity of metallocene used; and in copolymerisations, the complexes of the invention result in higher comonomer incorporation than do analogous compounds in which the 6-membered ring is not substituted by a siloxy or germyloxy group.

5 Viewed from one aspect, therefore the present invention provides a metallocene catalyst in which the metal is coordinated by a η^5 cyclopentadienyl ligand which forms part of an indenyl or indenyloid moiety, 10 characterised in that said moiety is directly or indirectly substituted at the 4-, 5-, 6- or 7-position, preferably the 4- or 7-position, by a pendant siloxy or germyloxy group.

15 As used herein the term metallocene catalyst is intended to embrace the actual catalytic species. This may be the metallocene compound itself or a metallocene procatalyst by which term is meant a compound which may be brought into a catalytically active state (e.g. for catalysis of α -olefin polymerization) by reaction with a 20 co-catalyst or catalyst activator, e.g. an aluminium alkyl or other aluminium compound or a boron compound.

25 The metal will generally be a transition metal or lanthanide, especially a Group 3 (i.e. including scandium) to Group 7 (i.e. including manganese) transition metal, particularly a Group 4 to 6 metal, in particular Zr, Ti or Hf. For the avoidance of doubt, lanthanide metals herein include lanthanum itself.

30 Viewed from a further aspect, the invention provides an olefin polymerisation catalyst system comprising or produced by the reaction of:

(i) a metallocene catalyst in which the metal is coordinated by a η^5 cyclopentadienyl ligand which forms part of an indenyl or indenyloid moiety, characterised in that said moiety is directly or indirectly 35 substituted at the 4-, 5-, 6- or 7-position by a pendant siloxy or germyloxy group; and

(ii) a cocatalyst/catalyst activator, e.g. an

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 6 -

aluminium alkyl compound, in particular an alumoxane, especially an aluminium alkyl compound comprising alkyl groups containing from 1 to 6 carbon atoms.

Alternatively, said aluminium alkyl compound may be one which contains at least two carbon atoms.

Viewed from a still further aspect, the invention provides a process for olefin polymerisation comprising polymerising an olefin in the presence of a metallocene catalyst in which the metal is coordinated by a η^5 cyclopentadienyl ligand which forms part of an indenyl or indenylid moiety, characterised in that said moiety is directly or indirectly substituted at the 4-, 5-, 6- or 7-position by a pendant siloxy or germyloxy group.

Viewed from a yet another aspect, the invention provides a process for the preparation of a metallocene catalyst which comprises metallating a η^5 cyclopentadienyl ligand which forms part of an indenyl or indenylid moiety with a transition metal or lanthanide, characterised in that said moiety is directly or indirectly substituted at the 4-, 5-, 6- or 7-position by a pendant siloxy or germyloxy group.

Alternatively, it will be understood that the metallocene catalyst may be produced by the exchange of a metal ion in an existing metallocene for another metal ion through transmetallation.

Viewed from a different aspect, the invention provides an olefin polymer produced in a polymerisation process catalysed by an olefin polymerisation catalyst system comprising or produced by the reaction of

(i) a metallocene catalyst in which the metal is coordinated by a η^5 cyclopentadienyl ligand which forms part of an indenyl or indenylid moiety, characterised in that said moiety is directly or indirectly substituted at the 4-, 5-, 6- or 7-position by a pendant siloxy or germyloxy group; and

(ii) a cocatalyst/catalyst initiator, e.g. an aluminium alkyl compound, in particular an alumoxane,

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 7 -

especially an aluminum alkyl compound comprising alkyl groups containing from 1 to 6 carbon atoms.

Alternatively, said aluminum alkyl compound may be one which contains at least two carbon atoms.

5 Viewed from an alternative aspect, the invention provides the use in olefin polymerisation of a metallocene catalyst in which the metal is coordinated by a η^5 cyclopentadienyl ligand which forms part of an indenyl or indenylid moiety, characterised in that said 10 moiety is directly or indirectly substituted at the 4-, 5-, 6- or 7-position by a pendant siloxy or germyloxy group.

15 By directly or indirectly is meant that the pendant siloxy or germyloxy group is either directly bonded to one of the carbon atoms at position 4, 5, 6 or 7 (throughout this specification the numbering of carbon atoms is derived from the IUPAC numbering scheme for the indenyl ring) or is attached to one of these atoms, for example, by way of one or more intervening atoms, which 20 may form a fused ring.

25 For the avoidance of doubt, however, the invention does not relate to metallocene catalysts containing only η^5 cyclopentadienyl ligands which form part of an indenyl or indenylid moiety which contain only one or more directly bonded siloxy or germyloxy substituents at the 1-, 2- or 3- positions and no other siloxy or germyloxy substituents elsewhere.

Thus the catalyst of the invention may for example be a compound of formula (III):

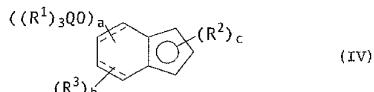
30
$$(\text{Lig})_p \text{ M } (\text{X})_m (\text{A})_n \quad (\text{III})$$

in which:

35 M is a transition metal ion or a lanthanide metal ion;
p is 1 or 2;
m is greater than or equal to 0;

- 8 -

- n is greater than or equal to 0;
 n+m is equal to the valency of the metal not satisfied by ligand or ligands Lig;
 X is a ligand which co-ordinates to M (for example a η^5 hydrocarbyl, η^1 hydrocarbyl, halo, hydrocarbyl amino or hydrocarbyl amido ligand);
 A is a σ -ligand as defined hereinafter; and each ligand Lig which may be the same or different is a η^5 cyclopentadienyl ligand which forms part of an indenyl or indenylid moiety, characterised in that said moiety is directly or indirectly substituted at the 4-, 5-, 6- or 7-position by a pendant siloxy or germyloxy group, for example (Lig)_p, may be one or two of ligands In as defined hereafter.
- M in the metallocene catalysts of the invention is preferably a group 4 to 6 transition metal, e.g. a metal selected from Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo and W. However, the metal is preferably Cr, Ti, Zr or Hf, particularly Cr if M is liganded by a single multihapto group or Ti, Zr or Hf if M is η -liganded by one or more multihapto groups.
- Useful indenyl or indenylid ligands according to the invention may be represented by symbol "In" wherein In consists of a negatively charged indenyl or indenylid moiety of the following formula (IV):



- wherein one or more of the ring carbon atoms may be replaced by a ring heteroatom;
 each Q is either a silicon or a germanium atom;
 either or both of the bonds shown as ----- may be present or absent;
 each R¹ which may be the same or different is a

hydrogen or a C₁₋₂₀ hydrocarbyl especially an alkenyl or alkyl group, especially a C₁₋₈ group, or a η^1 ligand (for example a σ ligand such as a nitrogen-containing group such as amine, at least one R¹ being other than hydrogen;

5 each R² may be hydrogen or a group bonded to the 5-membered ring through an atom of groups 14, 15 or 16 of the periodic table (IUPAC) carbon, oxygen, silicon, germanium, nitrogen or sulfur, e.g. C₁₋₂₀ hydrocarbyl, hydrocarbyl siloxy, hydrocarbyloxy,

10 hydrocarbylgermyloxy, hydrocarbyl silyl or hydrocarbylgermyl group particularly an oxygen-, silicon-, germanium- or sulfur-attached hydrocarbyl group;

15 each R³ may be hydrogen or a group bonded to the 6-membered ring through an atom of groups 14, 15 or 16 of the periodic table (IUPAC) carbon, oxygen, silicon, germanium, nitrogen or sulfur, e.g. C₁₋₂₀ hydrocarbyl, hydrocarbyl siloxy, hydrocarbyloxy, hydrocarbylgermyloxy, hydrocarbyl silyl or

20 hydrocarbylgermyl group particularly an oxygen-, silicon-, germanium- or sulfur-attached hydrocarbyl group; or

25 two or more R² and/or two or more R³ groups attached to adjacent ring atoms on the same ring together form a 5- to 8-membered fused ring; and optionally

one R² or R³ is -L-Z wherein L is a 1 to 4 atom chain and Z is a second moiety, which may the same as or different to said first moiety, preferably of formula (IV) and joined to L through one R² or R³, if present in

30 which L is one and the same chain common to both moieties,

a is an integer between 1 and 3,

b is an integer between 1 and 3, the sum of a and b being no more than 4,

35 c is an integer between 1 and 3,

with the proviso that no more than one -L-Z group is present in each ligand In.

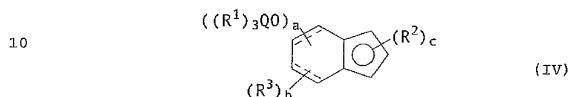
WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 10 -

Preferably L-Z where present is attached to the 5-membered ring, especially at the 1- or 3-positions or less preferably to the 6-membered ring at the 4- or 7-positions.

- 5 The ligands in themselves are novel and form a further aspect of the invention. Viewed from this aspect, therefore, there is provided a ligand of formula (IV)



- 15 (wherein one or more of the ring carbon atoms may be replaced by a ring heteroatom;
each Q is either a silicon or a germanium atom;
either or both of the bonds shown as ----- may be present or absent;
each R¹ which may be the same or different is a
- 20 hydrogen or a C₁₋₂₀ hydrocarbyl especially an alkenyl or alkyl group, especially a C₁₋₆ group, or a n¹ ligand (for example a σ ligand such as a nitrogen-containing group such as amine, at least one R¹ being other than hydrogen;
- 25 each R² may be hydrogen or a group bonded to the 5-membered ring through an atom of groups 14, 15 or 16 of the periodic table (IUPAC) carbon, oxygen, silicon, germanium, nitrogen or sulfur, e.g. C₁₋₂₀ hydrocarbyl, hydrocarbyl siloxy, hydrocarbyloxy, hydrocarbyl silyl or
- 30 hydrocarbylgermyloxy, hydrocarbylgermyl group particularly an oxygen-, silicon-, germanium- or sulfur-attached hydrocarbyl group;
- 35 each R³ may be hydrogen or a group bonded to the 6-membered ring through an atom of groups 14, 15 or 16 of the periodic table (IUPAC) carbon, oxygen, silicon, germanium, nitrogen or sulfur, e.g. C₁₋₂₀ hydrocarbyl, hydrocarbyl siloxy, hydrocarbyloxy,

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 11 -

- hydrocarbylgermyloxy, hydrocarbyl silyl or hydrocarbylgermyl group particularly an oxygen-, silicon-, germanium- or sulfur-attached hydrocarbyl group; or
- 5 two or more R² and/or two or more R³ groups attached to adjacent ring atoms on the same ring together form a 5- to 8-membered fused ring; and optionally one R² or R³ is -L-Z wherein L is a 1 to 4 atom chain and Z is a second moiety, which may the same as or 10 different to said first moiety, preferably of formula (IV) and joined to L through one R² or R³, if present in which L is one and the same chain common to both 15 moieties,
a is an integer between 1 and 3,
b is an integer between 1 and 3, the sum of a and b being no more than 4,
c is an integer between 1 and 3,
with the proviso that no more than one -L-Z group 20 is present in each ligand In) and salts and complexes thereof.
- For the avoidance of doubt, ligands In include homocyclic or heterocyclic indenyl/indenylid moieties which may be optionally fused to other rings.
- By fused or non-fused is meant that the indenyl or 25 indenylid ligand may have two carbon or heteroatoms also forming part of an additional ring which may itself by fused or an optionally substituted carbocyclic or heterocyclic ring etc. For example the fluorenyl ring is embraced by this invention.
- 30 By homo- or heterocyclic is meant that any ring of the indenyl ligand or indenylid ligand may have only carbon ring atoms (i.e. homo or isocyclic) or may have ring atoms other than carbon (heterocyclic). Such ring heteroatoms may for example be, independently from each 35 other, N, S, Se, O, P, B or Si.
- The variables a, b and c are all preferably 1 or 2, especially 1.

- 12 -

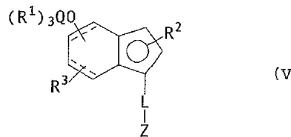
- Preferred ligands In are those in which at least one group of formula $-OQ(R^1)$, is a siloxy or germyloxy group directly attached to the 4-position or the 7-position or indirectly attached to the 4-, 5-, 6- or 7-position. Also preferred are ligands In in which one or more of said moiety or moieties of formula (IV) contain 2 groups of formula $(R^1)_2QO^-$, for example one such group at position 4 and one at position 7 in the indenyl or indenylid ring.
- 10 In one embodiment, one of the groups R^1 is an amine, e.g. alkylamine, bound to the Si or Ge atom via a carbon atom of said amine, wherein the nitrogen atom acts as a σ -ligand coordinating any metal ion present. In such an embodiment it is preferred if $L-Z$ is absent.
- 15 Especially preferably ligands of In are those in which one group R^2 is of formula $-L-Z$. Particularly preferred are those in which $-L-Z$ is present at the 1-position and/or in which Z is another moiety of formula (IV), preferably attached to L through an R^2 group.
- 20 In ligands In, including those preferred types as described herein, L is preferably of formula $(CR^2)_2$, or $Si(R^2)_2$ in which q is one or 2 or more and R^2 is as hereinbefore defined but may not represent a group $L-Z$ but is preferably hydrogen or a hydrocarbyl group.
- 25 Compounds of formula (III) are preferably of formula $(Lig)_2M(A)_n$ wherein M, A and n are as hereinbefore defined; and $(Lig)_2$ is a ligand In in which one group R^2 in said first moiety of formula (IV) is $-L-Z$, where L is preferably of formula $(CR^2)_2$, $((CR^2)_2)_2$ or $Si(R^2)_2$ in which R^2 is as hereinbefore defined but is preferably hydrogen or a hydrocarbyl group and Z is a second moiety preferably of formula (IV) which may or may not be the same as the first moiety of formula (IV) with the proviso that L is attached to the 1-position in said second moiety of formula (IV).
- 30 Preferably, in the moiety or moieties of formula (IV) of ligands In there is no other substitution other

- 13 -

than the substituents $QQ(R^1)_3$ and R^2 ; i.e. $R^3 = H$.

Particularly preferred ligands In used according to the various aspects of the present invention are those of formula (V)

5

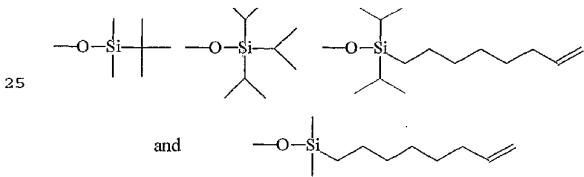


10

(wherein R^1 , R^2 , R^3 , Q and $L-Z$ are as hereinbefore defined).

15 Preferably in ligands In, L is preferably of formula $(C(R^2)_2)_2$ or $Si(R^2)_2$ in which R^2 is as hereinbefore defined (but is not $L-Z$) and is preferably hydrogen or a hydrocarbyl group, for example methyl.

20 Examples of suitable $(R^1)_3QO$ groups wherein $Q = Si$ in the metallocene procatalysts of the invention include:



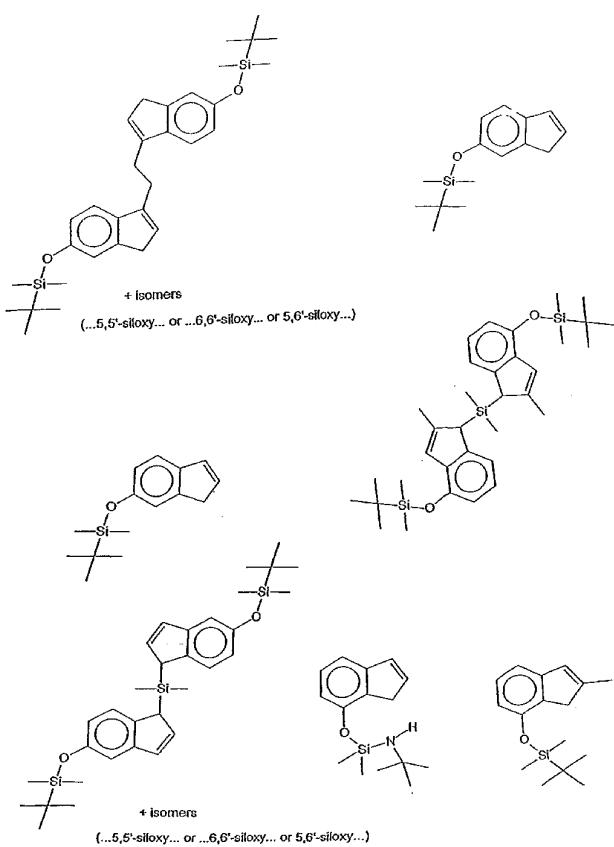
30

Thus typical examples of ligands of formula In include mono or bisanions of the following mono and bridged bis indenes:

WO 03/000744

- 14 -

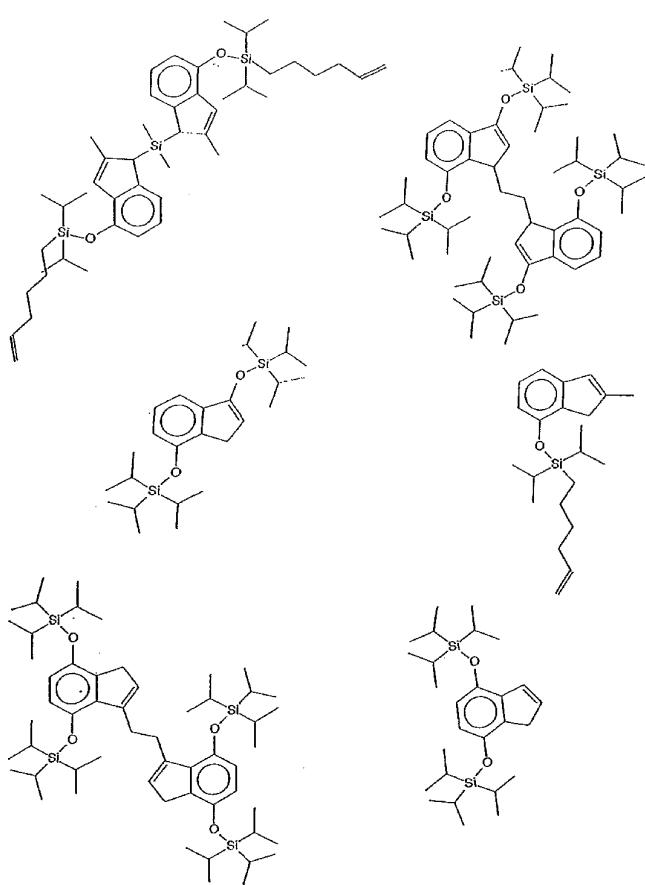
PCT/GB02/02853



WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 15 -

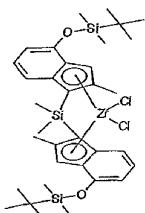
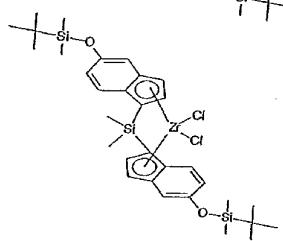
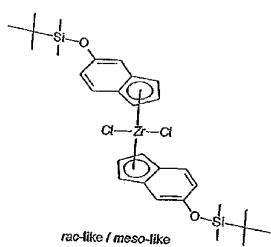
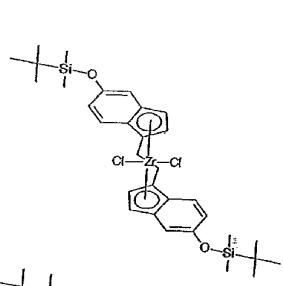
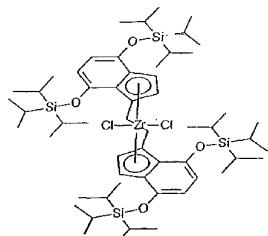
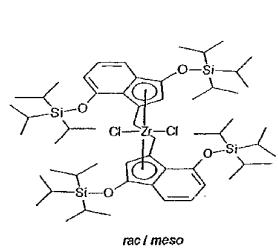


WO 03/000744

PCT/GB02/02853

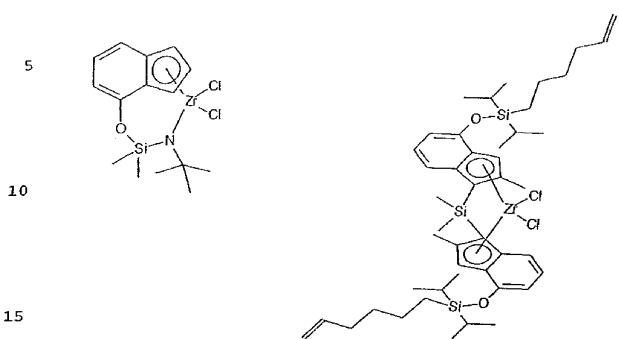
- 16 -

Typical examples of the metallocene catalysts of the invention thus include:



WO 03/000744

PCT/GB02/02853



20

Examples of particular further η -ligands are well known from the technical and patent literature relating to metallocene olefin polymerization catalysts, e.g. EP-A-35242 (BASF), EP-A-129368 (Exxon), EP-A-206794 (Exxon), WO 97/28170 (Borealis), EP-A-318048, EP-A-643084, EP-A-69951, EP-A-410734, EP-A-128045, EP-B-35242 (BASF), EP-B-129368 (Exxon) and EP-B-206794 (Exxon). These include

30 cyclopentadienyl,
indenyl,
fluorenyl,
octahydrofluorenyl,
methylcyclopentadienyl,
35 1,2-dimethylcyclopentadienyl,
pentamethylcyclopentadienyl,
penty1-cyclopentadienyl,

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 18 -

2-dimethyl,tertbutylsiloxy-inden-1-yl,
n-butylcyclopentadienyl,
1,3-dimethylcyclopentadienyl,
4,7-dimethylindenyl,
5 1,-ethyl-2-methylcyclopentadienyl,
tetrahydroindenyl, and
methoxycyclopentadienyl.

10 By a σ -ligand moiety is meant a group bonded to the metal at one or more places via a single atom, eg a hydrogen, halogen, silicon, carbon, oxygen, sulphur or nitrogen atom. Examples of such ligands include:

15 halogenides (e.g. chloride and fluoride),
hydrogen,
triC₁₋₁₂ hydrocarbyl-silyl or -siloxy (e.g.
trimethylsilyl),
triC₁₋₆ hydrocarbylphosphimido (e.g.
triisopropylphosphimido),
20 C₁₋₁₂ hydrocarbyl or hydrocarbyloxy (e.g. methyl, ethyl,
phenyl, benzyl and methoxy),
diC₁₋₆ hydrocarbylamido (e.g. dimethylamido and
diethylamido), and
25 5 to 7 ring membered heterocyclyl (e.g. pyrrolyl,
furanyl and pyrrolidinyl).

30 The siloxy or germyloxy indenyl or indenylloid ligands used according to the various aspects of the invention may be prepared by any convenient means, for example by reaction of a corresponding indanone, or analogue thereof (for example a 9-fluorenone) in which a 6-membered ring fused to the 5-membered ring is directly or indirectly substituted with a hydroxyl group. Such compounds (e.g. 2-hydroxy-9-fluorenone and 4- and 5-
35 hydroxy-indanone, which may be purchased from Aldrich) are commercially available. Alternatively, appropriate hydroxy-substituted indenes or other polycyclic

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 19 -

structures containing the indene skeleton and with one or more appropriate hydroxyl groups, may be used as starting materials.

These starting materials may be reacted with a compound of formula $(R^1)_2QHal$ wherein R^1 and Q are as defined above and Hal is an appropriate halide, for example chloride, bromide or iodide (chloride being preferred) in a suitable solvent, for example N,N-dimethyl formamide (DMF) or dichloromethane.

Covalent catalysis may be used to assist in such reactions, e.g. effective quantities of triethylamine, 1,8-diazobicyclo[5.6.0]undec-7-ene (DBU) or imidazole may be employed.

Where the starting materials comprise more than one hydroxyl group such reactions permit the formation of mono- or bis-substituted siloxy or germyloxy compounds. Moreover, it is also possible to react an appropriate starting indanone, for example 4-hydroxy-indan-1-one with two equivalents of compound of formula $(R^1)_2QHal$, which may or may not be the same, to afford the corresponding bis ether of 1,4-dihydroxy-ind-1-ene through trapping of the enol tautomer.

The appropriate siloxy or germyloxy compounds may then be converted by, for example, a two-step process involving converting the indanone into a hydrazone (e.g. by reaction with tosyl hydrazine), in the presence of an effective amount of sulfuric acid in methanol; followed by reaction of the so-formed hydrazone with an appropriate base, e.g. an organolithium compound, such as methylolithium or butyllithium. The parent reaction here is commonly known as the Shapiro reaction. Particular bases of use in this regard include t-BuLi, n-BuLi, lithium diisopropylamide, t-BuOK, trialkylamines, dialkyl-magnesium, alkylmagnesium chloride, alkyl CuLi and dialkyl zinc which may be used in conjunction with a suitable solvent. If necessary, a donor such as dimethoxyethane may be added to the

- 20 -

reaction medium containing the hydrazone prior to addition of the base.

Alternatively, the keto group in the indanone may simply be reduced under standard conditions (e.g. sodium borohydride in methanol and/or tetrahydrofuran (THF)) followed by dehydration to form the desired indene or indene skeleton-containing compound.

If the formation of a *bisindenyl* or *bisindenyl* ligand (i.e. a "handcuff" ligand as herein before defined) is desirable, two equivalents (which may or may not be the same) of 1*H*- or 3*H*-indene etc. may be reacted with an appropriate base, e.g. an organolithium compound, such as methylolithium or butyllithium.

Particular bases and solvents of use in this regard are as hereinbefore defined. If necessary, a donor such as dimethoxyethane may be added to the reaction medium containing the appropriate 1*H*- or 3*H*-indene etc. prior to addition of the base.

The anion or anions, as appropriate, may be reacted with a molecule of formula LG_1-L-LG_2 (wherein L is as hereinbefore defined and LG_1 and LG_2 represent any appropriate leaving groups which may or may not be the same, for example bromide, tosyl, chloride etc., whereby to form the desired *bisindenyl* ligand. Alternatively, a "handcuff" ligand may be formed by a two step process in which one equivalent of a first indenyl anion is reacted with one equivalent of LG_1-L-LG_2 and the resultant indene or equivalent molecule substituted with $-L-LG_2$ may be reacted with a second molecule anion whereby to form the desired *bisindenyl/bisindenyl* ligand.

Alternatively, wherein R^3 is of formula $-L-Z$, the indenyl to indenyl bridging may be achieved using the methods disclosed in WO96/38458 (Montell).

Formation of the desired metallocene is effected by reacting the desired ligand with an appropriate quantity of base, e.g. an organolithium compound, such as methylolithium or butyllithium (i.e. where formation of a

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 21 -

mono η^5 ligand is desired, one equivalent of base is used and where a bisindenyl ligand is being used (i.e. a bis η^5 ligand) two equivalents of base may be used.

Particular bases and solvents of use in this regard are 5 as hereinbefore defined. If necessary, a donor such as dimethoxyethane may be added to the reaction medium containing the appropriate 1H or 3H indene etc. prior to addition of the base.

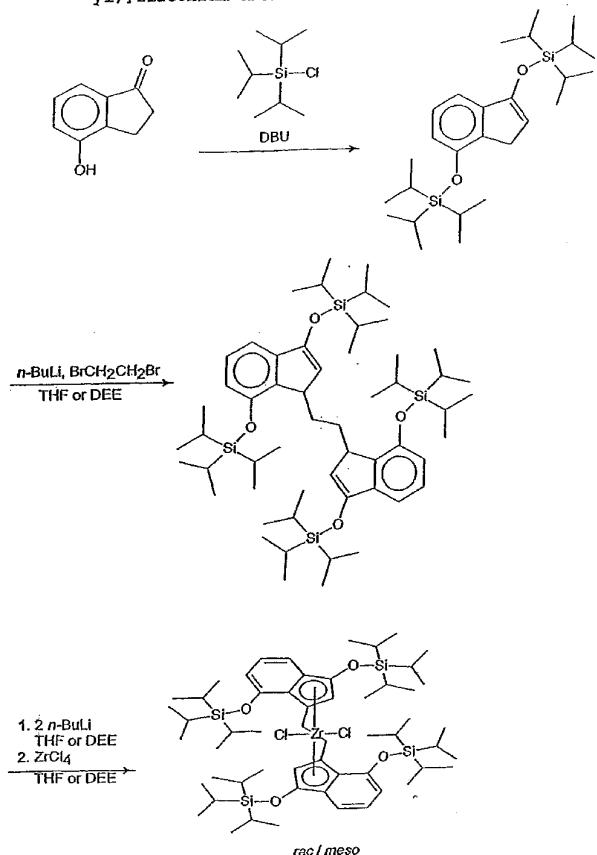
The ligand can be metallated conventionally, e.g. 10 by reaction with a halide of the metal M, preferably in an organic solvent, e.g. a hydrocarbon or a hydrocarbon/ether mixture. Bridged siloxy- or germeyloxy cyclopentadienyl ligands may be constructed by reacting a siloxy- or germeyloxy monocyclopentadienyl ligand with 15 a bridging agent (e.g. $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$) or with a bridging agent and a further η -ligand (e.g. a different cyclopentadienyl ligand or with an indenyl, fluorenly, etc ligand).

An alternative approach to the complexes is also 20 envisaged where the siloxycyclopentadiene is reacted with $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ or $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{Ph})_4$, followed by Me_3SiCl to yield the complex directly. Also, trimethylsilyl (siloxy) cyclopentadiene reacts with ZrCl_4 to afford the complex directly.

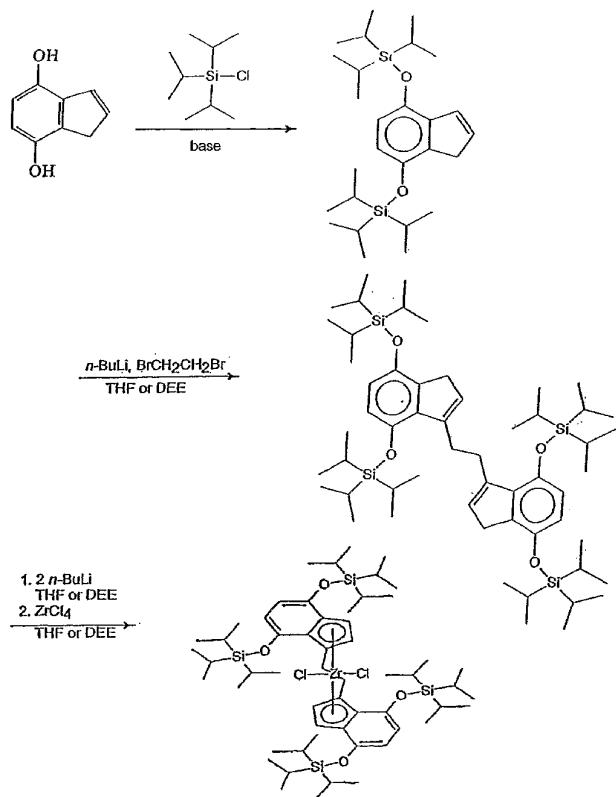
25 σ -ligands other than chlorine may be introduced by displacement of chlorine from an η -ligand metal chloride by reaction with appropriate nucleophilic reagent (e.g. methyl lithium or methylmagnesium chloride) or using, instead of a metal halide, a reagent such as 30 tetrakisdimethylamidotitanium or metal compounds with mixed chloro and dimethylamido ligands.

Aspects of these synthetic strategies are illustrated in the following schemes which are for 35 illustrative purposes only:

Scheme 1 - Strategy for the synthesis of *rac*/*meso*-
[ethylenebis(3,7-di(isopropylsiloxy)inden-1-
yl)]zirconium dichloride



Scheme 2 - Strategy for the synthesis of rac/meso-[ethylenebis(4,7-di(tri-isopropylsiloxy)inden-1-yl)]zirconium dichloride

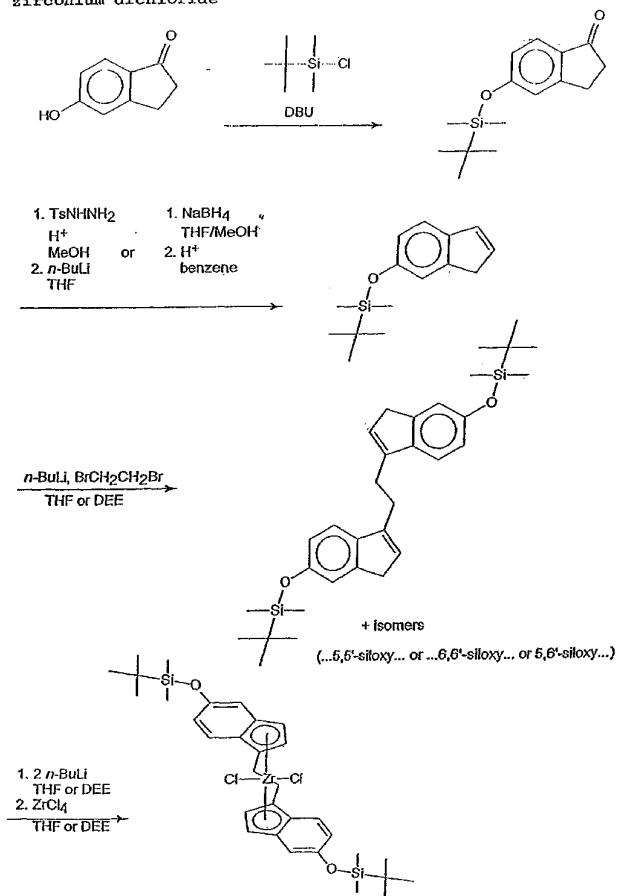


WO 03/000744

PCT/GB02/02853

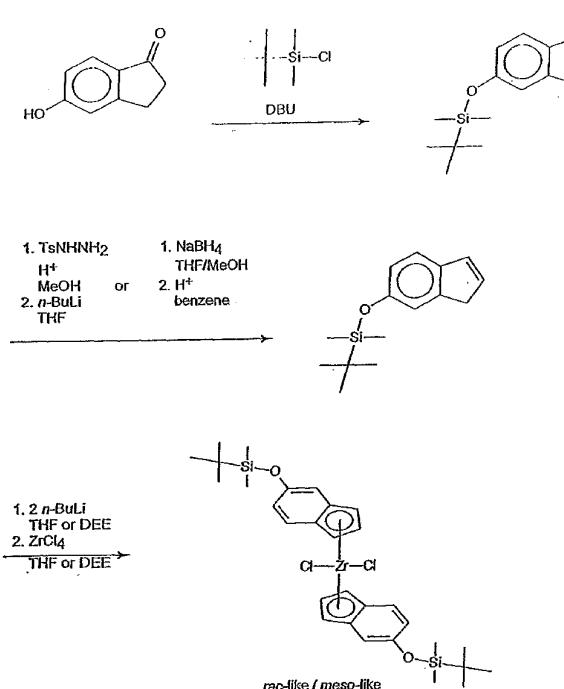
- 24 -

Scheme 3 - Strategy for the synthesis of rac/meso-[ethylenebis(5-(tert-butyldimethylsiloxy)indenyl)]-zirconium dichloride



- 25 -

Scheme 4 - Strategy for the synthesis of bis-(5-(tert-butyldimethylsiloxy)-indenyl)zirconium dichloride

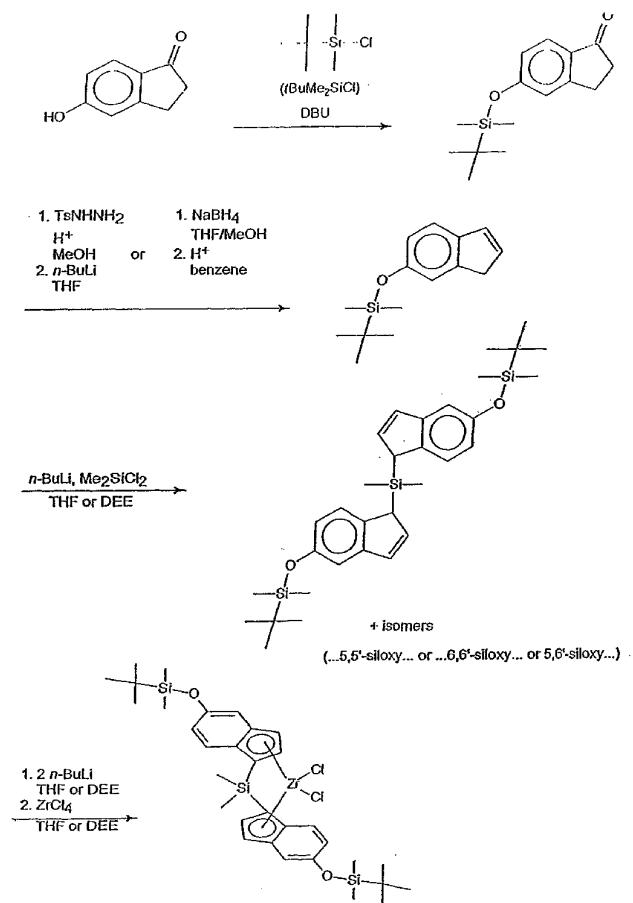


WO 03/000744

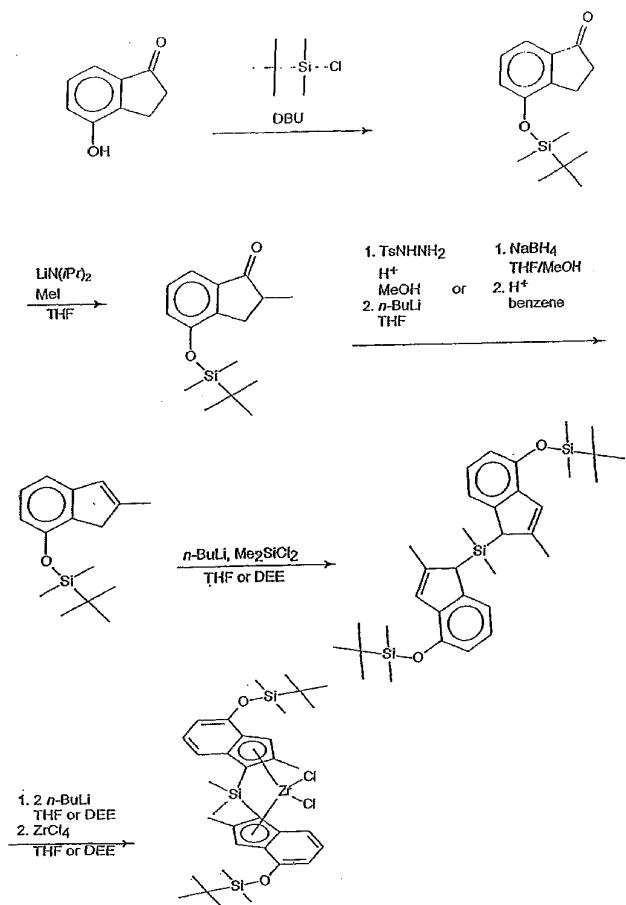
- 26 -

PCT/GB02/02853

Scheme 5 - Strategy for the synthesis of rac/meso-(dimethylsilylenebis(5-(tert-butyldimethylsiloxy)-indenyl)zirconium dichloride



Scheme 6 - Strategy for the synthesis of *rac*/*meso*-
(dimethylsilylenebis(4-(*tert*-butyldimethylsiloxy)-2-
methylindenyl)]zirconium dichloride

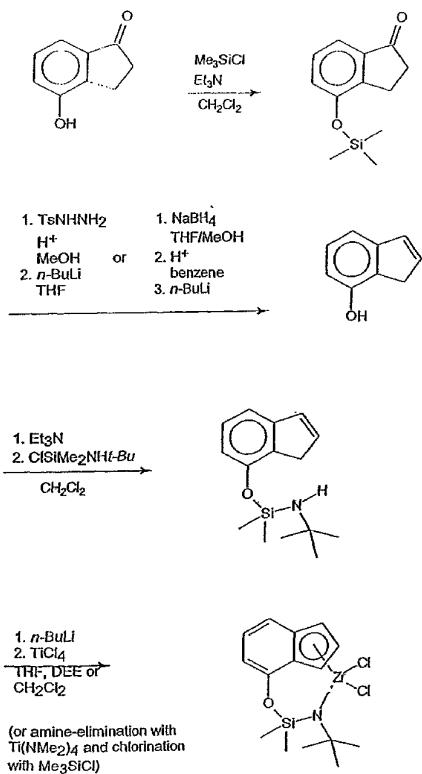


WO 03/000744

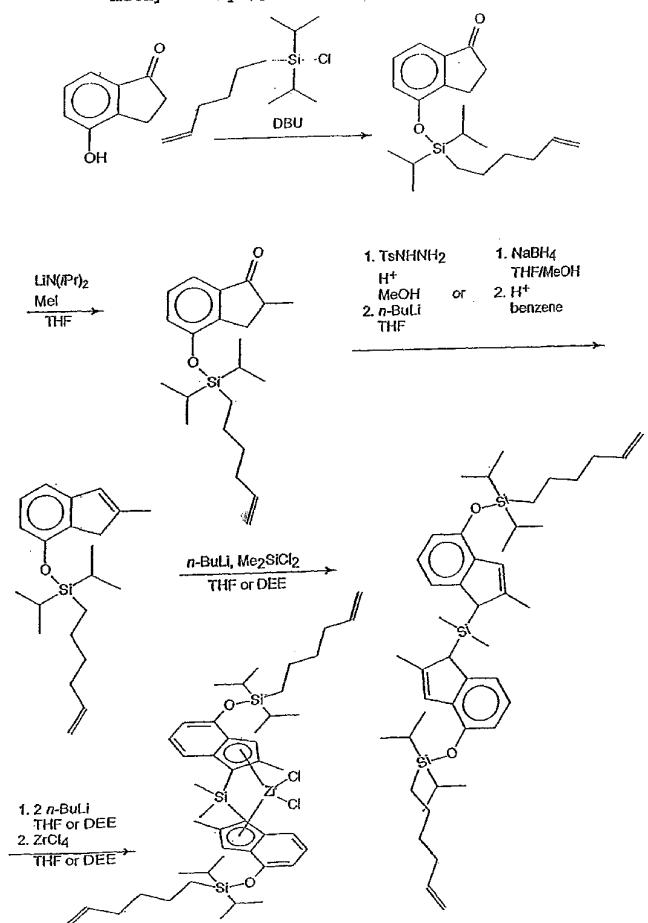
PCT/GB02/02853

- 28 -

Scheme 7 - Strategy for the synthesis of (*N*-*tert*-butylamido) (dimethyl) (η^5 -inden-4-yloxy) silanetitanium dichloride



Scheme 8 - Strategy for the synthesis of *rac*/*meso*-
[dimethylsilylenebis(4-(diisopropylhexenylsiloxy)-2-
methylindenyl)]zirconium dichloride

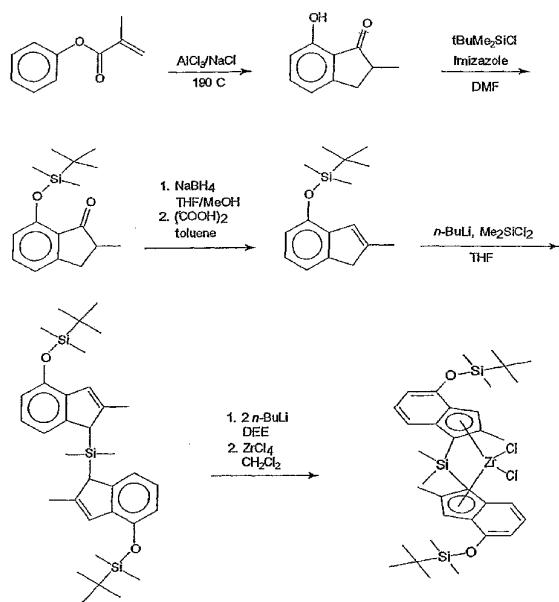


WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 30 -

Scheme 9 - Strategy for the synthesis of *rac*-
[dimethylsilylenebis(4-(*tert*-butyldimethylsiloxy)-2-
methylindenyl]zirconium dichloride

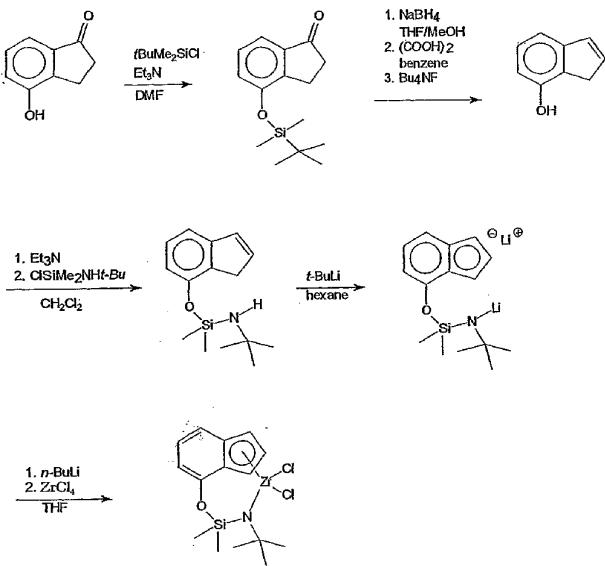


WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 31 -

Scheme 10 - Strategy for the synthesis of (N-*tert*-butylamido) (dimethyl) (η^5 -inden-4-yloxy) silanezirconium dichloride



- 32 -

The cocatalyst of scheme 6 is particularly suitable in the preparation of isotactic polypropylene and the cocatalyst of scheme 7 is particularly suitable in high temperature production of polypropylenes.

5 The metallocene catalyst and cocatalyst may be introduced into the polymerization reactor separately or together or, more preferably they are pre-reacted and their reaction product is introduced into the polymerization reactor.

10 As mentioned above, the olefin polymerisation catalyst system of the invention comprises (i) a metallocene catalyst in which the metal is coordinated by a η^5 cyclopentadienyl ligand which forms part of an indenyl or indenylid moiety, characterised in that said 15 moiety is substituted in the 4- or 7-position by a pendant siloxy or germyloxy group; and normally (ii) an aluminium alkyl compound (or other appropriate cocatalyst), or the reaction product thereof.

While the aluminium alkyl compound may be an 20 aluminium trialkyl (e.g. triethylaluminium (TEA)) or an aluminium dialkyl halide (e.g. diethyl aluminium chloride (DEAC)), it is preferably an alumoxane, either MAO or an alumoxane other than MAO, such as an isobutylalumoxane, e.g. TIBAO (tetraisobutylalumoxane) 25 or HIBAO (hexaisobutylalumoxane). Alternatively, however, the alkylated (e.g. methylated) metallocene catalysts of the invention may be used with other cocatalysts, e.g. boron compounds such as $B(C_6F_5)_3$, $C_6H_5N(CH_3)_2H:B(C_6F_5)_4$, $(C_6H_5)_3C:B(C_6F_5)_4$ or $Ni(CN)_4[B(C_6F_5)_3]_4^{2-}$.

30 However, when the metal in the catalyst is a group 3 transition metal, i.e. Sc, Y, La or Ac, no co-activator is required since such catalyst species are already in an active form, e.g. compounds of formula In_2ScH wherein In is as hereinbefore defined and 35 comprises 2 moieties of formula (IV).

The metallocene catalyst and cocatalyst may be introduced into the polymerization reactor separately or

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 33 -

together or, more preferably they are pre-reacted and their reaction product is introduced into the polymerization reactor.

If desired the catalyst, catalyst/cocatalyst mixture or a catalyst/cocatalyst reaction product may be used in unsupported form, e.g. metallocene and MAO can be precipitated without an actual carrier material and used as such. The metallocene catalyst or its reaction product with the cocatalyst may also be introduced into the polymerization reactor in supported form, e.g. impregnated into a porous particulate support.

The particulate support material used is preferably an organic or inorganic material, e.g. a polymer (such as for example polyethylene, polypropylene, an ethylene-propylene copolymer, another polyolefin or polystyrene or a combination thereof). Such polymeric supports may be formed by precipitating a polymer or by a prepolymerization, e.g. of monomers used in the polymerization for which the catalyst is intended.

However, the support is especially preferably a metal or metalloid oxide such as silica, alumina or zirconia or a mixed oxide such as silica-alumina, in particular silica, alumina or silica-alumina.

Especially preferably the support is a porous material so that the metallocene may be loaded into the pores of the support, e.g. using a process analogous to those described in WO94/14856 (Mobil), WO95/12622 (Borealis) and WO96/00243 (Exxon). The particle size is not critical but is preferably in the range 5 to 200 μm , more preferably 20 to 80 μm .

Before loading, the particulate support material is preferably calcined, i.e. heat treated, preferably under a non-reactive gas such as nitrogen. This treatment is preferably at a temperature in excess of 100°C, more preferably 200°C or higher, e.g. 200-800°C, particularly about 300°C. The calcination treatment is preferably effected for several hours, e.g. 2 to 30 hours, more

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 34 -

preferably about 10 hours.

The support may be treated with an alkylating agent before being loaded with the metallocene. Treatment with the alkylating agent may be effected using an alkylating agent in a gas or liquid phase, e.g. in an organic solvent for the alkylating agent. The alkylating agent may be any agent capable of introducing alkyl groups, preferably C₁₋₆ alkyl groups and most especially preferably methyl groups. Such agents are well known in the field of synthetic organic chemistry. Preferably the alkylating agent is an organometallic compound, especially an organoaluminium compound (such as trimethylaluminium (TMA), dimethyl aluminium chloride, triethylaluminium) or a compound such as methyl lithium, dimethyl magnesium, triethylboron, etc.

The quantity of alkylating agent used will depend upon the number of active sites on the surface of the carrier. Thus for example, for a silica support, surface hydroxyls are capable of reacting with the alkylating agent. In general, an excess of alkylating agent is preferably used with any unreacted alkylating agent subsequently being washed away.

Following treatment of the support material with the alkylating agent, the support is preferably removed from the treatment fluid and any excess treatment fluid is allowed to drain off.

The optionally alkylated support material is loaded with the catalyst. This loading may be effected by using a solution of the catalyst in an organic solvent therefor, e.g. as described in the patent publications referred to above. Preferably, the volume of catalyst solution used is from 50 to 500% of the pore volume of the carrier, more especially preferably 80 to 120%. The concentration of catalyst compound in the solution used can vary from dilute to saturated depending on the amount of metallocene active sites that it is desired be loaded into the carrier pores.

- 35 -

5 The active metal (i.e. the metal of the catalyst) is preferably loaded onto the support material at from 0.1 to 4%, preferably 0.5 to 3.0%, especially 1.0 to 2.0%, by weight metal relative to the dry weight of the support material.

10 After loading of the catalyst onto the support material, the loaded support may be recovered for use in olefin polymerization, e.g. by separation of any excess catalyst solution and if desired drying of the loaded support, optionally at elevated temperatures, e.g. 25 to 80°C.

15 Alternatively, a cocatalyst, e.g. an alumoxane or an ionic catalyst activator (such as a boron or aluminium compound, especially a fluoroborate) may also be mixed with or loaded onto the catalyst support material. This may be done subsequently or more preferably simultaneously to loading of the catalyst, for example by including the cocatalyst in the solution of the catalyst, by contacting the catalyst loaded support material with a solution of the cocatalyst or catalyst activator, e.g. a solution in an organic solvent, or by first impregnating the cocatalyst with a support and then contacting the cocatalyst impregnated support with a solution of the catalyst or neat catalyst 20 (e.g. as described in WO96/32423). Alternatively however any such further material may be added to the catalyst-loaded support material in the polymerization reactor or shortly before dosing of the catalyst material into the reactor.

25 30 In this regard, as an alternative to an alumoxane it may be preferred to use a fluoroborate catalyst activator for the alkylated catalysts, especially a $B(C_6F_5)_3$ or more especially a $^nB(C_6F_5)_4$ compound, such as $C_6H_5N(CH_3)_2H:B(C_6F_5)_4$ or $(C_6H_5)_3C:B(C_6F_5)_4$. Other borates of 35 general formula (cation)_a (borate)_b where a and b are positive numbers, may also be used.

As an alternative to the loading of the optionally

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 36 -

alkylated support material with a solution of the procatalyst in an organic solvent, loading of the catalyst may be effected by mixing it with the optionally alkylated support material in the absence of 5 solvents with said carrier at a temperature of at least 50°C but less than the vaporisation temperature of the metallocene compound. The particular features of this method are disclosed in WO 96/32423 (Borealis). If use of a cocatalyst/catalyst activator in such process is 10 desired, this may be impregnated into the optionally alkylated support material prior to loading of the catalyst.

Where such a cocatalyst or catalyst activator is used, it is preferably used in a mole ratio to the 15 metallocene of from 0.1:1 to 10000:1, especially 1:1 to 50:1, particularly 1:2 to 30:1. More particularly, where an alumoxane cocatalyst is used, then for an unsupported catalyst the aluminium:metallocene metal (M) molar ratio is conveniently 2:1 to 10000:1, preferably 50:1 to 20 1000:1. Where the catalyst is supported the Al:M molar ratio is conveniently 2:1 to 10000:1 preferably 50:1 to 400:1. Where a borane cocatalyst (catalyst activator) is used, the B:M molar ratio is conveniently 2:1 to 1:2, preferably 9:10 to 10:9, especially 1:1. When a neutral 25 triarylboron type cocatalyst is used the B:M molar ratio is typically 1:2 to 500:1, however some aluminium alkyl would normally also be used. When using ionic tetraaryl borate compounds, it is preferred to use carbonium rather than ammonium counterions or to use B:M molar 30 ratio 1:1.

Where the further material is loaded onto the catalyst loaded support material, the support may be recovered and if desired dried before use in olefin polymerization.

35 The olefin polymerized in the method of the invention is preferably ethylene or an alpha-olefin or a mixture of ethylene and an α -olefin or a mixture of

- 37 -

alpha olefins, for example C_{2-20} olefins, e.g. ethylene, propene, n-but-1-ene, n-hex-1-ene, 4-methyl-pent-1-ene, n-oct-1-ene etc. The olefins polymerized in the method of the invention may include any compound which includes 5 unsaturated polymerizable groups. Thus for example unsaturated compounds, such as C_{6-20} olefins (including cyclic and polycyclic olefins (e.g. norbornene)), and polyenes, especially C_{6-20} dienes, may be included in a comonomer mixture with lower olefins, e.g. C_{2-5} α -olefins. Diolefins (i.e. dienes) are suitably used for 10 introducing long chain branching into the resultant polymer. Examples of such dienes include α,ω linear dienes such as 1,5-hexadiene, 1,6-heptadiene, 1,8-nonadiene, 1,9-decadiene, etc.

15 In general, where the polymer being produced is a homopolymer it will preferably be polyethylene or polypropylene. Where the polymer being produced is a copolymer it will likewise preferably be an ethylene or propylene copolymer with ethylene or propylene making up 20 the major proportion (by number and more preferably by weight) of the monomer residues. Comonomers, such as C_{4-6} alkenes, will generally be incorporated to contribute to the mechanical strength of the polymer product.

25 Usually metallocene catalysts yield relatively narrow molecular weight distribution polymers; however, if desired, the nature of the monomer/monomer mixture and the polymerization conditions may be changed during the polymerization process so as to produce a broad 30 bimodal or multimodal molecular weight distribution (MWD) in the final polymer product. In such a broad MWD product, the higher molecular weight component contributes to the strength of the end product while the lower molecular weight component contributes to the 35 processability of the product, e.g. enabling the product to be used in extrusion and blow moulding processes, for example for the preparation of tubes, pipes, containers,

etc.

A multimodal MWD can be produced using a catalyst material with two or more different types of active polymerization sites, e.g. with one such site provided by the metallocene on the support and further sites being provided by further catalysts, e.g. Ziegler catalysts, other metallocenes, etc. included in the catalyst material.

10 Polymerization in the method of the invention may be effected in one or more, e.g. 1, 2 or 3, polymerization reactors, using conventional polymerization techniques, e.g. gas phase, solution phase, slurry or bulk polymerization.

15 In general, a combination of slurry (or bulk) and at least one gas phase reactor is often preferred, particularly with the reactor order being slurry (or bulk) then one or more gas phase.

For slurry reactors, the reaction temperature will generally be in the range 40 to 110°C (e.g. 85-110°C), the reactor pressure will generally be in the range 5 to 20 20 80 bar (e.g. 50-65 bar), and the residence time will generally be in the range 0.3 to 5 hours (e.g. 0.5 to 2 hours). The diluent used will generally be an aliphatic hydrocarbon having a boiling point in the range -70 to +100°C. In such reactors, polymerization may if desired be effected under supercritical conditions.

30 For gas phase reactors, the reaction temperature used will generally be in the range 60 to 115°C (e.g. 70 to 110°C), the reactor pressure will generally be in the range 10 to 25 bar, and the residence time will generally be 1 to 8 hours. The gas used will commonly be a non-reactive gas such as nitrogen together with monomer (e.g. ethylene).

35 For solution phase reactors, the reaction temperature used will generally be in the range 130 to 270°C, the reactor pressure will generally be in the

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 39 -

range 20 to 400 bar and the residence time will generally be in the range 0.005 to 1 hour. The solvent used will commonly be a hydrocarbon with a boiling point in the range 80-200°C.

5 Generally the quantity of catalyst used will depend upon the nature of the catalyst, the reactor types and conditions and the properties desired for the polymer product. Conventional catalyst quantities, such as described in the publications referred to herein, may be used.

10 The invention will now be illustrated by reference to the following non-limiting Examples:

15 **Ligand and complex synthesis**

All operations are carried out under an argon or nitrogen atmosphere using standard Schlenk, vacuum and drybox techniques. Ether, tetrahydrofuran (THF) and toluene solvents were dried with potassium benzophenone 20 ketol and distilled under argon prior to use. Other solvents were dried using 13X+13Å molecular sieves. All other chemicals were used as commercially available.

25 NMR spectra were recorded using a JEOL JNM-EX270 MHz FT-NMR spectrometer with tetramethylsilane (TMS) as an internal reference.

Direct inlet mass spectra were recorded using a VG TRIO 2 quadrupole mass spectrometer in electron impact ionization mode (70eV).

30 GC-MS analysis was performed using a Hewlett Packard 6890/5973 Mass Selective Detector in electron impact ionization mode (70eV), equipped with a silica capillary column (30m x 0.25 mm i.d.).

35 **EXPERIMENTAL; Complex Synthesis**

General Considerations. All reactions with organometallic reagents were carried out in an argon

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 40 -

atmosphere using standard Schlenk techniques. Solvents were dried and distilled under argon prior to use. Merck Silica 60 (0.1 % Ca) was employed in chromatographic purifications.

5 **Preparation of *rac*-[ethylenebis(4-(tert-butylidemethylsiloxy)-indenyl)-zirconium dichloride (5)**

10 **4-(tert-Butylidemethylsiloxy)-1-indanone (1).** To a solution of 4-hydroxy-1-indanone (25.0 g, 169 mmol) and imidazole (28.7 g, 422 mmol) in DMF (500 ml) was added *tert*-butylidemethylchlorosilane. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature and treated with water (500 ml) and extracted with diethyl ether (500 ml). The organic phase was collected and dried 15 over sodium sulfate. Evaporation gave a yellow oil which was distilled under reduced pressure to give indanone (1) (35.44 g, 135 mmol, 79.9%) as a colourless oil (120-121°C/0.1 mbar).

20 **4-(tert-Butylidemethylsiloxy)-1-indanone tosylhydrozone (2).** To a solution of indanone (1) (30.0 g, 114 mmol) in methanol (1000 ml) was added *p*-toluenesulfonyl-hydrazide (21.29 g, 114 mmol) and 10 drops of concentrated sulfuric acid. The reaction mixture was 25 then heated under reflux for 3 hours, whereafter the solution was concentrated and a crystallization followed overnight at room temperature. The crystalline tosylhydrozone (2) (40.38 g, 93.8 mmol, 82.2%) was isolated by filtration.

30 **4-(tert-Butylidemethylsiloxy)-indene (3).** To a solution of tosylhydrozone (2) (34.87 g, 81 mmol) in THF (350 ml) at 0°C was added dropwise *n*-butyllithium (99 ml, 247 mmol, 2.5 M solution in hexane). After the addition was 35 complete the solution was stirred at room temperature overnight. The reaction solution was then treated with ice water (400 ml) and acidified with hydrochloric acid

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 41 -

(5% solution). The acidic solution was extracted with diethyl ether (3 x 250 ml), the organic fractions were combined and washed successively with aqueous sodium bicarbonate solution and brine, and dried over sodium sulfate. The solvents were removed by evaporation and the remaining yellow oil was distilled under reduced pressure to give indene (3) (6.94g, 28.2 mmol, 34.8%) as a pale yellow oil (82-83°C/0.2 mbar) as a mixture of two doublebond (1H and 3H)isomers.

10

Bis(4-(tert-butyldimethylsiloxy)-1-indenyl)ethane (4). To an ice cooled solution of indene (3) (8.5 g, 34.5 mmol) in THF (50 mL) was added *n*-BuLi (15.2 mL, 37.9 mmol, 2.5 M solution in hexane) and the reaction mixture stirred for two hours at room temperature. The solution was then cooled to -80°C and a solution of dibromoethane (3.24 g, 17.3 mmol) in THF (15 mL) was added dropwise. After addition was complete, the temperature of the reaction solution was slowly allowed to rise to room temperature and stirred overnight. The resulting solution was washed with saturated ammonium chloride solution (100 mL) and extracted with diethyl ether (2 x 100 mL). The organic fractions were combined and dried over sodium sulfate. Solvents were evaporated and the remaining oil was dissolved in a methanol/acetone mixture (3:1), cooling to -30°C gave (4) (0.68g, 7.6%) as a yellowish crystalline solid.

Rac-[ethylenebis(4-(tert-butyldimethylsiloxy)-indenyl]-zirconium dichloride (5). To a solution of (4) (0.68 g, 1.3 mmol) in THF (25 mL) at 0°C was added dropwise *n*-BuLi (1.05 mL, 2.63 mmol, 2.5 M solution in hexane), and the reaction mixture was stirred for three hours at room temperature. The resulting solution was added dropwise to a suspension of ZrCl₄ (0.39 g, 1.7 mmol) in THF (25 mL) at -80°C. The reaction mixture was gradually warmed to room temperature and stirred overnight. The

30

35

WO 03/000744

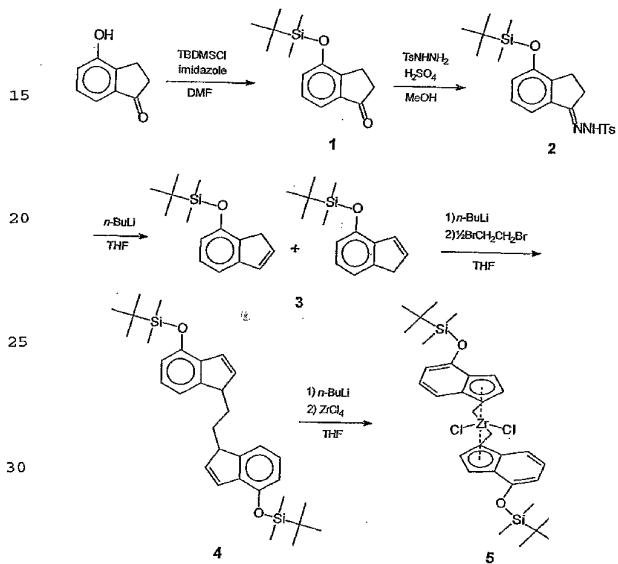
PCT/GB02/02853

- 42 -

solvents were evaporated, the remaining solid was extracted with CH_2Cl_2 (100 ml) and filtrated through Celite to remove lithium chloride. The solvent was evaporated and the crude product was extracted with diethyl ether (200 ml) and filtrated through Celite. Concentration and cooling to -30°C gave (5) (50 mg, 5.6%) as yellow microcrystals.

This reaction sequence is depicted in Diagram 1 below.

10



35

Diagram 1. Synthesis of *rac*-[ethylenebis(4-(tert-butyldimethylsiloxy)-indenyl)]-zirconium dichloride.

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 43 -

Preparation of *rac*-[dimethylsilylenebis(4-(*tert*-butyldimethylsiloxy)-2-methyl-indenyl)]-zirconium dichloride (10)

- 5 7-hydroxy-2-methyl-1-indanone (6) was prepared according to the procedure described by Bringmann and Jansen (Liebigs Ann. Chem. 1985, 2116-2125).
- 10 7-(*tert*-butyldimethylsiloxy)-2-methyl-1-indanone (7). To a solution of 7-hydroxy-2-methyl-1-indanone (6) (10.2 g, 37 mmol) and imidazole (3.02 g, 44 mmol) dissolved in DMF (200 ml) was added *tert*-butyldimethylchlorosilane (6.11 g, 41 mmol) in DMF (50 ml). The reaction mixture was stirred overnight at room temperature and treated with water (200 ml) and extracted with diethylether (2 x 200 ml). The combined organic phases were washed with aqueous NH₄Cl (300 ml), brine (100 ml) and dried over sodium sulfate. Evaporation gave (7) as a yellow oil which was used without further purification.
- 15 7-(*tert*-butyldimethylsiloxy)-2-methyl-1-indene (8). To a solution of 7 (13.0 g, 47.1 mmol) in THF/methanol (2:1, 500 ml) was added sodium borohydride (3.67 g, 94 mmol) in several portions. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. The clear colorless solution was diluted with diethylether (300 ml), washed with 5% HCl (2 x 300 ml), saturated aqueous NaHCO₃ (300 ml), brine (200 ml) and dried over anhydrous Na₂SO₄. Evaporation of volatiles gave brownish oil which was used without further purification.
- 20 The oil (11.2 g) was dissolved in toluene (300 ml) and anhydrous oxalic acid (10.8 g, 120 mmol) was added. The mixture was heated at 100°C for 1 hour and allowed to cool to room temperature. After decanting the solution on water it was diluted with diethyl ether (400 ml). The organic phase was washed with water (300 ml), 5% HCl (2
- 25 35

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 44 -

x 300 ml), saturated aqueous NaHCO₃ (300 ml), brine (200 ml) and dried over anhydrous Na₂SO₄. The solvents were removed under reduced pressure to give brown oil. The crude product was purified by flash chromatography (99% 5 hexane/1% ethyl acetate) to yield 8 (3.1 g) as a colorless oil.

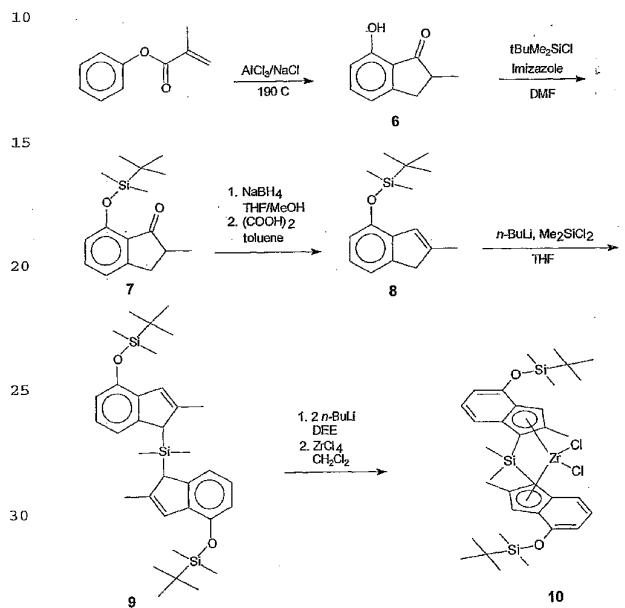
Bis(4-(tert-butyldimethylsiloxy)-2-methyl-1-indenyl)dimethylsilane (9). To an ice cooled solution of 10 8 (2.70 g, 10.4 mmol) in THF (50 mL) was added n-BuLi (4.2 mL, 10.5 mmol, 2.5 M solution in hexane) dropwise. The ice bath was removed 5 minutes after completion of 15 the addition of n-BuLi and the reaction mixture was stirred for 40 minutes at room temperature. The orange solution was then cooled to 0°C and a solution of dichlorodimethylsilane (0.67 g, 5.2 mmol) in THF (5 mL) was dropwise added. The reaction mixture was slowly 20 allowed to attain room temperature and stirred overnight. The resulting solution was washed with saturated ammonium chloride solution (100 mL) and extracted with diethyl ether (2 x 100mL). The organic fractions were combined and dried over sodium sulfate. The solvents were evaporated and the remaining oil was 25 purified by flash chromatography (99% pentane/1% diethyl ether) to yield a mixture of rac- and meso-9 (1.91 g, 64 %) as a yellow oil.

Rac-[dimethylsilylenebis(4-(tert-butyldimethylsiloxy)-2-methyl-indenyl)]-zirconium dichloride (10). To a pale 30 yellow solution of 9 (0.42 g, 0.73 mmol) in Et₂O (15 mL) at - 40°C was added dropwise n-BuLi (0.60 mL, 1.50 mmol, 2.5 M solution in hexane) and the reaction mixture was stirred for 15 minutes at -40°C and then at room 35 temperature for 1.5 hours. The solvent was removed in vacuo and the resulting yellowish powder was mixed with ZrCl₄ (0.17 g, 0.73 mmol). Precooled CH₂Cl₂ (-80°C, 50 mL) was added at -80 °C. The resulting red suspension

- 45 -

was gradually warmed to room temperature and stirred overnight. The resulting red solution was filtered through Celite to remove lithium chloride and the solvent was evaporated. The crude product was extracted with Et_2O , concentrated and cooled to -30°C to give 10 as an orange powder.

This reaction sequence is depicted in Diagram 2 below.



35 **Diagram 2.** Synthesis of *rac*-[dimethylsilylenebis(4-(tert-butyldimethylsiloxy)-2-methyl-indenyl)]-zirconium dichloride.

Preparation of [(N-*tert*-butyl-amido)-dimethyl-(η^5 -inden-4-yloxy)-silane]-titanium dichloride (15)

5 4-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-1-indanone (1). To a solution of 4-hydroxy-1-indanone (25.0 g, 169 mmol) in DMF (500 ml) was triethylamine (22.2 g, 220 mmol) added, to the resulting solution was *tert*-butyldimethylchlorosilane (28.0 g, 186 mmol) added. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature and treated with water (500 ml) and extracted with diethyl ether (500 ml). The organic phase was collected and dried over sodium sulfate. Evaporation gave a yellow oil which was distilled under reduced pressure to give the indanone (36.68 g, 140 mmol, 82.7%) as a colourless oil (120-121°C/0.1 mbar).

10 4-Hydroxyindene (11). To a solution of 4-(*tert*-butyldimethylsiloxy)-1-indanone (35.0 g, 133 mmol) in methanol/THF (100ml:200ml) was NaBH₄ (7.57 g, 200 mmol) added in portions at 0 °C. The reaction mixture is stirred overnight. The resulting solution is poured on ice, acidified with concentrated hydrochloric acid to pH = 1 and extracted with diethyl ether (2 x 200 ml). The 15 organic fractions were combined and washed with brine, water and dried over sodiumsulfate. The solvents were evaporated and the remaining oil (silcoxyindanol) was dissolved in toluene (300 ml). To this solution was oxalic acid (24.0 g, 267 mmol) added. The mixture was heated under reflux for 3 hours, whereafter the reaction 20 mixture was washed with a 10 % aqueous solution of NaHCO₃ and dried over sodiumsulfate. The solvent was removed by evaporation. The remaining yellow oil was dissolved in THF (300 ml) and treated with tetra-*n*-butylammonium 25 fluoride (69.6 g, 266 mmol) at 0 °C and stirred for 30 min at room temperature. The reaction solution was treated with a saturated NH₄Cl solution (200 ml) and

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 47 -

extracted with diethyl ether (2 x 200 ml). The organic phase was collected, evaporation of solvent left a solid which was recrystallized from methanol to give a pale yellow solid (11.45 g, 86.6 mmol, 65.1%).

5

N-(tert-Butyl)-N-(1-(1H-4-indenyloxy)-1,1-dimethylsilyl)amine (12). 4-Hydroxyindene (9.25 g, 70 mmol) was dissolved in methylenechloride (200 ml) and the solution was cooled to 0 °C. To this solution was triethylamine (10.7 g, 105 mmol) added. The reaction mixture was stirred for 1 h and then **N-(tert-butyl)-N-(1-chloro-1,1-dimethylsilyl)amine** (13.95 g, 84 mmol) added. The mixture was stirred for 2 h at 0 °C and then the flask was warmed to room temperature and stirred overnight. The solvent was then removed by evaporation and the residue was extracted with hexane (2 x 40 ml) and filtered. Solvent was removed under reduced pressure leaving 14.6 g (56 mmol, 79.8 %) of the silylamine as a yellow liquid.

20

N-(tert-Butyl)-N-(1-(1H-4-indenyloxy)-1,1-dimethylsilyl)amine dilithium salt (13). To a solution of **N-(tert-Butyl)-N-(1-(1H-4-indenyloxy)-1,1-dimethylsilyl)amine** (13.6 g, 52 mmol) in hexane (200 ml) at 0°C was added dropwise *t*-butyllithium (86 ml, 129 mmol, 1.5 M solution in pentane). The reaction mixture was stirred overnight at room temperature. The resulting off-white precipitate was collected via filtration, washed with hexane (100 ml) and dried under reduced pressure to give 9.8 g (36 mmol, 69.2 %) of the dilithium salt as an off-white solid.

[(N-tert-butylamido)-dimethyl-(η⁵-inden-4-yloxy)-silane]-titanium dichloride (14). $TiCl_3(THF)_3$ (7.1g, 19.1 mmol) was suspended in THF (50 ml). To this solution was a solution of **N-(tert-butyl)-N-(1-(1H-4-indenyloxy)-1,1-dimethylsilyl)amine dilithium salt** (5.2 g, 19.1 mmol) in

- 48 -

THF (200 ml) added. The reaction solution was stirred for 1 h. To the resulting solution was $PbCl_2$ (3.45 g, 12.4 mmol) added and the solution was stirred for 1 h. The solvent was removed under reduced pressure. The residue was then extracted with toluene (50 ml), the solution was filtered, and the toluene was removed under reduced pressure. The residue was then titrated with hexane (50 ml) and the precipitate was collected via filtration, washed with hexane and dried under vacuum to give the titanium dichloride (3.72 g, 9.9 mmol, 51.6%) as an orange solid.

This reaction sequence is depicted in Diagram 3 below.

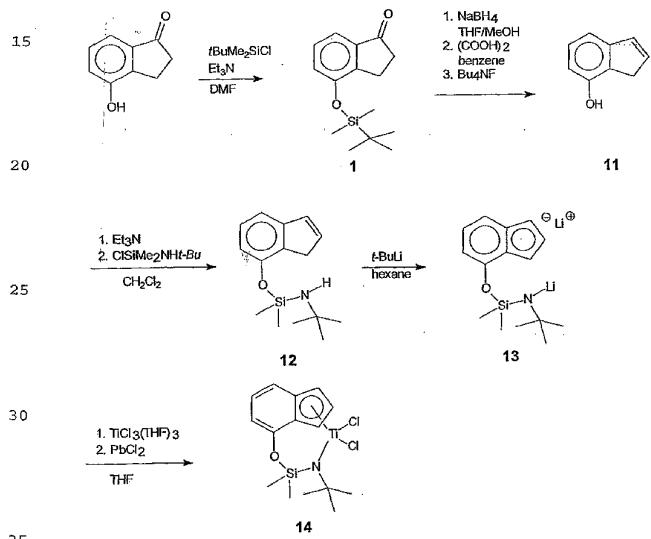


Diagram 3. Synthesis of [(N-tert-butylamido)-dimethyl- $(\eta^5$ -inden-4-yloxy)-silane]-titanium dichloride.

Polymerization Reactions

5 Ethylene (>99.95%), nitrogen (>99.999%) and n-pentane (> 97%) were used. 1-Hexene was purified by refluxing over sodium and distillation under an atmosphere of nitrogen.

10 Catalysts were prepared by mixing the co-catalyst (30 wt% MAO in toluene or 70 wt% HIBAO in toluene, both from Albemarle) in toluene to reach the desired Aluminium: M (Metal) molar ratio.

15 A feeding vessel in a glove box was charged with an appropriate amount of catalyst and transferred to a stirred (400 min⁻¹) Büchi 2.0/3.0 L stirred autoclave reactor. The reactor was purged with nitrogen and charged with n-pentane at ambient temperature. The reactor temperature was adjusted to +80°C and the feed of ethylene into the reactor begun. The partial 20 pressure of ethylene (10⁶ Pa (10.0 bar)) and total pressure (1.3 x 10⁶ Pa (13 bar)) were held constant by continuously feeding in monomer. After 30 minutes the reactor was vented and the polymer isolated.

25 When 1-hexene was used as comonomer its addition to the reactor was simultaneous with ethylene.

30 Table 1 below provides details of the polymerisations conducted. The catalysts used were either compound (5) (*infra*) or *rac*-[ethylenebis(2-(tertbutyldimethylsiloxy)-indenyl)]zirconium dichloride which is disclosed in WO97/28170 (*infra*).

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 50 -

Table 1

	HDPE	HDPE	LLDPE	LLDPE	HDPE	HDPE
	Comparative example	Compound (5) of example	Comparative example	Compound (5) of example	Comparative example	Compound (5) of example
5	Catalyst amount	0.25 μ mol	0.52 μ mol	0.27 μ mol	0.5 μ mol	0.25 μ mol
10	Polymer amount (g)	108	130	165	225	52
15	Polymerisation time (Min)	30	60	30	30	60
20	Cocatalyst	MAO	MAO	MAO	HIBAO	HIBAO
	Aluminium/Metal ratio	1000	900	900	900	1000
	Activity of metal (KgPol/g met h)	9472	2766	13399	9855	4560
	Comonomer	-	-	1-hexene	1-hexene	-
	Comonomer amount (ml)	-	-	50.0	30.0	-
	Comonomer amount (v-%)	-	-	2.4	3.3	-
	Medium	PENTANE	ISOBUTANE	PENTANE	ISOBUTANE	PENTANE
	Medium amount (ml)	1200	1800	1200	1800	1200

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 51 -

Monomer	ETHENE	ETHENE	ETHENE	ETHENE	ETHENE	ETHENE
Pressure tot (bar)	14	23	13	23	14	23
Temperature (°C)	80	80	80	95	80	80
CRYSTALLINITY (%)	67	64	53	43	71	-
MELTING TEMP. (°C)	135	134	122	116	133	-
MPR _s (g/10 min)	n.a.	<0.1	1.4	n.a.	1.32	-
MPR ₁ (g/10 min)	7.5	1.20	46.20	0.10	47.50	-
BD (kg/m ³)	70.00	-	178	-	190	-
T-VINYLENE (C=C/1000C)	0.01	0.04	0.00	0.04	0.01	-
VINYL (C=C/1000C)	0.50	0.34	0.53	0.17	0.62	-
VINYLDENE (C=C/1000C)	0.02	0.04	0.03	0.06	0.01	-
M _n	44300	63600	35200	143000	35700	-
M _w	145000	270000	86600	477000	88700	-
MWD	3.3	4.2	2.5	3.3	2.5	-

WO 03/000744

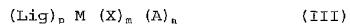
PCT/GB02/02853

- 52 -

Claims:

1. A metallocene catalyst in which the metal is coordinated by a η^5 cyclopentadienyl ligand which forms part of an indenyl or indenylid moiety, characterised in that said moiety is directly or indirectly substituted at the 4-, 5-, 6- or 7-position by a pendant siloxy or germyloxy group.

10 2. A catalyst as claimed in claim 1 of formula (III)



in which:

15 M is a transition metal ion or a lanthanide metal ion;

p is 1 or 2;

m is greater than or equal to 0;

n is greater than or equal to 0;

20 n+m is equal to the valency of the metal not satisfied by ligand or ligands Lig;

X is a ligand which co-ordinates to M selected from a η^5 hydrocarbyl, η^1 hydrocarbyl, halo, hydrocarbyl amino or hydrocarbyl amido ligand;

25 A is a σ -ligand; and

each ligand Lig which may be the same or different is a η^5 cyclopentadienyl ligand which forms part of an indenyl or indenylid moiety, characterised in that said moiety is directly or indirectly substituted at the 4-

30 5-, 6- or 7-position by a pendant siloxy or germyloxy group

3. A catalyst as claimed in claim 1 or 2 wherein M is a group 4 to 6 transition metal.

35 4. A catalyst as claimed in claim 3 wherein said metal is Cr, Ti, Zr or Hf.

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

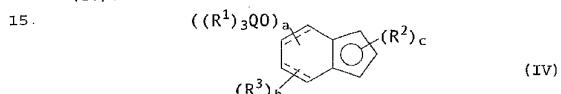
- 53 -

5. A catalyst as claimed in anyone of claims 2 to 4
wherein p is 2 and m is zero.

6. A catalyst as claimed in any one of claims 2 to 5
5 wherein each A is a halo, amido or C₁₋₁₂-hydrocarbyl
ligand.

7. A catalyst as claimed in claim 6 wherein each A is
a chloro ligand.

10 8. A catalyst as claimed in any one of claims 2 to 7
wherein each Lig is independently a negatively charged
indenyl or indenylid ligand moiety of the following formula
(IV) :



20 wherein one or more of the ring carbon atoms may be
replaced by a ring heteroatom;
each Q is either a silicon or a germanium atom;
either or both of the bonds shown as ----- may be
25 present or absent;
each R¹ which may be the same or different is a
hydrogen or a C₁₋₂₀ hydrocarbyl or a η^1 ligand, at least
one R¹ being other than hydrogen;
each R² is a hydrogen or a group bonded to the 5-
30 membered ring through a carbon, oxygen, silicon,
phosphorus, germanium, nitrogen or sulfur atom;
each R³ is a hydrogen or a group bonded to the 6-
membered ring through an atom of groups 14, 15 or 16 of
the periodic table (IUPAC) carbon, oxygen, silicon,
35 germanium, nitrogen, phosphorus or sulfur atom; or
two or more R² and/or two or more R³ groups attached
to adjacent ring atoms on the same ring together form a

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 54 -

5- to 8-membered fused ring; and optionally
one R² or R³ is -L-Z wherein L is a 1 to 4 atom
chain and Z is a second moiety of formula (IV) and
joined to L through one R² or R³, if present in which L
5 is one and the same chain common to both moieties,
a is an integer between 1 and 3,
b is an integer between 1 and 3, the sum of a and b
being no more than 4,
c is an integer between 1 and 3,
10 with the proviso that no more than one -L-Z group
is present in each ligand.

9. A catalyst as claimed in claim 8 wherein all the
ring atoms are carbon atoms.

15 10. A catalyst as claimed in claim 8 or 9 wherein both
---- bonds are present.

11. A catalyst as claimed in any one of claim 8 to 10
20 wherein Q is Si.

12. A catalyst as claimed in any one of claims 8 to 11
wherein each R¹ is independently a C₁₋₈ hydrocarbyl or C₁₋₈
alkylamine.

25 13. A catalyst as claimed in any one of claims 8 to 12
wherein R³ is a group bonded to the 6-membered ring
through a carbon, oxygen, silicon, germanium, nitrogen,
phosphorus or sulfur atom.

30 14. A catalyst as claimed in any one of claim 8 to 13
wherein each R² or R³ is independently a C₁₋₂₀ hydrocarbyl,
C₁₋₂₀ hydrocarbyl siloxy, C₁₋₂₀ hydrocarbyloxy, C₁₋₂₀
hydrocarbyl silyl group.

35 15. A catalyst as claimed in claim 14 wherein each R² or
R³ is independently a C₁₋₈ hydrocarbyl group or C₁₋₂₀

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 55 -

hydrocarbylsiloxy group attached to the ring via the oxygen atom.

16. A catalyst as claimed in any one of claims 8 to 15
5 wherein R³ is H.

17. A catalyst as claimed in any one of claims 8 to 16
wherein a group L-Z is present at the 1 or 3 position of
formula (IV).

10 18. A catalyst as claimed in claim 17 wherein L is SiR²₂
or (CR²)_q in which q is 1 to 3 and R₂ is as hereinbefore
defined.

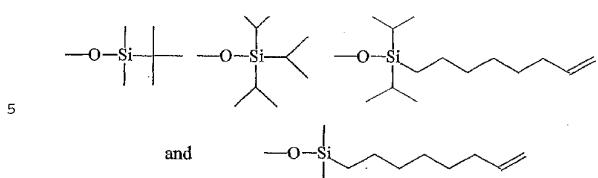
15 19. A catalyst as claimed in claim 18 wherein L is
(CH₂)_q or Si(CH₃)₂.

20. A catalyst as claimed in any of claims 8 to 19
wherein at least one group -OQ(R¹)₃ is a siloxy or
20 germyloxy group directly attached to the 4-position or
7-position.

21. A catalyst as claimed in any one of claims 8 to 20
where a, b and c are 1.

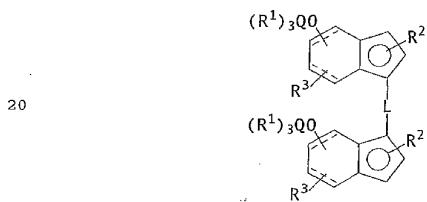
25 22. A catalyst as claimed in any one of claims 8 to 20
wherein at least two groups -OQ(R¹)₃ are present, one at
position 4, one at position 7 of formula (IV).

30 23. A catalyst as claimed in any one of claims 8 to 22
wherein (R¹)₃OO- is selected from the group consisting of
OSi(CH₃)₂N(C₁₋₆-alkyl)H,



10 24. A catalyst as claimed in any one of claims 8 to 23
wherein Z is present and both moieties of formula (IV)
are identical.

15 25. A catalyst as claimed in claim 2 wherein Lig is of
formula



wherein R¹, R², R³, Q and L are as hereinbefore defined.

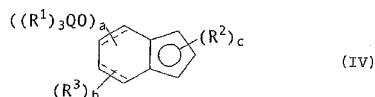
26. An olefin polymerisation catalyst system comprising
or produced by the reaction of:

- 30 (i) a metallocene catalyst as claimed in any one
of claims 1 to 25; and
(ii) a cocatalyst/catalyst activator.

35 27. A process for olefin polymerisation comprising
polymerising an olefin in the presence of a metallocene
catalyst as claimed in claim 1 to 25.

28. A process for the preparation of a metallocene catalyst as claimed in any one of claim 1 to 25 which comprises metallating a n^5 cyclopentadienyl ligand which forms part of an indenyl or indenylid moiety with a transition metal or a lanthanide, characterised in that said moiety is directly or indirectly substituted at the 4-, 5-, 6- or 7-position by a pendant siloxy or germyloxy group.

10 29. A compound of formula (IV)



15

(wherein one or more of the ring carbon atoms may be replaced by a ring heteroatom;

each Q is either a silicon or a germanium atom; either or both of the bonds shown as ----- may be

20 present or absent;

each R¹ which may be the same or different is a hydrogen or a C₁₋₂₀ hydrocarbyl or a n^1 ligand example a σ ligand at least one R¹ being other than hydrogen;

25 each R² may be hydrogen or a group bonded to the 5-membered ring through an atom of groups 14, 15 or 16 of the periodic table (IUPAC) carbon, oxygen, silicon, germanium, nitrogen or sulfur;

each R³ may be hydrogen or a group bonded to the 6-membered ring through an atom of groups 14, 15 or 16 of the periodic table (IUPAC); or

30 two or more R² and/or two or more R³ groups attached to adjacent ring atoms on the same ring together form a 5- to 8-membered fused ring; and optionally

one R² or R³ is -L-Z wherein L is a 1 to 4 atom chain and Z is a second moiety of formula (IV) and joined to L through one R² or R³, if present in which L is one and the same chain common to both moieties,

WO 03/000744

PCT/GB02/02853

- 58 -

a is an integer between 1 and 3,
b is an integer between 1 and 3, the sum of a and b
being no more than 4,
c is an integer between 1 and 3,
5 with the proviso that no more than one -L-Z group
is present in each ligand In) and salts and complexes
thereof.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		In al Application No PCT/GB 02/02853
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F4/60 C08F10/00 C07F7/18 C07F17/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbol) 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	LINNOLAHTI, MIKKO ET AL: "Theoretical Study on the Factors Controlling the Accessibility of Cationic Metal Centers in Zirconocene Polymerization Catalysts" MACROMOLECULES (2000), 33(25), 9205-9214, XP002187589 page 9210, column 1, paragraph 6 page 9210, column 2, paragraph 1 example S14 page 9211; example S14; table 3 page 9211, column 1, paragraph 2 page 9212, column 2, paragraphs 2,3 page 9207, column 1, paragraph 4 -----	1-12, 16-19, 21, 25-27,29 28 -----
Y		
<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		
U document which may throw doubt 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		
Date of the actual completion of the International search 27 September 2002		Date of mailing of the International search report 10/10/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2290 HV Hilversum Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Fischer, B

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		In ional Application No F, GB 02/02853
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	LUTTIKHEDDE H J G ET AL: "Bis(triisopropylsiloxyindenyl) zirconocenes" JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 555, no. 1, 25 March 1998 (1998-03-25), pages 127-134, XP004128622 ISSN: 0022-328X page 128; figure 1 ----	28
X	WO 93 11258 A (BIOXYTECH) 10 June 1993 (1993-06-10) example 4 ----	29
X	TANAKA, KIYOSHI ET AL: "Synthetic studies on a picrotoxane sesquiterpene, coriamyrtin. II. An effective stereocontrolled synthesis of the picrotoxane skeleton except for a C1 unit at the C9 position and functionalization of the five-membered ring" CHEM. PHARM. BULL. (1983), 31(6), 1958-71 ' XP001108954 page 1963, column 1; example 30 ----	29
X	US 6 160 184 A (MCMORRIS TREVOR C) 12 December 2000 (2000-12-12) figure 3; example 40 ----	29

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				Int'l Application No PCT/GB 02/02853
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9311258	A 10-06-1993	FR 2684378 A1 FR 2687664 A1 AU 3259393 A DE 69212334 D1 DE 69212334 T2 EP 0625209 A1 WO 9311258 A1 JP 7506331 T US 5543298 A	04-06-1993 27-08-1993 28-06-1993 22-08-1996 09-01-1997 23-11-1994 10-06-1993 13-07-1995 06-08-1996	
US 6160184	A 12-12-2000	US 5723632 A US 2001029303 A1 AU 3744397 A EP 0918776 A1 JP 2000515552 T WO 9805669 A1 US 6252093 B1 US 5856580 A	03-03-1998 11-10-2001 25-02-1998 02-06-1999 21-11-2000 12-02-1998 26-06-2001 05-01-1999	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

C 0 7 F 7/18

W

(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,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72) 発明者 ペンニンカンガス, アンティ

フィンランド国, 20780 カーリナ, アセンタジヤンカトウ 4

(72) 発明者 ウィレン, カール - エリック

フィンランド国, 2940 エスパー, ピーラジヤテルトウンティー 8 ピー

F ターム(参考) 4H049 VN01 VN06 VP01 VP03 VQ02 VQ05 VQ12 VQ20 VR23 VR24

VR32 VR41 VU14 VW02

4H050 AA01 AA03 AB40

4J128 AA01 AB00 AB01 AC01 AC10 AC28 AC42 AC49 AD06 AD11
AD13 AD15 AD19 BA00A BA00B BA01B BB00A BB00B BB01B BC12B
BC15B BC16B BC25B EA01 EB02 EB04 EB05 EB07 EB09 EB10
EB16 EC01 EC03 FA02 GA01 GA05 GA06 GA09 GA18 GA19