

(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.

C O 7 F 17/00 (2006. 01)

F I

C O 7 F 17/00

請求項の数 6 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願平8-336646	(73) 特許権者	500289758
(22) 出願日	平成8年12月17日 (1996. 12. 17)		バーゼル・ポリオレフィン・ゲーエムベ ー
(65) 公開番号	特開平9-176178		ドイツ連邦共和国ヴェッセリング5038 9, プリューレル・シュトラッセ 60
(43) 公開日	平成9年7月8日 (1997. 7. 8)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成15年12月16日 (2003. 12. 16)		弁理士 社本 一夫
(31) 優先権主張番号	19547248.9	(74) 代理人	100075270
(32) 優先日	平成7年12月18日 (1995. 12. 18)		弁理士 小林 泰
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100080137
(31) 優先権主張番号	19547247.0		弁理士 千葉 昭男
(32) 優先日	平成7年12月18日 (1995. 12. 18)	(74) 代理人	100096013
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 富田 博行
		(74) 代理人	100094008
			弁理士 沖本 一暁

最終頁に続く

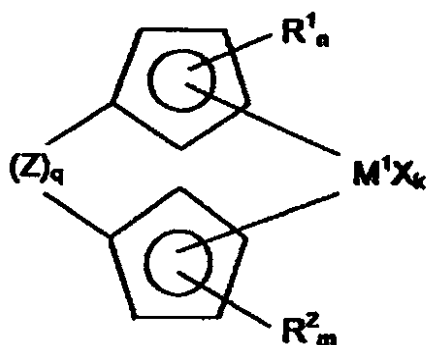
(54) 【発明の名称】 生成物混合物中の副生物の濃度を低下させる方法

(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って、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】



(II)

式中、

 M^1 は元素の周期表の遷移族 I V の金属、

R^1 は同一であるか、もしくは異なり、それぞれ水素原子、 SiR^3_3 であり、ここで R^3 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 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、 C_1

$\sim C_{10}$ - フルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ - アルコキシ、 $C_6 \sim C_{20}$ - アリール、 $C_6 \sim C_{10}$ - フルオロアリール、 $C_6 \sim C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{10}$ - アルケニル、 $C_7 \sim C_{40}$ - アリールアルキル、 $C_7 \sim C_{40}$ - アルキルアリールもしくは $C_8 \sim C_{40}$ - アリールアルケニルであるか、または R^1 は $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、 $C_2 \sim C_{25}$ - アルケニル、 $C_3 \sim C_{15}$ - アルキルアルケニル、 $C_6 \sim C_{24}$ - アリール、 $C_5 \sim C_{24}$ - ヘテロアリール、 $C_7 \sim C_{30}$ - アリールアルキル、 $C_7 \sim C_{30}$ - アルキルアリール、フッ素化 $C_6 \sim C_{24}$ - アリール、フッ素化 $C_7 \sim C_{30}$ - アリールアルキル、フッ素化 $C_7 \sim C_{30}$ - アルキルアリールもしくは $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシであるか、または 2 個以上の基 R^1 が、これらの基 R^1 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 $C_4 \sim C_{24}$ - 環系（これらも置換されていてもよい）を形成するように、互いに結合していてもよく、

10

R^2 は同一であるか、もしくは異なり、それぞれ水素原子、 S i R^3 であり、ここで R^3 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 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ - フルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ - アルコキシ、 $C_6 \sim C_{14}$ - アリール、 $C_6 \sim C_{10}$ - フルオロアリール、 $C_6 \sim C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{10}$ - アルケニル、 $C_7 \sim C_{40}$ - アリールアルキル、 $C_7 \sim C_{40}$ - アルキルアリールもしくは $C_8 \sim C_{40}$ - アリールアルケニルであるか、または R^2 は $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、 $C_2 \sim C_{25}$ - アルケニル、 $C_3 \sim C_{15}$ - アルキルアルケニル、 $C_6 \sim C_{24}$ - アリール、 $C_5 \sim C_{24}$ - ヘテロアリール、 $C_7 \sim C_{30}$ - アリールアルキル、 $C_7 \sim C_{30}$ - アルキルアリール、フッ素化 $C_1 \sim C_{25}$ アルキル、フッ素化 $C_6 \sim C_{24}$ - アリール、フッ素化 $C_7 \sim C_{30}$ - アリールアルキル、フッ素化 $C_7 \sim C_{30}$ - アルキルアリールもしくは $C_1 \sim C_{12}$ - アルコキシであるか、または 2 個以上の基 R^2 が、これらの基 R^2 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 $C_4 \sim C_{24}$ - 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 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ - アルコキシまたは $C_6 \sim C_{14}$ - アリールオキシであり、

k は 2 であり、

Z は 2 個のシクロペンタ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。

40

【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】

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合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（欧州特許出願公開 EP - A - 1 2 9 3 6 8 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 US 4 7 5 2 5 9 7、US 5 0 1 7 7 1 4、US 5 1 0 3 0 3 0；欧州特許出願公開 EP - A - 3 3 6 1 2 8、EP - A - 3 8 7 6 9 0、EP - A - 5 3 0 6 4 7、EP - A - 5 3 7 6 8 6、EP - A - 5 4 9 9 0 0 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, Chiu Z, 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合物、たとえば $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 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

30

【0004】

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的一方（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, 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】

20

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。

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、Zn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

α 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、IV、VまたはVI、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。

本発明の目的に関して「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^5 -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ャール試薬）、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。

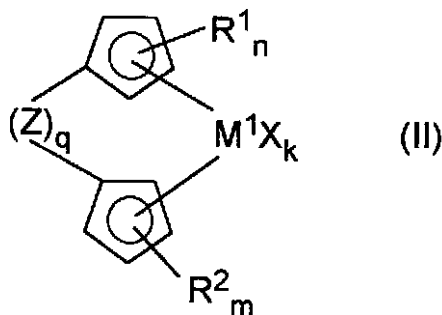
【0013】

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^5 -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Ⅲ、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。本発明の目的に関して、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^5 -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公開EP-A-632063号、特開平（JP-A-）4-80214号、特開平（JP-A-）4-85310号、欧州特許出願公開EP-A-654476号に記載されている。

【0014】

式ⅠⅠの非架橋または架橋メタロセンが好ましい：

【化1】



式中、

M¹は元素の周期表の遷移族Ⅲ、Ⅴ、ⅥまたはⅦの金属、特にZrまたはHfであり、

R^1 は同一であるか、もしくは異なり、それぞれ水素原子、 SiR^3_3 であり、ここで R^3 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 $C_1 \sim C_{40}$ 基、たとえば $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ -フルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール、 $C_6 \sim C_{10}$ -フルオロアリール、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル、 $C_7 \sim C_{40}$ -アリールアルキル、 $C_7 \sim C_{40}$ -アルキルアリールもしくは $C_8 \sim C_{40}$ -アリールアルケニルであるか、または R^1 は $C_1 \sim C_{30}$ 基、たとえば $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル、たとえばメチル、エチル、*t*-ブチル、シクロヘキシルもしくはオクチル、フッ素含有 $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル、 $C_2 \sim C_{25}$ -アルケニル、 $C_3 \sim C_{15}$ -アルキルアルケニル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 $C_5 \sim C_{24}$ -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、 $C_7 \sim C_{30}$ -アリールアルキル、 $C_7 \sim C_{30}$ -アルキルアリール、フッ素含有 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、フッ素含有 $C_7 \sim C_{30}$ -アリールアルキル、フッ素含有 $C_7 \sim C_{30}$ -アルキルアリールもしくは $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシであるか、または2個以上の基 R^1 が、これらの基 R^1 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 $C_4 \sim C_{24}$ -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てもよく、

10

R^2 は同一であるか、もしくは異なり、それぞれ水素原子、 SiR^3_3 であり、ここで R^3 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 $C_1 \sim C_{40}$ 基、たとえば $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ -フルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{14}$ -アリール、 $C_6 \sim C_{10}$ -フルオロアリール、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル、 $C_7 \sim C_{40}$ -アリールアルキル、 $C_7 \sim C_{40}$ -アルキルアリールもしくは $C_8 \sim C_{40}$ -アリールアルケニルであるか、または R^2 は $C_1 \sim C_{30}$ 基、たとえば $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル、たとえばメチル、エチル、*t*-ブチル、シクロヘキシルもしくはオクチル、フッ素含有 $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル、 $C_2 \sim C_{25}$ -アルケニル、 $C_3 \sim C_{15}$ -アルキルアルケニル、 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、 $C_5 \sim C_{24}$ -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、 $C_7 \sim C_{30}$ -アリールアルキル、 $C_7 \sim C_{30}$ -アルキルアリール、フッ素含有 $C_6 \sim C_{24}$ -アリール、フッ素含有 $C_7 \sim C_{30}$ -アリールアルキル、フッ素含有 $C_7 \sim C_{30}$ -アルキルアリールもしくは $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシであるか、または2個以上の基 R^2 が、これらの基 R^2 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 $C_4 \sim C_{24}$ -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てもよく、

20

30

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 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルコキシまたは $C_6 \sim C_{14}$ -アリールオキシであり、

k は1～4の整数であり、 $M^1 = Ti$ 、 Zr または Hf 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】

40

Z の例は基 $(M^2R^4R^5)_y$ であり、ここで M^2 は炭素、ケイ素、ゲルマニウムまたはスズであり、 R^4 および R^5 は同一であるか、または異なり、それぞれ $C_1 \sim C_{20}$ -炭化水素基、たとえば $C_1 \sim C_{10}$ -アルキルまたは $C_6 \sim C_{14}$ -アリールであり、 y は1または2である。 Z は好ましくは CH_2 、 CH_2CH_2 、 $CH(CH_3)CH_2$ 、 $CH(C_4H_9)C(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2Si$ 、 $(CH_3)_2Ge$ 、 $(CH_3)_2Sn$ 、 $(C_6H_5)_2Si$ 、 $(C_6H_5)(CH_3)_2Si$ 、 $(C_6H_5)_2Ge$ 、 $(C_6H_5)_2Sn$ 、 $(CH_2)_4Si$ 、 $CH_2Si(CH_3)_2$ 、*o*- C_6H_4 または2,2- $(C_6H_4)_2$ である。 Z は1個またはそれ以上の基 R^1 および/または R^2 と一緒に単環式または多環式の環系を形成していてもよい。

【0016】

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ン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いてもよい。

【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(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド

ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド

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ンタジエニル)(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド

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

20

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

ビス(シクロペンタジエニル)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(シクロペンタジエニル)(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】

40

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

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

10

【0021】

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

20

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

【0022】

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

30

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

40

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

【0023】

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

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

10

【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

20

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

40

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

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

10

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

20

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

30

【 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

40

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

50

ド

【 0 0 2 9 】

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 10

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romo - 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 20

【 0 0 3 0 】

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 - ブテン - 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 30

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 - 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

【 0 0 3 1 】

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 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

10

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

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) 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 (シクロペンタジエニル) - (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

30

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タ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 (シクロペンタ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 (シクロペンタ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 - ブチルシクロペンタジ
エニルジルコニウムジクロリド)

40

[1 , 10 - ビス (2 , 3 - ジメチル - 1 - インデニル) - 1 , 1 , 10 , 10 - テトラ
メチル - 1 , 10 - 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 - ブチルシクロペンタジエニル) (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 - ジメシチルフルオレニル) ジルコニウムジク
ロリド

50

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

(2 , 7 - ジメシチルフルオレニル) [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

10

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

【 0 0 3 5 】

[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 - フェニル (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

20

[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

【 0 0 3 6 】

ビス (シクロペンタジエニル) ハフニウムジブロミド

ビス (インデニル) パ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

30

(ペンタ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) チタンジブロミド

【 0 0 3 7 】

40

ジメチルシランジイルビス (インデニル) チタンジブロミド

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 - 7 H - シクロペント [e]

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 - フェニルインデニル) 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 - フェニルインデニル) ハフニウムジブロミド

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 - フェニルインデニル) 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) チタンジブロミド

10

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) ハフニウムジブロミド

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) ハフニウムブロミドクロリド

20

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

30

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) チタンブロミドクロリド

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) チタンジブロミド

【 0 0 4 0 】

40

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) ハフニウムジブロミド

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) ハフニウムジブロミド

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

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)チタンジブロミド

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)チタンジブロミド

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)チタンジブロミド

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)ハフニウムジブロミド

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)ハフニウムジブロミド

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)ハフニウムジブロミド

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

10

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) チタンジプロミド

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) チタンジクロリド

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) スカンジウムクロリド

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) ハフニウムジクロリド

20

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

30

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

40

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

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) ハフニウムジヨード
- プロピレン - 2 - シクロペンタジエニル - 2 - (2 , 7 - ジブromo - 9 - フルオレニル) チタンジヨード
- 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) チタンジブromid
- プロピレン - 2 , 2 - ビス (テトラヒドロインデニル) ハフニウムジブromid
- 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] アセナフチレン - 7 - イリデン) ハフニウムジクロリド 40
- 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 50

- 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 (シクロペンタジエニル) (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タ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 (シクロペンタ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 (シクロペンタ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 - ブチルシクロペンタジエニルチタンジプロミド) 40
- [1 , 10 - ビス (2 , 3 - ジメチル - 1 - インデニル) - 1 , 1 , 10 , 10 - テトラメチル - 1 , 10 - 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 - ブチルシクロペンタジエニル) (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 - ジメシチルフルオレニル) 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

【 0 0 5 5 】

[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)] チタンジフルオリド 10

[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

【 0 0 5 6 】

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。

【 0 0 5 7 】

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 - ペタノール、2 - ペタノール、3 - ペタノール、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 - ペタノール、2 - メチル - 3 - ペタノール、3 - メチル - 3 - ペタノール、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 - フェニル - 2 - ブタノール、3 - フェニル - 1 - ブタノール、1 , 2 - プロパンジオール、1 , 3 - プロパンジオール、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、アルデヒド類、たとえばアセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、ヘキサノールまたはプロピオンアルデヒド、ケトン類、た 30 40 50

例えばブタノン、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ン酸ブチル、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romo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、 $-50 \sim +150$ 、好ましくは $-50 \sim +100$ 、特に好ましくは $-10 \sim +60$ 、殊に好ましくは $0 \sim +40$ 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 $-50 \sim +150$ 、好ましくは $-50 \sim +100$ 、特に好ましくは $-10 \sim +60$ 、殊に好ましくは $0 \sim +40$ 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、たとえばまず非極性溶剤、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（たとえば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

20

【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（2.8 ppmにおける信号）により測定された。

30

【0065】

【実施例】

実施例1：

5.0 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（比率1/1のラセミ体/メソ体混合物）、30 mlのヘプタンおよび30 ml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10 ml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1.75 g（35%）（ラセミ体/メソ体比=1/1）であった。

【0066】

実施例2：

5.0 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（比率1/1のラセミ体/メソ体混合物）および20 ml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10 ml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1.9 g（38%）（ラセミ体/メソ体比=1/1）であった。

40

【0067】

実施例3：

2.5 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

50

および 1.9 g の塩化リチウムを含む懸濁液を、50 ml のヘプタンおよび 35 ml のイソブタノール中において 0 で 30 分間攪拌し、次いで G3 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。

【0068】

実施例 4 :

35 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 23.3 g の塩化リチウムを含む懸濁液を、350 ml のヘプタンおよび 375 ml のイソブタノール中において 0 で 30 分間攪拌し、次いで G3 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 25.4 g (塩化リチウム含量: 0.8%) であった。

 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・ピーネンガルテン 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, アウフ・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ッセ 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 ミヒャエル・リーデル
ドイツ連邦共和国 4 5 1 3 0 エッセン, ゲーテ・シュトラッセ 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-indenyl)]zirconium and -hafnium Hydride Complexes. Improved Syntheses of the Corresponding Dichlorides, Organometallics, 1 9 9 1 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, 1 9 9 2 年, Vol.11, No.6, P.2115-2122

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