

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4658326号
(P4658326)

(45) 発行日 平成23年3月23日(2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日(2011.1.7)

(51) Int. Cl.

F 1

C07F 17/00	(2006.01)	C07F 17/00	C S P
C07C 2/86	(2006.01)	C07C 2/86	
C07C 13/465	(2006.01)	C07C 13/465	
C08F 4/605	(2006.01)	C08F 4/605	
C07F 5/00	(2006.01)	C07F 5/00	G

請求項の数 5 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-583916 (P2000-583916)
 (86) (22) 出願日 平成11年11月3日(1999.11.3)
 (65) 公表番号 特表2002-530413 (P2002-530413A)
 (43) 公表日 平成14年9月17日(2002.9.17)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP1999/008378
 (87) 國際公開番号 WO2000/031088
 (87) 國際公開日 平成12年6月2日(2000.6.2)
 審査請求日 平成18年10月20日(2006.10.20)
 (31) 優先権主張番号 98203912.5
 (32) 優先日 平成10年11月20日(1998.11.20)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁(EP)

(73) 特許権者 500527225
 バセル テクノロジー カンパニー ビー
 ブイ.
 BASELL TECHNOLOGY C
 OMPANY B. V.
 オランダ国、エムエス ホッフルドルプ
 2132、フークスティーン 66
 HOEKSTEE, 66 2132 M
 S HOOFFDORP THE NET
 HERLANDS
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 杜本 一夫

最終頁に続く

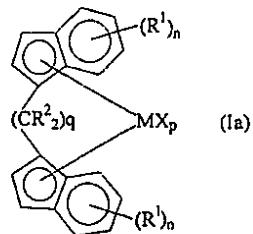
(54) 【発明の名称】 橋架けメタロセン、製造法、触媒系での使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(Ia) :

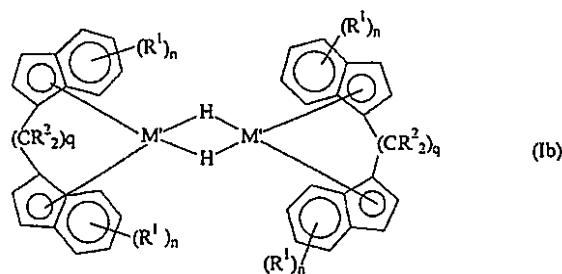
【化 1】



10

または式(Ib) :

【化2】



10

[式中、R¹は、同一または互いに異なって、C₁～C₂₀-アルキル、C₃～C₂₀-シクロアルキル、C₂～C₂₀-アルケニル、C₆～C₂₀-アリール、C₇～C₂₀-アルキルアリールまたはC₇～C₂₀-アリールアルキル基であり、これらの基は任意にケイ素もしくはゲルマニウム原子を含み、任意に2つの隣接するR¹基は5～8の炭素原子からなる環を形成してもよく；

R²は、水素原子であり；

Mは、元素周期表(IUPAC 1989年版)の3もしくは4族、またはランタニドに属するものから選択される遷移金属原子であり、

M'は、前記元素周期表の3族またはランタニドに属するものから選択された遷移金属原子であり、

20

Xは、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、R⁴、OR⁴、OSO₂CF₃、OCOR⁴、SR⁴、NR⁴₂もしくはPR⁴₂基[ここで、置換基R⁴はC₁～C₂₀-アルキル、C₃～C₂₀-シクロアルキル、C₂～C₂₀-アルケニル、C₆～C₂₀-アリール、C₇～C₂₀-アルキルアリールまたはC₇～C₂₀-アリールアルキル基であり、これらの基は任意にケイ素またはゲルマニウム原子を含む]のモノアニオン性リガンドであり、

qは3であり、

nは2であり；

pは0～3の整数であり、金属Mの酸化状態マイナス2に等しい]のメタロセン化合物。

30

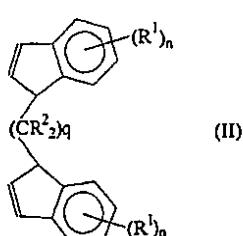
【請求項2】

前記2つの置換基R¹がインデニル部位の4位および7位にある、請求項1に記載のメタロセン化合物。

【請求項3】

式(II)：

【化3】



40

[式中、R¹およびR²、nおよびqは請求項1で定義したとおりである]のリガンドおよび/またはその二重結合異性体。

【請求項4】

(A) 請求項1に記載の式(Ⅰa)のメタロセン化合物と、

(B) アルモキサンおよび/またはアルキルメタロセンカチオンを形成しうる化合物と

50

を、接触させることにより得られる、オレフィンの重合触媒。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の触媒の存在下での 1 またはそれ以上のオレフィンモノマーの重合反応からなる、オレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、新規のメタロセン化合物の一群、それらを含有するオレフィン重合用触媒、および該触媒の存在下に行う重合方法に関する。本発明はまた、該メタロセン化合物の合成において中間体として有用な相当するリガンド、ならびに該リガンドや該メタロセン化合物の製造方法にも関する。

10

【0002】

従来技術の記載

2つのシクロペントジエニル基を有するメタロセン化合物は、オレフィン重合用触媒成分として知られている。

欧州特許第 0 1 2 9 3 6 8 号には、例えば、遷移金属を含むビス - シクロペントジエニル配位錯体の存在下におけるオレフィン重合が記載されている。2つのシクロペントジエニル基は橋架け基で連結しており、その橋架けは通常、1 以上の炭素原子またはヘテロ原子を含む 2 倍の基である。

20

【0003】

また、シクロペントジエニル部分が 1 つの芳香環または非芳香環に縮合し、シクロペントジエニル部分がエチレン橋架けで連結した、橋架けメタロセン化合物も知られている。

例えば、欧州特許出願第 E P - 0 8 2 1 0 1 1 号には、エチレンビス (4,7-ジメチル - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロリドの存在下におけるエチレンベースのポリマーの製造法が記載されている。得られるポリマーは、低い分子量を有する。

さらに、エチレン - 橋架けメタロセンの製造には、発ガン性の 1,2 - ジブロモエタンの使用が含まれる。

【0004】

2つの炭素原子より長い橋架け基で連結した、2つの等しく置換されたインデニル基を有する、メタロセンに関して、ほんのわずかな化合物のみが記載されている。

30

例えば、E P - A - 0 3 9 9 3 4 8 号および E P - A - 0 4 5 9 3 2 0 号には、プロピレンビス (1 - インデニル) ジルコニウムジクロリドの存在下におけるエチレンの重合が記載されている。得られるポリエチレンは工業的に許容できる分子量を有するが、重合方法で用いるメタロセンは重合活性が低い。

【0005】

W.A.HerrmannらのAngew. Chem. Int. Ed. Engl. 28(1989), No.11には、オレフィン重合のための、1,2 - ビス (ジメチルシリル) エタン基で連結された 2 つのインデニル基を含むメタロセンの使用が記載されている。プロピレンに対しては全く不活性であるが、エチレンに対する活性が観察されている。しかし、ポリマーの分子量に関して報告されたデータはない。

40

より高い重合活性と向上した分子量を有するポリマーのより高い収率という利点を有する、オレフィン重合用触媒において用いられるときポリオレフィン製造に適している、炭素橋架けメタロセンを見出すことが望まれている。また、メタロセン製造に用いる発ガン性 1,2 - ジブロモエタンを用いるのを避けることも望ましい。

【0006】

エチレン基より長い橋架け基で互いに連結された 2 つの同一なインデニルリガンドを有し、オレフィン重合の触媒成分として有利に用いられる新規なメタロセンの一群が、いまや予期せぬことに見出された。

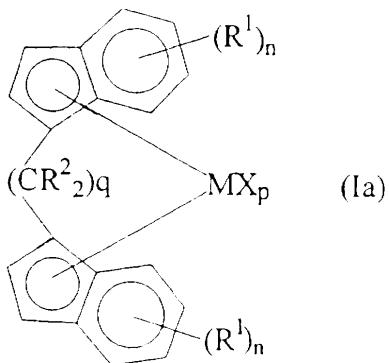
【0007】

第一の観点に従うと、本発明は、

50

式 (I a) :

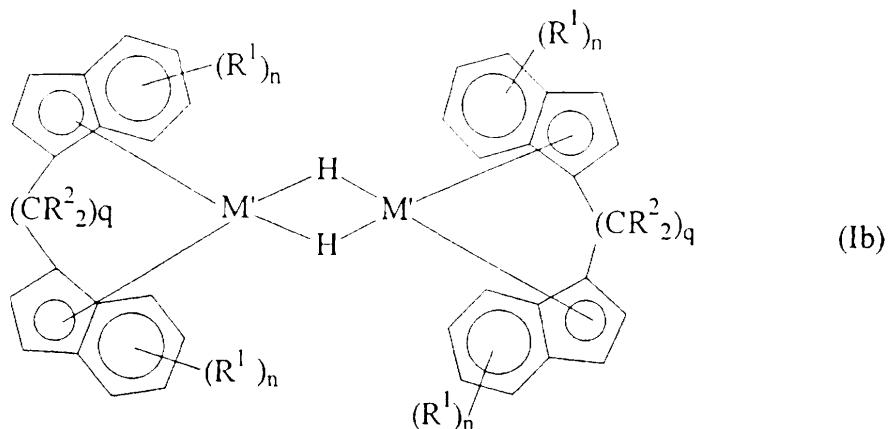
【化 5】



10

または

【化 6】



20

[式中、R¹は、同一または互いに異なって、C₁～C₂₀ - アルキル、C₃～C₂₀ - シクロアルキル、C₂～C₂₀ - アルケニル、C₆～C₂₀ - アリール、C₇～C₂₀ - アルキルアリールまたはC₇～C₂₀ - アリールアルキル基であり、これらの基は任意にケイ素もしくはゲルマニウム原子を含み、任意に2つの隣接するR¹基は5～8の炭素原子からなる環を形成してもよく；

30

R²は、同一または異なって、水素原子、C₁～C₂₀ - アルキル、C₃～C₂₀ - シクロアルキル、C₂～C₂₀ - アルケニル、C₆～C₂₀ - アリール、C₇～C₂₀ - アルキルアリール、C₇～C₂₀ - アリールアルキル、N R³₂、P R³₂、A s R³₂、O R³、S R³またはS e R³基であり、これらの基は任意にケイ素、ゲルマニウムまたはハロゲン原子を含み；任意に2つの隣接するR²またはR³基は5～8の炭素原子からなる環を形成してもよく；

Mは元素周期表（新しいIUPAC版）の3，4，5もしくは6群またはランタニドもしくはアクチニド群に属するものから選択される遷移金属原子であり、

M'は元素周期表（新しいIUPAC版）の3群またはランタニドもしくはアクチニド群に属するものから選択される遷移金属原子であり、

40

Xは、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、R⁴、O R⁴、O S O₂ C F₃、O C O R⁴、S R⁴、N R⁴₂もしくはP R⁴₂基[ここで、置換基R⁴はC₁～C₂₀ - アルキル、C₃～C₂₀ - シクロアルキル、C₂～C₂₀ - アルケニル、C₆～C₂₀ - アリール、C₇～C₂₀ - アルキルアリールまたはC₇～C₂₀ - アリールアルキル基であり、これらの基は任意にケイ素またはゲルマニウム原子を含む]のようなモノアニオン性リガンドであり、

任意に式(Ia)および(Ib)の化合物の6員環はペルハイドレートされ、

qは3～5の整数であり、

nは、式(Ia)の化合物の6員環がペルハイドレートされていないとき、1～4の整数であり、式(Ia)の化合物および式(Ib)の化合物の6員環がペルハイドレートされ

50

ているとき、0～4の整数であり；

pは0～3の整数であり、金属Mの酸化状態マイナス2に等しい】
のメタロセン化合物を提供する。

【0008】

化合物(Ia)の遷移金属Mは、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウムおよびスカンジウムからなる群から選択されるのが好ましい。

【0009】

この群に属する非限定的な例は：

1,3-プロパンジイルビス(4-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、
10

1,3-プロパンジイルビス(5-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1,3-プロパンジイルビス(6-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1,3-プロパンジイルビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1,4-ブタンジイルビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1,5-ペンタンジイルビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、
20

1,6-ヘキサンジイルビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1,3-プロパンジイルビス(4,7-ジエチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1,4-ブタンジイルビス(4,7-ジエチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1,5-ペンタンジイルビス(4,7-ジエチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1,6-ヘキサンジイルビス(4,7-ジエチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、
30

1,3-プロパンジイルビス(4,7-ジイソプロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1,4-ブタンジイルビス(4,7-ジイソプロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1,5-ペンタンジイルビス(4,7-ジイソプロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1,6-ヘキサンジイルビス(4,7-ジイソプロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1,3-プロパンジイル(4,7-ジイソプロピル-1-インデニル)(4-イソプロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、
40

1,4-ブタンジイル(4,7-ジイソプロピル-1-インデニル)(4-イソプロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1,5-ペンタンジイル(4,7-ジイソプロピル-1-インデニル)(4-イソプロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1,6-ヘキサンジイル(4,7-ジイソプロピル-1-インデニル)(4-イソプロピル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1,3-プロパンジイルビス(4,7-ジメチル-1-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1,3-プロパンジイルビス(1-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、
50

1,4-ブタンジイルビス(4,7-ジメチル-1-テトラヒドロインデニル)ジルコニアムジクロリドおよびジメチル、

1,4-ブタンジイルビス(1-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 5 - ペンタジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - テトラヒドロインデニル) ジルコニアムジクロリドおよびジメチル、

1,5-ペントアジイルビス(1-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 6-ヘキサジイルビス(4, 7-ジメチル-1-テトラヒドロインデニル)ジルコニアムジクロリドおよびジメチル、

1,6-ヘキサジイルビス(1-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 3-プロパンジイルビス(4, 7-ジエチル-1-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 4 - ブタンジイルビス (4, 7 - ジエチル - 1 - テトラヒドロインデニル) ジルコニアムジクロリドおよびジメチル、

1, 5 - ペンタンジイルビス (4, 7 - ジエチル - 1 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 6-ヘキサンジイルビス(4, 7-ジエチル-1-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジイソプロピル - 1 - テトラヒドロインデニル)
ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 4 - ブタンジイルビス (4, 7 - ジイソプロピル - 1 - テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 5-ペンタンジイルビス(4, 7-ジイソプロピル-1-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 6-ヘキサンジイルビス(4, 7-ジイソプロピル-1-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジトリメチルシリル - 1 - テトラヒドロインテニル) ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 4-ブタンジイルビス(4, 7-ジトリメチルシリル-1-テトラヒドロインテニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 5-ペンタンジイルビス(4, 7-ジトリメチルシリル-1-テトラヒドロインテニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 6-ヘキサンジイルビス(4, 7-シトリメチルシリル-1-テトラヒドロインテニル)ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 3-ブロバンシルビス(4-メチル-1-インテニル)イットリウムヒストリメルシリルメチル、

1, 3-プロパンジカルボン酸(5-メチル-1-インテル)イットリリムヒストリメルシリルメチル、

1, 3-ブロバンシルビス(6-メチル-1-インテル)イットリリムヒストリメルシリルメチル、

1,3-ブロパンジルビス(4,4-ジメチル-1-イソチニル)イットリウムヒストリメチルシリルメチル、

1, 4-ブタジンシルビス(4, 4'-ジメチル-1-イソチニル)イットリリムヒストリメチルシリルメチル、

1, 3-ヘプタンジイルビス(4, 7-ジメチル-1-インテニル)イットリウムヒストリメチルシリルメチル、

1,6-ヘキサンジルヒス(4,4'-ジメチル-4-イソアリル)イソトリアミドヒストリメチルシリルメチル、

1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) スカンジウムビストリメチルシリルメチル、

1, 4 - ブタンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) スカンジウムビストリメチルシリルメチル、

1, 5 - ペンタンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) スカンジウムビストリメチルシリルメチル、

1, 6 - ヘキサンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) スカンジウムビストリメチルシリルメチル、

1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) (4 - メチル - 1 - インデニル) スカンジウムビストリメチルシリルメチル、

1, 4 - ブタンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) (4 - メチル - 1 - インデニル) スカンジウムビストリメチルシリルメチル、

1, 5 - ペンタンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) (4 - メチル - 1 - インデニル) スカンジウムビストリメチルシリルメチル、

1, 6 - ヘキサンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) (4 - メチル - 1 - インデニル) スカンジウムビストリメチルシリルメチルである。

【0010】

式 (I b) の化合物の群に属する非限定的な例は：

ジ [1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) イットリウムヒドリド]；

ジ [1, 4 - ブタンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) イットリウムヒドリド]；

ジ [1, 5 - ペンタンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) イットリウムヒドリド]；

ジ [1, 6 - ヘキサンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) イットリウムヒドリド]；

ジ [1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) スカンジウムヒドリド]；

ジ [1, 4 - ブタンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) スカンジウムヒドリド]；

ジ [1, 5 - ペンタンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) スカンジウムヒドリド]；

ジ [1, 6 - ヘキサンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) スカンジウムヒドリド]；

ジ [1, 3 - プロパンジイル (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) (4 - メチル - 1 - インデニル) スカンジウムヒドリド]；

ジ [1, 4 - ブタンジイル (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) (4 - メチル - 1 - インデニル) スカンジウムヒドリド]；

ジ [1, 5 - ペンタンジイル (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) (4 - メチル - 1 - インデニル) スカンジウムヒドリド]；

ジ [1, 6 - ヘキサンジイル (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) (4 - メチル - 1 - インデニル) スカンジウムヒドリド] である。

【0011】

本は発明のメタロセンの特に興味ある一群は、遷移金属Mがジルコニウムであり、X置換基が塩素原子またはメチル基であり、置換基R²が水素原子であり

qが3である式 (I a) の化合物の一群である。より特に好ましいものは、nが2であり、2つのR¹置換基がインデニル部分の4位および7位に存在する化合物である。

【0012】

その群の非限定的な例は：

1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロ

10

20

30

40

50

リドおよびジメチル、

1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジエチル - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジイソプロピル - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジtertブチル - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジ - n - ブチル - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジシクロプロピル - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、10

1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジシクロブチル - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジシクロペンチル - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジシクロヘキシル - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジフェニル - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、

1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジトリメチルシリル - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロリドおよびジメチル、20

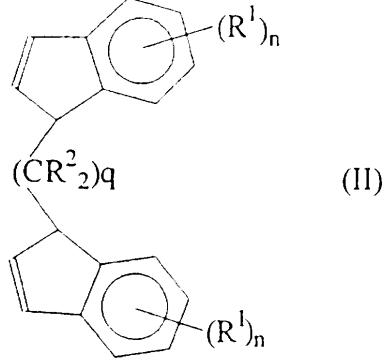
1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジトリメチルゲルミル - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロリドおよびジメチルである。

【0013】

本発明の別の観点に従えば、

式 (II) :

【化7】



[式中、R¹、R²、n および q は上記で定義したとおりである]

のリガンドの一群が提供される。

式 (II) のリガンドのシクロペンタジエニル環の二重結合は、許容される位置のいずれにあってもよい。

【0014】

式 (II) の上記化合物は、式 (Ia) および (Ib) のメタロセン化合物の製造用リガンドとして特に有用である。

本発明に従うリガンドの有利な一群は、R²が水素原子であり q が 3 である式 (II) に相当する。

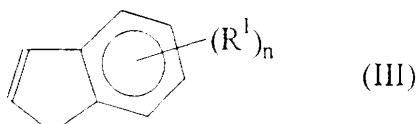
【0015】

この群のリガンドの非限定的な例は：

1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル)、50

1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジエチル - 1 - インデニル) 、
 1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジイソプロピル - 1 - インデニル) 、
 1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジtertブチル - 1 - インデニル) 、
 1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジ - n - ブチル - 1 - インデニル) 、
 1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジシクロプロピル - 1 - インデニル) 、
 1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジシクロブチル - 1 - インデニル) 、
 1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジシクロペンチル - 1 - インデニル) 、
 1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジシクロヘキシル - 1 - インデニル) 、
 1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジトリメチルシリル - 1 - インデニル) 、
 1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジトリメチルゲルミル - 1 - インデニル) である 10
 。
 【0016】

本発明のさらに別の観点に従えば、
 以下の工程：
 式 (III) :
 【化8】



20

の化合物およびその二重結合異性体 [式中、R¹およびnは上記で定義した通り] を、一般式 (CR²)_qZ₂の化合物 [式中、R²およびqは上記で定義した通りであり、Zはハロゲン原子である] と、塩基の存在下に接触させ、式 (II) の化合物を生成することからなる式 (II) のリガンドの製造方法が提供される。

上記リガンド中の構造的橋架け (CR²)_q に関して、R²とqは上記で定義した意味を有する。

【0017】

式 (II) の化合物を形成するのに用いる塩基の非限定的な例は、アルカリ - およびアルカリ土類金属の水酸化物および水素化物、金属ナトリウムおよびカリウムならびに有機金属リチウム塩である。メチルリチウムまたはn - ブチルリチウムを用いるのが好ましい。 30

【0018】

一般式 (CR²)_qZ₂の化合物の非限定的な例は、1, 6 - ジプロモヘキサン、1, 5 - ジプロモペンタン、1, 4 - ジプロモブタンおよび1, 3 - ジプロモプロパンである。1, 3 - ジプロモプロパンが最も好ましい。

【0019】

式 (II) の上記橋架けリガンドの合成は、有機リチウム化合物の非極性溶媒溶液を、化合物 (II) の非プロトン性極性溶媒溶液に加えることにより、行われることが好ましい。このようにして得られたアニオン型の化合物 (III) を含む溶液は、次いで式 (CR²)_qZ₂の化合物の非プロトン性極性溶媒溶液に加えられる。橋架けリガンドは、公知の一般の方法によって最終的に分離することができる。 40

【0020】

上記方法で用いられる非プロトン性極性溶媒の非限定的な例は、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、トルエンおよびジクロロメタンである。上記方法に適した非極性溶媒の非限定的な例は、ペンタン、ヘキサンおよびベンゼンである。

【0021】

全体の方法の間、温度は好ましくは - 180 ~ 80 に、より好ましくは - 20 ~ 40 に保たれる。

【0022】

本発明のさらなる観点は、上記の式 (II) のリガンドを、その対応するジアニオン性化

40

50

合物を形成しうる化合物と、その後、式 $M X_{p+2}$ の化合物 [式中、M、X および p は上記で定義したとおりである] と、接触させて得られうる式 (I a) のメタロセン化合物の製造法である。

【 0 0 2 3 】

該ジアニオン性化合物を形成しうる化合物は、アルカリ - およびアルカリ土類金属の水酸化物および水素化物、金属ナトリウムおよびカリウムならびに有機金属リチウム塩からなる群から選択され、該アニオンは n - ブチルリチウムが好ましい。

【 0 0 2 4 】

式 $M X_{p+2}$ の化合物の非限定的な例は、チタニウムテトラクロリド、ジルコニウムテトラクロリドおよびハフニウムテトラクロリドである。ジルコニウムテトラクロリドを用いるのが好ましい。

10

【 0 0 2 5 】

式 (I a) のメタロセン化合物は、まず上記で製造した式 (I I) の橋架けリガンドを、シクロペニタジエニル環上に非局在化したアニオンを形成しうる化合物と反応させ、その後、式 $M X_{p+2}$ の化合物 [式中、M と置換基 X は上記のとおりである] と反応させることにより製造できる。

【 0 0 2 6 】

より詳細には、式 (I I) の該橋架けリガンドを非プロトン性極性溶媒に溶解し、得られた溶液に有機リチウム化合物の非極性溶媒溶液に加える。そのようにして得られたアニオン型を分離し、非プロトン性極性溶媒に溶解させ、その後化合物 $M X_{p+2}$ の非プロトン性極性溶媒中の懸濁液に加える。反応の終点で、得られた固体の生成物を反応混合物から当該分野で通常用いられる技術により分離する。上記した方法に適した非プロトン性極性溶媒の非限定的な例は、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、トルエンおよびジクロロメタンである。上記した方法に適した非極性溶媒の非限定的な例は、ペンタン、ヘキサンおよびベンゼンである。

20

【 0 0 2 7 】

全体の方法の間、温度は好ましくは - 180 ~ 80 、より好ましくは - 20 ~ 40 に保たれる。

【 0 0 2 8 】

2つのインデニル基の 6 員環がペルハイドレートされている (perhydrate) 、すなわちインデニル基の 6 員環のすべての炭素原子が飽和されている、式 (I a) および (I b) のメタロセン化合物の特に簡便な製造法は、両方のインデニル基が式 (I I I) の基から選択される相当するメタロセン化合物の水素化反応である。水素化反応は、 $C H_2 C l_2$ のような溶媒中で、 $P t O_2$ のような水素化触媒と水素の存在下に行われる。水素圧は 1 ~ 100 bar が好ましく、温度は - 50 ~ 50 が好ましい。

30

【 0 0 2 9 】

式 (I) のメタロセン化合物の少なくとも 1 つの X 置換基がハロゲンと異なるとき、得られるメタロセン中の少なくとも 1 つの置換基 X をハロゲンとは異なる少なくとも別の置換基で置換することが必要である。そのような置換反応は、当該分野で公知の方法により行う。例えば、置換基 X がアルキル基であるとき、メタロセンはハロゲン化アルキルマグネシウム (グリニヤール試薬) またはリチウムアルキル化合物と反応することができる。

40

【 0 0 3 0 】

別の具体例に従えば、式 (I a) 中 X 基が上記のような R^4 の意味を有するとき、本発明のメタロセンは、直接式 (I I) のリガンドを、少なくとも 1 モル当量の式 $M X_s$ の化合物と、少なくとも (p + 2) モル当量の適当なアルキル化剤の存在下に反応させることにより得ることができる [ここで、 R^4 、M および X は上記と同じ意味を有し、s は金属 M の酸化状態に相当する整数であり、3 ~ 6 の範囲である] 。該アルキル化剤は、 $W O_9$ / 36427 号に記載のように、 $L i R^4$ もしくは $M g R^4_2$ のようなアルカリもしくはアルカリ土類金属、または $R^4 M g C l$ もしくは $R^4 M g B r$ のようなグリニヤール試薬であつてもよい。

50

【0031】

全体の工程中、温度は好ましくは-180 ~ 80、より好ましくは-20 ~ 40に保つ。

【0032】

本発明のさらなる観点に従えば、

以下の工程：

a) 上記で定義した式(I I)の化合物を、アルカリ-およびアルカリ土類金属の水酸化物および水素化物、金属ナトリウムおよびカリウムならびに有機リチウム化合物から選択される塩基と接触させ[ここで、該塩基と式(I I)の化合物のモル比が少なくとも2である]、

10

b) a)で得られた生成物を、式(I V) $M'X_3$ の化合物[式中、 M' は上記で定義したとおりであり、Xはハロゲン原子である]と、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、トルエンおよびジクロロメタンから選択される極性非プロトン性溶媒の存在下に接触させ、

c) 得られた生成物を式 $M''CH(TMS)_2$ の化合物($TMS =$ トリメチルシリル)[式中、 M'' はアルカリ金属である]と処理し、次いで

d) 工程c)の生成物を水素気流下で処理すること

からなる式(I b)のメタロセン化合物の製造法が提供される。

【0033】

工程a)で用いる塩基はn-ブチルリチウムが好ましい。式(I I)の該橋架けリガンドを非プロトン性極性溶媒に溶解させ、得られた溶液に有機リチウム化合物の非極性溶媒の溶液を加えるのが、より好ましい。そのようにして得られたアニオン型を分離し、非プロトン性溶媒に溶解させ、その後非プロトン性極性溶媒中の化合物 $M'X_3$ の懸濁液に加える。反応の終点で、得られた固体生成物を、当該分野の当業者に通常用いられる技術により、反応混合物から分離する。上記に報告された方法に適した非プロトン性極性溶媒の非限定的例は、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、トルエンおよびジクロロメタンである。工程b)で用いられる極性非プロトン性溶媒は、テトラヒドロフランが好ましい。

20

【0034】

式(I V)の化合物は $ScCl_3$ または YCl_3 が好ましい。

30

式 $M''CH(TMS)_2$ の化合物は、 $LiCH(TMS)_2$ 、 $NaCH(TMS)_2$ および $KCH(TMS)_2$ が好ましい。 $LiCH(TMS)_2$ を用いるのが最も好ましい。

全体の工程の間、温度は好ましくは-180 ~ 80、より好ましくは-20 ~ 40に保つ。

本発明のメタロセン化合物は、オレフィンの重合用触媒成分として、便利に用いることができる。

【0035】

従って、本発明のさらなる観点に従えば、

(A) 式(I a)のメタロセン化合物と、

(B) アルモキサンおよび/またはアルキルメタロセンカチオンを形成しうる化合物とを、

40

接触させることにより得られうるオレフィンの重合触媒が提供される。

【0036】

成分(B)として用いられるアルモキサンは、水を式 $Al_1R^5_3$ または $Al_2R^5_6$ の有機アルミニウム化合物[式中、 R^5 置換基は、同一または互いに異なって、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ -アルキルアリールまたは $C_7 \sim C_{20}$ -アリールアルキルであり、これらの基は任意にケイ素またはゲルマニウム原子を含む]と反応させることにより得ることができる。この反応において、アルミニウム/水のモル比は 1 : 1 ~ 100 : 1 である。

【0037】

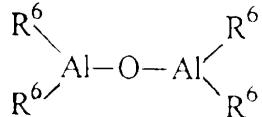
50

アルミニウムとメタロセンの金属のモル比は、約 10 : 1 ~ 約 2000 : 1、好ましくは約 100 : 1 ~ 約 5000 : 1 である。

【0038】

本発明による触媒に用いられるアルモキサンは、タイプ：

【化9】



10

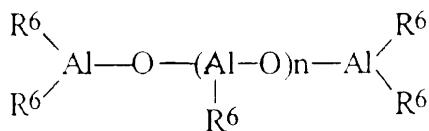
[式中、R⁶置換基は、同一または異なって、水素原子、任意にケイ素もしくはゲルマニウム原子を含む、C₁ ~ C₂₀ - アルキル、C₃ ~ C₂₀ - シクロアルキル、C₆ ~ C₂₀ - アリール、C₇ ~ C₂₀ - アルキルアリールまたはC₇ ~ C₂₀ - アリールアルキルであるか、または-O-Al(R⁶)₂基であり、もし適当であれば、いくつかのR⁶基は水素原子であつてもよい]

の基を少なくとも 1 つ含む直鎖状、分枝状または環式化合物であると考えられる。

【0039】

特に、式：

【化10】

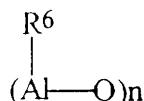


20

[式中、n は 0 または 1 ~ 40 の整数であり、R⁶置換基は上記で定義したとおりである]

のアルモキサンを直鎖状の化合物の場合に用いることができ、または式：

【化11】



30

[式中、n は 2 ~ 40 の整数であり、R⁶置換基は上記で定義したとおりである]のアルモキサンを環式化合物の場合に用いることができる。

【0040】

本発明に用いるのに適当なアルモキサンの例は、メチルアルモキサン(MAO)、テトラ(イソブチル)アルモキサン(TIBAO)、テトラ-(2,4,4-トリメチルペンチル)アルモキサン(TIOAO)、テトラ-(2,3-ジメチルブチル)アルモキサン(TDMBAO)およびテトラ-(2,3,3-トリメチルブチル)アルモキサン(TTMBAO)である。

40

【0041】

特に興味ある助触媒は、アルキル基が特定の分枝状パターンを有するWO99/21899号に記載されているものである。

【0042】

該PCT出願に従ったアルミニウム化合物の非限定的例は：

トリス(2,3,3-トリメチルブチル)アルミニウム、
 トリス(2,3-ジメチルヘキシル)アルミニウム、
 トリス(2,3-ジメチルブチル)アルミニウム、
 トリス(2,3-ジメチルペンチル)アルミニウム、
 トリス(2,3-ジメチルヘプチル)アルミニウム、

50

トリス(2-メチル-3-エチルペンチル)アルミニウム、
トリス(2-メチル-3-エチルヘキシル)アルミニウム、

トリス(2-メチル-3-エチルヘプチル)アルミニウム、
トリス(2-メチル-3-プロピルヘキシル)アルミニウム、

トリス(2-エチル-3-メチルブチル)アルミニウム、
トリス(2-エチル-3-メチルペンチル)アルミニウム、

トリス(2,3-ジエチルペンチル)アルミニウム、

トリス(2-プロピル-3-メチルブチル)アルミニウム、

トリス(2-イソプロピル-3-メチルブチル)アルミニウム、

トリス(2-イソブチル-3-メチルペンチル)アルミニウム、

トリス(2,3,3-トリメチルペンチル)アルミニウム、

トリス(2,3,3-トリメチルヘキシル)アルミニウム、

トリス(2-エチル-3,3-ジメチルブチル)アルミニウム、

トリス(2-エチル-3,3-ジメチルペンチル)アルミニウム、

トリス(2-イソプロピル-3,3-ジメチルブチル)アルミニウム、

トリス(2-トリメチルシリルプロピル)アルミニウム、

トリス(2-メチル-3-フェニルブチル)アルミニウム、

トリス(2-エチル-3-フェニルブチル)アルミニウム、

トリス(2,3-ジメチル-3-フェニルブチル)アルミニウム、

ならびに、1つの炭化水素基が水素原子で置き換えられた相当する化合物、および1または2の炭化水素基がイソブチル基で置き換えられた相当する化合物、
である。

【0043】

上記アルミニウム化合物の中で、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリイソブチルアルミニウム(TIBAL)、トリス(2,4,4-トリメチルペンチル)アルミニウム(TIOA)、トリス(2,3-ジメチルブチル)アルミニウム(TDMBA)およびトリス(2,3,3-トリメチルブチル)アルミニウム(TTMBA)が参照される。

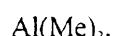
【0044】

本発明に従うポリオレフィン製造用の方法において用いる触媒において、式(Ia)のメタロセン化合物とアルモキサンの両方は、式 $A_1R^5_3$ または $A_1_2R^5_6$ の有機金属アルミニウム化合物[式中、 R^5 置換基は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、任意にケイ素もしくはゲルマニウム原子を含む、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_3 \sim C_{20}$ -シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ -アルキルアリールまたは $C_7 \sim C_{20}$ -アリールアルキルである]との反応生成物として存在してもよい。

【0045】

式 $A_1R^5_3$ または $A_1_2R^5_6$ のアルミニウム化合物の非限定的な例は、

【化12】



$Al(Et)_3$, $AlH(Et)_2$, $Al(iBu)_3$, $Al(iHex)_3$, $Al(iOct)_3$, $Al(C_6H_5)_3$, $Al(CH_2C_6H_5)_3$, $Al(CH_2CMe_3)_3$,

$Al(CH_2SiMe_3)_3$, $Al(Me)_2iBu$, $Al(Me)_2Et$, $AlMe(Et)_2$, $AlMe(iBu)_2$, $Al(Me)_2iBu$, $Al(Me)_2Cl$,

$Al(Et)_2Cl$, $AlEtCl_2$, $Al_2(Et)_3Cl$,

[式中、 Me =メチル、 Et =エチル、 iBu =イソブチル、 $iHex$ =イソヘキシル、 $iOct$ =2,4,4-トリメチルペンチル]である。

【0046】

メタロセンアルキルカチオンを形成しうる化合物の非限定的な例は、式 T^+D^- の化合物[式中、 T^+ がプロトンを与えかつ式(Ia)のメタロセンの置換基Yと不可逆的に反応できるブレンステッド酸であり、 D^- は配位結合せず、2つの化合物の反応から由来する活性触媒種を安定化できかつオレフィン基質から十分に除去されるのに十分不安定な相溶性ア

10

20

30

40

50

ニオンである]である。アニオン D⁻は、1以上のホウ素原子からなるのが好ましい。アニオン D⁻は式 B A r⁽⁻⁾₄のアニオン[式中、置換基 A r は、同一または互いに異なって、フェニル、ペンタフルオロフェニル、ビス(トリフルオロメチル)フェニルのようなアリール基である]であるのがより好ましい。テトラキス-ペンタフルオロフェニルボレートがより好ましい。さらに、式 B A r₃の化合物が適当に用いられることができる。

【0047】

本発明の触媒は、不活性担体上に支持され、本発明の方法で用いられることが特に適している。これはメタロセン(A)、または成分(B)と成分(A)の反応生成物、または成分(B)その後メタロセン(A)を例えればシリカ、アルミナ、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリエチレンまたはポリプロピレンのような担体上に付着させることにより得られる。

【0048】

そのようにして得られた固体化合物は、そのもの自体もしくは水と予め反応させたアルキルアルミニウム化合物の更なる添加と組み合わせて、気相重合において有用に用いられる。本発明の触媒はオレフィンの単独重合および共重合において有用である。

【0049】

従って、本発明のさらなる目的は、上記触媒の存在下における、少なくとも1つのオレフィン性モノマーの重合反応からなるオレフィンの重合方法である。

本発明の触媒は、オレフィン、好ましくは HDPE 製造用のエチレンの単独重合反応に用いることができる。エチレン重合において、本発明のメタロセンは、非常に低い A₁ / Z_r 比で用いるときも、非常に良好な活性を示す。

【0050】

一般式(Ib)のメタロセンの特別な利点は、助触媒を用いずに、オレフィンの重合方法においてそれらを直接用いることである。

本発明に従った触媒の別の興味ある用途は、プロピレンや1-ブテンのような-オレフィンとのエチレンの共重合におけるものである。特に、本発明の触媒は LDPE の製造に用いることができる。

【0051】

コモノマーとして用いられる適当なオレフィンは、式 C₂H₂ = C_nH_{2n}R⁷ [式中、R⁷ は 1 ~ 10 の炭素原子を有するアルキル基である] の-オレフィンおよびシクロオレフィンである。これらのオレフィンの例は、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-エサデセン(esadecene)、1-オクタデセン、1-エイコセン、アリルシクロヘキセン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネンおよび 4,6-ジメチル-1-ヘプテンである。

【0052】

コポリマーは、ポリエン、特に 1,4-ヘキサジエン、イソブレン、1,3-ブタジエン、1,5-ヘキサジエンおよび 1,6-ヘプタジエンのような直鎖または環式、共役または非共役ジエンから誘導された単位を少量含んでもよい。

【0053】

式 C₂H₂ = C_nH_{2n}R⁷ の-オレフィン、シクロオレフィンおよび/またはポリエンから誘導された単位は、1モル% ~ 20モル% の量でコポリマー中に存在するのが好ましい。

【0054】

飽和コポリマーは、エチレン単位および-オレフィンおよび/または環化重合することができる非共役ジオレフィンを含んでもよい。不飽和コポリマーは、エチレンと-オレフィンの重合から誘導される単位と共に、1以上のポリエンの共重合から誘導される不飽和単位を少量含んでもよい。不飽和単位の含有量は、0 ~ 5 重量% が好ましい。

適当な環化重合することができる非共役ジオレフィンは、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエンおよび 2-メチル-1,5-ヘキサジエンである。

【0055】

10

20

30

40

50

適当なポリエンの非限定的な例は：

(i) 不飽和単位を形成しうるポリエン、例えば：

- 直鎖状、非共役ジエン、例えば、1, 4 - ヘキサジエン トランス、1, 4 - ヘキサジエン シス、6 - メチル - 1, 5 - ヘプタジエン、3, 7 - ジメチル - 1, 6 - オクタジエンおよび11 - メチル - 1, 10 - ドデカジエン；
 - 2環式ジオレフィン、例えば、4, 5, 8, 9 - テトラヒドロインデンならびに6および7 - メチル - 4, 5, 8, 9 - テトラヒドロインデン；
 - アルケニルまたはアルキリデンノルボルネン、例えば、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、5 - イソプロピリデン - 2 - ノルボルネンおよびe x o - 5 - イソプロペニル - 2 - ノルボルネン；
 - ポリ環状ジオレフィン、例えば、ジシクロ pentadien、トリシクロ - [6.2.1.0] 4, 9 - ウンデカジエンおよびその4 - メチル誘導体；
- (ii) 環化重合することができる非共役ジオレフィン、例えば、1, 5 - ヘキサジエン、1, 6 - ヘプタジエンおよび2 - メチル - 1, 5 - ヘキサジエン；
- (iii) 共役ジエン、例えばブタジエンおよびイソブレンである。

【0056】

本発明に従った重合方法は、気相または液相において、任意に芳香族（トルエンのような）もしくは脂肪族（プロパン、ヘキサン、ヘプタン、イソブタンおよびシクロヘキサンのような）のいずれかの不活性炭化水素溶媒存在下に、行うことができる。

【0057】

重合温度は約0 ~ 約250 の範囲が好ましい。特に、H D P E およびL L D P E の重合方法において、20 ~ 150 が好ましく、40 ~ 90 がより好ましい。ただし、エラストマーコポリマーの製造には、0 ~ 200 が好ましく、20 ~ 100 がより好ましい。

【0058】

重合圧力は、0.5 ~ 100 bar、好ましくは2 ~ 50 bar、より好ましくは4 ~ 30 barの範囲である。

【0059】

ポリマーの分子量も、重合温度、触媒成分の種類もしくは濃度を変化させることにより、または例えば水素のような分子量調整剤を用いることにより、単に変化することができる。

【0060】

分子量分布は異なるメタロセンの混合物を用いることにより、または異なる重合温度および/または分子量調整剤の異なる濃度で幾つかの工程で重合を行うことにより、変化することができる。

【0061】

重合収率は、触媒のメタロセン成分の純度による。従って、重合収率を増加させるためには、メタロセンは通常精製処理の後に用いられる。

【0062】

触媒成分は、重合の前に接觸させることができる。予備接觸濃度は通常、メタロセン成分(A)に対して $1 \sim 10^{-8}$ mol / l である一方、成分(B)に対して $10 \sim 10^{-8}$ mol / l である。予備接觸は、通常、炭化水素溶媒および、もし適当ならば少量のモノマーの存在下に達成される。予備接觸時間は通常1分 ~ 24時間である。

以下の実施例は本発明を説明するためのもので、限定するものではない。

【0063】

一般的な特性付けの方法

以下：

T H F = テトラヒドロフラン、

N a O E t = ナトリウムエトキシド

B u L i = ブチルリチウム、

10

20

30

40

50

M e O H = メタノール、
 E t O H = エタノール、
 K H = 水素化カリウム、
 T M S C l = 塩化トリメチルシリル、
 P B D M I = 1, 3 - ビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) プロパン
 の略語を用いる。

【 0 0 6 4 】

すべての操作は、簡便なシュレンク - ライン技術を用いて窒素雰囲気下で行った。溶媒は青色 N a - ベンゾフェノンケチル (E t ₂ O) 、 C a H ₂ (C H ₂ C l ₂) または A l i B u ₃ (炭化水素) から蒸留し、窒素下に保存した。 B u L i (アルドリッチ) は受け取ったまま用いた。

【 0 0 6 5 】

メタロセンの ¹H - N M R 分析は、 A C 2 0 0 ブルーカー分光計で行った (C D ₂ C l ₂ 、残存 C H D C l ₂ のトリプレットの中央のピークに対して、 5.35 p p m に参照した) 。すべての N M R 溶媒は P ₂ O ₅ で乾燥し、使用前に蒸留した。サンプルの調製は、標準的な不活性雰囲気技術を用いて窒素下で行った。ランタニドヒドリド (hydrades) および C H T M S ₂ アルキルを C ₆ D ₆ 中で特性付けを行った。

【 0 0 6 6 】

リガンドの調製

， ' - o - キシレン - ビス - 4, 7 - ジメチルインデンの合成
 マグネチックスター - ラーと滴下ロートを備えた 2 5 0 m l の丸底フラスコ中に、 1 4.4 g (0.1 m o l) の 4, 7 - ジメチルインデンと 1 3 0 m l の T H F を入れた。この反応混合物をアセトン / ドライアイス混合物で - 7 8 に冷却し、ヘキサン中の 1.6 モルの B u L i 溶液の 6 2.6 m l を滴下して加えた。次いで、冷却浴を取り除き、反応混合物の温度をゆっくり室温まで上昇させた。得られた暗色混合物を 2 5 0 m l の滴下ロートに移し、 1 時間の間滴下して 1 3.2 g (0.05 m o l) の ' - ジブロモキシレンの 1 0 0 m l の T H F 溶液に激しく攪拌しながら加えた。すべての添加工程の間、反応混合物の温度を一晩攪拌した。 1 0 m l のメタノールを加え、溶媒を減圧下除去した。生じた溶媒を 1 0 0 m l のヘキサン / C H ₂ C l ₂ (4 : 1) 混合物中に懸濁させ、同じ混合物を溶離剤として用いてシリカゲルに通した。溶媒を減圧下に除去し、生じた薄黄色結晶生成物を少量の冷エタノールで 2 回洗浄し、真空下で乾燥した。収率 : 78%。純度 : 95.6%。所望の生成物は ¹H - N M R 分光法により決定した。

【 0 0 6 7 】

メタロセンの製造

エチレン - ビス (4, 7 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド E B D M I Z r C l ₂ の製造を、欧州特許出願 E P - 0 8 2 1 0 1 1 号に記載の方法に従い行った。エチレン - ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド E B I Z r C l ₂ は W i t c o 会社から購入した。

【 0 0 6 8 】

実施例 1

rac / meso - 1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) ジルコニウムジクロリド (r / m - P B D M I Z r C l ₂) の製造(1 a) 1, 3 - ビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) プロパンの合成

ヘキサン中 2.5 M B u L i の 3 1 m L (7 6 m m o l) を、 4, 7 - ジメチルインデン (1 0.00 g , 6 9 m m o l) の T H F (3 0 m L) 溶液に - 7 8 で滴下して加え、同じ温度で 1 時間、室温でさらに 1 時間攪拌した。この混合物を 1, 3 - ジブロモプロパン (3.92 m L , 3 8.6 m m o l) の T H F 溶液に - 7 8 で滴下ロートで 1.5 時間にわたって加えた。橙色混合物を - 7 8 で 2 時間攪拌し、室温までゆっくり温め、室温で一晩 (1 6 時間) 保った。赤茶けた茶色混合物を水 (5 0 m L) で失活させた。水相を E t ₂ O (5 × 1 0 0 m L) で抽出した。すべての橙色相を合わせ、水 (5 0 m L) で

10

20

30

40

50

、次いでブライン (50 mL) で洗浄し、次いで無水 $MgSO_4$ で乾燥した。橙色相をロータリーエバポレーターで濃縮して、GC 純度が 80 % である 13.07 g の粗生成物 (4,7-ジメチルインデンに基づいた理論収率: 11.33 g; GC 収率 92 %) を得た。グーゲルロール蒸留 (130 ~ 170 / 0.2 mmHg) により 8.04 g (71 %) の 1,3-ビス (4,7-ジメチル-1-インデニル) プロパンを得た。スペクトル分析的に純粋な化合物を、MeOH からの再結晶により得た。

【0069】

【数1】

NMR ($CDCl_3$, δ , ppm): 1.20-1.50 (m, 4H), 2.04-2.2 (m, 2H), 2.34 (s, 6H), 2.38 (s, 6H), 3.50 (br d, $J=9.01$ Hz, 2H), 6.49 (br d, $J=5.64$ Hz, 2H), 6.85-6.87 (m, 4H), 6.95 (br d, $J=7.63$ Hz, 2H).

10

【0070】

(1b) リガンド Li_2 塩からの rac -1,3-プロパンジイルビス (4,7-ジメチル-1-インデニル) $ZrCl_2$ ($PBDMI$ $ZrCl_2$) の合成
 4.5 g の 1,3-ビス (4,7-ジメチル-1-インデニル) プロパン (MW 328.5 g / mol, 13.69 mmol) を攪拌子を備えた 250 mL のフラスコ中の 63 mL の Et_2O に溶解させた。この溶液に、ヘキサン中の 2.5 M の n -BuLi の 11.52 mL (28.8 mmol) を -20 で滴下して加えた。添加終了時に、白色懸濁液を 5 時間室温で攪拌した。3.26 g の $ZrCl_4$ (MW 233.03, g / mol, 13.98 mmol) をマグネチックスターラーを備えた 50 mL のフラスコ中の 40 mL のトルエン中でスラリーにした。両方の懸濁液を -20 に冷却し、次いで、 $ZrCl_4$ のスラリーをその塩に加えた。冷却浴を取り除き、黄色懸濁液を 16 時間攪拌した。

20

【0071】

この後、混合物をろ過した; 単離した黄色の沈殿物 (6.78 g) を乾燥し、 1H NMR 分光法で分析した。6.64 g のこの生成物を 100 mL のトルエンで抽出した。有機相を真空下で濃縮し、2.89 g の黄色粉末 (化学的収率 44 %) を得、それは 84 : 16 r/m - $PBDMI$ $ZrCl_2$ の混合物 (1H NMR による) であった。

【0072】

30

実施例 2

rac -1,3-プロパンジイルビス (4,7-ジメチル-1-インデニル) イットリウムビストリメチルシリルメチレン rac $PBDMI$ YCH (TMS)₂ の製造
 (2a) $PBDMI$ YCl_2 Li (THF)₂⁺ (rac , meso) の製造

1 g (MW 328.5, 3.04 mmol) の 1,3-ビス (4,7-ジメチル-1-インデニル) プロパンを 25 mL の無水 THF に溶解し、-20 に冷却した。ヘキサン中の 1.6 M の n -BuLi の 4.2 mL (6.72 mmol) を 10 分間で攪拌しながら加えた; 次いで混合物を室温まで放置し、4 時間攪拌した。橙色溶液のサンプルを 1H NMR 分光法で分析してリガンドのジリチウム塩の存在を確認した。

40

【0073】

この溶液に、-39 に冷却し、0.59 g (MW 195.35, 3.04 mmol) の YCl_3 を加えた。懸濁液を室温まで放置し、次いで一晩攪拌した。溶媒を減圧下で蒸発させ、残った薄ピンク色の固体、2 : 1 rac / meso Y - クロリド誘導体 (1H NMR による) の混合物を 30 mL の Et_2O で抽出した。エーテル相を濃縮し、20 mL のヘキサンで洗浄した。白色粉末を乾燥して 0.38 g (20 %) の生成物を得た。この粉末の一部を Et_2O で何回か抽出を行い、異性体の比を rac 型が優勢な 85 : 15 にまで向上させた。冷 Et_2O での結晶化による、 rac 異生体を精製する努力の幾つかは、不成功に終わった。所望の化合物は 1H NMR で測定した。

【0074】

(2b) $PBDMI$ YCH (TMS)₂ (rac) の製造

50

0.19 g (MW 636.7, 0.30 mmol) の 85:15 rac/meso PBDMI YCl₂⁻Li (THF)₂⁺ の混合物を 30 mL の無水 Et₂O 中に懸濁させ、-39 に冷却した。0.06 g (MW 166.1; 0.36 mmol) の LiCH (TMS)₂ を加え、混合物を室温まで放置し、次いで 2 時間攪拌した。色の変化は反応中に観察されなかった。揮発物を真空下で除去し、生じた白色固体を 30 mL のヘキサンで抽出した。ヘキサン相を濃縮して 0.10 g (rac/meso PBDMI YCl₂⁻Li (THF)₂⁺ から 58%) の 92:8 rac/meso PBDMI YCH (TMS)₂ の混合物を得た。所望の化合物は¹H NMR で測定した。

【0075】

5.10 g (8.0 mmol) の 85:15 rac/meso PBDMI YCl₂⁻Li (THF)₂⁺ から出発して、同じ方法に従って 2.81 g (61%) の 85:15 rac/meso PBDMI YCH (TMS)₂ の混合物を得た。

【0076】

冷ヘキサンの 10 mL で洗浄して、1.6 g の 92:8 rac/meso 异性体の混合物を得た。残った 1.2 g を 30 mL のヘキサン中に溶解させ、-39 に冷却した；いくつかの操作の後、純粋な 0.027 g の rac PBDMI YCH (TMS)₂ を得た。精製工程におけるこの低収率のため、92:8 rac/meso 异性体の混合物をそのままにすることにした。少量の純粋な rac PBDMI YCH (TMS)₂ をヘキサン - トルエンで結晶化させるいくつかの努力は、不成功に終わった。所望の化合物は¹H NMR で測定した。

【0077】

2c) meso PBDMI YCH (TMS)₂ の製造

上記の方法を 1.29 g (2.02 mmol) の 1:9 rac/meso PBDMI YCl₂⁻Li (THF)₂⁺ (rac, meso) の混合物、50 mL の Et₂O および 0.33 g (2.02 mmol) の LiCH (TMS)₂ に行った。揮発物を真空下で除去し、生じた固体をヘキサン (2 × 60 mL) で 2 回抽出した。ヘキサン相を濃縮して 0.59 g (51%) の 1:9 rac/meso PBDMI YCH (TMS)₂ (rac, meso) の混合物を得、20 mL のヘキサンで洗浄した。白色固体層を乾燥して 0.33 g (出発物質から 29%) の meso PBDMI YCH (TMS)₂ を得た。

【0078】

実施例 3

rac 1,3-プロパンジイルビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)スカンジウムビストリメチルシリルメチレン rac PBDMIScCH (TMS)₂ の製造

(3a) PBDMIScCl₂⁻Li (THF)₂⁺ の製造

(2c) に記載された上記方法を 0.48 g (1.47 mmol) の PBDMI、30 mL の THF、ヘキサン中の 1.6 M n-BuLi の 2 mL (3.23 mmol) および 0.22 g (1.47 mmol) の ScCl₃ で行った。溶媒を減圧下で除去し、黄色の固体 (0.55 g) を 2 つの部分に分割した。0.30 g を 30 mL の Et₂O で抽出した。エーテル相を濃縮して、30 mL のヘキサンで抽出した。溶媒を真空下に除去し、0.07 g (0.55 g の粗を用い、0.13 g の生成物を有するであろうことを考慮すると、15% 収率) の rac PBDMIScCl₂⁻Li (THF)₂⁺ (¹H NMR 分光法によると、主に 1 つの異性体のみ) を黄色粉末として得た。この粉末のサンプルを Et₂O 中で -39 で結晶化し、純粋な rac PBDMIScCl₂⁻Li (Et₂O)₂⁺ の黄色結晶を得た。所望の化合物を¹H NMR 分光法で特性付けした。

【0079】

(3b) rac PBDMIScCH (TMS)₂ の製造

上記の方法を、0.25 g の rac PBDMIScCl₂⁻Li (THF)₂⁺、30 mL の Et₂O および 0.086 g (0.52 mmol) の LiCH (TMS)₂ で行った。揮発物を真空下で除去し、生じた固体を 30 mL のヘキサンで抽出した。ヘキサン相を濃縮して rac PBDMIScCH (TMS)₂ を黄色粉体として得た。0.032 g (リガンドから出発して、0.55 g の粗を用い、0.07 g を得るであろうことを考慮して、10%

10

20

30

40

50

)のこの生成物を回収した。所望の化合物を¹H NMR分光法で特性付けした。

【0080】

実施例4

rac / meso 1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) ルテチウムビストリメチルシリルメチレン rac P B D M I L u C H (T M S) ₂ の製造

0.111 g (0.35 mmol) の 1, 3 - ビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデン) プロパンを 30 mL の無水 THF に溶解させ、-20 に冷却した。ヘキサン中の 1.6 M の n - BuLi の 0.5 mL (0.77 mmol) を 10 分間で攪拌しながら加え、混合物を室温まで放置し、4 時間攪拌した。この溶液のサンプルを ¹H NMR 分光法で分析し、リガンドのジリチウム塩の存在を確認した。-39 に冷却したこの溶液に、0.06 g (0.35 mmol) の LuCl₃ を加えた。懸濁液を室温まで放置し、その後一晩攪拌した。溶媒を減圧下に蒸発させた。粗反応は、2.6 : 1 : 1 の比の 3 対の Me シグナルの存在を示した (¹H NMR 分光法) (上記方法を参照)。反応混合物を 20 mL の Et₂O に懸濁させ、-39 に冷却した。0.06 g (0.35 mmol) の LiCH (TMS) ₂ を加え、混合物を室温まで放置し、その後 2 時間攪拌した。揮発物を真空中に除去し、生じた固体を 30 mL のヘキサンで抽出した。ヘキサン相を濃縮して 0.138 g (リガンドから出発して 52%) の 80 : 20 rac / meso P B D M I LuCH (TMS) ₂ の混合物を得た。この粉末の結晶化を行おうとしなかった。所望の化合物を ¹H NMR 分光法で特性付けた。

【0081】

実施例5

2量体性ヒドリドの製造

rac [P B D M I Y H] ₂ の合成

2.3 mg の rac P B D M I Y C H (T M S) ₂ を 0.6 mL の C₆D₆ に溶解し、NMR チューブに移し、ゴムのキャップをした。5 mL の H₂ をシリジで加えた。反応を ¹H NMR 分光法により追跡した。室温で 2 時間後、出発原料は消失し、rac [P B D M I Y H] ₂ によるシグナルが現れた。所望の化合物を ¹H NMR 分光法で特性付けた。

【0082】

参考例6

rac - 1, 3 - プロパンジイルビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド (r - P B T H I Z r C l ₂) r - P B T H I Z r C l ₂ の製造

1.457 g の rac - P B I Z r C l ₂ (MW 432.5 g / mol, 3.37 mmol)、150 mg の PtO₂ アダムス触媒および 50 mL の CH₂C₁ ₂ をマグネットスターを備えた 100 mL のフラスコ中に入れた。懸濁液を室温で 2, 3 分攪拌し、その後 100 mL のガラスのオートクレーブへ移した。5 atm の H₂ をオートクレーブに加え、その後混合物を 4 時間室温で攪拌させた。その後、G3 フィルターでろ過し、何回か CH₂C₁ ₂ で洗浄して、溶解できる相から固体を分離した。有機相の容積を 2 mL に減らし、0 で一晩結晶化させた。白色結晶を集め、乾燥して ¹H NMR 分析によれば所望の化合物を 0.862 g (58% 化学収率) を得た。

【0083】

実施例7

meso - 1, 3 - プロパンジイルビス (4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) Z r C l ₂ (meso - P B D M I Z r C l ₂) の合成

a. 1, 3 - ビス (3 - トリメチルシリル - 4, 7 - ジメチル - 1 - インデニル) プロパンの合成

7.5 g の P B D M I H₂ (MW 328.5 g / mol, 5.0 mmol) を攪拌子を備えた 25 mL のフラスコ中の 12 mL の THF に懸濁させた。この懸濁液を室温で 0.45 g の KH (MW 40.11, 11 mmol) と 4 mL の THF を含んでいる 50 mL のフラスコへ移した。添加終了時に、濃厚な懸濁液を 1.5 時間攪拌した (H₂ 放出が終

10

20

30

40

50

了したとき) : 茶色溶液を得、そこへ室温で 1.4 mL の Me_3SiCl (MW 108.64, d 0.856, 11 mmol) の 4 mL の THF 中溶液を滴下して加えた。滴下終了時に、混合物をさらに 16 時間攪拌した。茶色乳剤を 40 mL の水で処理し(相分離が見られた)、Et₂O で抽出し、有機相を分離して MgSO_4 で乾燥した。ろ過および乾燥の後、2.2 の橙色油状物を得た(93% 収率)。¹H NMR により生成物を確認した。

【0084】

b. リガンド TMS₂誘導体からの meso - 1,3 - プロパンジイルビス(4,7 - ジメチル - 1 - インデニル) ZrCl₂ の合成

1.1 g の ZrCl₄ (MW 233.03 g/mol, 4.6 mmol)、10 mL の CH₂Cl₂ および 2.17 g の 1,3 - ビス(3 - トリメチルシリル - 4,7 - ジメチル - 1 - インデニル) プロパン (MW 472.53, 4.6 mmol) を 50 mL フラスコへ入れた: 赤色懸濁液を得、それを 5 時間室温で攪拌した。すべての揮発物を真空下で除去することにより、反応を停止させた。赤色ペーストをペンタンで洗浄し、茶色粉末を得、それをトルエンで抽出し(残渣が無色になるまで)、乾燥して EtOH (5 mL)、Et₂O (2 × 5 mL) で洗浄し、乾燥して、黄色粉末(0.13 g, 6%)を得、それは meso - PBDMIZrCl₂ のみを含んでいる(¹H NMR)。

【0085】

実施例 8 (比較)

1,3 - プロパンジイルビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドの製造

(8a) 1,3 - ビス(インデニル)プロパンの合成

12.8 mL のインデン (GC によれば 91%、0.1 mol) および 130 mL の THF を、攪拌子と滴下ロートを備えた 250 mL のフラスコに入れた。-78 に冷却後、ヘキサン中の 1.6 M BuLi 溶液 62.6 mL を滴下して加えた。滴下終了時に、反応混合物を室温まで温めた。そのようにして得られた暗色溶液を 0.5 L のフラスコに接続した 250 mL の滴下ロートに移し、次いで 1 時間にわたって 10.1 g (5 mL, 0.05 mol) の 1,3 - ジプロモプロパンの 100 mL THF 溶液に、激しく攪拌しながら、添加の間じゅう反応混合物の温度を -70 ~ -75 に保ちながら滴下して加えた。冷却浴を取り除き、混合物を一晩攪拌した。10 mL の MeOH をその後加え、溶媒を減圧下で除去した。得られた固体を 100 mL の 4:1 ヘキサン - CH₂Cl₂ 混合物中に懸濁させ、同じ混合物を溶離剤としてシリカゲルに通した。溶媒を減圧下で除去し、生じたわずかに黄色い結晶生成物を少量の冷エタノールで 2 回洗浄し、真空下で乾燥した。収率 72%、純度 95.2% (G.C.)。

【0086】

(8b) 1,3 - ビス(3 - トリメチルシリル - 1 - インデニル)プロパンの合成

上記生成物を THF に溶解させ、ヘキサン中の 2 当量の BuLi で -78 で処理した。ジアニオンを次いで 2 当量の TMSCl で失活させ、反応混合物を室温で何時間か攪拌し、その後水で処理した。溶媒を減圧下で除去することにより生成物を単離し、CH₂Cl₂ に溶解させ、ろ過して乾燥した。

【0087】

(8c) TMS からの rac / meso - 1,3 - プロパンジイルビス(1 - インデニル) ZrCl₂ (r / m - PBI ZrCl₂) の合成

2.5 g の ZrCl₄ (MW 233.03 g/mol, 10.73 mmol)、40 mL の CH₂Cl₂ および 4.5 g の 1,3 - ビス(3 - トリメチルシリルインデニル) プロパン (MW 416.8, 10.73 mmol) を 100 mL の フラスコ中に入れた: 暗茶色懸濁液を得、それを 4 時間室温で攪拌した。すべての揮発物を真空下に除去することにより、反応を停止させた。茶色粉末をフリットに移し、EtOH (5 mL) および Et₂O (3 × 10 mL) で洗浄し、乾燥してトルエンで抽出し(残渣が無色になるまで)、抽出物を乾燥させて黄色粉末(0.4 g, 9%)を得、それを 4:1 r / m - PBI ZrCl₂ として分析した(¹H NMR)。

【0088】

10

20

30

40

50

9 rac - 1 , 3 - プロパンジイルビス (1 - インデニル) ZrCl₂ (r - PBI ZrCl₂) の合成

18 g の 1 , 3 - ビス (インデニル) プロパン (G . C . によれば 93.6 %, MW 272.35 g / mol , 62 mmol) を機械的攪拌機を備えた 1 リットルのフラスコ中に 480 ml の Et₂O に溶解させた。この溶液に、ヘキサン中の 1.6 M の n - BuLi の 77 ml (124 mmol) を 0° で滴下して加えた。滴下終了時に、茶色の懸濁液を 5 時間室温で攪拌した。14.4 g の ZrCl₄ (MW 233.03 g / mol , 62 mmol) を、1 リットルのフラスコ中の 480 ml のペンタン中でスラリー化した。 -80° に冷却した後、最初の懸濁液を激しく攪拌しながらスラリーに一度に加えた。冷却浴を取り除き、懸濁液を 16 時間攪拌した。黄色懸濁液を真空下に乾燥した。黄色固体を 1000 ml の Et₂O で洗浄し、CH₂Cl₂ で連続的に 2 日間抽出した。最初に、溶媒を 15 ml に減らした；後ほど、固体のデカンテーションの後、完全にそれを除去した。この最後のものを CH₂Cl₂ (2 × 10 ml) で洗浄し、乾燥して 2.6 g の黄色粉末を得、それは rac - PBI ZrCl₂ (¹H NMR 分析による) に相当した。集めた CH₂Cl₂ 洗液を 15 ml に減らし、 -20° で一晩結晶化させた。回収した結晶、0.75 g は、rac - PBI ZrCl₂ であった。表題の化合物は ¹H NMR で分析した。全体で、化学収率は 13 % であった。

【 0089 】

重合試験

触媒系、メタロセンおよびアルキルアルミニウムのすべての操作は、乾燥室素雰囲気下に行つた。

材料 :

ヘキサン、ヘプタンおよびトルエンのような溶媒はモレキュラーシーブスで乾燥し、脱酸素化し、LiAlH₄ またはアルミニウムトリイソブチルで蒸留した後用いた。

エチレンは重合品等試薬であった；1 - ヘキセンはアルミナで乾燥し、LiAlH₄ で蒸留した。使用した r - PBDMIZrCl₂ は上記実験的製造に従つた。使用した r / m - PBI ZrCl₂ は上記実験的製造に従い、4 : 1 のモル比 (异性体は帰属せず、主な異性体は rac 体のようである) の rac - meso 混合物からなる。

【 0090 】

TIOA [トリス - (2 , 4 , 4 - トリメチルベンチル) アルミニウム、またはトリ (イソオクチル) アルミニウム] は、Witco から購入し、ヘプタン中 1 M 溶液に希釈した。

TIOA - O [テトラ - (イソオクチル) アルモキサン] はヘプタン中 Al / H₂O = 2 モル比の TIOA と水の反応生成物であった。

TIBAO [テトラ - (イソブチル) アルモキサン] は Witco 製品であり、シクロヘキサン中 0.9 M 溶液として用いた。

TIBAL [トリ - (イソブチル) アルミニウム] はヘキサン中 1 M 溶液であった。

MAO [メチル - アルモキサン] は Witco から 10 重量 % のトルエン溶液として購入し、真空下に乾燥してさらさらな白色粉末とし、トルエン中に溶解させて 1 M 溶液にした。

【 0091 】

熱分析 :

熱量測定を、示差走査熱量分析 DSC メトラーを使用して行った。この器械をインディウムおよびスズ標準で較正する。秤量したサンプル (5 ~ 10 mg) をアルミニウムの平皿中に密閉し、200° に加熱し、全ての結晶が完全に溶解するのに十分な時間 (5 分) その温度で保持した。続いて、20° / 分で 0° で冷却した後、ピーク温度を結晶化温度 (T_c) と想定した。0° で 5 分間保持した後、サンプルを 10° / 分の速度で 200° に加熱した。この 2 番目の加熱工程で、ピーク温度を融点 (T_m) と想定し、面積を全体の溶融エンタルピー (global melting enthalpy) (H_f) と想定した。

【 0092 】

固有粘度

10

20

30

40

50

この測定は、ポリマーを 135 で 1 時間溶解させることにより得られるテトラヒドロナフタレン (THN) 溶液中で行った。

メルトイソインデックス

メルトイソインデックス (M.I.) は 190 で、

2.16 kg, MIE = MIE_{2.16}、

21.6 kg, MI_F = MI_{21.6}

の負荷で、ASTMD-1238 に従って測定する。

その後、比: F/E = MIE_F / MIE = MI_{21.6} / MI_{2.16} を溶融流量と定義する。

【0093】

¹³C NMR:

¹³C NMR スペクトルを、フーリエ変換モードで 50.323 MHz で操作して 120 でブルーカー DPX 200 分光計で記録した。ポリマーサンプルを 1, 1, 2, 2, - テトラクロロ-1, 2-ジジュウトリウムエタン (C₂D₂C₁₄) に溶解させて 8% (wt. / vol) の濃度を得た。約 3000 の過渡現象を 75° パルスと 15 秒のパルス間遅延で捕捉した。

帰属を Randall [Macromol. Chem. Phys. 29, 201, 1989] により記載されたように行った。トリアドの分布は、エチレン / 1-ヘキセンの場合には、以下の関係を用いて計算する:

$$HHH = T \quad EHE = T \quad HHE = T$$

$$HEH = S \quad HEE = S$$

$$EEE = 0.5 (S + 0.5)。$$

ここで、EHE、HHE および HHH は、コポリマー中の配列エチレン / 1-ヘキセン / エチレン、1-ヘキセン / 1-ヘキセン / エチレンおよび 1-ヘキセン / 1-ヘキセン / 1-ヘキセンをそれぞれ意味する。トリアドの合計は 100 に標準化される。HMR 命名に関しては、J. Carmen, R.A. Harrington, C.E. Wilkes, Macromolecules, 10, 537, 1977 を参照。コポリマー中の 1-ヘキセン含有量 (mol %) は、

$$C_6 (mol \%) = H = HHH + HHE + EHE$$

として計算する。

【0094】

実施例 10 ~ 15

200 ml のガラス反応器中でのエチレン重合

マグネチックスターラー、温度計およびエチレン供給ラインを備えた 200 ml のガラスのオートクレーブを、35 でエチレンで浄化し、バージした。90 ml のヘキサンを室温で導入した。触媒系を、10 ml のヘキサン中に連続的にアルキルアルミニウム、必要であれば水 (Al / H₂O = 2.1) を導入し、5 分間攪拌した後、トルエン中に溶解させたメタロセン PBDMIZrCl₂ (可能な限り少量) を導入することにより、別々に調製した。5 分間攪拌した後、溶液をエチレン気流下でオートクレーブ中に導入し、反応器を閉じ、温度を 80 に上昇させて 4.6 barg に加圧した。エチレンを供給することにより全圧を一定に保った。10 ~ 20 分後、重合を冷却し、反応器を脱気し、1 ml のメタノールを加えることにより停止させた。ポリマーを酸性メタノール、その後メタノールで洗浄して、真空下に 60 のオーブンで乾燥した。

得られたポリマーの特性付けに関するデータを表 1 に示す。

【0095】

実施例 16 ~ 25 (比較)

表 1 に示したメタロセンを使用した以外は、実施例 10 ~ 15 に記載の一般的な方法に従った。重合条件および得られたポリマーに関するデータを表 1 に示す。

【0096】

実施例 26 ~ 30

200 ml のガラスの反応器中でのエチレン共重合

同じ方法を、ヘキサンの代わりにヘプタン / 1-ヘキサン溶液を用い、重合を 70 で行

10

20

30

40

50

った以外は、実施例 10～15 中のようにエチレン / 1-ヘキセンコポリマーの合成に適用した。得られたポリマーの特性付けに関するデータは表 2 に示す。

【0097】

実施例 31～32（比較）

表 2 に示したメタロセンを r -PBDMIZrCl₂ の代わりに用いた以外は、実施例 26～30 に記載の一般的方法に従った。重合条件および得られたポリマーに関するデータは表 2 に示す。

【0098】

実施例 33

rac PBDMIFYCH (TMS)₂でのエチレン重合

10

この重合試験は 1 リットル反応器中で行った。

19.5 mg (33.95 μmol) の rac PBDMIFYCH (TMS)₂ を 5 g のトルエン中に懸濁させて触媒溶液を調製した。1.44 g (10 μmol) の触媒溶液を 1.35 g (2.5 mmol) の MAO (5% Al) に加えて、予備混合溶液を調製した。350 mL のイソオクタンと 6 bar のエチレンで満たしたオートクレーブを 50 に保った。捕捉剤としての 1.35 g の MAO (5% Al) をオートクレーブ中に注入した。次いで、予備混合物を加えた。40 分後、2.7 g (5 mmol) の MAO (5% Al) をオートクレーブ中に注入した。30 分後、3.56 g の触媒溶液をオートクレーブ中に注入しなかった。60 分後、この試験を終了させた。少量のポリエチレンを MeOH で洗浄することにより攪拌装置から集め、真空化で乾燥させて 0.24 g のポリマーを得た。

20

【0099】

実施例 34

rac [PBDMIFYH]₂でのエチレン重合

NMR チューブ中で製造された 2、3 mg の rac (PBDMIFYH)₂ を小さいガラスのオートクレーブ中の 20 mL のトルエン中に溶解させた。7 bar のエチレンを攪拌下にオートクレーブへ室温で加えた。エチレン消費を、重合の間連続して観察し、2 回補充した。30 分後重合を停止した。MeOH で洗浄後、真空オープン中で乾燥して 3.0 g のポリエチレンを得た。

【0100】

【表 1】

30

表 1 - エチレン重合

実施例	メタロセン型	mg	μ-mol	A 1 R ₃ 型 mmol	Al/Zr	収量 g	活性 Kg/gZrh	I.V. dl/g
10	r-PBDMiZrCl ₂	0.1	0.20	TIOA-H ₂ O	0.23	1.123	1.84	591.0
11	“	0.1	0.20	MAOS	0.21	1.025	2.01	645.7
12	“	0.1	0.20	TIBAO	0.21	1.025	1.26	404.7
13	r-PBTHiZrCl ₂	0.1	0.2	MAO	0.24	1.057	1.66	481.1
14	m-PBDMiZrCl ₂	0.1	0.2	TIOA-H ₂ O	0.21	1.006	0.69	221.6
15	“	0.07	0.14	MAO	0.16	1.074	0.5	229.4
16 (比較)	r-PBIZrCl ₂	0.1	0.2	MAO	0.24	1.038	0.96	273.2
17 (比較)	r-EBDMiZrCl ₂ (rac 92%)	0.1	0.21	TIOA-H ₂ O	0.21	997	1.35	421.5
18 (比較)	“	0.1	0.21	TIBAO	0.22	1.025	1.38	430.9
19 (比較)	r-EBDMiZrCl ₂ (rac 100%)	0.1	0.21	TIOA-H ₂ O	0.23	1.091	1.36	424.6
20 (比較)	EBIZrCl ₂	0.09	0.21	TIOA-H ₂ O	0.21	999	1.18	369.2
21 (比較)	“	0.09	0.21	M-MAO	0.21	995	1.31	409.8
22 (比較)	“	0.09	0.21	TIBAO	0.22	1.027	0.48	150.2
23 (比較)	PBIZrCl ₂ , rac/meso=4	0.1	0.23	TIOA-H ₂ O	0.24	1.038	1.04	295.9
24 (比較)	“	0.1	0.23	MAOS	0.24	1.038	2.30	654.4
25 (比較)	“	0.1	0.23	TIBAO	0.23	1.012	0.55	156.5
								8.3

重合条件：ヘキサン、100ml、A1/H₂O=2.1~2.2、温度80℃、
P_{tot.} 4.6 bar、P_{PC₂H₄} 4.2 bar、時間：10分

表2-エチレン/1-ヘキセン共重合

実施例	メタロセン		TIOA mmol	Al/Zr ml	ヘブタン ml	1-ヘキセン ml	Pp C2- bar	時間 分	収量 g	活性 Kg/gZr ⁴⁺ h	I.V. dL/g	DSC	
	型	mg										Tm(II) °C	ΔH J/g
26	r-PBDMiZrCl ₂	0.100	0.23	1120	95	5	4.5	10	1.18	379.0	4.04	2.2	117.7
27	“	0.100	0.23	1120	85	15	4.4	10	1.59	510.7	2.88	4.7	103.0
28	“	0.100	0.31	1510	50	50	4.2	30	2.60	278.4	1.44	9.8	74.9
29	r-PBTHiZrCl ₂	0.1	0.24	1057	85	15	4.4	15	0.89	172	2.52	6.1	88.4
30	m-PBTHiZrCl ₂	0.1	0.22	1050	85	15	4.4	10	0.46	147.8	8	2.5	108.0
31	(比較) r-EBDMiZrCl ₂	0.100	0.23	1090	95	5	4.5	10	1.4	437.1	2.53	2.7	113.7
32 (比較)	“	0.100	0.23	1090	85	15	4.4	20	1.9	296.6	1.76	6.5	91.1
													78

重合条件：200mlガラスのオートクレーブ；ヘブタン；Al/H₂O=2.07；
メタロセン／助触媒を25°Cで10mlヘブタン中で熟成させた；Polym. 温度70°C

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 7 F 7/00 (2006.01)	C 0 7 F 7/00 A
C 0 7 F 7/08 (2006.01)	C 0 7 F 7/08 C
C 0 8 F 10/00 (2006.01)	C 0 8 F 10/00

(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 一暁

(74)代理人 100108899
弁理士 松本 謙

(74)代理人 100112634
弁理士 松山 美奈子

(74)代理人 100114904
弁理士 小磯 貴子

(72)発明者 ダロッコ, チジアノ
イタリア、アイ - 44100 フェラーラ、ヴィア イー. ファロフィ、3

(72)発明者 ダン, バ, アン
アメリカ合衆国、デラウエア 19701、ピア、ベロニカ レーン、102

(72)発明者 ユウ, リン - チエン
アメリカ合衆国、デラウエア 19707-1015、ホッカシン、クリストファー コート、8
14

(72)発明者 レスコニ, ルイジ
イタリア、アイ - 44100 フェラーラ、ヴィア アリアヌオヴァ、56 / ピー

(72)発明者 バルボニ, ダビデ
イタリア、アイ - 44100 フェラーラ、ヴィア バスチアニーノ、8

(72)発明者 ボスカラト, アセッシア
イタリア、アイ - 44031 アムプロギオ、ヴィア エー. ガンニ、146 / エフ

(72)発明者 シャベリエン, コリン, ジェイ
オランダ、エヌエル - 1017 エックスシー アムステルダム、リンパンスグラッセ 384

審査官 本堂 裕司

(56)参考文献 特開平09-286812 (JP, A)
特開平10-067817 (JP, A)
特開2000-038409 (JP, A)
国際公開第98/043989 (WO, A1)
ROELL,W. et al, ansa-Metallocene derivatives. XI. Synthesis and crystal structure of a chiral ansa-titanocene derivative with trimethylene bridged tetrahydroindenyl ligands, Journal of Organometallic Chemistry, 1987年, Vol.322, No.1, p.65-70
URABE,H. et al, Generation of chiral (5-indenyl)2(3-allyl)Ti complex and its highly enantioselective reaction with carbonyl compounds, Tetrahedron Letters, 1995年, Vol.36, No.31, p.5595-8
HALTERMAN,R.L. et al, Synthesis of ansa-2,2'-bis[(4,7-dimethylinden-1-yl)methyl]-1,1'-

binaphthyl and ansa-2,2'-bis[(4,5,6,7-tetrahydroinden-1-yl)methyl]-1,1'-binaphthyltitanium and -zirconium dichlorides, Journal of Organometallic Chemistry, 1996年, Vol.520, No.1-2, p.163-170

BANDY, J.A. et al, Polymerization of ethylene and propene using new chiral zirconium derivatives. Crystal structure of [ZrL1Cl2] [H2L1 = (4S,5S)-trans-4,5-bis(1H-inden-1-yl)methyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane], Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry(1972-1999), 1991年, No.8, p.2207-16

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 17/00
C07C 2/86
C07C 13/465
C08F 4/605
C07F 5/00
C07F 7/00
C07F 7/08
C08F 10/00
CA/REGISTRY(STN)