

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4050803号
(P4050803)

(45) 発行日 平成20年2月20日(2008.2.20)

(24) 登録日 平成19年12月7日(2007.12.7)

(51) Int.Cl.

C07F 17/00 (2006.01)

F 1

C07F 17/00

請求項の数 6 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平8-336646
 (22) 出願日 平成8年12月17日(1996.12.17)
 (65) 公開番号 特開平9-176178
 (43) 公開日 平成9年7月8日(1997.7.8)
 審査請求日 平成15年12月16日(2003.12.16)
 (31) 優先権主張番号 19547248.9
 (32) 優先日 平成7年12月18日(1995.12.18)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31) 優先権主張番号 19547247.0
 (32) 優先日 平成7年12月18日(1995.12.18)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 500289758
 バーゼル・ポリオレフィン・ゲーエムベーハー
 ドイツ連邦共和国ヴェッセリング5038
 9, ブリューレル・シュトラーセ 60
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男
 (74) 代理人 100096013
 弁理士 富田 博行
 (74) 代理人 100094008
 弁理士 沖本 一曉

最終頁に続く

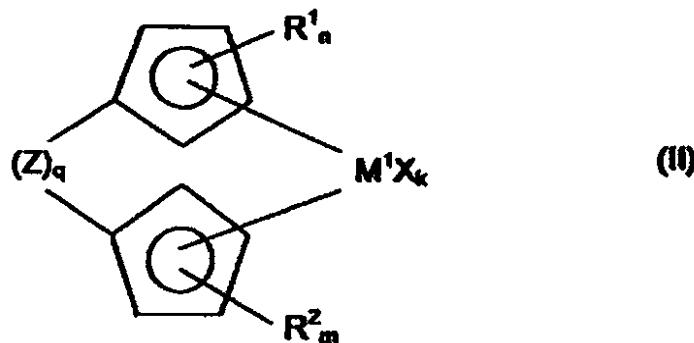
(54) 【発明の名称】生成物混合物中の副生物の濃度を低下させる方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メタロセンの合成において形成された生成物混合物中のメソ形のキラル架橋したメタロセンの濃度を低下させる方法であつて、前記混合物が式 I I のメタロセンのラセミ形およびメソ形を含んでなり、：

【化 1】



10

式中、

M¹は元素の周期表の遷移族 I V の金属、

R¹は同一であるか、もしくは異なり、それぞれ水素原子、S i R³₃であり、ここでR³は同一であるか、もしくは異なり、それぞれ水素原子もしくはC₁ ~ C₂₀ - アルキル、C₁

20

~ C₁₀ - フルオロアルキル、C₁ ~ C₁₀ - アルコキシ、C₆ ~ C₂₀ - アリール、C₆ ~ C₁₀ - フルオロアリール、C₆ ~ C₁₀ - アリールオキシ、C₂ ~ C₁₀ - アルケニル、C₇ ~ C₄₀ - アリールアルキル、C₇ ~ C₄₀ - アルキルアリールもしくはC₈ ~ C₄₀ - アリールアルケニルであるか、またはR¹はC₁ ~ C₂₅ - アルキル、C₂ ~ C₂₅ - アルケニル、C₃ ~ C₁₅ - アルキルアルケニル、C₆ ~ C₂₄ - アリール、C₅ ~ C₂₄ - ヘテロアリール、C₇ ~ C₃₀ - アリールアルキル、C₇ ~ C₃₀ - アルキルアリール、フッ素化C₆ ~ C₂₄ - アリール、フッ素化C₇ ~ C₃₀ - アリールアルキル、フッ素化C₇ ~ C₃₀ - アルキルアリールもしくはC₁ ~ C₁₂ - アルコキシであるか、または2個以上の基R¹が、これらの基R¹とそれらに結合するシクロペントジエニル環の原子とでC₄ ~ C₂₄ - 環系（これらも置換されていてもよい）を形成するように、互いに結合していくてもよく、

10

R²は同一であるか、もしくは異なり、それぞれ水素原子、S i R³₃であり、ここでR³は同一であるか、もしくは異なり、それぞれ水素原子もしくはC₁ ~ C₂₀ - アルキル、C₁ ~ C₁₀ - フルオロアルキル、C₁ ~ C₁₀ - アルコキシ、C₆ ~ C₁₄ - アリール、C₆ ~ C₁₀ - フルオロアリール、C₆ ~ C₁₀ - アリールオキシ、C₂ ~ C₁₀ - アルケニル、C₇ ~ C₄₀ - アリールアルキル、C₇ ~ C₄₀ - アルキルアリールもしくはC₈ ~ C₄₀ - アリールアルケニルであるか、またはR²はC₁ ~ C₂₅ - アルキル、C₂ ~ C₂₅ - アルケニル、C₃ ~ C₁₅ - アルキルアルケニル、C₆ ~ C₂₄ - アリール、C₅ ~ C₂₄ - ヘテロアリール、C₇ ~ C₃₀ - アリールアルキル、C₇ ~ C₃₀ - アルキルアリール、フッ素化C₁ ~ C₂₅ - アルキル、フッ素化C₆ ~ C₂₄ - アリール、フッ素化C₇ ~ C₃₀ - アリールアルキル、フッ素化C₇ ~ C₃₀ - アルキルアリールもしくはC₁ ~ C₁₂ - アルコキシであるか、または2個以上の基R²が、これらの基R²とそれらに結合するシクロペントジエニル環の原子とでC₄ ~ C₂₄ - 環系（これらも置換されていてもよい）を形成するように、互いに結合していくてもよく、

20

nは4であり、

mは4であり、

Xは同一であるか、または異なり、それぞれハロゲン原子またはC₁ ~ C₂₀ - アルキル、C₁ ~ C₂₀ - アルコキシまたはC₆ ~ C₁₄ - アリールオキシであり、

kは2であり、

Zは2個のシクロペントジエニル環の間の構造架橋であり、そしてqは1であり、

前記方法は、1種またはそれ以上のメタロセン生成物ならびに1種またはそれ以上の有機金属副生物および/または無機副生物を含む混合物を、極性抽出組成物の全体積を基準として5~100体積%の量で1種またはそれ以上の極性有機溶媒を含む前記極性抽出組成物とを5分~24時間接触させ、低下した濃度のメソ形のメタロセンをもつ所望のラセミ形のメタロセンを得る工程を含み、

30

前記極性有機溶媒が、アルコール、アミン、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、カルボン酸エステル、エーテル、ヘテロ芳香族化合物、ニトリル、ハロ芳香族化合物、ニトロ化合物またはこれらの組合せである、

前記方法。

【請求項2】

前記極性有機溶媒が、アルコールまたはケトンである、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記混合物が、前記メタロセン合成中に形成された粗生成物である、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

前記メソ形のメタロセンの濃度が、前記方法中に得られた前記所望の生成物の全量を基準として、10重量%以下に低下させる、請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

無機塩類および/または共有結合金属ハロゲン化物である、無機副生物の濃度が、前記方法中に得られた前記生成物の全量を基準として、5重量%以下に低下させる、請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

40

50

前記メタロセンの合成中に形成した生成物混合物中のキラル架橋したメタロセンのメソ形の濃度を低下させるために、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法における極性抽出剤の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、メタロセン合成に際して形成された生成物混合物中の有機金属副生物および/または無機副生物の濃度を低下させる方法、特にメタロセン合成に際して形成される異性体メタロセンおよび/または金属ハロゲン化物を分離する方法に関する。

【0002】

10

【従来の技術】

メタロセンは、所望により1種またはそれ以上の助触媒と組み合わせて、オレフィン類の重合および共重合のための触媒として使用できる。特に、これらの触媒はハロゲン含有メタロセン錯体から製造され、これをたとえばアルミニノキサンにより重合活性カチオン性メタロセン錯体に変換できる(欧洲特許出願公開EP-A-129368号)。

【0003】

メタロセンの合成については知られている(米国特許US4752597、US5017714、US5103030;欧洲特許出願公開EP-A-336128、EP-A-387690、EP-A-530647、EP-A-537686、EP-A-549900号;H.H.Brintzinger,D.Fischer,R.Mulhaupt,B.RiegerおよびR.Waymouth,Angew.Chem.,107(1995)1255;Angew.Chem.Int.Ed.Engl.,34(1995)1143;M.AulbachおよびF.Kuber,ChiuZ,28(1994)197)。この目的のためには、金属化合物、たとえば金属アルコキシドまたは金属ハロゲン化物、たとえばTiCl₄、ZrCl₄、HfCl₄を多様なシクロペンタジエニル-金属化合物と反応させることができる。この反応ではかなりの量の無機副生物(たとえば塩類)が生成し、これらはメタロセンと混和している。メタロセンをオレフィン重合の触媒として用いる場合、これらの無機副生物が触媒活性を損なう。メタロセン触媒を担体に付与するためにはメタロセンを一般に助触媒で活性化し、非極性溶剤中の溶液として固体担体に付与する。この際にも、用いるメタロセン中の無機副生物の含量は低いことが有利である。

20

【0004】

30

一般にメタロセンと無機副生物との分離はメタロセンを有機溶剤に溶解することにより行われており、これにより無機副生物を貧溶解性成分として除去できる。トルエンおよびジクロロメタンが溶剤として特に頻繁に用いられるが、他の溶剤、たとえばテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、脂肪族、芳香族および塩素化炭化水素も用いられる。この方法の欠点は、慣用されるこれらの有機溶剤には多くのメタロセンが中程度に溶解しうるにすぎず、したがって大量の溶剤、大型の濾過装置、および多大な時間が必要なことである。さらに、有毒または環境にとって不都合な溶剤を大量に用いることが多い。無機副生物は著しく微細な形態で得られる場合が多いので、濾過助剤を添加して加圧下に濾過を行った場合ですら濾過時間が著しく長くなる可能性がある。またメタロセンを可能な限り完全に濾液から分離するためには、一般に溶剤を留去しなければならない。これは、塩基、プロトン性化合物などの不純物および微量の水分に対して、また熱に対しても、それらのメタロセン溶液の安定性が限られているという問題を提起する。

40

【0005】

さらに、メタロセンの合成によりかなりの量の有機金属副生物(たとえば異性体)が形成される可能性があり、これらが目的のメタロセンと混合し、その触媒特性を損なう可能性がある。たとえば、オレフィンの重合用として特に好ましい架橋ビスインデニルメタロセンは一般にラセミ形およびメソ形の混合物として生成する。しかし、しばしばオレフィンの立体選択的重合のためにはこれらの異性体化合物のうちの一方(すなわちラセミ化合物

50

) が適するにすぎず、他方の異性体（架橋ビスインデニルメタロセンの場合は、これは通常はメソ形である）はより低い立体選択性をもつ頻度が高く、分離除去される。

【0006】

目的とするメタロセンの単離は、合成に際して得た粗生成物を好適な溶剤に完全に溶解し（H. G. Altら, J. Organomet. Chem., 472 (1994) p. 113）、次いで分別結晶化または分別沈殿により、目的外の有機金属副生物（たとえば異性体）の濃度を低下させることによって行うことができる。慣用される溶剤には多くのメタロセンが中程度に溶解しうるにすぎないので、粗生成物を完全に溶解するには大量の溶剤、大型の濾過装置、および多大な時間が必要である。この方法は、比較的高い純度の特定のメタロセンを得たい場合にはかなりの収率損失を伴うことがある。さらに、完全に溶解するためには有毒または環境にとって不都合な溶剤を大量に用いることが多い。さらに、溶解した形のメタロセンの多くは塩基、プロトン性化合物などの不純物および微量の水分に対して、また熱に対しても敏感である。
10

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

したがって本発明の目的は、メタロセン合成に際して形成された有機金属副生物および／または無機副生物の濃度を低下させるための簡単で緩和かつ効果的な方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

したがって本発明は、メタロセン合成に際して形成された生成物混合物中の有機金属副生物および／または無機副生物の濃度を低下させる方法であって、1種またはそれ以上のメタロセンならびに1種またはそれ以上の有機金属副生物および／または無機副生物を含む混合物を極性抽出剤で処理することを含む方法を提供する。
20

本発明方法で処理される混合物は、好ましくはメタロセン合成に際して直接に形成された粗生成物である。しかし粗生成物をたとえば溶剤で前処理することもできる。

【0009】

本発明の目的に関して、「無機副生物」という用語は、たとえば無機塩類または共有結合金属ハロゲン化物（たとえばフッ化物、塩化物、臭化物またはヨウ化物）を意味する。無機塩類は、たとえば式（I）を有する：
30



式中、

M^2 は元素の周期表の I、II または III 主族の金属、 Z_n または Cd、好ましくは Li、Na、K、Mg または Ca、特に好ましくは Li または Na であり、

X^2 は同一であるか、または異なり、それぞれハロゲン原子、たとえばフッ素、塩素、臭素またはヨウ素、好ましくは塩素、臭素またはヨウ素、特に好ましくは塩素であり、そして

\circ は M^2 の原子価に対応し、1、2 または 3 である。

【0010】

式（I）の塩類の例は LiF、LiCl、LiBr、LiI、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、CaF₂、CaCl₂、CaBr₂、CaI₂、CsF、CsCl、CsBr、CsI、MgF₂、MgCl₂、MgBrCl、BaCl₂、BaI₂、AlF₃、AlCl₃、AlBrCl₂、ZnCl₂、ZnBr₂、CdCl₂、CdBrI である。
40

共有結合金属ハロゲン化物の例は、元素の周期表の遷移族 II 族、IV 族、V または VI 族、特に IV 族の金属のハロゲン化物、たとえば TiCl₄、ZrCl₄ または HfCl₄ である。

【0011】

「無機副生物」という用語は、目的とするメタロセンが混合物の小部分（たとえば 50 重量%未満）を構成するにすぎず、「無機副生物」と呼ばれる 1 種またはそれ以上の成分が
50

主量で存在する場合にも用いられる。

本発明の目的に關して「有機金属副生物」という用語は、目的とするメタロセンと同一の金属を含有し、少なくとも1個の炭素含有配位子、特に η -配位子、たとえばシクロペンタジエニル配位子がこの金属に結合したすべての有機金属化合物を意味する。この定義からは、精製または品質向上すべき目的メタロセン自体は除外される。

【0012】

「有機金属副生物」に包含される化合物の例は、目的メタロセンの異性体であるメタロセン、目的メタロセンの異性体ではない他のメタロセン、メタロセン合成に際して不完全な反応の結果として形成または残留する、有機金属化合物（たとえば金属アルキル化合物、たとえばブチルリチウムまたはグリニヤール試薬）、オリゴマーおよびポリマー状の反応生成物、ならびに目的メタロセンまたは上記副生物のいずれかから、不純物、たとえば水、アルコール類、アミン類、塩基性化合物、空気との反応により、または熱分解により形成された化合物である。「有機金属副生物」という用語は、目的とするメタロセンが混合物の小部分（たとえば50重量%未満）を構成するにすぎず、「有機金属副生物」と呼ばれる1種またはそれ以上の成分が主量で存在する場合にも用いられる。

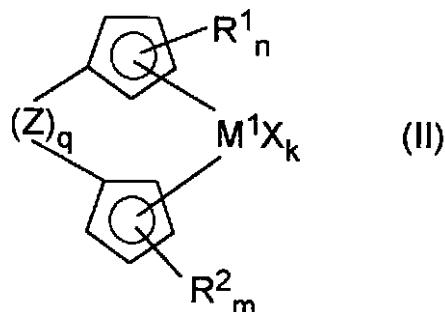
【0013】

混合物中に存在するメタロセン（1種または2種以上）は少なくとも1個の中心金属原子を含み、これに少なくとも2個の η -配位子、たとえばシクロペンタジエニル配位子が結合している。さらに、他の置換基、たとえばハロゲン、アルキル、アルコキシまたはアリールがこの中心金属原子に結合できる。中心金属原子は好ましくは元素の周期表の遷移族ⅢⅣ、Ⅴ、ⅥまたはⅦの元素、特に元素の周期表の遷移族Ⅴの元素、たとえばZrまたはHfである。本発明の目的に關して、シクロペンタジエニル配位子は非置換シクロペンタジエニル基、または置換シクロペンタジエニル基、たとえばメチルシクロペンタジエニル、インデニル、2-メチルインデニル、テトラヒドロインデニル、ベンゾインデニル、フルオレニル、ベンゾフルオレニル、テトラヒドロフルオレニル、オクタヒドロフルオレニルである。 η -配位子、たとえばシクロペンタジエニル配位子は架橋していないか、または架橋していてもよく、1個または多数個の架橋、また環系を介したものも可能である。メタロセンという用語には、多核メタロセンとして知られる、1より多くのメタロセンフラグメントをもつ化合物も包含される。これらはいかなる置換パターンおよび架橋変異体をもつこともできる。これらの多核メタロセンの個々のメタロセンフラグメントは互いに同一タイプであってもよく、または異なってもよい。そのような多核メタロセンの例は、たとえば欧州特許出願EP-A-632063号、特開平（JP-A-）4-80214号、特開平（JP-A-）4-85310号、欧州特許出願EP-A-654476号に記載されている。

【0014】

式Ⅲの非架橋または架橋メタロセンが好ましい：

【化1】



式中、

M^1 は元素の周期表の遷移族ⅢⅣ、Ⅴ、ⅥまたはⅦの金属、特にZrまたはHfであり、

10

20

30

40

50

R¹は同一であるか、もしくは異なり、それぞれ水素原子、S i R³₃であり、ここでR³は同一であるか、もしくは異なり、それぞれ水素原子もしくはC₁～C₄₀基、たとえばC₁～C₂₀-アルキル、C₁～C₁₀-フルオロアルキル、C₁～C₁₀-アルコキシ、C₆～C₂₀-アリール、C₆～C₁₀-フルオロアリール、C₆～C₁₀-アリールオキシ、C₂～C₁₀-アルケニル、C₇～C₄₀-アリールアルキル、C₇～C₄₀-アルキルアリールもしくはC₈～C₄₀-アリールアルケニルであるか、またはR¹はC₁～C₃₀基、たとえばC₁～C₂₅-アルキル、たとえばメチル、エチル、t-ブチル、シクロヘキシリもしくはオクチル、フッ素含有C₁～C₂₅-アルキル、C₂～C₂₅-アルケニル、C₃～C₁₅-アルキルアルケニル、C₆～C₂₄-アリール、C₅～C₂₄-ヘテロアリール、たとえばピリジル、フリルもしくはキノリル、C₇～C₃₀-アリールアルキル、C₇～C₃₀-アルキルアリール、フッ素含有C₆～C₂₄-アリール、フッ素含有C₇～C₃₀-アリールアルキル、フッ素含有C₇～C₃₀-アルキルアリールもしくはC₁～C₁₂-アルコキシであるか、または2個以上の基R¹が、これらの基R¹とそれらに結合するシクロペンタジエニル環の原子とでC₄～C₂₄-環系(これらも置換されていてもよい)を形成するように、互いに環状に結合していくよく、

R²は同一であるか、もしくは異なり、それぞれ水素原子、S i R³₃であり、ここでR³は同一であるか、もしくは異なり、それぞれ水素原子もしくはC₁～C₄₀基、たとえばC₁～C₂₀-アルキル、C₁～C₁₀-フルオロアルキル、C₁～C₁₀-アルコキシ、C₆～C₁₄-アリール、C₆～C₁₀-フルオロアリール、C₆～C₁₀-アリールオキシ、C₂～C₁₀-アルケニル、C₇～C₄₀-アリールアルキル、C₇～C₄₀-アルキルアリールもしくはC₈～C₄₀-アリールアルケニルであるか、またはR²はC₁～C₃₀基、たとえばC₁～C₂₅-アルキル、たとえばメチル、エチル、t-ブチル、シクロヘキシリもしくはオクチル、フッ素含有C₁～C₂₅-アルキル、C₂～C₂₅-アルケニル、C₃～C₁₅-アルキルアルケニル、C₆～C₂₄-アリール、C₅～C₂₄-ヘテロアリール、たとえばピリジル、フリルもしくはキノリル、C₇～C₃₀-アリールアルキル、C₇～C₃₀-アルキルアリール、フッ素含有C₆～C₂₄-アリール、フッ素含有C₇～C₃₀-アリールアルキル、フッ素含有C₇～C₃₀-アルキルアリールもしくはC₁～C₁₂-アルコキシであるか、または2個以上の基R²が、これらの基R²とそれらに結合するシクロペンタジエニル環の原子とでC₄～C₂₄-環系(これらも置換されていてもよい)を形成するように、互いに環状に結合していくよく、

nはq=0については5であり、nはq=1については4であり、

mはq=0については5であり、mはq=1については4であり、

Xは同一であるか、または異なり、それぞれハロゲン原子または1～20個の炭素原子をもつ炭化水素基、たとえばC₁～C₂₀-アルキル、C₁～C₂₀-アルコキシまたはC₆～C₁₄-アリールオキシであり、

kは1～4の整数であり、M¹=T i、Z rまたはH fである場合には好ましくは2であり、

Zは2個のシクロペンタジエニル環の間の構造架橋であり、そしてqは0または1である。

【0015】

Zの例は基(M²R⁴R⁵)_yであり、ここでM²は炭素、ケイ素、ゲルマニウムまたはスズであり、R⁴およびR⁵は同一であるか、または異なり、それぞれC₁～C₂₀-炭化水素基、たとえばC₁～C₁₀-アルキルまたはC₆～C₁₄-アリールであり、yは1または2である。Zは好ましくはCH₂、CH₂CH₂、CH(CH₃)CH₂、CH(C₄H₉)C(CH₃)₂、C(CH₃)₂、(CH₃)₂Si、(CH₃)₂Ge、(CH₃)₂Sn、(C₆H₅)₂Si、(C₆H₅)₂Si、(C₆H₅)₂Ge、(C₆H₅)₂Sn、(CH₂)₄Si、CH₂Si(CH₃)₂、O-C₆H₄または2,2-(C₆H₄)₂である。Zは1個またはそれ以上の基R¹および/またはR²と一緒に単環式または多環式の環系を形成していくよい。

【0016】

10

20

30

40

50

式 I I のキラル架橋メタロセン、特に q が 1 であり、かつ一方または両方のシクロペニタジエニル環が置換されて、それらがインデニル環を形成したものが特に好ましい。インデニル環は好ましくは特に 2 位、2, 4 位、2, 4, 5 位、2, 4, 6 位、2, 4, 7 位、2, 4, 5, 6 位において、 $C_1 \sim C_{20}$ 基、たとえば $C_1 \sim C_{10}$ -アルキルまたは $C_6 \sim C_{20}$ -アリールで置換されており、その際 2 個以上の置換基が環系を形成してもよい。

【0017】

以下のメタロセンの例は本発明を説明するためのものであって、本発明を限定するものではない：

ビス(シクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド

ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド

10

ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

(インデニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

(3-メチル-5-ナフチルインデニル)(2,7-ジ-t-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

(3-メチル-5-ナフチルインデニル)(3,4,7-トリメトキシフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

【0018】

(ペンタメチルシクロペニタジエニル)(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド

(シクロペニタジエニル)(1-オクテン-8-イルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド

20

(インデニル)(1-ブテン-4-イルシクロペニタジエニル)ジルコニウムジクロリド

[1,3-ビス(トリメチルシリル)シクロペニタジエニル](3,4-ベンゾフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

ビス(シクロペニタジエニル)チタンジクロリド

【0019】

ジメチルシランジイルビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド

ジメチルシランジイルビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド

ジメチルシランジイル(シクロペニタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド

ジメチルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド

30

ジメチルシランジイルビス(2-エチルインデニル)ジルコニウムジクロリド

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド

ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド

ジメチルシランジイルビス(4,5-ジヒドロ-8-メチル-7H-シクロペント[e]アセナフチレン-7-イリデン)ジルコニウムジクロリド

ジメチルシランジイル(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

【0020】

ジメチルシランジイル(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

ジメチルシランジイル(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

ジメチルシランジイル(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-エチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロリド

ジメチルシランジイル(2-メチルインデニル)(4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

40

50

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

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

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

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロリド

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

ジメチルフェニルシランジイルビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド

メチルフェニルシランジイル(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド

メチルフェニルシランジイルビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド

メチルフェニルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド

メチルフェニルシランジイルビス(2-エチルインデニル)ジルコニウムジクロリド

メチルフェニルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド

メチルフェニルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド

メチルフェニルシランジイルビス(4,5-ジヒドロ-8-メチル-7H-シクロペント[e]アセナフチレン-7-イリデン)ジルコニウムジクロリド

【0021】

メチルフェニルシランジイル(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

メチルフェニルシランジイル(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

メチルフェニルシランジイル(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

メチルフェニルシランジイル(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-エチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロリド

メチルフェニルシランジイル(2-メチルインデニル)(4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

メチルフェニルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

メチルフェニルシランジイルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

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

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

メチルフェニルシランジイルビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロリド

メチルフェニルシランジイルビス(2-エチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロリド

【0022】

ジフェニルシランジイルビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド

ジフェニルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド

ジフェニルシランジイルビス(2-エチルインデニル)ジルコニウムジクロリド

10

20

30

40

50

ジフェニルシランジイル(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド

ジフェニルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド

ジフェニルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド

ジフェニルシランジイル(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

ジフェニルシランジイル(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

【0024】

ジフェニルシランジイル(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

ジフェニルシランジイル(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-エチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロリド

ジフェニルシランジイル(2-メチルインデニル)(4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

ジフェニルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

ジフェニルシランジイルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

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

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

ジフェニルシランジイルビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロリド

ジフェニルシランジイルビス(2-エチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロリド

【0025】

1-シラシクロペンタン-1,1-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド

1-シラシクロペンタン-1,1-ビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド

1-シラシクロペンタン-1,1-ビス(2-エチルインデニル)ジルコニウムジクロリド

1-シラシクロペンタン-1,1-ビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド

1-シラシクロペンタン-1,1-ビス(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド

1-シラシクロペンタン-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

1-シラシクロペンタン-1-(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

1-シラシクロペンタン-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)-1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

【0026】

1-シラシクロペンタン-1-(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)-1-(2-エチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロリド

1-シラシクロペンタン-1-(2-メチルインデニル)-1-(4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド

10

20

30

40

50

1 - シラシクロペンタン - 1 , 1 - ビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド

1 - シラシクロペンタン - 1 , 1 - ビス (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド

1 - シラシクロペンタン - 1 , 1 - ビス (2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド

1 - シラシクロペンタン - 1 , 1 - ビス (2 - エチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド

1 - シラシクロペンタン - 1 , 1 - ビス (2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド

1 - シラシクロペンタン - 1 , 1 - ビス (2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド

ビス (シクロペンタジエニル) チタンジクロリド

【 0 0 2 7 】

エチレン - 1 , 2 - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド

エチレン - 1 , 2 - ビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド

エチレン - 1 - シクロペンタジエニル - 2 - (1 - インデニル) ジルコニウムジクロリド

エチレン - 1 - シクロペンタジエニル - 2 - (2 - インデニル) ジルコニウムジクロリド

エチレン - 1 - シクロペンタジエニル - 2 - (2 - メチル - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロリド

エチレン - 1 , 2 - ビス (2 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド

エチレン - 1 , 2 - ビス (2 - エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド

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

エチレン - 1 , 2 - ビス (2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド

エチレン - 1 , 2 - ビス (4 , 5 - ジヒドロ - 8 - メチル - 7 H - シクロペント [e] アセナフチレン - 7 - イリデン) ジルコニウムジクロリド

エチレン - 1 - (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) - 2 - (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド

【 0 0 2 8 】

エチレン - 1 - (2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) - 2 - (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド

エチレン - 1 - (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) - 2 - (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド

エチレン - 1 - (2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) - 2 - (2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド

エチレン - 1 - (2 - メチルインデニル) - 2 - (4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド

エチレン - 1 , 2 - ビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド

エチレン - 1 , 2 - ビス (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド

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

エチレン - 1 , 2 - ビス (2 - エチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド

エチレン - 1 , 2 - ビス (2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド

エチレン - 1 , 2 - ビス (2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド

エチレン - 1 , 2 - ビス (2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド

10

20

30

40

50

ド

【0029】

プロピレン - 2 , 2 - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - (1 - インデニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - (4 - フェニル - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - (9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - (2 , 7 - ジメトキシ - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - (2 , 7 - ジ - t - ブチル - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - (2 , 7 - ジブロモ - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - (2 , 7 - ジフェニル - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - (2 , 7 - ジメチル - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 - (3 - メチルシクロペンタジエニル) - 2 - (2 , 7 - ジブチル - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド

【0030】

プロピレン - 2 - (3 - t - ブチルシクロペンタジエニル) - 2 - (2 , 7 - ジブチル - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 - (3 - トリメチルシリルシクロペンタジエニル) - 2 - (3 , 6 - ジ - t - ブチル - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - [2 , 7 - ビス (3 - プテン - 1 - イル) - 9 - フルオレニル] ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - (3 - t - ブチル - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 , 2 - ビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 , 2 - ビス (2 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 , 2 - ビス (2 - エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 , 2 - ビス (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 , 2 - ビス (2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 , 2 - ビス (4 , 5 - ジヒドロ - 8 - メチル - 7H - シクロペント [e] アセナフチレン - 7 - イリデン) ジルコニウムジクロリド

【0031】

プロピレン - 2 - (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) - 2 - (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 - (2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) - 2 - (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 - (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) - 2 - (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 - (2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) - 2 - (2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド
 プロピレン - 2 - (2 - メチルインデニル) - 2 - (4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド

10

30

40

50

プロピレン - 2 , 2 - ビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド

プロピレン - 2 , 2 - ビス (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド

プロピレン - 2 , 2 - ビス (2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド

プロピレン - 2 , 2 - ビス (2 - エチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド

プロピレン - 2 , 2 - ビス (2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド

プロピレン - 2 , 2 - ビス (2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド

【 0 0 3 2 】

1 , 6 - ビス [メチルシリルビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド] ヘキサン

1 , 6 - ビス [メチルシリルビス (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド] ヘキサン

1 , 6 - ビス [メチルシリルビス (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド] ヘキサン

1 , 6 - ビス [メチルシリルビス (2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド] ヘキサン

1 , 6 - ビス [メチルシリルビス (2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド] ヘキサン

1 , 6 - ビス [メチルシリル (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) (4 , 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド] ヘキサン

1 - [メチルシリルビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド] - 6 - [エチルスタンニル (シクロペントジエニル) - (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド] ヘキサン

1 , 6 - ジシラ - 1 , 1 , 6 , 6 - テトラメチル - 1 , 6 - ビス [メチルシリルビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド] ヘキサン

1 , 4 - ジシラ - 1 , 4 - ビス [メチルシリルビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド] シクロヘキサン

【 0 0 3 3 】

[1 , 4 - ビス (1 - インデニル) - 1 , 1 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 4 - ジシラブタン] ビス (ペンタメチルシクロペントジエニルジルコニウムジクロリド)

[1 , 4 - ビス (9 - フルオレニル) - 1 , 1 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 4 - ジシラブタン] ビス (シクロペントジエニルジルコニウムジクロリド)

[1 , 4 - ビス (1 - インデニル) - 1 , 1 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 4 - ジシラブタン] ビス (シクロペントジエニルジルコニウムジクロリド)

[1 - (1 - インデニル) - 6 - (2 - フェニル - 1 - インデニル) - 1 , 1 , 6 , 6 - テトラエチル - 1 , 6 - ジシラ - 4 - オキサヘキサン] ビス (t - プチルシクロペントジエニルジルコニウムジクロリド)

[1 , 1 0 - ビス (2 , 3 - ジメチル - 1 - インデニル) - 1 , 1 , 1 0 , 1 0 - テトラメチル - 1 , 1 0 - ジゲルマデカン] ビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニルジルコニウムジクロリド)

(1 - メチル - 3 - t - プチルシクロペントジエニル) (1 - フェニル - 4 - メトキシ - 7 - クロロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド

【 0 0 3 4 】

(4 , 7 - ジクロロインデニル) (3 , 6 - ジメチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド

ビス(2,7-ジ-t-ブチル-9-シクロヘキシリフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

(2,7-ジメチルフルオレニル)[2,7-ビス(1-ナフチル)フルオレニル]ジルコニウムジクロリド

ジメチルシリルビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

ジブチルスタンニルビス(2-メチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

1,1,2,2-テトラエチルジシランジイル(2-メチルインデニル)(4-フェニルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

プロピレン-1-(2-インデニル)-2-(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

1,1-ジメチル-1-シラエチレンビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

【0035】

[4-(シクロペンタジエニル)-4,7,7-トリメチル(テトラヒドロインデニル)]ジルコニウムジクロリド

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

[4-(シクロペンタジエニル)-4,7-ジメチル-7-(1-ナフチル)(7-フェニルテトラヒドロインデニル)]ジルコニウムジクロリド

[4-(シクロペンタジエニル)-4,7-ジメチル-7-ブチル(6,6-ジエチルテトラヒドロインデニル)]ジルコニウムジクロリド

[4-(3-t-ブチルシクロペンタジエニル)-4,7,7-トリメチル(テトラヒドロインデニル)]ジルコニウムジクロリド

[4-(1-インデニル)-4,7,7-トリメチル(テトラヒドロインデニル)]ジルコニウムジクロリド

【0036】

ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジプロミド

ビス(インデニル)バナジウムジヨーダイド

ビス(フルオレニル)スカンジウムクロリド

(インデニル)(フルオレニル)ニオブジヨーダイド

(2-メチル-7-ナフチルインデニル)(2,6-ジ-t-ブチルフルオレニル)チタンジクロリド

(ペントメチルシクロペンタジエニル)(テトラヒドロインデニル)ハフニウムプロミドクロリド

(シクロペンタジエニル)(1-オクテン-8-イルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド

(インデニル)(2-ブテン-4-イルシクロペンタジエニル)チタンジクロリド

[1,3-ビス(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル](3,4-ベンゾフルオレニル)ニオブジクロリド

ビス(シクロペンタジエニル)チタンジプロミド

【0037】

ジメチルシランジイルビス(インデニル)チタンジプロミド

ジメチルシランジイルビス(テトラヒドロインデニル)ハフニウムジクロリド

ジメチルシランジイル(シクロペンタジエニル)(インデニル)チタンジクロリド

ジメチルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ハフニウムジクロリド

ジメチルシランジイルビス(2-エチルインデニル)スカンジウムクロリド

ジメチルシランジイルビス(2-ブチル-4,5-ベンゾインデニル)ニオブジヨーダイド

ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)チタンジヨーダイド

ジメチルシランジイルビス(4,5-ジヒドロ-8-メチル-7H-シクロペント[e]

10

20

30

40

50

アセナフチレン - 7 - イリデン) チタンジクロリド
ジメチルシランジイル (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) (2 - メチル - 4 - フ
エニルインデニル) チタンジクロリド

【 0 0 3 8 】

ジメチルシランジイル (2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) (2 - メチル - 4 - フ
エニルインデニル) ハフニウムジプロミド

ジメチルシランジイル (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) (2 - エチル - 4 - フ
エニルインデニル) スカンジウムクロリド

ジメチルシランジイル (2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) (2 - エチル - 4 - ナ
フチルインデニル) チタンジプロミド

ジメチルシランジイル (2 - メチルインデニル) (4 - フェニルインデニル) ハフニウム
ジプロミド

ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ニオブジメトキシド

ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) バナジウムジメトキ
シド

ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル) ハフニウ
ムジクロリド

ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル) バナジウ
ムジクロリド

ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル) ハフニウムプロミド
クロリド

ジメチルシランジイルビス (2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル) チタンジクロリド

【 0 0 3 9 】

メチルフェニルシランジイルビス (インデニル) チタンジクロリド

メチルフェニルシランジイル (シクロペンタジエニル) (インデニル) ハフニウムジクロ
リド

メチルフェニルシランジイルビス (テトラヒドロインデニル) ハフニウムジクロリド

メチルフェニルシランジイルビス (2 - メチルインデニル) チタンジクロリド

メチルフェニルシランジイルビス (2 - エチルインデニル) ハフニウムジクロリド

メチルフェニルシランジイルビス (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) ハフニウム
ジクロリド

メチルフェニルシランジイルビス (2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) バナジウム
ジヨーダイド

メチルフェニルシランジイルビス (4 , 5 - ジヒドロ - 8 - メチル - 7 H - シクロペント
[e] アセナフチレン - 7 - イリデン) チタンジヨーダイド

メチルフェニルシランジイル (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) (2 - メチル -
4 - フェニルインデニル) チタンプロミドクロリド

メチルフェニルシランジイル (2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) (2 - メチル -
4 - フェニルインデニル) チタンジプロミド

【 0 0 4 0 】

メチルフェニルシランジイル (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) (2 - エチル -
4 - フェニルインデニル) ハフニウムジプロミド

メチルフェニルシランジイル (2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) (2 - エチル -
4 - ナフチルインデニル) ハフニウムジプロミド

メチルフェニルシランジイル (2 - メチルインデニル) (4 - フェニルインデニル) チタ
ンジクロリド

メチルフェニルシランジイルビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ハフニウムジ
メトキシド

メチルフェニルシランジイルビス (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) バナジウムジ
クロリド

10

20

30

40

50

メチルフェニルシランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)チタンジクロリド

メチルフェニルシランジイルビス(2-エチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ハフニウムジクロリド

メチルフェニルシランジイルビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ハフニウムジクロリド

メチルフェニルシランジイルビス(2-エチル-4-ナフチルインデニル)チタンジクロリド

【0041】

ジフェニルシランジイルビス(インデニル)チタンジクロリド

10

ジフェニルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ハフニウムジクロリド

ジフェニルシランジイルビス(2-エチルインデニル)チタンジクロリド

ジフェニルシランジイル(シクロペンタジエニル)(インデニル)ハフニウムジクロリド

ジフェニルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)チタンジクロリド

ジフェニルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)ハフニウムジクロリド

ジフェニルシランジイル(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-メチル-4-フェニルインデニル)ハフニウムジクロリド

ジフェニルシランジイル(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-メチル-4-フェニルインデニル)チタンジヨーダイド

20

【0042】

ジフェニルシランジイル(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-エチル-4-フェニルインデニル)ハフニウムジヨーダイド

ジフェニルシランジイル(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)(2-エチル-4-ナフチルインデニル)チタンジプロミド

ジフェニルシランジイル(2-メチルインデニル)(4-フェニルインデニル)チタンジプロミド

ジフェニルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)チタンジプロミド

ジフェニルシランジイルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ハフニウムジプロミド

30

ジフェニルシランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ハフニウムジクロリド

ジフェニルシランジイルビス(2-エチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ハフニウムジプロミド

ジフェニルシランジイルビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ハフニウムジクロリド

ジフェニルシランジイルビス(2-エチル-4-ナフチルインデニル)チタンジクロリド

【0043】

1-シラシクロペンタン-1,1-ビス(インデニル)ハフニウムジメトキシド

40

1-シラシクロペンタン-1,1-ビス(2-メチルインデニル)ハフニウムジプロミド

1-シラシクロペンタン-1,1-ビス(2-エチルインデニル)ハフニウムジメトキシド

1-シラシクロペンタン-1,1-ビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)チタンジメトキシド

1-シラシクロペンタン-1,1-ビス(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)ハフニウムジクロリド

1-シラシクロペンタン-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)スカンジウムクロリド

1-シラシクロペンタン-1-(2-エチル-4,5-ベンゾインデニル)-1-(2-

50

メチル - 4 - フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド

1 - シラシクロペンタン - 1 - (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) - 1 - (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) チタンジクロリド

【 0 0 4 4 】

1 - シラシクロペンタン - 1 - (2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) - 1 - (2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル) ハフニウムジクロリド

1 - シラシクロペンタン - 1 - (2 - メチルインデニル) - 1 - (4 - フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド

1 - シラシクロペンタン - 1 , 1 - ビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド

1 - シラシクロペンタン - 1 , 1 - ビス (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) チタンプロミドクロリド

1 - シラシクロベンタン - 1 , 1 - ビス (2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル) チタンジプロミド

1 - シラシクロベンタン - 1 , 1 - ビス (2 - エチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル) チタンジクロリド

1 - シラシクロベンタン - 1 , 1 - ビス (2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル) スカンジウムクロリド

1 - シラシクロベンタン - 1 , 1 - ビス (2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル) ハフニウムジクロリド

ビス (シクロペンタジエニル) チタンジクロリド

【 0 0 4 5 】

エチレン - 1 , 2 - ビス (インデニル) スカンジウムクロリド

エチレン - 1 , 2 - ビス (テトラヒドロインデニル) チタンジクロリド

エチレン - 1 - シクロペンタジエニル - 2 - (1 - インデニル) ハフニウムジクロリド

エチレン - 1 - シクロペンタジエニル - 2 - (2 - インデニル) チタンプロミドクロリド

エチレン - 1 - シクロペンタジエニル - 2 - (2 - メチル - 1 - インデニル) ハフニウムジメトキシド

エチレン - 1 , 2 - ビス (2 - メチルインデニル) ハフニウムジヨーダイド

エチレン - 1 , 2 - ビス (2 - エチルインデニル) ハフニウムジヨーダイド

エチレン - 1 , 2 - ビス (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) ハフニウムジクロリド

エチレン - 1 , 2 - ビス (2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) チタンジクロリド

エチレン - 1 , 2 - ビス (4 , 5 - ジヒドロ - 8 - メチル - 7 H - シクロペント [e] アセナフチレン - 7 - イリデン) チタンジプロミド

【 0 0 4 6 】

エチレン - 1 - (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) - 2 - (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) チタンジプロミド

エチレン - 1 - (2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) - 2 - (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) チタンジクロリド

エチレン - 1 - (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) - 2 - (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) スカンジウムクロリド

エチレン - 1 - (2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) - 2 - (2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル) ハフニウムジクロリド

エチレン - 1 - (2 - メチルインデニル) - 2 - (4 - フェニルインデニル) チタンジクロリド

エチレン - 1 , 2 - ビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド

エチレン - 1 , 2 - ビス (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド

エチレン - 1 , 2 - ビス (2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル) ハフニウムジクロリド

10

20

30

40

50

エチレン - 1 , 2 - ビス (2 - エチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル) チタンジクロリド

エチレン - 1 , 2 - ビス (2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル) チタンジクロリド

エチレン - 1 , 2 - ビス (2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル) ハフニウムジクロリド

【 0 0 4 7 】

プロピレン - 2 , 2 - ビス (インデニル) ハフニウムジクロリド

プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - (1 - インデニル) チタンジクロリド

プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - (4 - フェニル - 1 - インデニル) チタンジクロリド

プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - (9 - フルオレニル) ハフニウムジクロリド 10

プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - (2 , 7 - ジメトキシ - 9 - フルオレニル) ハフニウムジクロリド

プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - (2 , 7 - ジ - t - ブチル - 9 - フルオレニル) ハフニウムジヨーダイド

プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - (2 , 7 - ジブロモ - 9 - フルオレニル) チタンジヨーダイド

プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - (2 , 7 - ジフェニル - 9 - フルオレニル) ハフニウムジクロリド

プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - (2 , 7 - ジメチル - 9 - フルオレニル) チタンジクロリド 20

【 0 0 4 8 】

プロピレン - 2 - (3 - メチルシクロペンタジエニル) - 2 - (2 , 7 - ジブチル - 9 - フルオレニル) ハフニウムジフルオリド

プロピレン - 2 - (3 - t - ブチルシクロペンタジエニル) - 2 - (2 , 7 - ジブチル - 9 - フルオレニル) チタンジフルオリド

プロピレン - 2 - (3 - トリメチルシリルシクロペンタジエニル) - 2 - (3 , 6 - ジ - t - ブチル - 9 - フルオレニル) チタンジフルオリド

プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - [2 , 7 - ビス (3 - ブテン - 1 - イル) - 9 - フルオレニル] ハフニウムジヨーダイド 30

プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - (3 - t - ブチル - 9 - フルオレニル) チタンジプロミド

プロピレン - 2 , 2 - ビス (テトラヒドロインデニル) ハフニウムジプロミド

プロピレン - 2 , 2 - ビス (2 - メチルインデニル) ハフニウムジクロリド

【 0 0 4 9 】

プロピレン - 2 , 2 - ビス (2 - エチルインデニル) チタンジクロリド

プロピレン - 2 , 2 - ビス (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) チタンジクロリド

プロピレン - 2 , 2 - ビス (2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) ハフニウムジクロリド

プロピレン - 2 , 2 - ビス (4 , 5 - ジヒドロ - 8 - メチル - 7 H - シクロペント [e]) 40

アセナフチレン - 7 - イリデン) ハフニウムジクロリド

プロピレン - 2 - (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) - 2 - (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド

プロピレン - 2 - (2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) - 2 - (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) チタンジクロリド

プロピレン - 2 - (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) - 2 - (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド

【 0 0 5 0 】

プロピレン - 2 - (2 - エチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) - 2 - (2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル) チタンジクロリド

プロピレン - 2 - (2 - メチルインデニル) - 2 - (4 - フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド

プロピレン - 2 , 2 - ビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) チタンジヨーダイド
プロピレン - 2 , 2 - ビス (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) ハフニウムジヨーダイド

プロピレン - 2 , 2 - ビス (2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル) チタンジヨーダイド

プロピレン - 2 , 2 - ビス (2 - エチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル) ハフニウムジクロリド

プロピレン - 2 , 2 - ビス (2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル) チタンジクロリド 10

プロピレン - 2 , 2 - ビス (2 - エチル - 4 - ナフチルインデニル) チタンジクロリド

【 0 0 5 1 】

1 , 6 - ビス [メチルシリルビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド] ヘキサン

1 , 6 - ビス [メチルシリルビス (2 - メチル - 4 , 5 - ベンゾインデニル) チタンジクロリド] ヘキサン

1 , 6 - ビス [メチルシリルビス (2 - エチル - 4 - フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド] ヘキサン

1 , 6 - ビス [メチルシリルビス (2 - メチル - 4 - ナフチルインデニル) チタンジクロリド] ヘキサン 20

1 , 6 - ビス [メチルシリルビス (2 - メチル - 4 , 6 - ジイソプロピルインデニル) ハフニウムジクロリド] ヘキサン

1 , 6 - ビス [メチルシリル (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) (4 , 5 - ベンゾインデニル) チタンジクロリド] ヘキサン

【 0 0 5 2 】

1 - [メチルシリルビス (テトラヒドロインデニル) ハフニウムジクロリド] - 6 - [エチルスタンニル (シクロペントナジエニル) (フルオレニル) チタンジクロリド] ヘキサン

1 , 6 - ジシラ - 1 , 1 , 6 , 6 - テトラメチル - 1 , 6 - ビス [メチルシリルビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ハフニウムジヨーダイド] ヘキサン

1 , 4 - ジシラ - 1 , 4 - ビス [メチルシリルビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ハフニウムジヨーダイド] シクロヘキサン 30

[1 , 4 - ビス (1 - インデニル) - 1 , 1 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 4 - ジシラブタン] ビス (ペンタメチルシクロペントナジエニルハフニウムジヨーダイド)

【 0 0 5 3 】

[1 , 4 - ビス (9 - フルオレニル) - 1 , 1 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 4 - ジシラブタン] ビス (シクロペントナジエニルハフニウムジクロリド)

[1 , 4 - ビス (1 - インデニル) - 1 , 1 , 4 , 4 - テトラメチル - 1 , 4 - ジシラブタン] ビス (シクロペントナジエニルチタンジクロリド)

[1 - (1 - インデニル) - 6 - (2 - フェニル - 1 - インデニル) - 1 , 1 , 6 , 6 - テトラエチル - 1 , 6 - ジシラ - 4 - オキサヘキサン] ビス (t - ブチルシクロペントナジエニルチタンジプロミド) 40

[1 , 1 0 - ビス (2 , 3 - ジメチル - 1 - インデニル) - 1 , 1 , 1 0 , 1 0 - テトラメチル - 1 , 1 0 - ジゲルマデカン] ビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニルハフニウムジプロミド)

(1 - メチル - 3 - t - ブチルシクロペントナジエニル) (1 - フェニル - 4 - メトキシ - 7 - クロロフルオレニル) チタンジクロリド

(4 , 7 - ジクロロインデニル) (3 , 6 - ジメチルフルオレニル) チタンジクロリド

【 0 0 5 4 】

ビス (2 , 7 - ジ - t - ブチル - 9 - シクロヘキシルフルオレニル) ハフニウムジヨーダイド 50

(2,7-ジメチルフルオレニル)[2,7-ビス(1-ナフチル)フルオレニル]ハフニウムジクロリド

ジメチルシリルビス(フルオレニル)チタンジクロリド

ジブチルスタンニルビス(2-メチルフルオレニル)ハフニウムジクロリド

1,1,2,2-テトラエチルジシランジイル(2-メチルインデニル)(4-フェニルフルオレニル)チタンジクロリド

プロピレン-1-(2-インデニル)-2-(9-フルオレニル)ハフニウムジクロリド

1,1-ジメチル-1-シラエチレンビス(フルオレニル)チタンジクロリド

【0055】

[4-(シクロペンタジエニル)-4,7,7-トリメチル(テトラヒドロインデニル)] 10

チタンジフルオリド

[4-(シクロペンタジエニル)-4,7-ジメチル-7-フェニル(5,6-ジメチルテトラヒドロインデニル)] ハフニウムジフルオリド

[4-(シクロペンタジエニル)-4,7-ジメチル-7-(1-ナフチル)(7-フェニルテトラヒドロインデニル)] チタンジクロリド

[4-(シクロペンタジエニル)-4,7-ジメチル-7-ブチル(6,6-ジエチルテトラヒドロインデニル)] ハフニウムジクロリド

[4-(3-t-ブチルシクロペンタジエニル)-4,7,7-トリメチル(テトラヒドロインデニル)] ハフニウムジプロミド

[4-(1-インデニル)-4,7,7-トリメチル(テトラヒドロインデニル)] チタンジプロミド 20

【0056】

本発明の目的に関して、「極性抽出剤」という用語は、極性溶剤、種々の極性溶剤の混合物、または1種もしくはそれ以上の極性溶剤と1種もしくはそれ以上の非極性溶剤との混合物を包含する。極性抽出剤は5~100容量%、好ましくは25~100容量%、特に好ましくは60~100容量%(いずれの場合も極性抽出剤の全容量に対して)の1種またはそれ以上の極性溶剤を含有する。使用できる極性抽出剤は、たとえばプロトン性、非プロトン(aprotic)性、有機および無機の溶剤、ならびにその混合物である。

【0057】

極性溶剤の例は、水、アンモニアまたは有機溶剤である。有機溶剤の例は以下のものである:アルコール類、たとえばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、4-ヘプタノール、2-メチル-2-ヘキサノール、3-メチル-3-ヘキサノール、4-メチル-4-ヘキサノール、2-メチル-4-ヘキサノール、4-メチル-2-ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、フェノール、レスルシノール、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、1-フェニル-2-ブタノール、3-フェニル-1-ブタノール、1,2-ブロパンジオール、1,3-ブロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、エチレングリコールまたはグリセロール、アミン類 30

、たとえばエタノールアミン、プロパノールアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、メチルエチルアミン、メチルブチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、t-ブチルアミン、1,2-エチレンジアミン、N,N,N,N-テトラメチル-1,2-エチレンジアミン、ジ(n-ブチル)アミン、トリブチルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、トルイジンまたはN,N-ジメチルトルイジン、アルdehyd類、たとえばアセトアルdehyd、ブチルアルdehyd、ヘキサンールまたはプロピオンアルdehyd、ケトン類、た 40

50

リソルシノール、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、1,2-ブロパンジオール、1,3-ブロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、エチレングリコールまたはグリセロール、アミン類、たとえばエタノールアミン、プロパノールアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、メチルエチルアミン、メチルブチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、t-ブチルアミン、1,2-エチレンジアミン、N,N,N,N-テトラメチル-1,2-エチレンジアミン、ジ(n-ブチル)アミン、トリブチルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、トルイジンまたはN,N-ジメチルトルイジン、アルdehyd類、たとえばアセトアルdehyd、ブチルアルdehyd、ヘキサンールまたはプロピオンアルdehyd、ケトン類、た

とえばブタノン、アセトン、メチルプロピルケトンまたはジエチルケトン、カルボン酸、たとえばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、ペンタン酸またはヘキサン酸、カルボン酸エステル類、たとえばギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチルまたはプロピオニ酸ブチル、エーテル類、たとえばジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、トリオキサン、テトラヒドロフランまたはジメトキシエタン、ヘテロ芳香族化合物、たとえばフラン、ピロール、ピリジンまたはチオフェン、カルボキシアミド類、たとえばホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミドまたはN-メチルピロリドン、ニトリル類、たとえばアセトニトリル、プロピオニトリルまたはブチロニトリル、ハロ芳香族化合物、たとえばクロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼンまたはブロモベンゼン、ハロゲン化アルキル、たとえば臭化エチル、塩化エチル、フッ化エチル、臭化ブチル、塩化ブチル、塩化メチルまたはジクロロメタン、およびニトロ化合物、たとえばニトロメタン、ニトロエタン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパン、1-ニトロブタン、2-ニトロブタン、ニトロベンゼン、2-ニトロトルエンまたは3-ニトロトルエン。

【0058】

非極性溶剤の例は、アルカン類、たとえばプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、2-メチルブタン、ネオペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、イソオクタン、ノナン、イソノナンまたはデカン、および芳香族炭化水素、たとえばベンゼン、トルエンまたはキシレンである。

【0059】

好ましい極性抽出剤はメタノール、エタノール、2-ブタノール、イソブタノール、アセトン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、メタノール／水、エタノール／水、2-ブタノール／水、イソブタノール／水、ペンタン／メタノール、ペンタン／エタノール、ヘキサン／2-ブタノール、ヘプタン／イソブタノール、オクタン／アセトンまたはヘプタン／トルエン／イソブタノールである。本発明において全ての極性溶剤の全容量割合は、5～100%、好ましくは25～100%、特に好ましくは60～100%である。特に好ましい極性抽出剤はエタノール、イソブタノール、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ヘプタン／イソブタノール、ヘプタン／トルエン／イソブタノールである。

【0060】

本発明の方法においては、1種またはそれ以上の無機副生物（たとえば無機塩類または共有結合金属ハロゲン化物）を極性抽出剤に溶解させることができる。目的とするメタロセンは固体として残留し、たとえば濾過、遠心分離またはデカント法により単離できる。これにより目的外の無機副生物を緩和な条件下で短期間に、比較的少量の抽出剤を用いて目的メタロセンから分離できる。

【0061】

本発明の方法においては、1種またはそれ以上の有機金属副生物（たとえば目的メタロセンの目的外の異性体）を極性抽出剤に溶解させることができる（恐らく分解を伴う）。目的とするメタロセンは固体として残留し、たとえば濾過、遠心分離またはデカント法により単離できる。これにより目的外の有機金属副生物を緩和な条件下で短期間に、比較的少量の抽出剤を用いて目的メタロセンから分離できる。

【0062】

本発明の方法によれば高い空時収量（space-time yield）が得られる。さらに、本発明の方法によれば分離時間（たとえば濾過時間）が大幅に短縮され、したがって大量のメタロセンですら簡単、迅速に、かつ低い経費で精製または品質向上できる。本発明の方法は、メタロセン異性体の分離に、たとえばラセミ形からメソ形を分離するためにキラルメタロセンを精製する際に、特に好適である。

【0063】

本発明の方法はたとえば、メタロセン合成に際して形成された、少なくとも1種のメタロセンならびに少なくとも1種の有機金属副生物および／または無機副生物を含む粗生成物を、-50～+150、好ましくは-50～+100、特に好ましくは-10～+60、殊に好ましくは0～+40の温度で極性抽出剤に懸濁し、そして激しく混合することにより実施できる。あるいはメタロセン合成に際して形成された、少なくとも1種のメタロセンならびに少なくとも1種の無機副生物を含む粗生成物懸濁液を、同様に-50～+150、好ましくは-50～+100、特に好ましくは-10～+60、殊に好ましくは0～+40の温度で極性抽出剤と直接に混合してもよい。極性抽出剤は、少なくとも1種の極性溶剤、または種々の極性溶剤の混合物、または1種もしくはそれ以上の極性溶剤と1種もしくはそれ以上の非極性溶剤との混合物を含む。粗生成物を極性抽出剤で直接に処理できる。極性溶剤と、適切な場合には非極性溶剤との混合物を使用する場合、個々の溶剤を粗生成物と順次、たとえままず非極性溶剤、次いで極性溶剤の順で、またはその逆の順序で接触させてもよい。極性抽出剤との接触期間中に、即ち1分から3日間、好ましくは5分から24時間、特に好ましくは10分から6時間の間に、有機金属副生物および／または無機副生物は溶解する。次いで残留する固体を溶液からたとえまば濾過、遠心分離またはデカント法により分離する。こうして有機金属副生物（たとえま目的メタロセンの異性体、配位子残基、配位子フラグメントまたはオリゴマー状副生物）および／または無機副生物が分離される。固体として得られた生成物は目的メタロセンを純粋な形または品質向上した形で、好ましくは多量に含む。本発明の方法は一般に、極性抽出剤で処理した混合物中の無機副生物の濃度を固体生成物全量に対して5重量%未満に低下させる。特に極性抽出剤による混合物の処理を1回またはそれ以上繰り返すことにより、0.1重量%未満の無機副生物濃度も達成できる。10

【0064】

本発明の方法は一般に、極性抽出剤で処理した混合物中の有機金属副生物の濃度を固体生成物全量に対して10重量%未満に低下させる。特に極性抽出剤による混合物の処理を1回またはそれ以上繰り返すことにより、0.5重量%未満の有機金属副生物濃度も達成できる。

以下の実施例は本発明を説明するものであるが、本発明を限定するものではない。ラセミ体／メソ体の比は¹H-NMR分光法（2.8ppmにおける信号）により測定された。30

【0065】

【実施例】

実施例1：

5.0gのジメチルシランジイルビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド（比率1/1のラセミ体／メソ体混合物）、30mlのヘプタンおよび30mlのアセトンを含む懸濁液を、25で30分間攪拌し、次いでG3フリットで濾過した。残渣を10mlのヘプタンで洗浄し、減圧下で溶剤を除去した。ジメチルシランジイルビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリドの収量は1.75g（35%）（ラセミ体／メソ体比=11/1）であった。

【0066】

実施例2：

5.0gのジメチルシランジイルビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド（比率1/1のラセミ体／メソ体混合物）および20mlのイソブタノールを含む懸濁液を、25で30分間攪拌し、次いでG3フリットで濾過した。残渣を10mlのヘプタンで洗浄し、減圧下で溶剤を除去した。ジメチルシランジイルビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリドの収量は1.9g（38%）（ラセミ体／メソ体比=11/1）であった。40

【0067】

実施例3：

2.5gのジメチルシランジイルビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド

10

20

30

40

50

および 1 . 9 g の塩化リチウムを含む懸濁液を、 5 0 m l のヘプタンおよび 3 5 m l のイソブタノール中において 0 度で 3 0 分間攪拌し、次いで G 3 フリットで濾過した。残渣から減圧下で溶剤を除去した。ジメチルシランジイルビス(2 - メチルインデニル)ジルコニウムジクロリドの収量は 2 . 4 g (塩化リチウム含量 : 2 . 2 %) であった。

【 0 0 6 8 】

実施例 4 :

3 5 g のジメチルシランジイルビス(2 - メチルインデニル)ジルコニウムジクロリドおよび 2 3 . 3 g の塩化リチウムを含む懸濁液を、 3 5 0 m l のヘプタンおよび 3 7 5 m l のイソブタノール中において 0 度で 3 0 分間攪拌し、次いで G 3 フリットで濾過した。残渣から減圧下で溶剤を除去した。ジメチルシランジイルビス(2 - メチルインデニル)ジルコニウムジクロリドの収量は 2 5 . 4 g (塩化リチウム含量 : 0 . 8 %) であった。 10

フロントページの続き

- (72)発明者 ヴィルヘルム・カウフマン
 ドイツ連邦共和国 6 3 3 2 2 レーデルマルク , アム・ビーネンガルテン 1 7
- (72)発明者 トマス・ヴィザー
 ドイツ連邦共和国 6 5 5 5 2 リムブルク , ウラフ・デム・プロインヒェスシュタイン 5
- (72)発明者 ヨハン・シュトレブ
 ドイツ連邦共和国 6 5 9 3 1 フランクフルト , グライフスヴァルダー・ヴェーク 5
- (72)発明者 トマス・リンク
 ドイツ連邦共和国 6 5 8 1 2 バート・ゾーデン , ドルテンフェルトシュトラーセ 1 1
- (72)発明者 ロラント・ツェンク
 ドイツ連邦共和国 6 5 8 1 2 バート・ゾーデン , イン・レハルヴェーク 6
- (72)発明者 ミヒヤエル・リーデル
 ドイツ連邦共和国 4 5 1 3 0 エッセン , ゲーテ・シュトラーセ 7 8
- (72)発明者 イヴァン・カブレラ
 ドイツ連邦共和国 6 3 3 0 3 ドライアイヒ , ミュールヴェーク 1 4

審査官 関 美祝

- (56)参考文献 特開平 0 3 - 1 9 3 7 9 6 (J P , A)
 特開平 0 6 - 0 4 1 1 6 9 (J P , A)
 特開平 0 7 - 1 7 9 4 8 6 (J P , A)
 特開平 0 6 - 2 3 9 9 3 3 (J P , A)
 Robert B. Grossman, et al., Syntheses of [Ethylene-1,2-bis(5-4,5,6,7-tetrahydro-1-inenyl)]zirconium and -hafnium Hydride Complexes. Improved Syntheses of the Corresponding Dichlorides , Organometallics , 1991年 , Vol.10, No.5 , P.1501-1505
 Ik-Mo Lee, et al., Electronic Effects of Ziegler-Natta Polymerization of Propylene and Ethylene Using Soluble Metallocene Catalysts , Organometallics , 1992年 , Vol.11, No .6 , P.2115-2122

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C07F 17/00

CAplus(STN)
REGISTRY(STN)