

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-529859

(P2005-529859A)

(43) 公表日 平成17年10月6日(2005.10.6)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C07F 7/10</b>	C07F 7/10 T	4H049
<b>C08F 4/54</b>	C08F 4/54	4H050
<b>C08F 4/605</b>	C08F 4/605	4J015
<b>C08F 10/00</b>	C08F 10/00 510	4J128
// <b>C07F 17/00</b>	C07F 17/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 49 頁)

(21) 出願番号 特願2003-578433 (P2003-578433)	(71) 出願人 504348703 ツェラネセ, ヴェンチュレス, ゲゼルシャ フト, ミット, ベシュレンクテル, ハフツ ング ドイツ連邦共和国, 65926, フランク フルト (番地なし)
(86) (22) 出願日 平成15年3月24日 (2003. 3. 24)	(74) 代理人 100123869 弁理士 押田 良隆
(85) 翻訳文提出日 平成16年11月15日 (2004. 11. 15)	(74) 代理人 100046719 弁理士 押田 良輝
(86) 国際出願番号 PCT/EP2003/003024	(72) 発明者 シュルテ, ジェルグ, ルートヴィッヒ ドイツ連邦共和国, 60487, フランク フルト, ライプツィガーストラッセ, 75
(87) 国際公開番号 W02003/080684	
(87) 国際公開日 平成15年10月2日 (2003. 10. 2)	
(31) 優先権主張番号 102 13 191.0	
(32) 優先日 平成14年3月23日 (2002. 3. 23)	
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)	
(81) 指定国 EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR , BR, CA, CN, ID, JP, KR, MX, US)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非メタロセン、それらを調製するための方法、およびオレフィンの重合化のためのそれらの使用

## (57) 【要約】

【課題】 非メタセロン、それらを調製するための方法、およびオレフィンの重合化のためのそれらの使用を提供する。

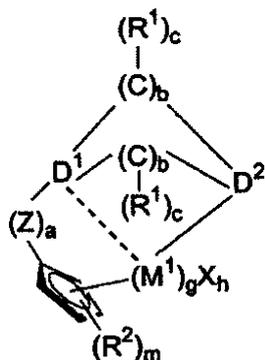
【解決手段】 本発明は、特異的な遷移金属化合物を調製するための方法、新規な遷移金属化合物、およびまた触媒系、ならびにオレフィンの同種-または共重合化のためのそれらの使用に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記する化学式 I a および I b の化合物であって、

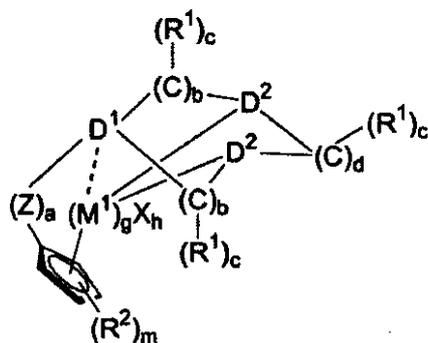
## 【化 1】



Ia

10

## 【化 2】



Ib

20

30

[式中、 $M^1$  は、元素の周期表の第 I I I 族 ~ 第 X 族の金属であって、

ラジカル  $D^1$  は、同一であるか、または異なり、それぞれは元素の周期表の第 X V 族の供与体原子であり、

ラジカル  $D^2$  は、同一であるか、または異なり、それぞれは元素の周期表の第 X V 族の供与体原子であり、

Z は、供与体原子  $D^1$  と、5 配位の環系との間の架橋構造成分であり、

ラジカル X は、同一であるかまたは異なり、それぞれは、水素原子、 $C_1 \sim C_{20}$ -炭化水素基またはハロゲン原子、または  $OR^3$ 、 $SR^3$ 、 $OSO_2R^3$ 、 $OSi(R^3)_3$ 、 $Si(R^3)_3$ 、 $P(R^3)_2$ 、 $P(R^3)_3$ 、 $NCR^3$ 、 $N(R^3)_3$ 、 $B(R^3)_4$ 、置換され 40  
たまたは未置換のピリジンまたは  $N(R^3)_2$  であり、

ラジカル  $R^1$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれは水素原子、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニル基、またはハロゲンを含有する  $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニル基、またはヘテロ原子を含有する  $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニル基、または  $Si(R^3)_3$  であり、ここで 1 つ以上のラジカル  $R^1$  は、1 つ以上のラジカル  $R^1$  とともに単環 50

系または多環系を形成し得、

ラジカル  $R^2$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれは、水素原子、 $Si(R^3)_3$ 、シクロペンタジエニル環とともにアザペンタレン、チアペンタレン、またはホスファペンタレンを形成し得る  $C_1 \sim C_{30}$  基であるか、または

2つ以上のラジカル  $R^2$  は、ラジカル  $R^2$  およびそれを結合するシクロペンタジエニル環の原子が次いで  $R^3$  によって置換され得る  $C_4 \sim C_{24}$  環系を形成するように互いに結合され得、

ラジカル  $R^3$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれは、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニル基、またはハロゲンを含有する  $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニル基、またはヘテロ原子を含有する  $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニル基であり、

a は、0 ~ 10 の整数であり、a = 0 の場合、 $D^1$  は、5 配位の環系に対して共有結合を形成し、

指数 b は、同一であるかまたは異なり、それぞれ 1 ~ 10 の整数であり、

指数 c は、同一であるかまたは異なり、それぞれ 1 ~ 10 の整数であり、

d は 1 ~ 10 の整数であり、

g は 1 ~ 3 の整数であり、

h は 1 ~ 4 の整数であり、かつ

m は 4 である]であることを特徴とする化合物。

#### 【請求項 2】

Z が、 $CH_2$ 、 $C(CH_3)H$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(C_2H_5)H$ 、 $C(C_2H_5)(CH_3)$ 、 $C(C_2H_5)_2$ 、 $C(\text{フェニル})H$ 、 $C(\text{フェニル})(CH_3)$ 、 $C(\text{フェニル})(C_2H_5)$ 、 $C(\text{フェニル})_2$ 、 $CH_2CH_2$ 、 $C(CH_3)HCH_2$ 、 $C(CH_3)_2CH_2$ 、 $C(CH_3)_2C(CH_3)H$ 、 $C(CH_3)_2C(CH_3)_2$ 、 $C(\text{フェニル})HC(\text{フェニル})H$ 、 $C(CH_2)_2$ 、 $C(CH_2)_3$ 、 $C(CH_2)_4$ 、 $C(CH_2)_5$ 、 $C(CH_2)_6$ 、o- $C_6H_4$ 、m- $C_6H_4$ 、p- $C_6H_4$ 、o- $C_{10}H_6$ 、m- $C_{10}H_6$ 、p- $C_{10}H_6$ 、2,2'-(1,1'-ピフェニル)、2,2'-(1,1'-ピナフチル)、 $Si(CH_3)_2$ 、 $Si(CH_3)(Si(CH_3)_3)$ 、 $Si(Si(CH_3)_3)_2$ 、 $Si(\text{フェニル})Me$ 、 $Si(\text{フェニル})_2$ 、 $Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2$ 、 $Si(CH_2)_2$ 、 $Si(CH_2)_3$ 、 $Si(CH_2)_4$ 、 $Si(CH_2)_5$ 、 $Si(CH_2)_6$ 、および  $Ge(CH_3)_2$  であることを特徴とする請求項 1 記載の化合物。

#### 【請求項 3】

$M^1$  が、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt から選択され、

ラジカル  $D^1$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれは元素の周期表の第 X V 族の供与体原子であり、

ラジカル  $D^2$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれは、元素の周期表の第 X V 族の供与体原子であり、

Z は、供与体原子  $D^1$  と 5 配位の環系との間の架橋構造成分であり、

ラジカル X は、同一であるかまたは異なり、それぞれは、水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ -炭化水素基、特に  $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール、 $C_7 \sim C_{10}$ -アルキルアリール、 $C_7 \sim C_{10}$ -アリールアルキル、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキニル、またはハロゲン原子、または  $OR^3$ 、 $SR^3$ 、 $OSO_2R^3$ 、 $OSi(R^3)_3$ 、 $Si(R^3)_3$ 、 $P(R^3)_2$ 、 $P(R^3)_3$ 、 $NCR^3$ 、 $N(R^3)_3$ 、 $B(R^3)_4$ 、置換されたまたは未置換のピリジン、または  $N(R^3)_2$  であり、

10

20

30

40

50

ラジカル  $R^1$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれは水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキニル基、またはハロゲンを含む  $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキニル基、またはヘテロ原子を含む  $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキニル基、または  $Si(R^3)_3$  であり、ここで1つ以上のラジカル  $R^1$  は1つ以上の  $R^1$  とともに単環系または多環系を形成し得、

10

ラジカル  $R^2$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれは、水素原子、 $Si(R^3)_3$ 、 $C_1 \sim C_{30}$  基、特に  $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル、特に好ましくは、メチル、エチル、tert-ブチル、シクロヘキシル、またはオクチル、 $C_2 \sim C_{25}$ -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、シクロペンタジエニル環と共にアザペンタレン、チオアペンタレン、またはホスホラペンタレンを形成する  $C_5 \sim C_{24}$ -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、または  $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシであるか、または

2つ以上のラジカル  $R^2$  は、ラジカル  $R^2$  およびそれを結合するシクロペンタジエニル環の原子が、次いで  $R^3$  によって置き換えられ得る  $C_4 \sim C_{24}$  環系を形成するように互いに結合され得、

20

ラジカル  $R^3$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキニル基、またはハロゲンを含む  $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキニル基、またはヘテロ原子を含む  $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキニル基

30

であり、  
 $a$  は、0 ~ 5 の整数であり、 $a = 0$  の場合、 $D^1$  は5配位の環系に対して共有結合を形成し、

指数  $b$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれは1 ~ 7 の整数であり、

指数  $c$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれは1 ~ 10 の整数であり、

$d$  は、1 ~ 7 の整数であり、

$g$  は、1 ~ 2 の整数であり、

$h$  は、1 ~ 4 の整数であり、かつ

$m$  は4であることを特徴とする請求項1記載の化合物。

#### 【請求項4】

40

$M^1$  は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、またはNiであり、

ラジカル  $D^1$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれはNまたはPであり、

ラジカル  $D^2$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれはNまたはPであり、

Zは、供与体原子  $D^1$  と5配位の環系との間の架橋構造成分であり、

ラジカル X は、同一であるかまたは異なり、それぞれは水素原子、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、メチル、エチル、ブチル、ベンジル、トルイル、エテニル、エチニル、フェノキシド、ジメチルアミド、ジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、またはピリジルであり、

ラジカル  $R^1$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれは水素原子、トリメチルシリル

50

、トリエチルシリル、トリ-*i*-プロピルシリル、またはトリフェニルシリルのようなシリル基、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、特にメチル、エチル、プロピル、ブチル、*i*-プロピル、*s*-ブチル、または*t*-ブチル、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、特に、フェニル、トルイル、キシレニル、メシチル、*p*-メトキシフェニル、*p-t*-ブチルフェニル、またはナフチル、 $C_5 \sim C_{10}$ -ヘテロアリール基、特に、ピリジル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、キノリニル、またはボラタフェニル、 $C_5 \sim C_{10}$ -ヘテロ環基、特にフリル、ベンゾフリル、またはチオフェニル、 $C_7 \sim C_{10}$ -アルキルアリール基、特にベンジル、エテニルのような $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキニル基、特にエチニル、ハロゲン化 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキル基、特にトリフルオロメチル、またはペンタフルオロエチルであり、ここで1つ以上のラジカル $R^1$ は1つ以上のラジカル $R^1$ とともに、1つ以上のラジカル $R^3$ によって置換され得る単環系または多環系、特に、ピペラジン、1,4-ジヒドロピラジン、2,6-ジメチル-1,4-ジヒドロピラジン、2,6-ジフェニル-1,4-ジヒドロピラジン、5,10-ジヒドロフェナジン、2,3-ジヒドロベンズイミダゾール、2,2-ジメチル-2,3-ジヒドロベンズイミダゾール、2,2-ジ-*i*-プロピル-2,3-ジヒドロベンズイミダゾール、または1,3,5-トリアジナンを形成し得、

ラジカル $R^2$ は、同一であるかまたは異なり、それぞれは水素原子、シリル基、特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリ-*i*-プロピルシリル、またはトリフェニルシリル、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、特にメチル、エチル、プロピル、ブチル、*i*-プロピル、*s*-ブチル、または*t*-ブチル、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、特にフェニル、トルイル、キシレニル、メシチル、*p*-メトキシフェニル、*p-t*-ブチルフェニル、またはナフチル、ヘテロアリール基、例えば、ピリジル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、キノリニル、またはボラタフェニル、 $C_5 \sim C_{10}$ -複素環基、特に、フリル、ベンゾフリル、またはチオフェニル、 $C_7 \sim C_{10}$ -アルキルアリール基、特にベンジル、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基、特にエテニル、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキニル基、特にエチニル、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、特にトリフルオロメチルまたはペンタフルオロエチル、シクロペンタジエニルとともにアザペンタレン、チアペンタレン、またはホスファペンタレンを形成し得る $C_5 \sim C_{10}$ -ヘテロアリール基であるか、または2つ以上のラジカル $R^2$ は、ラジカル $R^2$ およびそれを結合するシクロペンタジエニル環の原子が、次いで $R^3$ によって置換され得る多環系、例えば、インデニル、フルオレニル、またはシクロペンタフェナントレンを形成するように、互いに結合され得、

ラジカル $R^3$ は、同一であるかまたは異なり、それぞれ、水素原子、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリ-*i*-プロピルシリル、またはトリフェニルシリル、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、特にメチル、エチル、プロピル、ブチル、*i*-プロピル、*s*-ブチル、または*t*-ブチル、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基。特にフェニル、トルイル、キシレニル、メシチル、*p*-メトキシフェニル、*p-t*-ブチルフェニル、またはナフチル、 $C_5 \sim C_{10}$ -ヘテロアリール基、特にピリジル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、キノリニル、またはボラタフェニル、 $C_5 \sim C_{10}$ -ヘテロ環基、特にフリル、ベンゾフリル、チオフェニル、 $C_7 \sim C_{10}$ -アルキルアリール基、特に、ベンジル、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基、特にエテニル、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキニル基、特にエチニル、ハロゲン化 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、特にトリフルオロメチルまたはペンタフルオロエチル、 $C_5 \sim C_{10}$ -ヘテロアリール基であり、

$a$ は、0～2の整数であり、 $a = 0$ の場合、 $D^1$ は5配位の環系に対して共有結合を形成し、

指数 $b$ は、同一であるかまたは異なり、それぞれ1～7の整数であり、

指数 $c$ は、同一であるかまたは異なり、それぞれ1～10の整数であり、

$d$ は、1～4の整数であり、

$g$ は、1であり、

$h$ は、1～3の整数であり、かつ

$m$ は、4であることを特徴とする請求項1記載の化合物。

【請求項5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の少なくとも 1 つの化合物および少なくとも 1 つの共触媒を含むことを特徴とする触媒系。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の少なくとも 1 つの化合物および少なくとも 1 つの支持体を含むことを特徴とする触媒系。

【請求項 7】

前記共触媒が、アルミノキサン型の少なくとも 1 つの化合物、または少なくとも 1 つのルイス酸、または請求項 1 記載の化合物をカチオン性化合物に変換する少なくとも 1 つのイオン性化合物であることを特徴とする請求項 5 記載の触媒系。

【請求項 8】

1 つ以上のオレフィンの重合化によりポリオレフィンを調製することを特徴とする請求項 5 記載の触媒系の使用。

【請求項 9】

重合化が 1 つ以上のオレフィンの同種重合化または共重合化であることを特徴とする請求項 8 記載の触媒系の使用。

【請求項 10】

請求項 5 記載の触媒系の存在下でポリオレフィンを調製することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特別な遷移金属化合物を調製するための方法、新規な遷移金属化合物、およびオレフィンの重合化のためのその使用に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、オレフィン重合化は、従来のジエグラー (Ziegler) 触媒のみでなく、従来のジエグラー (Ziegler) 触媒を使用して達成されない特別な特性を有するポリオレフィンを生成するためにメタロセンをまた使用して、行われてきた。メタロセンは、1 つ以上の共触媒と合わせて適切である場合、オレフィンの重合化および共重合化のための触媒化合物として使用され得る。特に、ハロゲンを含むメタロセンは、例えば、アルミノキサン触媒によって、重合化活性なカチオン性メタロセン複合体に変換され得る触媒前駆体として使用される。

【0003】

しかし、メタロセンの調製および使用は未だ、増加される活性によっても、改善された合成方法によっても、いずれによっても克服され得ないコスト要因である。さらに、このような触媒を不均一にすることは、このことが均一な触媒によって行われる重合化に比較して活性を非常に減少するので、さらなる問題を示す。

【0004】

種々の「制限された幾何学の」触媒が、文献において、例えば、特許文献 1 において記載される。これらの触媒は、種々のオレフィンを重合化し得るシクロペンタジエニルアミノ-金属複合体を架橋する。さらに、特許文献 2 は、オレフィンの重合化を触媒し得る「制限された幾何学の」触媒のインデニル系を記載する。しかし、「制限された幾何学の」触媒は、プロペンをイソ特異的に重合し得ず、およびこれらの触媒を使用して得られるポリマーはアタクチックである (非特許文献 1 参照)。

【特許文献 1】ヨーロッパ特許第 EP 4 1 6 8 1 5 号公報

【特許文献 2】WO 9 8 / 2 7 1 0 3

【非特許文献 1】W a y m o u t h , R . M . ら、P o l y m . P r e p r . 1 9 9 6、3 7 ( 2 )、4 7 4

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 5 】

それゆえ、本発明の目的は、記載される先行技術の不利益を回避するオレフィンのイソ特異的重重合化のための新規な遷移金属触媒を提供することである。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 6 】

驚くべきことに、5配位の環系および少なくとも2つの供与体原子を有する複素環を含有する架橋された複合体が、プロピレンをイソ特異的に重合化し得ることが見出された。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

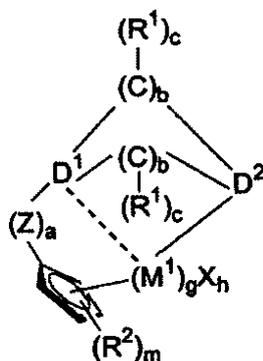
## 【 0 0 0 7 】

従って、本発明は下記する化学式 I a および I b の化合物を提供し、

10

## 【 0 0 0 8 】

## 【 化 3 】

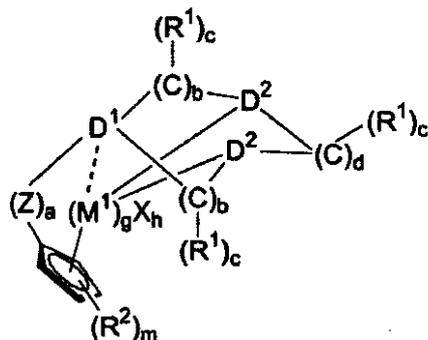


20

Ia

## 【 0 0 0 9 】

## 【 化 4 】



30

Ib

40

## 【 0 0 1 0 】

[式中、 $M^1$  は、元素の周期表の第 III 族 ~ 第 X 族の金属、特に Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、または Pt であって、

ラジカル  $D^1$  は、同一であるか、または異なり、それぞれは元素の周期表の第 XV 族の供与体原子であり、

ラジカル  $D^2$  は、同一であるか、または異なり、それぞれは元素の周期表の第 XV 族の供与体原子であり、

Z は、供与体原子  $D^1$  と、5配位の環系との間の架橋構造成分であり、

ラジカル X は、同一であるかまたは異なり、それぞれは、水素原子、 $C_1 \sim C_{20}$ -炭

50

化水素基またはハロゲン原子、または  $OR^3$ 、 $SR^3$ 、 $OSO_2R^3$ 、 $OSi(R^3)_3$ 、 $Si(R^3)_3$ 、 $P(R^3)_2$ 、 $P(R^3)_3$ 、 $NCR^3$ 、 $N(R^3)_3$ 、 $B(R^3)_4$ 、置換されたまたは未置換のピリジンまたは  $N(R^3)_2$  であり、

ラジカル  $R^1$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれは水素原子、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニル基、またはハロゲンを含有する  $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニル基、またはヘテロ原子を含有する  $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニル基、または  $Si(R^3)_3$  であり、ここで1つ以上のラジカル  $R^1$  は、1つ以上のラジカル  $R^1$  とともに単環系または多環系を形成し得、

ラジカル  $R^2$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれは、水素原子、 $Si(R^3)_3$ 、シクロペンタジエニル環とともにアザペンタレン、チアペンタレン、またはホスファペンタレンを形成し得る  $C_1 \sim C_{30}$  基であるか、または

2つ以上のラジカル  $R^2$  は、ラジカル  $R^2$  およびそれを結合するシクロペンタジエニル環の原子が次いで  $R^3$  によって置換され得る  $C_4 \sim C_{24}$  環系を形成するように互いに結合され得、

ラジカル  $R^3$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれは、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニル基、またはハロゲンを含有する  $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニル基、またはヘテロ原子を含有する  $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニル基であり、

a は、0 ~ 10 の整数であり、a = 0 の場合、 $D^1$  は、5 配位の環系に対して共有結合を形成し、

指数 b は、同一であるかまたは異なり、それぞれ 1 ~ 10 の整数であり、

指数 c は、同一であるかまたは異なり、およびそれぞれ 1 ~ 10 の整数であり、

d は 1 ~ 10 の整数であり、

g は 1 ~ 3 の整数であり、

h は 1 ~ 4 の整数であり、かつ

m は 4 である]。

#### 【0011】

例示的であるが、制限されない、架橋構造成分 Z の例は： $CH_2$ 、 $C(CH_3)H$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(C_2H_5)H$ 、 $C(C_2H_5)(CH_3)$ 、 $C(C_2H_5)_2$ 、 $C(Ph)H$ 、 $C(Ph)(CH_3)$ 、 $C(Ph)(C_2H_5)$ 、 $C(Ph)_2$ 、 $CH_2CH_2$ 、 $C(CH_3)HCH_2$ 、 $C(CH_3)_2CH_2$ 、 $C(CH_3)_2C(CH_3)H$ 、 $C(CH_3)_2C(CH_3)_2$ 、 $C(Ph)HC(Ph)H$ 、 $C(CH_2)_2$ 、 $C(CH_2)_3$ 、 $C(CH_2)_4$ 、 $C(CH_2)_5$ 、 $C(CH_2)_6$ 、o- $C_6H_4$ 、m- $C_6H_4$ 、p- $C_6H_4$ 、o- $C_{10}H_6$ 、m- $C_{10}H_6$ 、p- $C_{10}H_6$ 、2,2'-(1,1'-ビフェニル)、2,2'-(1,1'-ビナフチル)、 $Si(CH_3)_2$ 、 $Si(CH_3)(Si(CH_3)_3)$ 、 $Si(Si(CH_3)_3)_2$ 、 $Si(Ph)Me$ 、 $Si(Ph)_2$ 、 $Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2$ 、 $Si(CH_2)_2$ 、 $Si(CH_2)_3$ 、 $Si(CH_2)_4$ 、 $Si(CH_2)_5$ 、 $Si(CH_2)_6$ 、および  $Ge(CH_3)_2$  である。

#### 【0012】

本発明の目的のために、 $C_1 \sim C_{40}$  基は、好ましくは、 $C_1 \sim C_{40}$ -アルキル、特に  $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、特に好ましくは、メチル、エチル、n-または i-プロピル、

tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、またはオクチル、 $C_1 \sim C_{10}$ -フルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール、特に、フェニル、ピフェニル、フェニル、トルイル、キシレニル、メシチル、p-メトキシフェニル、p-t-ブチルフェニルまたはナフチル、 $C_5 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、特にピリジル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、キノリニル、またはボラタフェニル、フリル、ベンゾフリル、またはチオフェニル、 $C_6 \sim C_{10}$ -フルオロアリール、特にテトラフルオロフェニル、 $C_6 \sim C_{10}$ -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、 $C_5 \sim C_{24}$ -ヘテロアリール、または $C_8 \sim C_{40}$ -アリールアルケニルである。

## 【0013】

本発明のさらなる目的のために、用語「 $C_1 \sim C_{30}$ 基」は好ましくは $C_1 \sim C_{30}$ -アルキル、特に、メチル、エチル、n-またはi-プロピル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、またはオクチル、 $C_2 \sim C_{25}$ -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、特に、フェニルおよびピフェニル、 $C_5 \sim C_{24}$ -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、特にテトラフルオロフェニル、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、または $C_1 \sim C_{10}$ -アルコキシをいう。

## 【0014】

本発明の目的のために、 $C_1 \sim C_{20}$ 基は、好ましくは、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、特に $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、好ましくは、メチル、エチル、n-またはi-プロピル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、またはオクチル、 $C_1 \sim C_{10}$ -フルオロアルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール、特に、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール、特に好ましくはフェニル、ピフェニル、フェニル、トルイル、キシレニル、メシチル、p-メトキシフェニル、p-t-ブチルフェニルまたはナフチル、 $C_5 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、特にピリジル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、キノリニル、またはボラタフェニル、フリル、ベンゾフリル、またはチオフェニル、 $C_6 \sim C_{10}$ -フルオロアリール、特にテトラフルオロフェニル、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリールオキシ、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルケニル、 $C_2 \sim C_{20}$ -アルキニル、 $C_7 \sim C_{20}$ -アリールアルキル、 $C_7 \sim C_{20}$ -アルキルアリール、 $C_7 \sim C_{20}$ -ヘテロアリール、または $C_8 \sim C_{20}$ -アリールアルケニルである。

## 【0015】

好ましさは、前記化学式I aおよびI bの遷移金属化合物に与えられ、[式中、 $M^1$ は、元素の周期表の第II族～第X族の金属、特にSc、Y、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、またはPtであり、

ラジカル $D^1$ は、同一であるかまたは異なり、それぞれは元素の周期表の第XV族の供与体原子、特にNまたはPであり、

ラジカル $D^2$ は、同一であるかまたは異なり、それぞれは元素の周期表の第XV族の供与体原子、特にNまたはPであり、

Zは、供与体原子 $D^1$ と5配位の環系との間の架橋構造成分であり、

ラジカルXは、同一であるかまたは異なり、それぞれは水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素基、例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール、 $C_7 \sim C_{10}$ -アルキルアリール、 $C_7 \sim C_{10}$ -アリールアルキル、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキニル、もしくはハロゲン原子、または $OR^3$ 、 $SR^3$ 、 $OSO_2R^3$ 、 $OSi(R^3)_3$ 、 $Si(R^3)_3$ 、 $P(R^3)_2$ 、 $P(R^3)_3$ 、 $NCR^3$ 、 $N(R^3)_3$ 、 $B(R^3)_4$ 、置換されたまたは未置換のピリジンまたは $N(R^3)_2$ であり、

ラジカル $R^1$ は、同一であるかまたは異なり、それぞれは水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキニル基、もし

10

20

30

40

50

くはハロゲンを含有する  $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキニル基、またはヘテロ原子を含有する  $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキニル基、または  $Si(R^3)_3$  であり、ここで1つ以上のラジカル  $R^1$  は1つ以上のラジカル  $R^1$  とともに、単環系または多環系を形成し得、

ラジカル  $R^2$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれは水素原子、 $Si(R^3)_3$ 、 $C_1 \sim C_{30}$  基、特に  $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル、例えば、メチル、エチル、tert-ブチル、シクロヘキシル、またはオクチル、 $C_2 \sim C_{25}$ -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、シクロペンタジエニル環と共にアザペンタレン、チアペンタレン、またはホスファペンタレンを形成する  $C_5 \sim C_{24}$ -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、または  $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシであるか、または2つ以上のラジカル  $R^2$  は、ラジカル  $R^2$  およびそれを結合するシクロペンタジエニル環の原子が、次いで  $R^3$  によって置き換えられ得る  $C_4 \sim C_{24}$  環系を形成するように互いに結合され得、

ラジカル  $R^3$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキニル基、またはハロゲンを含有する  $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキニル基、またはヘテロ原子を含有する  $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{10}$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ -アリールアルキル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルキニル基であり、

a は、0 ~ 5 の整数であり、a = 0 の場合、 $D^1$  は5配位の環系に対して共有結合を形成し、

指数 b は、同一であるかまたは異なり、それぞれは1 ~ 7 の整数であり、

指数 c は、同一であるかまたは異なり、それぞれは1 ~ 10 の整数であり、

d は、1 ~ 7 の整数であり、

g は、1 ~ 2 の整数であり、

h は、1 ~ 4 の整数であり、かつ

m は4である。]

#### 【0016】

非常に特別な好ましさは、前記化学式 I a および I b の遷移金属化合物に与えられ、[式中、

$M^1$  は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、またはNiであり、

ラジカル  $D^1$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれはNまたはPであり、

ラジカル  $D^2$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれはNまたはPであり、

Z は、供与体原子  $D^1$  と5配位の環系との間の架橋構造成分であり、

ラジカル X は、同一であるかまたは異なり、それぞれは水素原子、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、メチル、エチル、ブチル、ベンジル、トルイル、エチニル、エチニル、フェノキシド、ジメチルアミド、ジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、またはピリジルであり、

ラジカル  $R^1$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれは水素原子、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリ-i-プロピルシリル、またはトリフェニルシリルのようなシリル基、メチル、エチル、プロピル、ブチル、i-プロピル、s-ブチル、またはt-ブチル

10

20

30

40

50

のようなアルキル基、フェニル、トルイル、キシレニル、メシチル、p-メトキシフェニル、p-t-ブチルフェニル、またはナフチルのようなアリール基、ピリジル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、キノリニル、またはボラタフェニルのようなヘテロアリール基、フリル、ベンゾフリル、またはチオフェニルのようなヘテロ環基、ベンジルのようなアルキルアリール基、エテニルのようなアルケニル基、エチニルのようなアルキニル基、トリフルオロメチル、またはペンタフルオロエチルのようなハロゲン化アルキル基であり、ここで1つ以上のラジカル $R^1$ は1つ以上のラジカル $R^1$ とともに、1つ以上のラジカル $R^3$ によって置換され得る単環系または多環系、例えば、ピペラジン、1,4-ジヒドロピラジン、2,6-ジメチル-1,4-ジヒドロピラジン、2,6-ジフェニル-1,4-ジヒドロピラジン、5,10-ジヒドロフェナジン、2,3-ジヒドロベンズイミダゾール、2,2-ジメチル-2,3-ジヒドロベンズイミダゾール、2,2-ジ-i-プロピル-2,3-ジヒドロベンズイミダゾール、または1,3,5-トリアジナンを形成し得、

10

ラジカル $R^2$ は、同一であるかまたは異なり、それぞれは水素原子、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリ-i-プロピルシリル、またはトリフェニルシリルのようなシリル基、メチル、エチル、プロピル、ブチル、i-プロピル、s-ブチル、またはt-ブチルのようなアルキル基、フェニル、トルイル、キシレニル、メシチル、p-メトキシフェニル、p-t-ブチルフェニル、またはナフチルのようなアリール基、ピリジル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、キノリニル、またはボラタフェニルのようなヘテロアリール基、フリル、ベンゾフリル、またはチオフェニルのような複素環基、ベンジルのようなアルキルアリール基、エテニルのようなアルケニル基、エチニルのようなアルキニル基、トリフルオロメチルまたはペンタフルオロエチルのようなハロゲン化アルキル基、シクロペンタジエニルとともにアザペンタレン、チアペンタレン、またはホスファペンタレンを形成し得るヘテロアリール基であるか、または2つ以上のラジカル $R^2$ は、ラジカル $R^2$ およびそれを結合するシクロペンタジエニル環の原子が、次いで $R^3$ によって置換され得る多環系、例えば、インデニル、フルオレニル、またはシクロペンタフェナントレンを形成するように、互いに結合され得、

20

ラジカル $R^3$ は、同一であるかまたは異なり、それぞれは、水素原子、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリ-i-プロピルシリル、またはトリフェニルシリルのようなシリル基、メチル、エチル、プロピル、ブチル、i-プロピル、s-ブチル、またはt-ブチルのようなアルキル基、フェニル、トルイル、キシレニル、メシチル、p-メトキシフェニル、p-t-ブチルフェニル、またはナフチルのようなアリール基、ピリジル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、キノリニル、またはボラタフェニルのようなヘテロアリール基、フリル、ベンゾフリル、またはチオフェニルのような複素環基、ベンジルのようなアルキルアリール基、エテニルのようなアルケニル基、エチニルのようなアルキニル基、トリフルオロメチルまたはペンタフルオロエチルのようなハロゲン化アルキル基であり、

30

aは、0~2の整数であり、 $a=0$ の場合、 $D^1$ は5配位の環系に対して共有結合を形成し、

指数bは、同一であるかまたは異なり、それぞれ1~7の整数であり、

指数cは、同一であるかまたは異なり、それぞれ1~10の整数であり、

40

dは、1~4の整数であり、

gは、1であり、

hは、1~3の整数であり、かつ

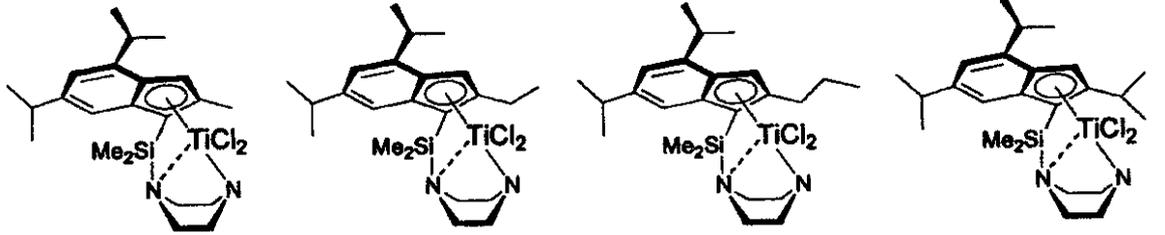
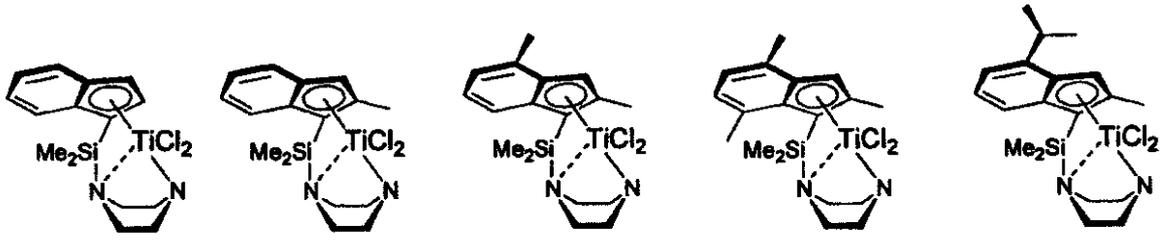
mは、4である。]

【0017】

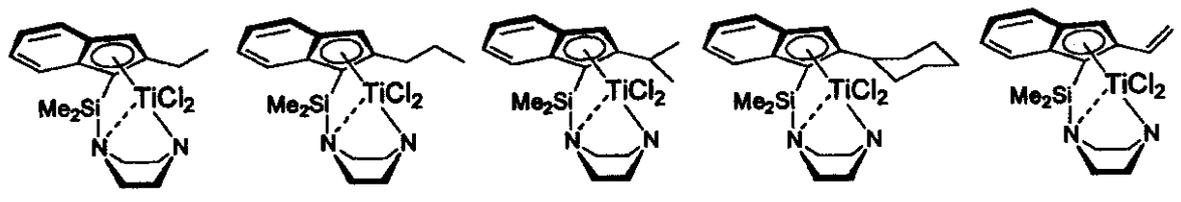
前記化学式I aおよびI bの化合物の例、この例は例示であるが、本発明を制限しない、ものは以下のような化学式を有するものである

【0018】

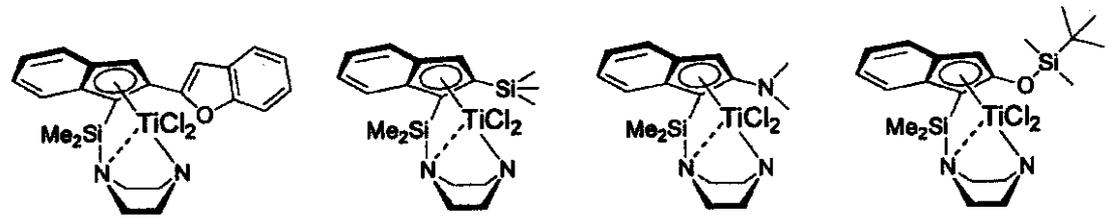
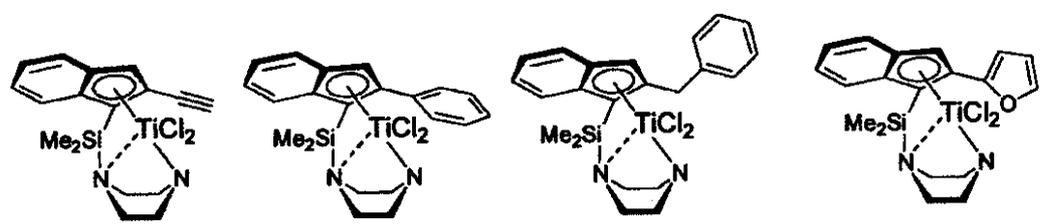
【化5】



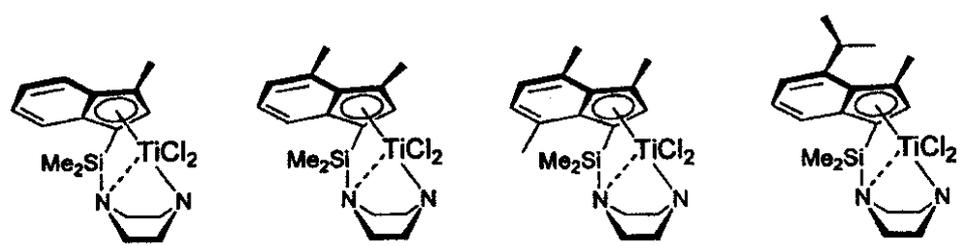
10



20



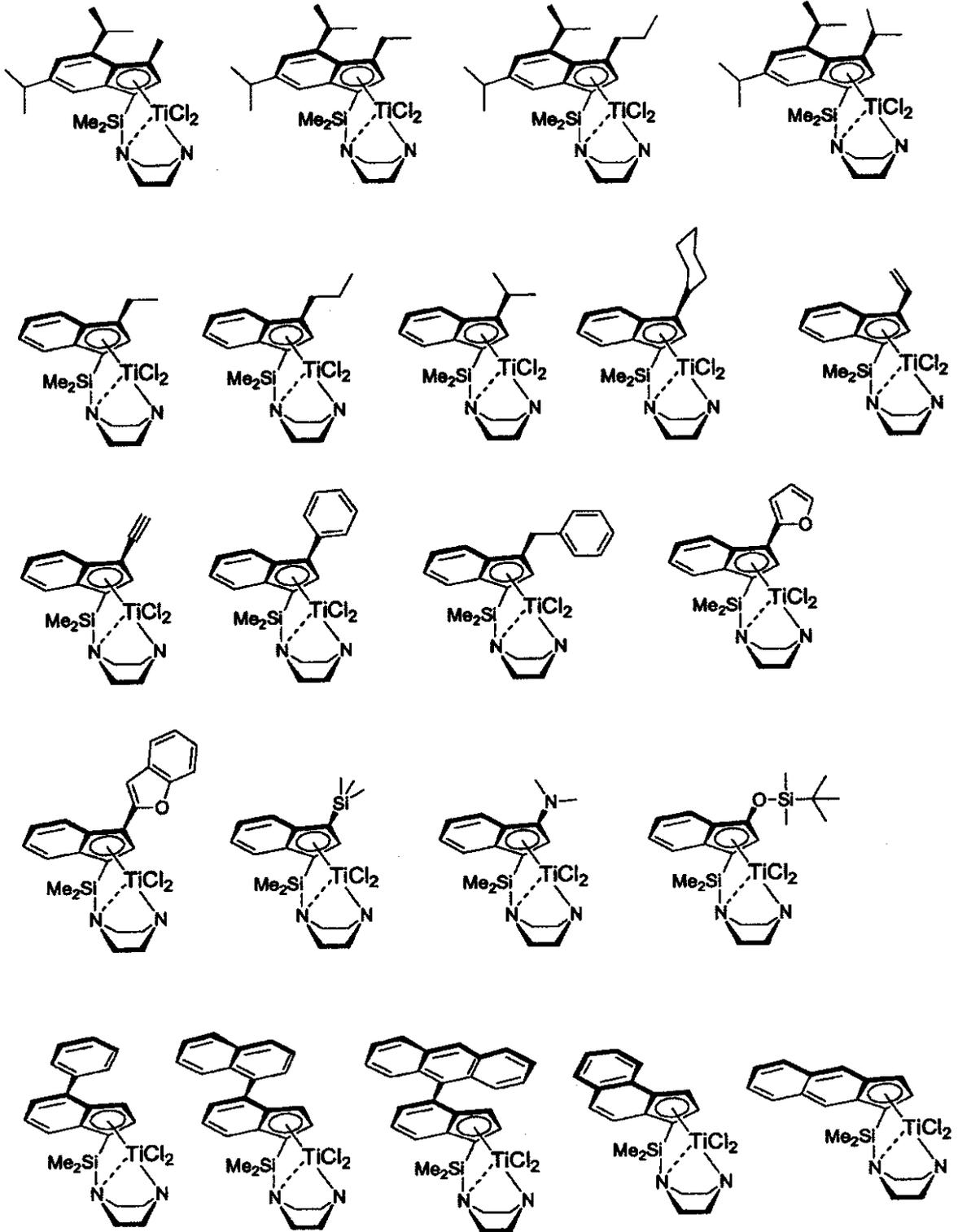
30



40

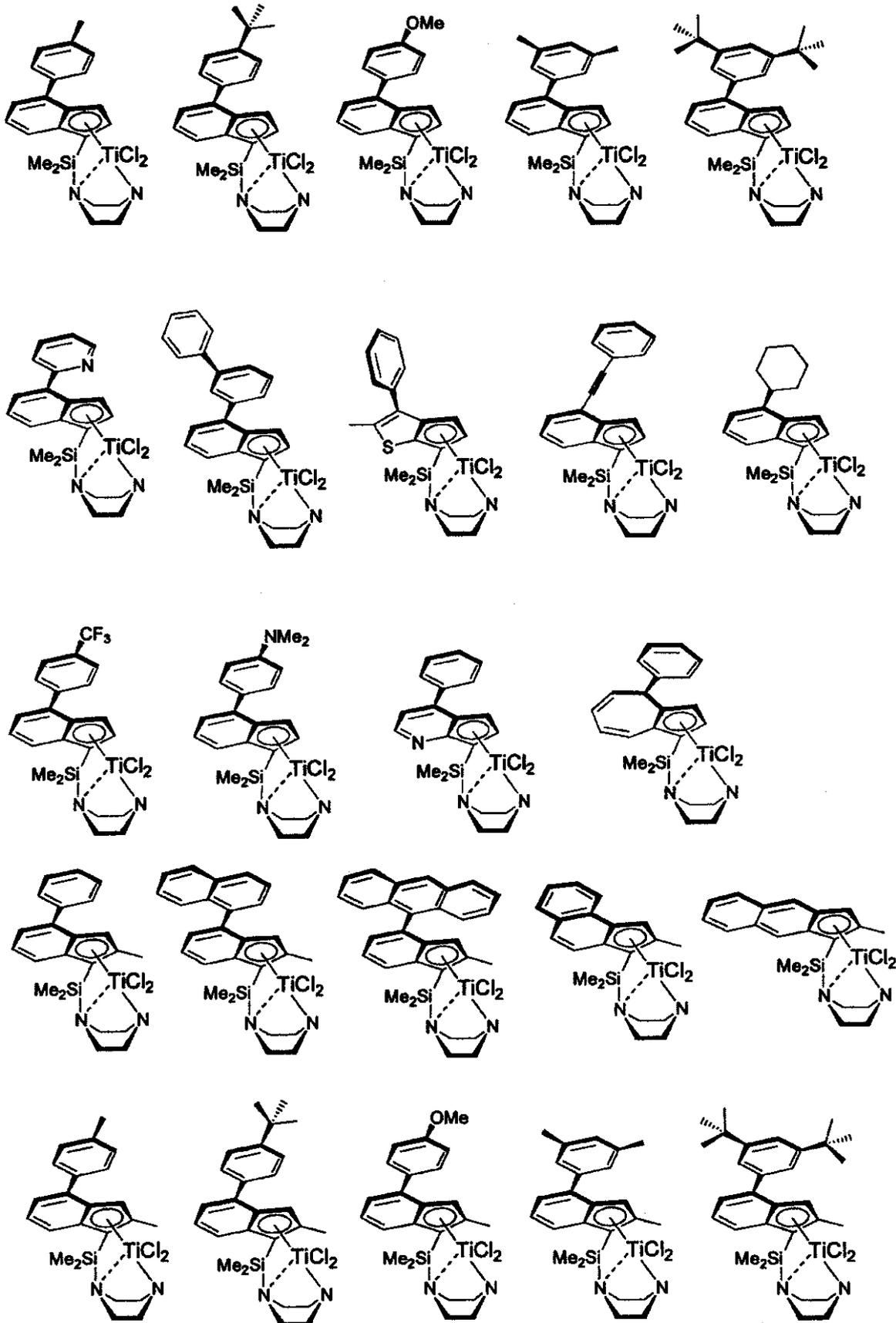
【0019】

【化 6】



【 0 0 2 0 】

【化 7】



10

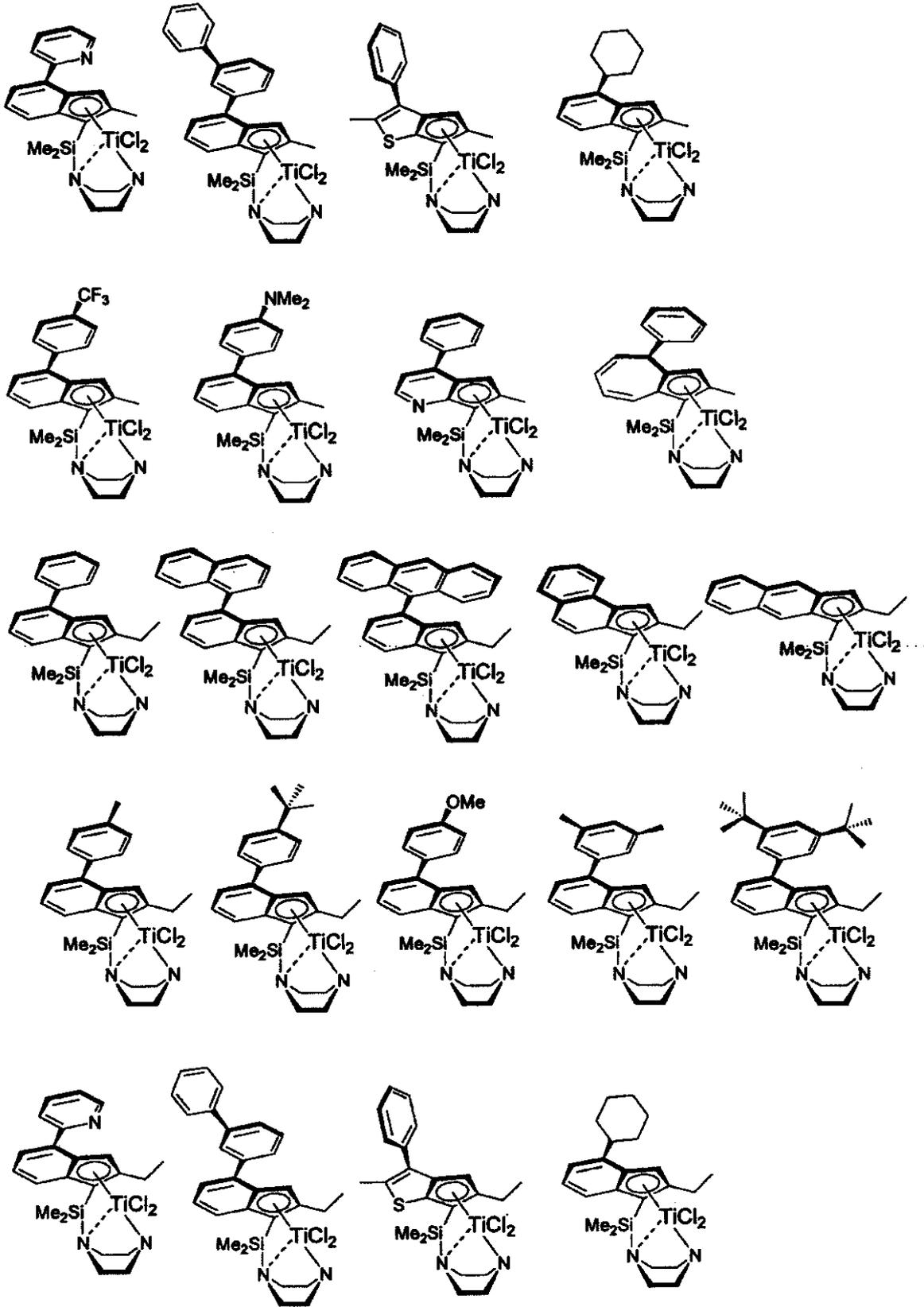
20

30

40

【 0 0 2 1 】

【化 8】



10

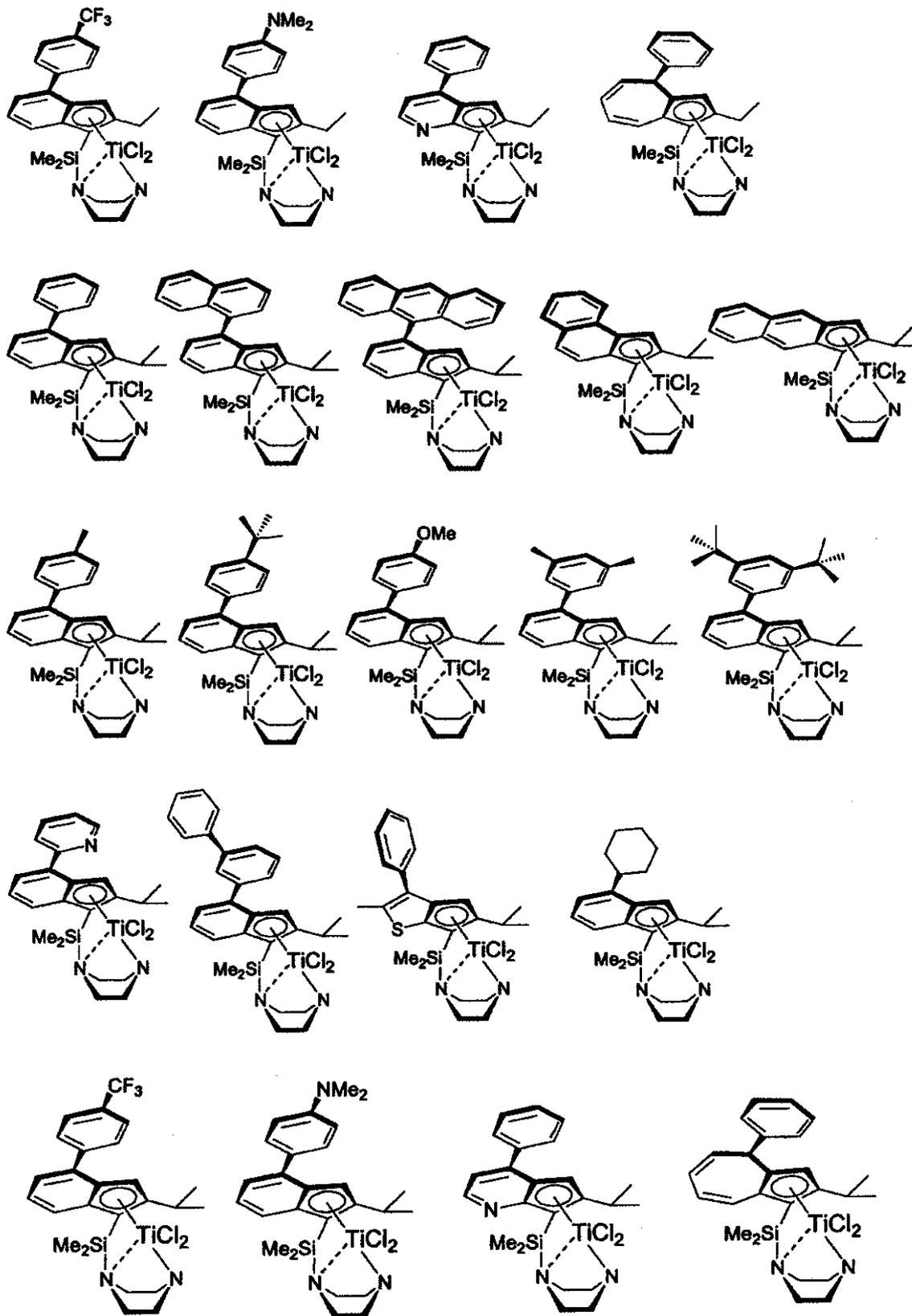
20

30

40

【 0 0 2 2 】

【化 9】



10

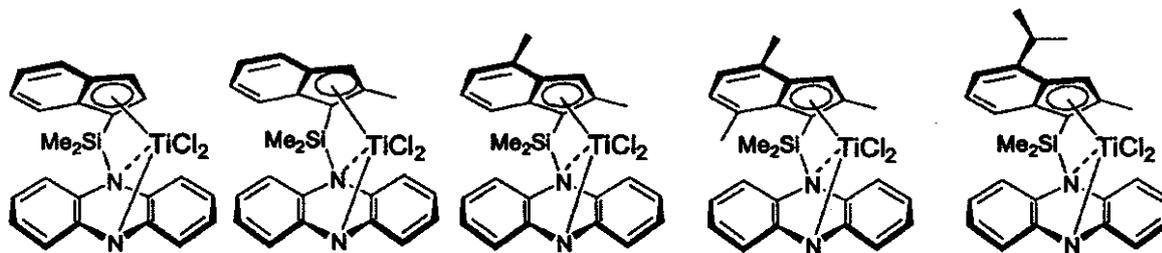
20

30

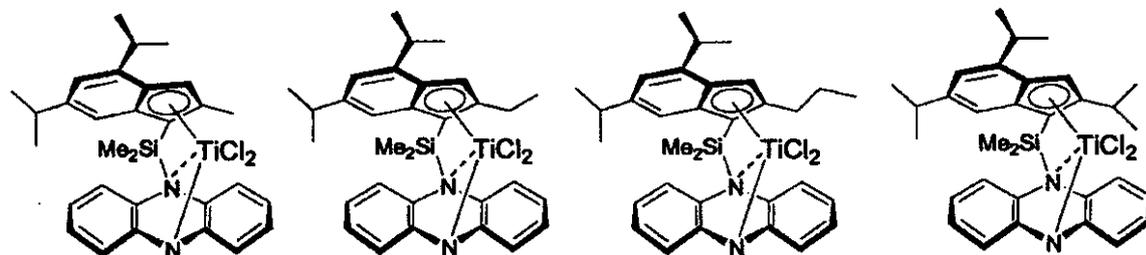
40

【 0 0 2 3 】

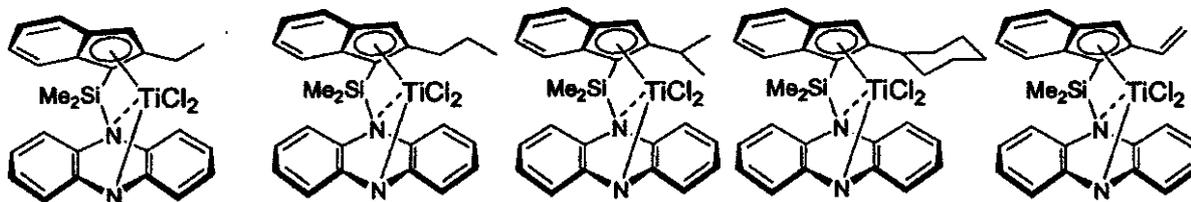
【化 1 0】



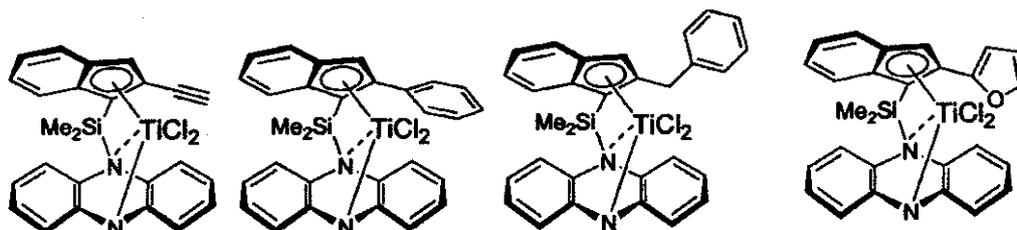
10



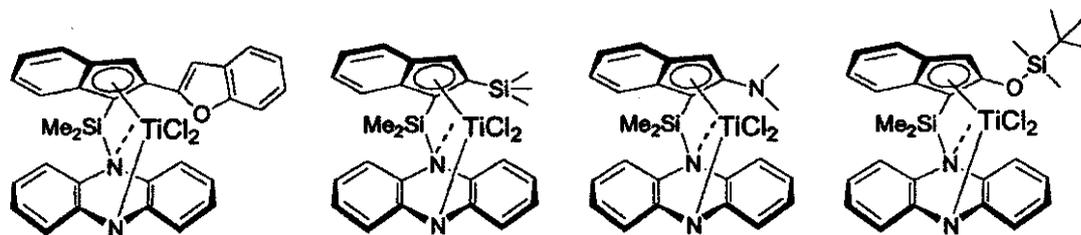
20



30

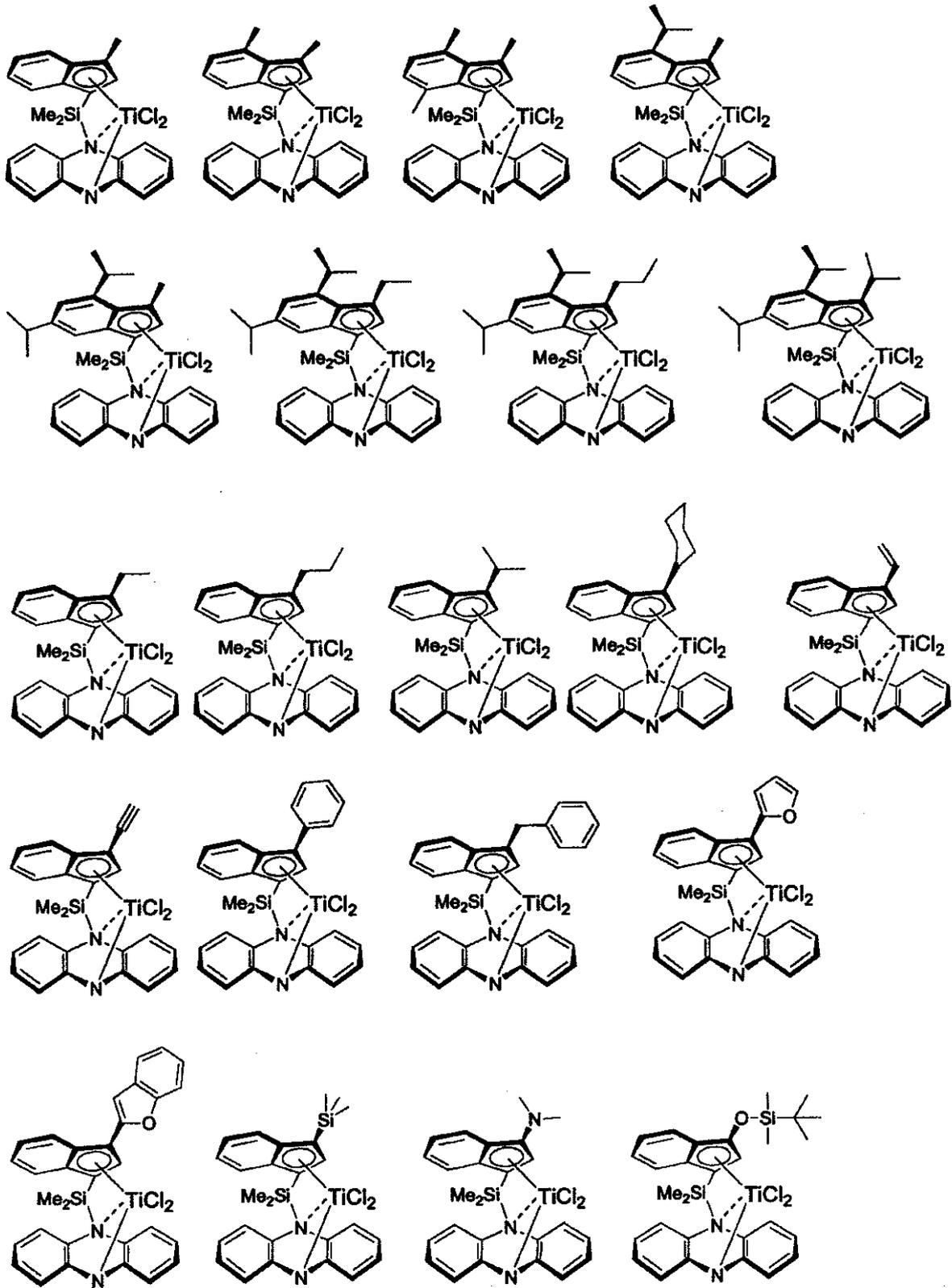


40



【 0 0 2 4】

【化 1 1】



10

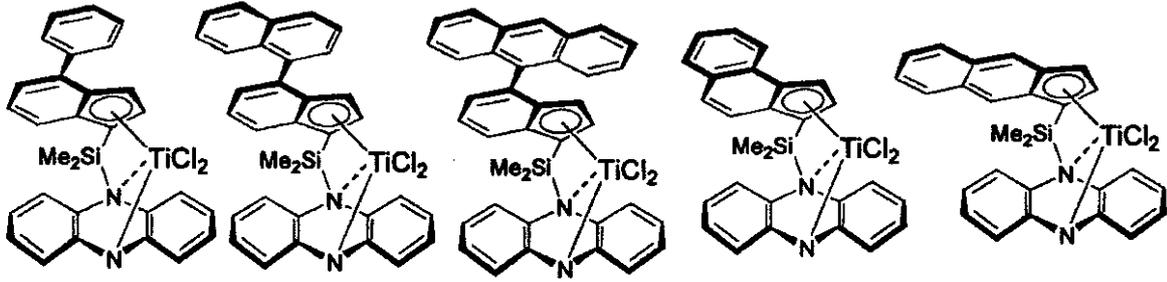
20

30

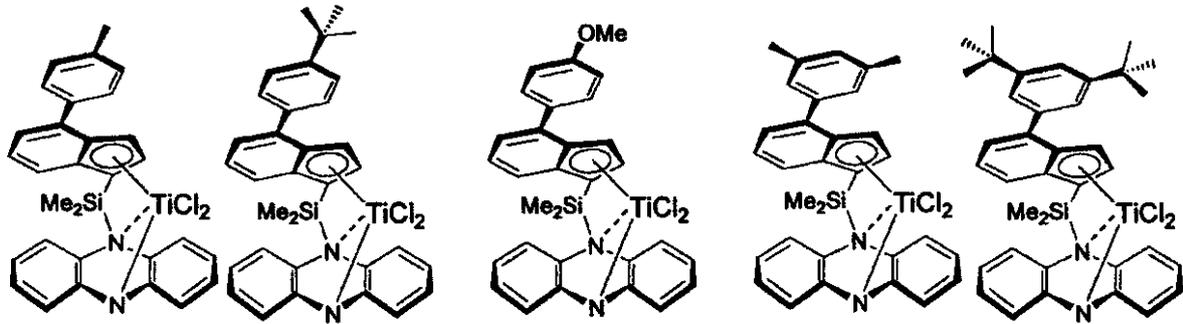
40

【 0 0 2 5 】

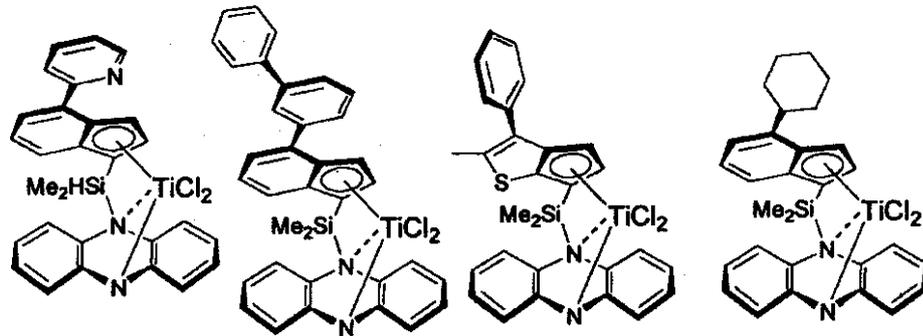
【化 1 2】



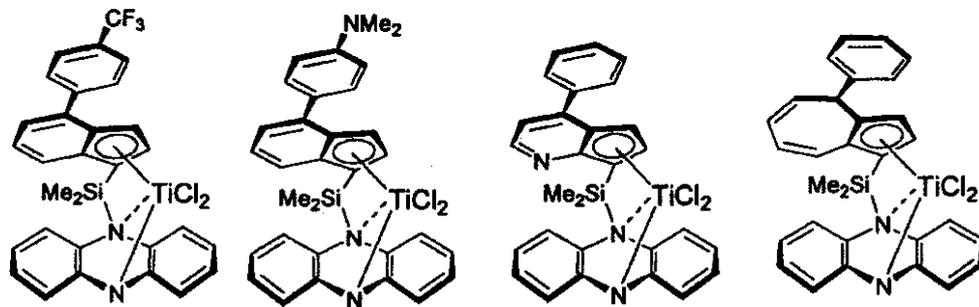
10



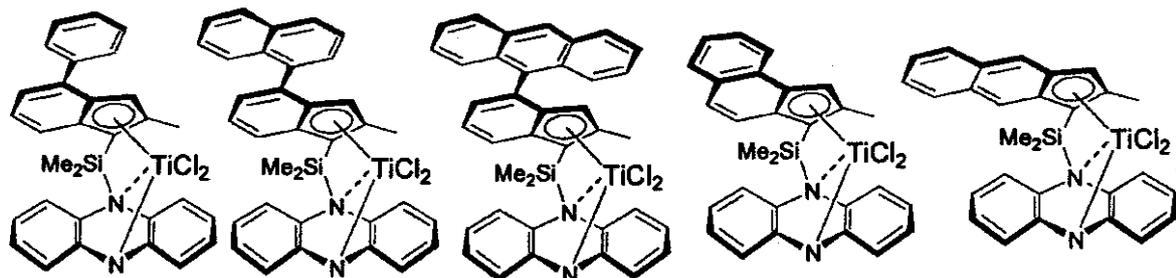
20



30

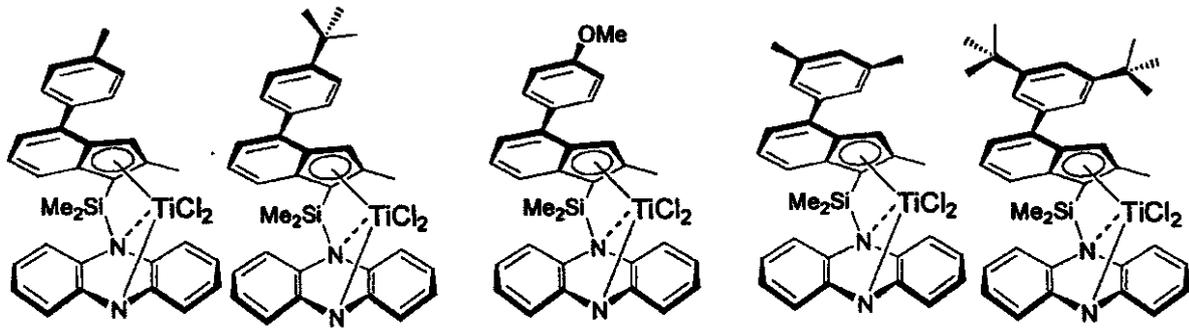


40

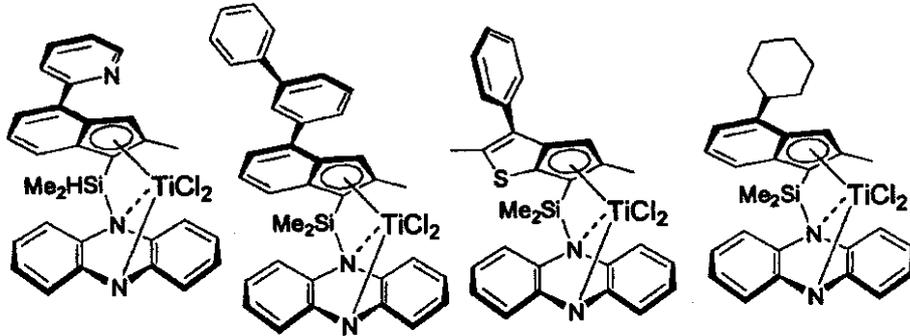


【 0 0 2 6 】

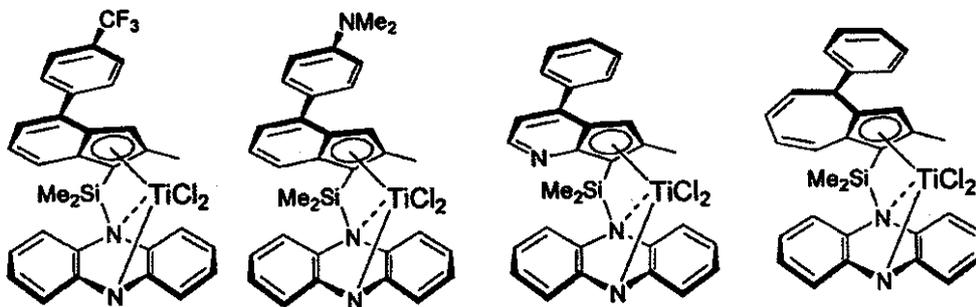
【化 1 3】



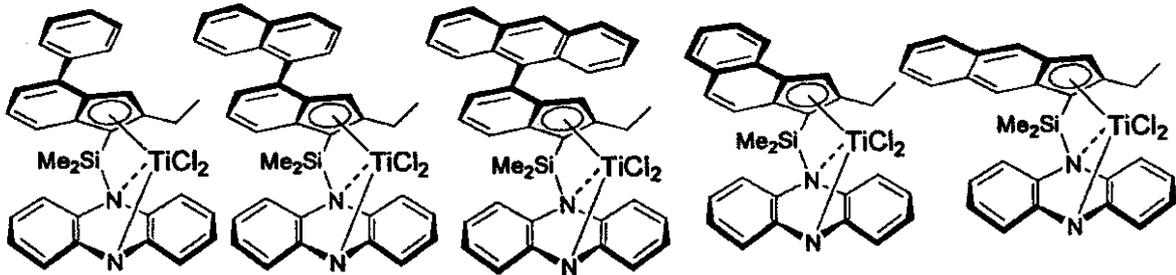
10



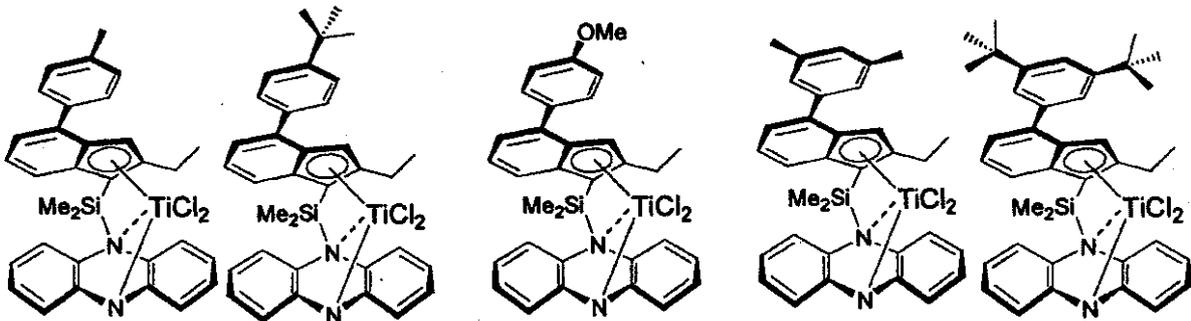
20



30

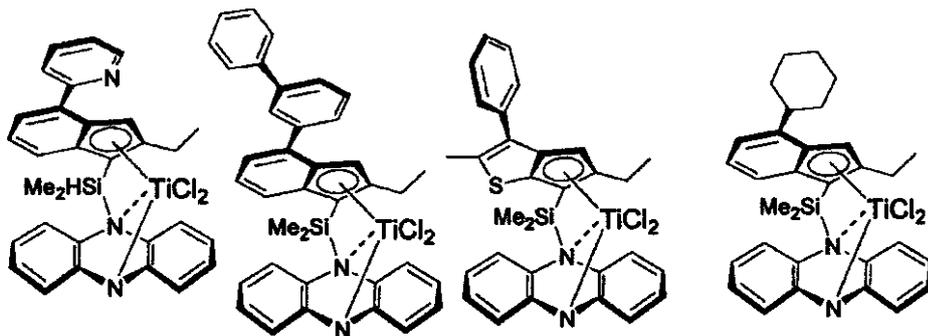


40

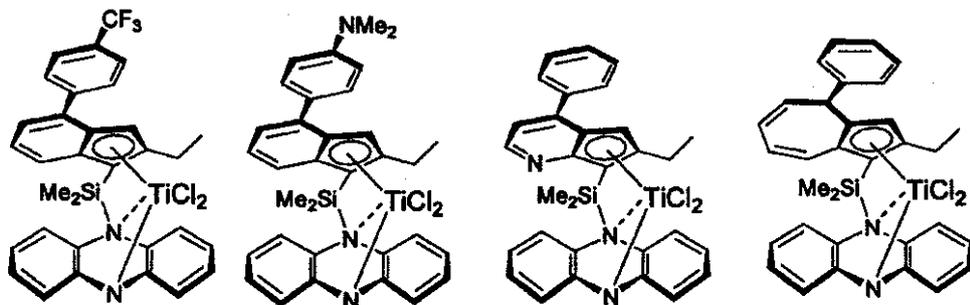


【 0 0 2 7 】

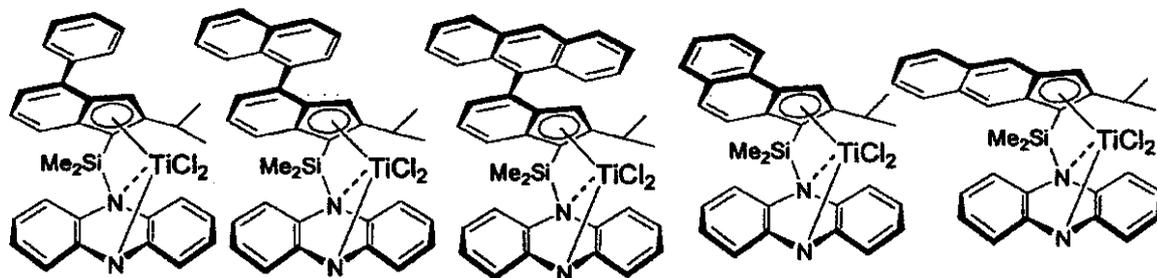
【化 1 4】



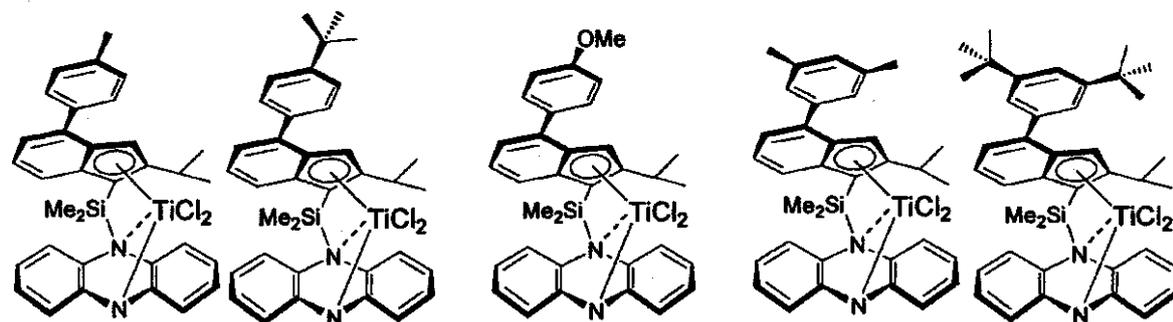
10



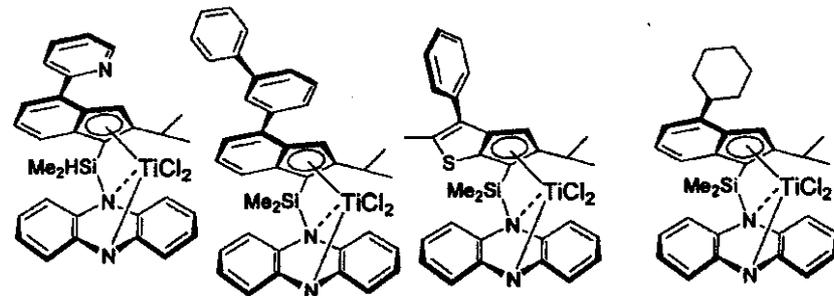
20



30

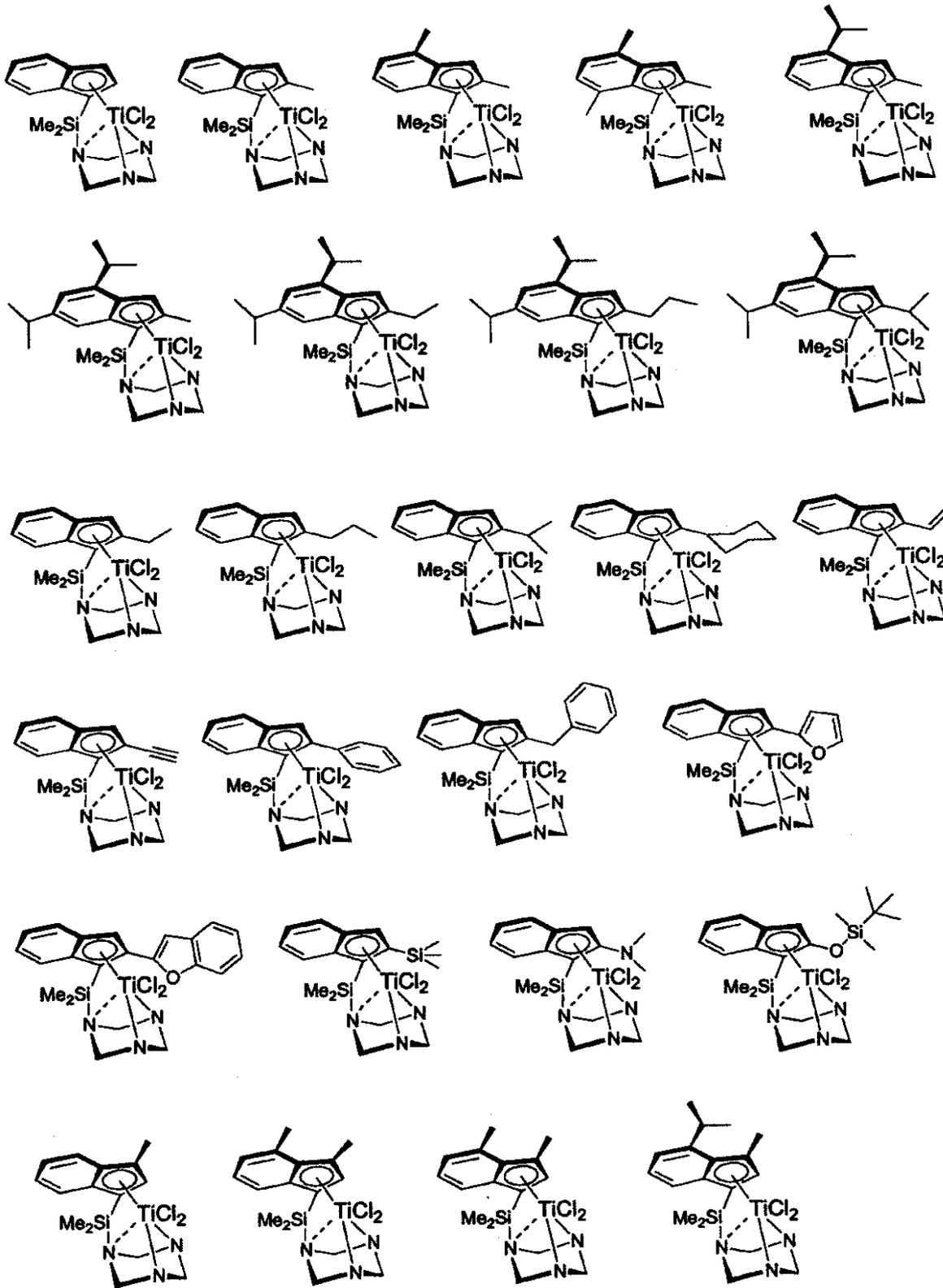


40



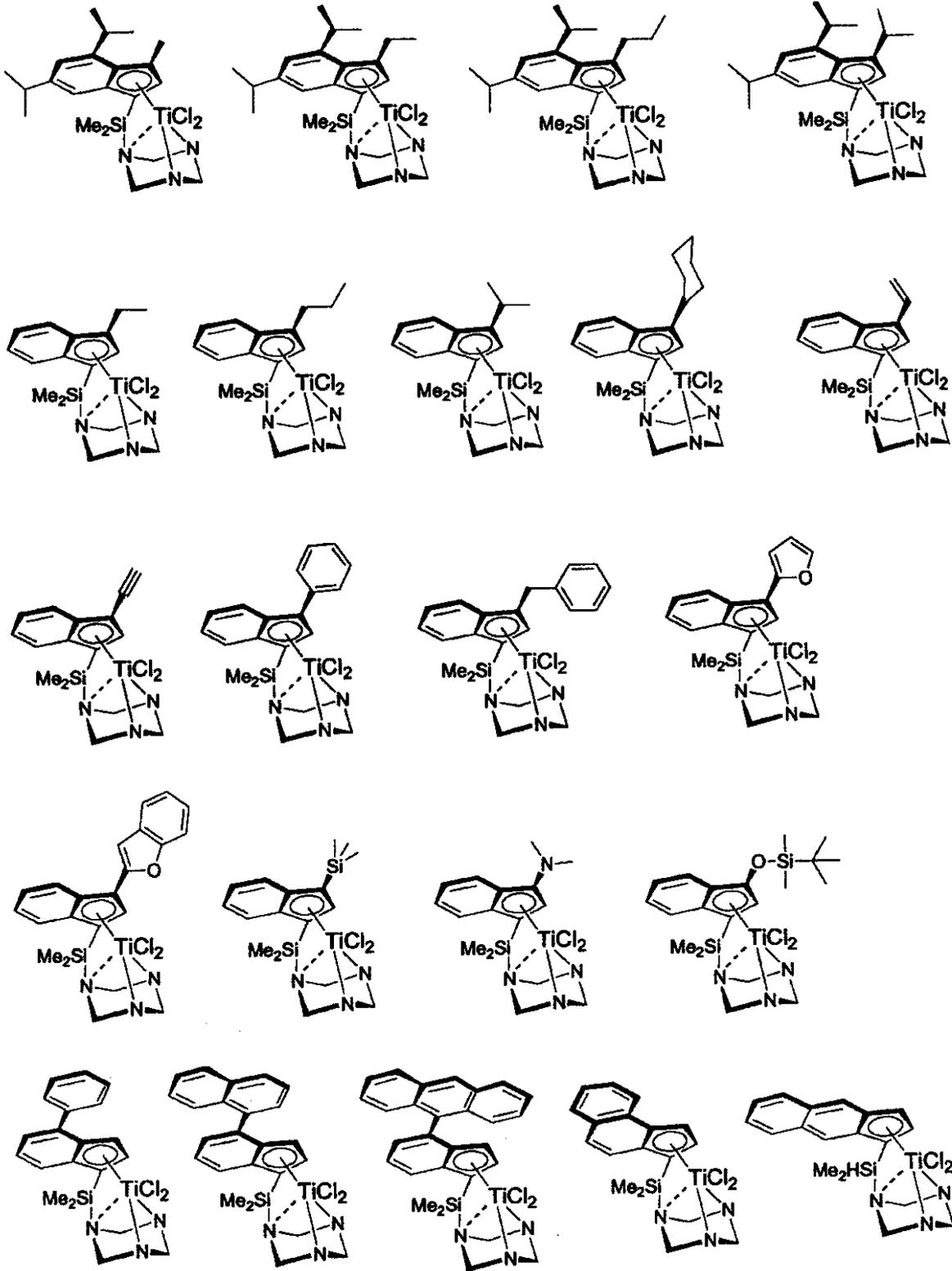
【 0 0 2 8 】

【化 15】



【0029】

【化 16】



10

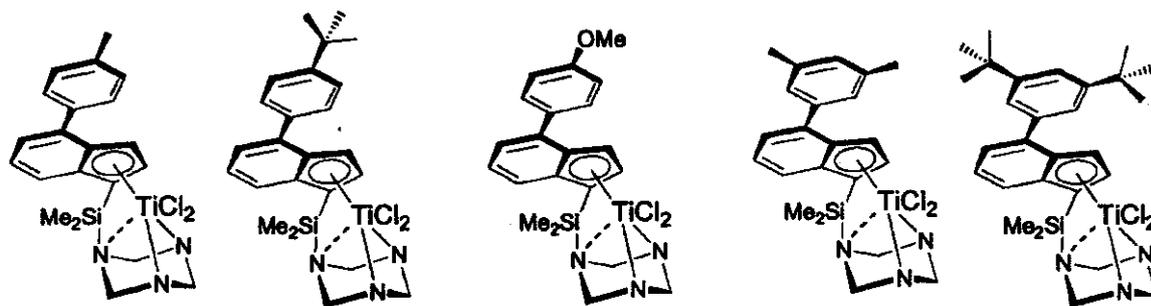
20

30

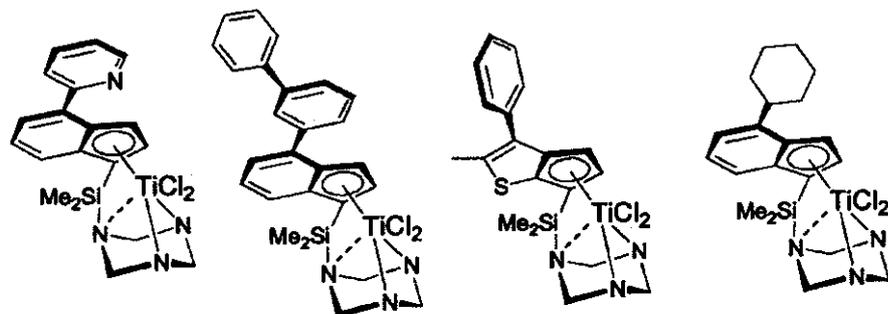
40

【0030】

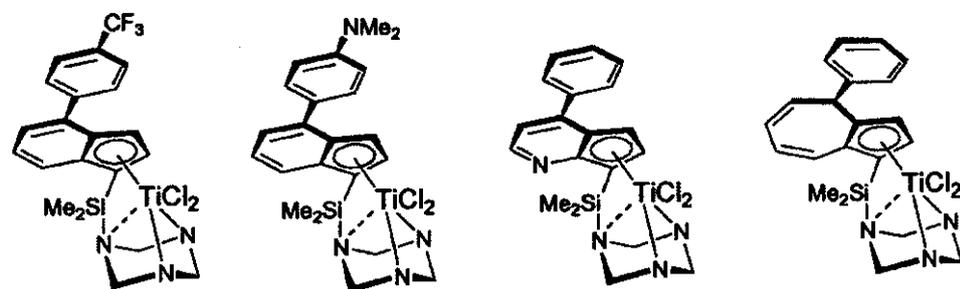
【化 17】



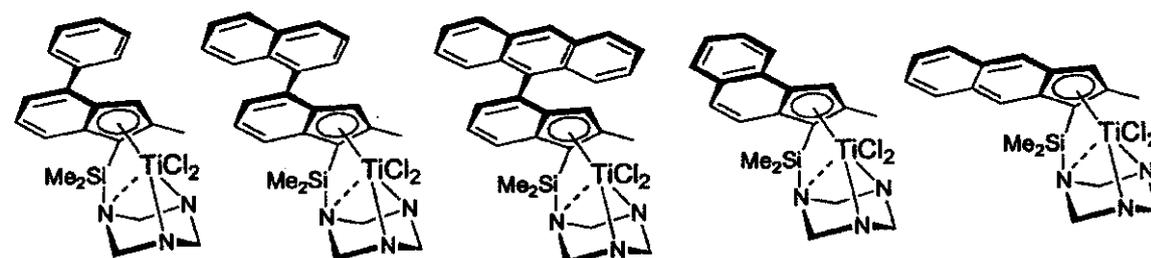
10



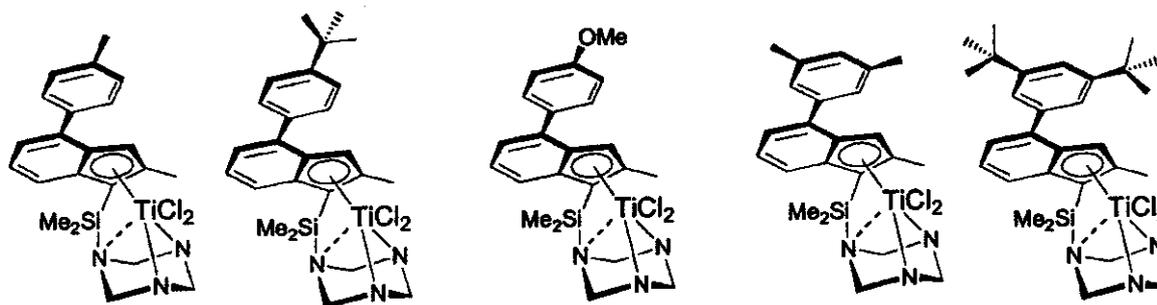
20



30

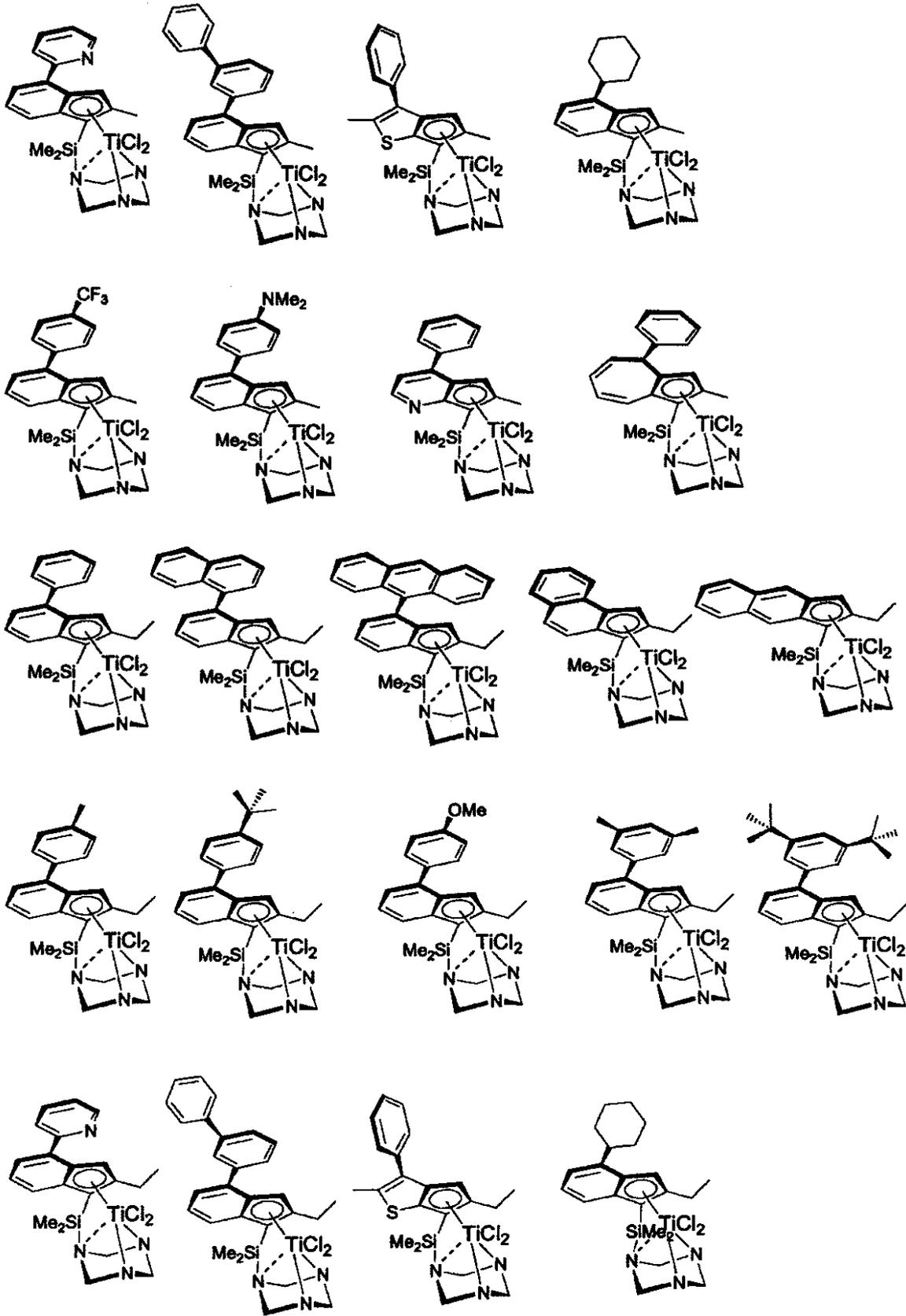


40



【0031】

【化 18】



10

20

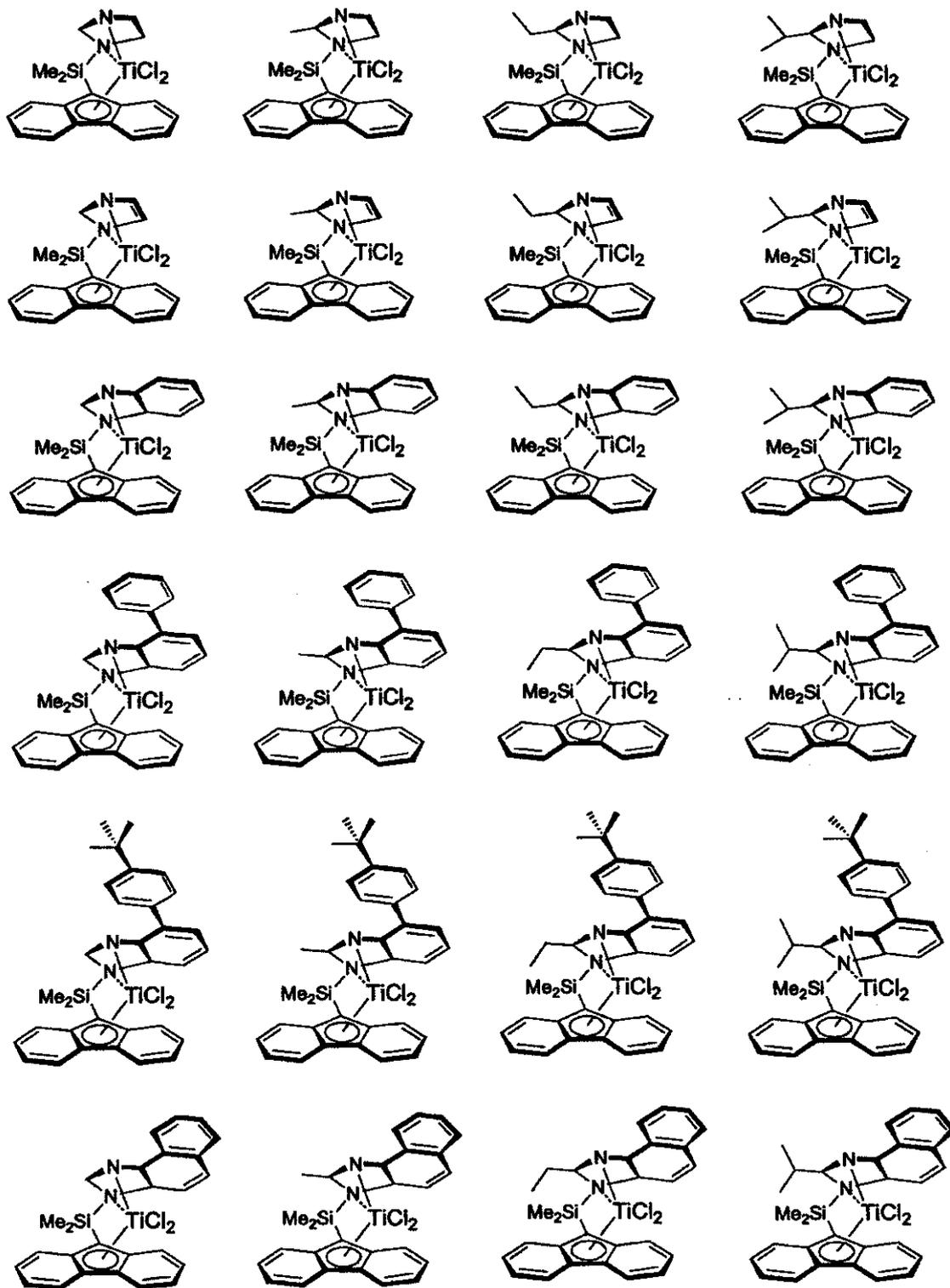
30

40

【 0 0 3 2 】

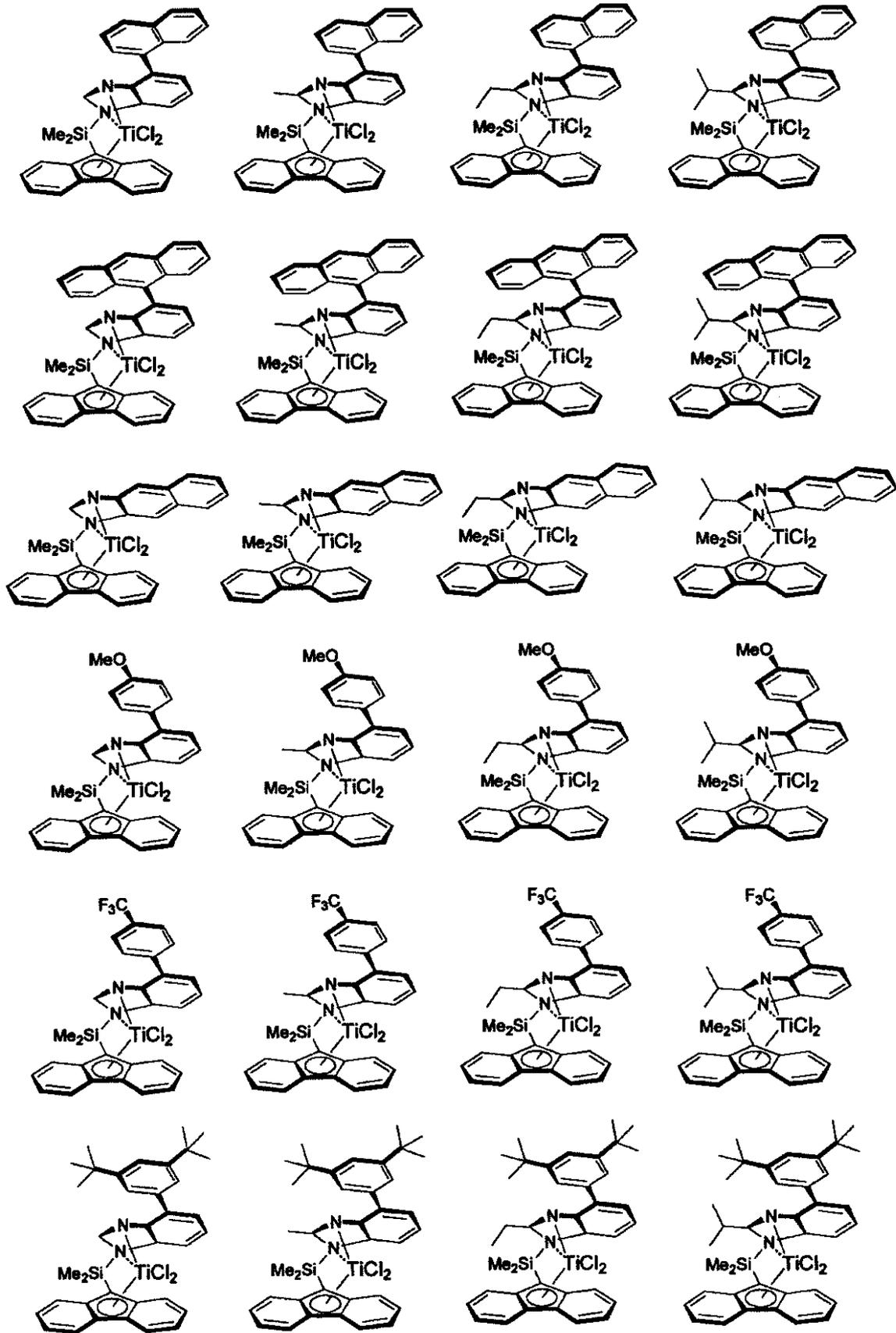


【化 20】



【0034】

【化 2 1】



10

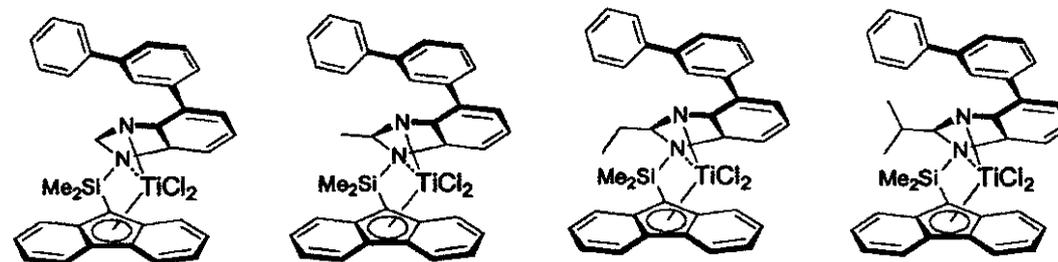
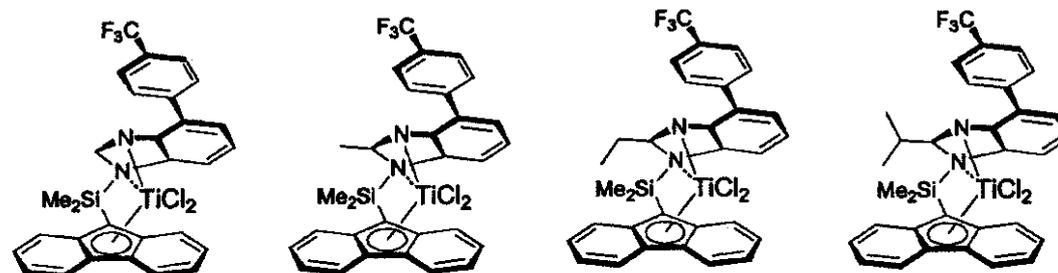
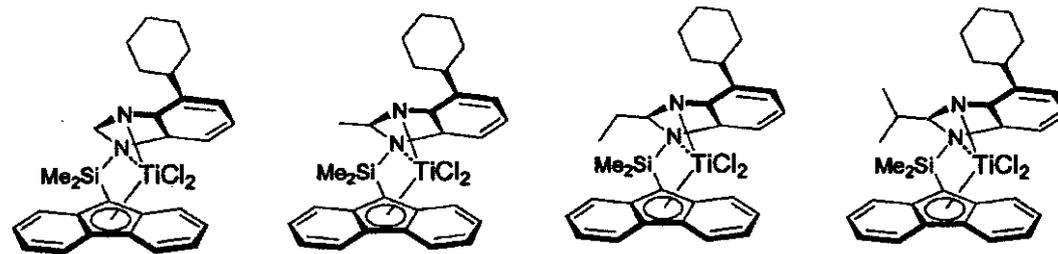
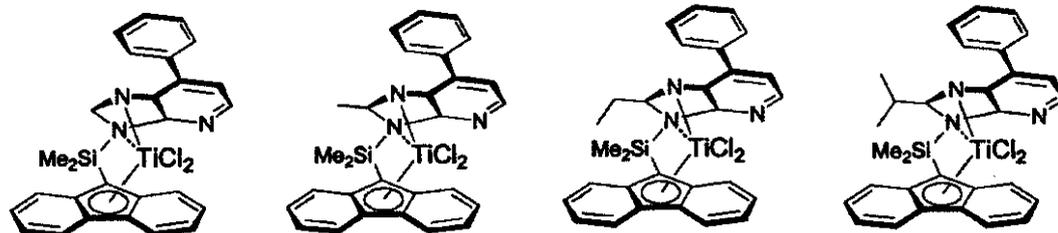
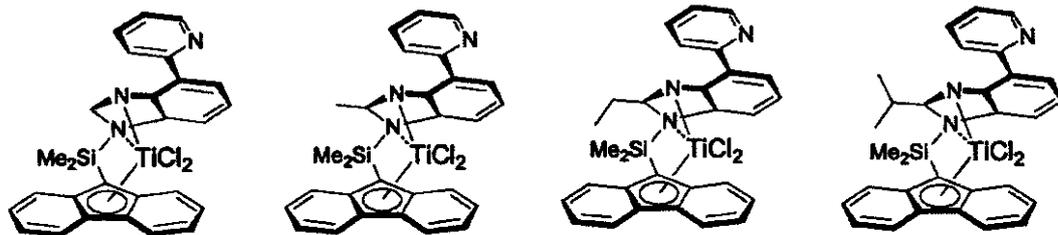
20

30

40

【 0 0 3 5 】

【化 2 2】



10

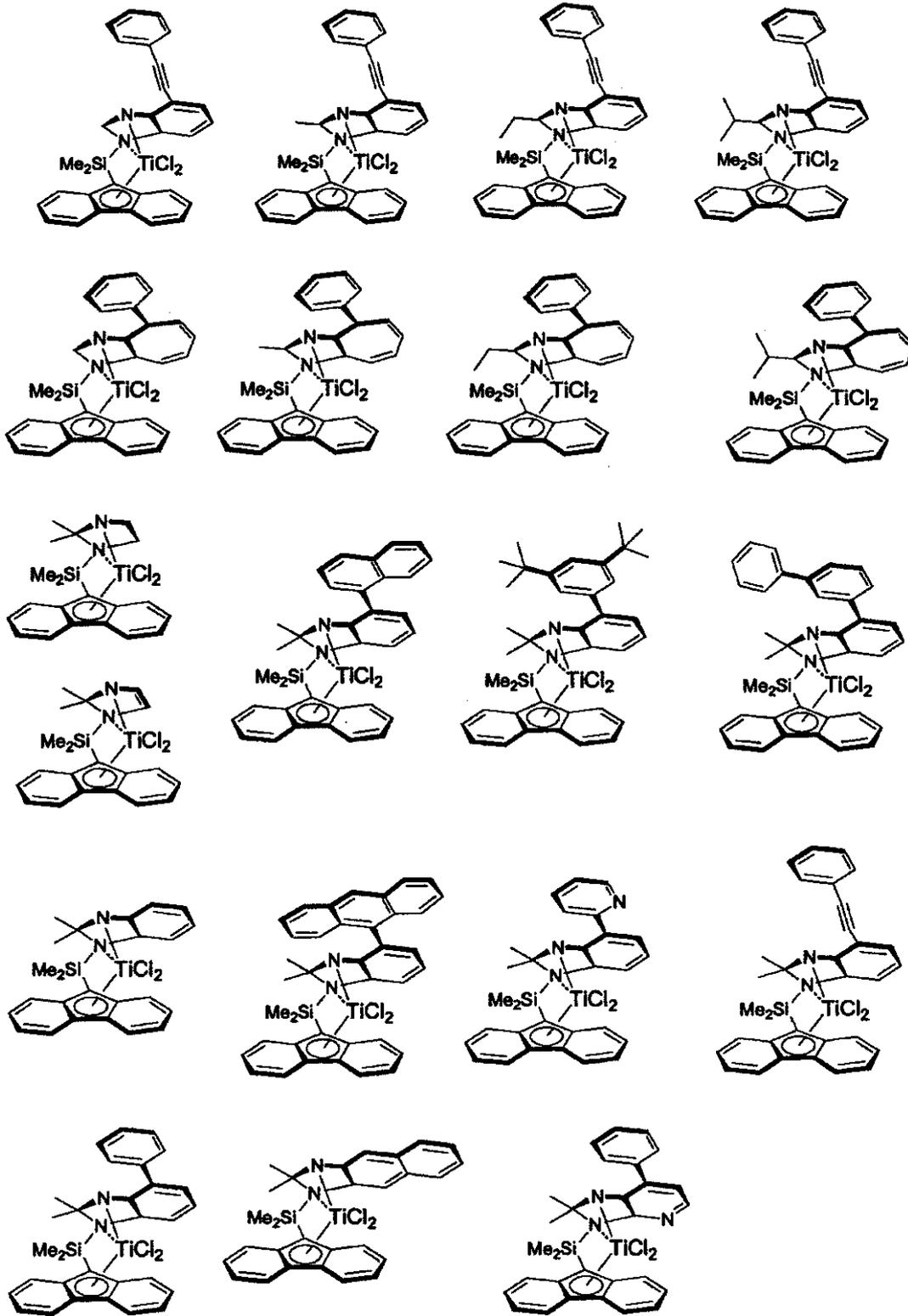
20

30

40

【 0 0 3 6 】

【化 2 3】



10

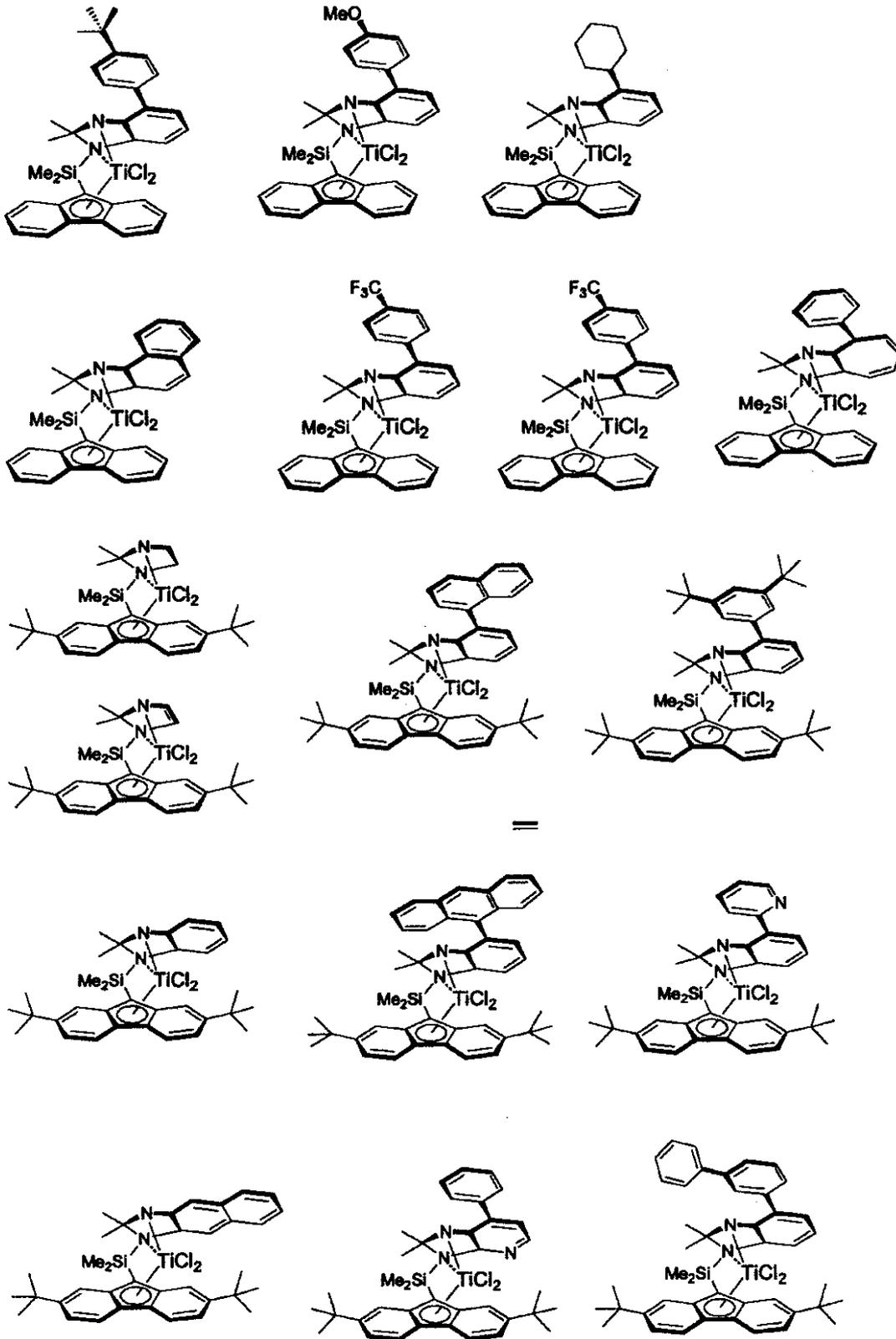
20

30

40

【 0 0 3 7】

【化 2 4】



10

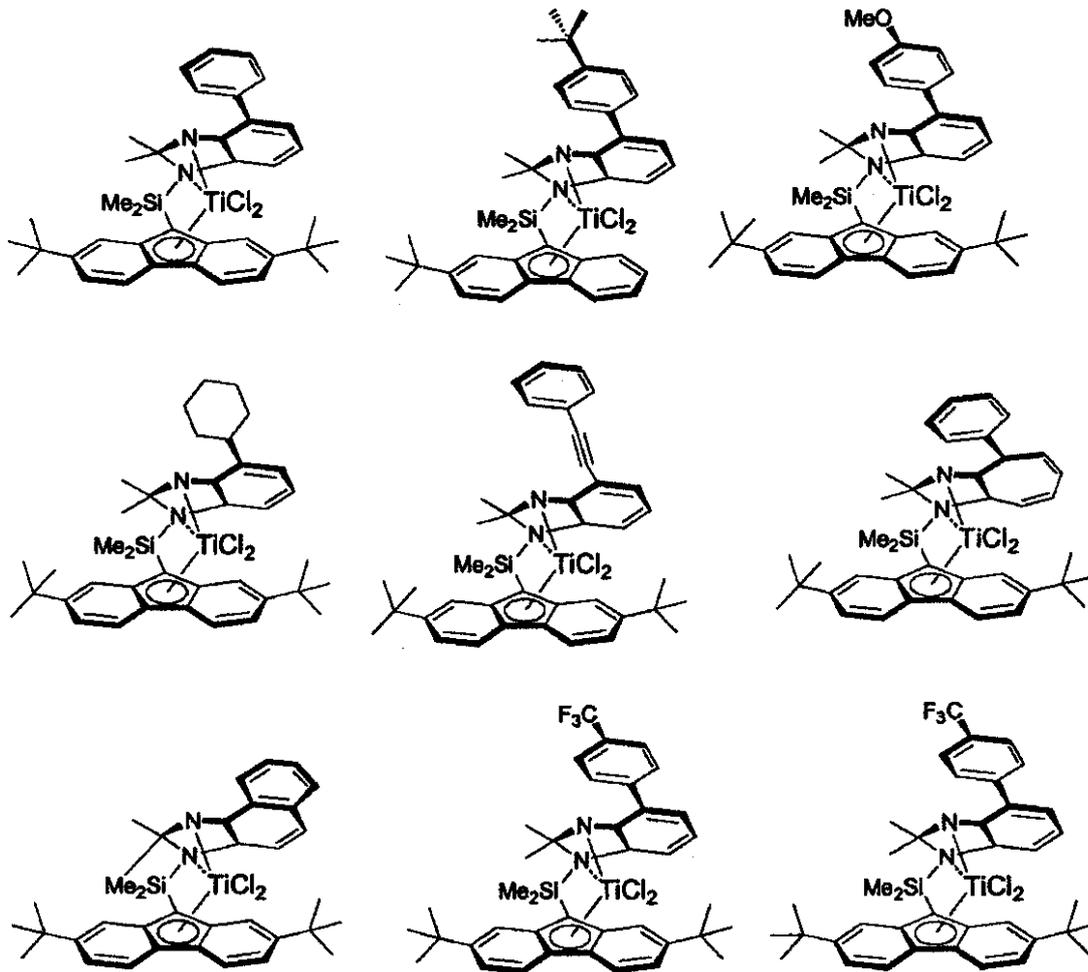
20

30

40

【 0 0 3 8 】

## 【化25】



10

20

## 【0039】

また、対応するジクロニウムおよびハフニウム複合体、ならびに上述の意味の1つを有する架橋(Z)aがSiMe<sub>2</sub>架橋を置換した化合物、ならびにXが上述の意味の1つ、例えばメチルを有する化合物。

30

## 【0040】

本発明の遷移金属化合物は以下のように合成され得る：リガンドは、例えば、ジメチルクロロ置換されたインデンと、ビスアミンとの、またはビスアミンのアルカリ金属塩と、ジメチルクロロ置換されたインデンとの、またはリチウムで活性化されたインデンと、保護基のその後の除去を伴う、ジメチルクロロ置換された単保護化されたビスアミンとの反応によって獲得され得る。塩基、例えばブチルリチウムとのリガンドの反応、その後の遷移金属ハロゲン化物、例えば四塩化チタンとの反応、またはリガンドと、ジアルキルメタル二ハロゲン化物との反応は、標的の化合物を与える。

40

## 【0041】

対応する金属アルキル化合物は、リガンドと、テトラアルキル遷移金属化合物との反応によって、またはリガンドと、塩基、例えば、ブチルリチウムとの反応、その後のジアルキルメタル二ハロゲン化物、例えば塩化ジメチルチタンとの反応によって、またはビスハロ複合体と、アルキル化試薬、たとえばGrignard化合物、アルキルリチウム、またはアルキルアルミニウムとの反応によってのいずれかで獲得され得る。

## 【0042】

本発明はまた、前記化学式I aまたはI bの新規な化学化合物を含む触媒系を提供する。

## 【0043】

50

前記化学式 I a および I b の新規な金属化合物は特に、少なくとも 1 つの共触媒および前記化学式 I a または I b の少なくとも 1 つの金属複合体を含む触媒の存在下での少なくとも 1 つのオレフィンの重合化により、ポリオレフィンを調製するための触媒系の構成要素として、特に有用である。

【0044】

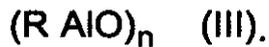
前記化学式 I a または I b の新規な遷移金属複合体と共に触媒系を形成する共触媒は、アルミノキサンもしくはルイス酸のような少なくとも 1 つの化合物、またはカチオン性化合物に変換するように金属複合体と反応するイオン性化合物を含む。

【0045】

アルミノキサンのように、好ましさは、下記する化学式 (III) の化合物を使用することと与えられる。 10

【0046】

【化26】



【0047】

さらに適切なアルミノキサンは、例えば、下記する化学式 (IV) におけるような環系

【0048】

【化27】



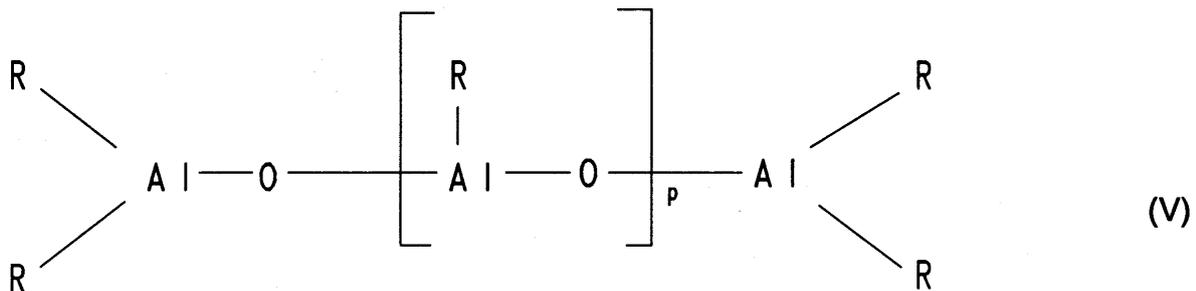
20

【0049】

または下記する化学式 (V) におけるような直線状

【0050】

【化28】



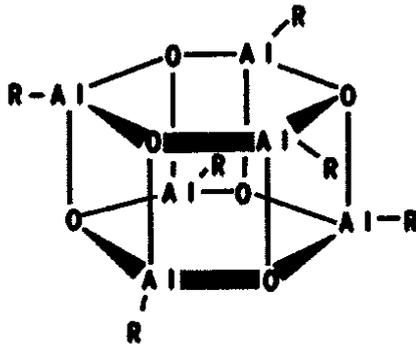
30

【0051】

または下記する化学式 (VI) におけるようにクラスター型であり得る。

【0052】

【化 2 9】



(VI).

10

【0053】

このようなアルミノキサンは、例えば、JACS 117(1995)、6465~74、Organometallics 13(1994)、2957~2969において記載される。

【0054】

前記化学式(III)、(IV)、(V)、および(VI)におけるラジカルRは、同一であるかまたは異なり、それぞれ、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル基のような $C_1 \sim C_{20}$ -炭化水素基、 $C_6 \sim C_{18}$ -アリール基、ベンジル、または水素であり得、そしてpは2~50、好ましくは10~35の整数である。ラジカルRは好ましくは、同一であり、それぞれ、メチル、イソブチル、n-ブチル、フェニル、またはベンジル、特に好ましくはメチルである。

20

【0055】

ラジカルRが異なる場合、それらは好ましくは、メチルおよび水素、メチルおよびイソブチル、またはメチルおよびn-ブチルであり、水素またはイソブチルまたはn-ブチルは好ましくは0.01~40%の割合で存在する(ラジカルRの数)。

【0056】

アルミノキサンは、公知の方法により種々の様式において調製され得る。方法の1つは、例えば、アルミニウム-炭化水素化合物および/またはヒドライドアルミニウム-炭化水素化合物と、水(ガス状、固体、液体、または結合された、例えば結晶化の水のような)とを、不活性な溶媒(例えば、トルエン)中で反応することである。異なるアルキル基Rを有するアルミノキサンを調製するために、所望される組成および反応性に対応する2つの異なるトリアルキルアルミニウム( $AlR_3 + AlR'_3$ )は、水と反応される(S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9(1990)429およびヨーロッパ特許公開第EP-A-0,302,424号公報を参照のこと)。

30

【0057】

それらが調製される方法にかかわらず、全てのアルミノキサン溶液は、遊離形態において、または付加物として存在する、種々の含量の未反応のアルミニウム開始化合物を有する。

40

【0058】

ルイス酸として、好ましさは、分岐されたまたは未分岐のアルキルまたはハロアルキル、例えば、メチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、トリフルオロメチルのような $C_1 \sim C_{20}$ 基、アリールまたはハロアリール、例えば、フェニル、トリイル、ベンジル基、p-フルオロフェニル、3,5-ジフルオロフェニル、ペンタクロロフェニル、ペンタフルオロフェニル、3,4,5-トリフルオロフェニル、および3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニルのような不飽和の基を含有する、少なくとも1つの有機ボロンまたは有機アルミニウム化合物を使用することに与えられる。

【0059】

50

ルイス酸の例は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリフルオロボラン、トリフェニルボラン、トリス(4-フルオロフェニル)ボラン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(トルイル)ボラン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボラン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラン、および/またはトリス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ボランである。特に好ましさは、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランに与えられる。

【0060】

イオン性触媒として、好ましさは、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラフェニルボレート、 $SbF_6^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、または $ClO_4^-$ のような、非配位アニオンを含む化合物を使用することに与えられる。使用されるカチオン性対イオンは、メチルアミン、アニリン、N,N-ジメチルベンジルアミンおよび誘導体、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミンおよび誘導体、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、N,N-ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-ブromo-N,N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N,N-ジメチルアニリン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、テトラヒドロチオフェン、またはトリフェニルカルベニウムのようなプロトン化されたルイス塩基である。

【0061】

このようなイオン性化合物の例は、

トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ボレート、  
 トリブチルアンモニウムテトラ(フェニル)ボレート、  
 トリメチルアンモニウムテトラ(トルイル)ボレート、  
 トリブチルアンモニウムテトラ(トルイル)ボレート、  
 トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
 トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、  
 トリプロピルアンモニウムテトラ(ジメチルフェニル)ボレート、  
 トリブチルアンモニウムテトラ(トリフルオロメチルフェニル)ボレート、  
 トリブチルアンモニウムテトラ(4-フルオロフェニル)ボレート、  
 N,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ボレート、  
 N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ボレート、  
 N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
 N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、  
 N,N-ジメチルシクロヘキシルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
 N,N-ジメチルベンジルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
 ジ(プロピル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
 ジ(シクロヘキシル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
 トリフェニルホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、  
 トリエチルホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、  
 ジフェニルホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、  
 トリ(メチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、  
 トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、  
 トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
 トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、  
 トリフェニルカルベニウムテトラキス(フェニル)アルミネート、  
 フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、および/または、  
 フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネートである。

【0062】

好ましさは、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート

および/またはN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートに与えられる。

【0063】

少なくとも1つのルイス酸および少なくとも1つのイオン性化合物の混合物を使用することがまた可能である。

【0064】

同様に重要である触媒成分は、以下のようなボランまたはカルボラン化合物である  
 7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、  
 ウンデカヒドリド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、  
 ドデカヒドリド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、  
 トリ(ブチル)アンモニウムウンデカヒドリド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、  
 4-カルバノナボラン(14)、ビス(トリ(ブチル)アンモニウム)ノナボレート、  
 ビス(トリ(ブチル)アンモニウム)ウンデカボレート、  
 ビス(トリ(ブチル)アンモニウム)ドデカボレート、  
 ビス(トリ(ブチル)アンモニウム)デカクロロデカボレート、  
 トリ(ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、  
 トリ(ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、  
 トリ(ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、  
 トリ(ブチル)アンモニウムビス(ノナヒドリド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルテート(III)、  
 トリ(ブチル)アンモニウムビス(ウンデカヒドリド-7,8-ジカルバウンデカボレート)フェラート(III)。

10

20

【0065】

同様に重要であるさらなる共触媒系は、少なくとも1つの上記のアミンと、WO 99/40129において記載されるような有機成分化合物を伴う支持体との組み合わせである。

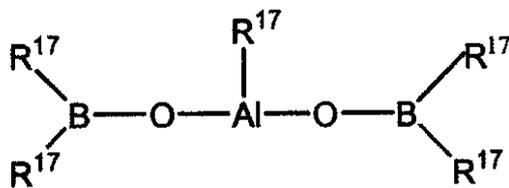
【0066】

これらの共触媒系の好ましい構成要素は、下記する化学式(A)および(B)の化合物である。

30

【0067】

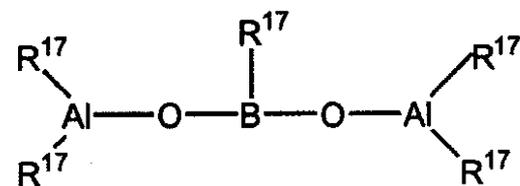
【化30】



(A)

【0068】

【化31】



(B)

40

【0069】

[式中、 $R^{17}$  は、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{40}$  基、特に $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ -ハロアルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルコキシ、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール、 $C_6 \sim C_{20}$ -ハロアリール、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリールオキシ、 $C_7 \sim C_{40}$ -アリールア

50

ルキル、 $C_7 \sim C_{40}$ -ハロアリアルキル、 $C_7 \sim C_{40}$ -アルキルアリアル、または  
 $C_7 \sim C_{40}$ -ハロアルキルアリアルである。 $R^{17}$  はまた、 $OSiR^{18}_3$  基であり得、  
 ここで $R^{18}$  は、同一であるかまたは異なり、および $R^{17}$  について規定されるようである。]

【0070】

さらに好ましくは、共触媒は、一般に、下記する化学式(C)および/または化学式(D)  
 および/または化学式(E)のうちの少なくとも1つの化合物と、下記する化学式(F)  
 の少なくとも1つの化合物とを反応することによって形成される化合物である。

【0071】

【化32】



10

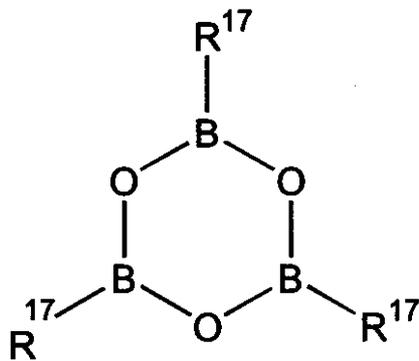
【0072】

【化33】



【0073】

【化34】



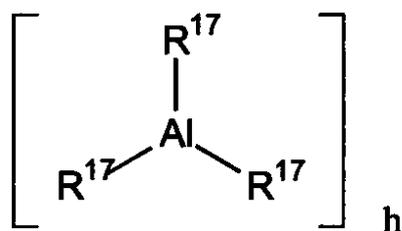
(E)

20

30

【0074】

【化35】



(F)

40

【0075】

[式中、 $R^{80}$  は、水素原子、または $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリアル、  
 $C_7 \sim C_{40}$ -アリアルアルキル、 $C_7 \sim C_{40}$ -アルキルアリアルのようなホウ素非含  
 有の $C_1 \sim C_{40}$  基であり得、

$R^{17}$  は、上述で規定されるようであり、

50

$X^{1}$  は、元素の周期表の第 V I の典型族の元素であるか、または N R 基であり、ここで R は水素原子であるか、または  $C_1 \sim C_{20}$  -アルキルまたは  $C_1 \sim C_{20}$  -アリアルのような  $C_1 \sim C_{20}$  -炭化水素ラジカルであり、

D は、元素の周期表の第 V I 典型族の元素であるか、または N R 基であり、ここで R は水素原子であるか、または  $C_1 \sim C_{20}$  -アルキルまたは  $C_1 \sim C_{20}$  -アリアルのような  $C_1 \sim C_{20}$  -炭化水素ラジカルであり、

v は、0 ~ 3 の整数であり、

s は、0 ~ 3 の整数であり、

h は、1 ~ 10 の整数であり、

B は、ホウ素であり、かつ

A l は、アルミニウムである。]

10

【0076】

所望される場合、有機成分化合物は、周期表の第 I I I 族 ~ 第 V 族および / または V I I [  $M^{40} R^{19}_b$  ]<sub>d</sub> の有機金属化合物と組み合わせられ、ここで  $M^{40}$  は第 I、I I、または I I I 典型族、または元素の周期表の原子であり、ラジカル  $R^{19}$  は同一であるかまたは異なり、それぞれは水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{40}$  -基、特に  $C_1 \sim C_{20}$  -アルキル、 $C_6 \sim C_{40}$  -アリアル、 $C_7 \sim C_{40}$  -アリアルアルキル、または  $C_7 \sim C_{40}$  -アルキルアリアル基であり、b は、1 ~ 3 の整数であり、d は 1 ~ 4 の整数である。

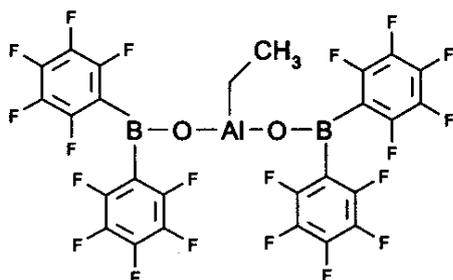
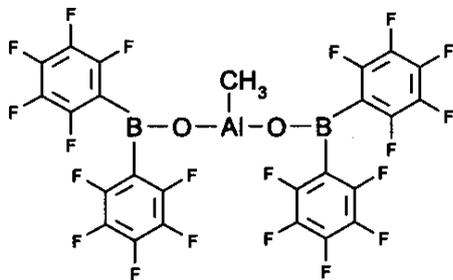
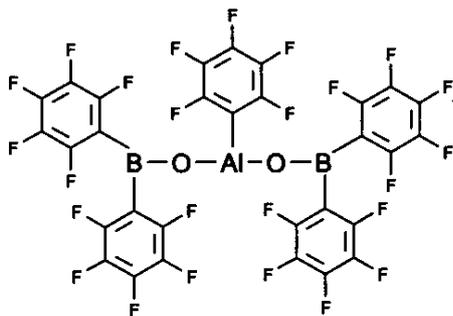
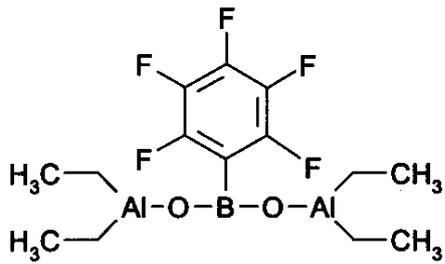
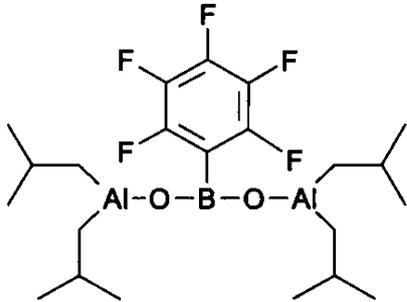
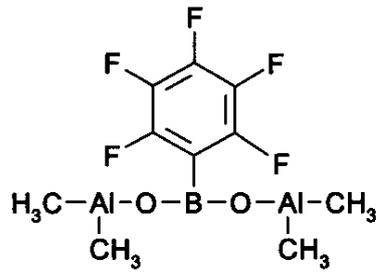
【0077】

前記化学式 ( A ) および ( B ) の共触媒的に活性である化合物の例は以下の化学式を有する化合物である

20

【0078】

【化 3 6】



【 0 0 7 9 】

10

20

30

40

50

周期表の第ⅤⅠⅠ族の有機金属化合物は好ましくは、無電荷のルイス酸であり、ここで  $M^{4+}$  はリチウム、マグネシウム、および/またはアルミニウム、特にアルミニウムである。周期表の第ⅩⅠⅠ族の好ましい有機金属化合物の例は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソプレニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、メチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジメチルアルミニウム水素化物、ジエチルアルミニウム水素化物、ジイソプロピルアルミニウム水素化物、ジメチルアルミニウムトリメチルシル酸化物、ジメチルアルミニウムトリエチルシル酸化物、フェニララン、ペンタフルオロフェニルアラン、およびo-トルイルアランである。

10

#### 【0080】

さらなる共触媒として、これは支持されないまたは支持される形態であり得、ヨーロッパ特許公開第EP-A-924223号公報、ドイツ連邦共和国特許公開第DE-A-19622207号公報、ヨーロッパ特許公開第EP-A-601830号公報、ヨーロッパ特許公開第EP-A-824112号公報、ヨーロッパ特許公開第EP-A-824113号公報、ヨーロッパ特許公開第EP-A-811627号公報、WO97/11775、およびドイツ連邦共和国特許公開第DE-A-19606167号公報において記載される化合物を使用することが可能である。

#### 【0081】

本発明の触媒系の支持体成分は、任意の有機または無機、不活性な固体、特にタルクのような多孔性支持体、無機酸化物、および微細に分割されたポリマー粉末（例えば、粒径および孔容量がシリカの粒径および孔容量に類似するポリエチレンおよびポリプロピレンのような非常に多孔性のポリオレフィン）であり得る。

20

#### 【0082】

適切な無機酸化物は、周期表の典型の第ⅠⅠ～ⅤⅠ族、および元素の周期表の遷移の第ⅠⅠⅠ～ⅠⅤ族において見出され得る。支持体として好ましい酸化物の例としては、シリコン二酸化物、アルミニウム酸化物、ならびにまたカルシウム、アルミニウム、シリコン、マグネシウム、チタニウムの元素、および対応する酸化混合物の混合性酸化物、そしてまたヒドロタルサイトが挙げられる。単独で、または上記の好ましい酸化支持体と組合わせて使用され得る他の無機酸化物は、例えば、ごく一部であるが、 $MgO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、または $B_2O_3$ が挙げられ得る。

30

#### 【0083】

使用される支持体材料は、 $10 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲における特異的な表面積、 $0.1 \sim 5 \text{ ml/g}$ の範囲における孔容量、および $1 \sim 500 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する。好ましさは、 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲における特異的な表面積、 $0.5 \sim 3.5 \text{ ml/g}$ の範囲における孔容量、および $5 \sim 350 \mu\text{m}$ の範囲における平均粒径を有する支持体に与えられる。特定の好ましさは、 $200 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲における特異的な表面積、 $0.8 \sim 3.0 \text{ ml/g}$ の範囲における孔容量、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する支持体に与えられる。

40

#### 【0084】

使用される支持体材料が、低い含水量または残留溶媒含量を天然に有する場合、使用の前の脱水または乾燥は省略され得る。シリカゲルが支持体材料として使用される場合のように、これがそうでない場合、脱水または乾燥が望ましい。支持体材料の熱による脱水または乾燥は、同時に不活性ガス（例えば、窒素）で一面を覆いながら、減圧下で行われ得る。乾燥温度は、 $100 \sim 1000$ 、好ましくは $200 \sim 800$ の範囲にある。圧力のパラメーターは、この場合重要でない。乾燥方法の持続時間は、 $1 \sim 24$ 時間であり得る。より短いまたはより長い乾燥時間が可能であるが、ただし、支持体表面におけるヒドロキシル基での平衡化は、選択される条件下で確立され得、これは通常 $4 \sim 8$ 時間を要する。支持体材料の脱水または乾燥はまた、化学的な手段によって、吸収された水および表

50

面におけるヒドロキシル基と、適切な不働化剤とを反応することによって、行われ得る。不働化剤との反応は、ヒドロキシル基が触媒的に活性な部位との任意の有害な相互作用に導かない形態に、完全にまたは部分的に変換されることを可能にする。適切な不働化剤は、例えば、シリコンハライド類、およびシラン類、例えばシリコン四塩化物、クロロトリメチルシラン、ジメチルアミノトリクロロシラン、またはアルミニウム、ボロン、およびマグネシウムの有機金属化合物、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルボラン、ジブチルマグネシウムである。支持体材料の化学的な脱水または不動態化が、例えば、空気および水分の不在下で、適切な溶媒中の支持体材料の懸濁液と、純粋な形態における、または適切な溶媒中の溶液としての、不働化剤とを反応することによって行われる。適切な溶媒は、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、またはキシレンのような脂肪族または芳香族炭化水素である。不動態化は、25 ~ 120、好ましくは50 ~ 70の範囲における温度で行われる。より高いおよびより低い温度が可能である。反応時間は、30分 ~ 20時間、好ましくは1 ~ 5時間である。化学的な脱水が完了まで進行した後、支持体材料は、不活性な条件下での濾過によって単離され、上記されたような適切な不活性な溶媒で1回以上洗浄され、続いて不活性ガスの流動の中で、または減圧下で乾燥される。

10

**【0085】**

微細に分割されたポリオレフィン粉末（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはポリスチレン）のような有機支持体材料がまた使用され得、使用の前の適切な精製および乾燥操作によって、付着する水分、溶媒残留物、または他の不純物が同様に無くすべきである。

20

**【0086】**

支持される触媒系を調製するために、適切な溶媒中の前記化学式I aまたはI bの少なくとも1つの上記の遷移金属化合物は、少なくとも1つの共触媒成分と接触され、好ましくは可溶性反応生成物、付加物、または混合物1を与える。

**【0087】**

この方法において得られる調製物は次いで、脱水されたまたは不働化された支持体材料と混合され、溶媒は除去され、得られる支持された遷移金属触媒系は、全てのまたは大部分の溶媒が支持体材料の孔から除去されることを確実にするために乾燥される。支持された触媒は、自由に流動する粉末として獲得される。

30

**【0088】**

自由に流動する、所望される場合、予め重合化された遷移金属触媒系を調製するための方法は、以下の工程を包含する：

- a) 適切な溶媒または懸濁媒体における遷移金属化合物 / 共触媒混合物の調製、遷移金属成分は、上記の構造の1つを有し、
- b) 遷移金属化合物 / 共触媒混合物の、多孔性の、好ましくは無機の脱水された支持体への適用、
- c) 得られる混合物からの溶媒の主要な部分の除去、
- d) 支持された触媒系の単離、
- e) 所望される場合、予め重合化された支持された触媒系を与えるための、得られる支持された触媒系と、1つ以上のオレフィンモノマーとの予めの重合化。

40

**【0089】**

遷移金属化合物 / 共触媒混合物の調製のための好ましい溶媒は、炭化水素、ならびに選択された反応温度にて液体であり、個々の成分が好ましくは可溶性である炭化水素混合物である。しかし、個々の成分の可溶性は、遷移金属化合物および共触媒成分の反応生成物が選択される溶媒中で可溶性であることが確実にされる限りは、必須ではない。適切な溶媒の例としては、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、およびノナンのようなアルケン；シクロペンタンおよびシクロヘキサンのようなシクロアルケン；ならびにベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、およびジエチルベンゼンのような芳香族が挙げられる。非常に特別な好ましさは、トルエンに与えられる。

50

## 【0090】

支持される触媒系の調製において使用されるアルミノキサンおよび遷移金属化合物の量は、広範囲にわたって変化し得る。好ましさは、10:1~1000:1、非常に好ましくは50:1~500:1の、遷移金属化合物中のアルミニウム対遷移金属のモル比に与えられる。メチルアルミノキサンの場合において、好ましさは、トルエン中の30%強度の溶液を使用して与えられるが、10%強度の溶液の使用がまた可能である。

## 【0091】

予めの活性化は、適切な溶媒中のアルミオキサンの溶液中に、固体の形態における遷移金属化合物を懸濁することによって行われる。遷移金属化合物を適切な溶媒中に別々に溶解し、続いてこの溶液と、アルミノキサン溶液とを合わせることがまた可能である。好ましさは、トルエンを使用することに与えられる。

## 【0092】

予めの活性化の時間は、1分から200時間である。

## 【0093】

予めの活性化は、室温(25 )で行われ得る。より高い温度の使用は、個々の場合において、必要とされる予めの活性化時間を短縮し得、活性のさらなる増加を達成し得る。この場合において、「より高い温度」は、50 ~ 100 の範囲を意味する。

## 【0094】

予め活性化された溶液または遷移金属化合物/触媒混合物は、続いて、不活性な支持体材料、通常、シリカゲルと合わされ、これは乾燥粉末の形態において、または上記の溶媒の1つにおける懸濁液として存在する。支持体材料は、好ましくは、粉末として使用される。添加の順序は重要ではない。予め活性化された遷移金属化合物/共触媒溶液、または遷移金属化合物/共触媒混合物はまた、最初に荷電された支持体材料に添加され得るか、またはそうでなければ支持体材料は、最初に荷電された溶液中に導入され得る。

## 【0095】

予め活性化された溶液、または遷移金属化合物/共触媒混合物の容量は、使用される支持体材料の孔の総容量の100%を超え得るか、またはそうでなければ孔の総容量の100%までであり得る。

## 【0096】

予め活性化された溶液または遷移金属化合物/共触媒混合物が支持体材料と接触される温度は、0 ~ 100 の範囲において変化し得る。より低いまたはより高い温度がまた可能である。全てのまたは大部分の溶媒は、続いて、支持される触媒系から除去され、混合物は攪拌され得、適切である場合はまた、加熱され得る。好ましさは、溶媒の可視的な割合、および/または支持体材料の孔に存在する割合の両方を取り除くことに与えられる。溶媒の除去は、減圧下、および/または不活性ガスでのフラッシュを伴って、従来の方法において行われ得る。乾燥工程において、混合物は、遊離溶媒が除去されるまで加熱され得、これは30 ~ 60 の範囲において、好ましい温度にて、通常1~3時間を要する。遊離溶媒は、混合物中の溶媒の可視的な割合である。本発明の目的のために、残余の溶媒は、孔に包含される割合である。溶媒の除去を完了するための代替として、支持された触媒系はまた、遊離溶媒が完全に除去されて、特定の残余の溶媒含量にのみ乾燥され得る。支持される触媒系は続いて、ペンタンまたはヘキサンのような低沸点の炭化水素で洗浄され得、再度乾燥され得る。

## 【0097】

本発明に従って調製される支持される触媒系は、オレフィンの重合化のために直接的に使用され得るか、または重合化方法において使用される前に、1つ以上のオレフィンモノマーと予め重合化され得るか、のいずれかである。支持される触媒系の予めの重合化についての工程は、例えば、WO 94/28034において記載される。

## 【0098】

少量のオレフィン、好ましくは -オレフィン(例えば、ビニルシクロヘキサン、スチレン、またはフェニルジメチルビニルシラン)は、修飾化成分または帯電防止剤(米国特

10

20

30

40

50

許願第08/365280号において記載されるような)として、支持される触媒系の調製の間または後に、添加物として添加され得る。添加物対非メタロセン化合物のモル比は、好ましくは1:1000~1000:1、非常に特に好ましくは1:20~20:1である。

【0099】

本発明はまた、周期表の第V I I族の少なくとも1つの遷移金属成分を含有する本発明の触媒系の存在下での1つ以上のオレフィンの重合化により、ポリオレフィンを調製するための方法を提供する。本発明の目的のために、用語「重合化」は、同種重合化および共重合化の両方を包含する。

【0100】

好ましさは、式  $R_m - CH = CH - R_n$  のオレフィンを重合化することに与えられ、ここで  $R_m$  および  $R_n$  は、同一であるかまたは異なり、それぞれは水素原子または1~20の炭素原子、特に1~10の炭素原子を有する炭素原子を含有するラジカルであり、 $R_m$  および  $R_n$  は、それらに結合する原子と共に、1つ以上の環を形成し得る。

【0101】

このようなオレフィンの例は、2~20、好ましくは2~10の炭素原子を有する1-オレフィン、例えば、エテン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、または1-オクテン、スチレン、1,3-ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、ビニルノルボルネン、ノルボルナジエン、エチルノルボルナジエンのようなジエン、およびノルボルネン、テトラシクロドデセン、またはメチルノルボルネンのような環状オレフィンである。本発明の方法において、好ましさは、エテンもしくはプロペンを同種重合化すること、またはプロペンと、エテンとを、および/または4~20の炭素原子を有する1つ以上の1-オレフィン、例えば、ブテン、ヘキセン、スチレン、もしくはビニルシクロヘキサン、および/または4~20炭素原子を有する1つ以上のジエン、例えば、1,4-ブタジエン、ノルボルナジエン、エチリデンノルボルネン、またはエチルノルボルナジエンとを共重合化することに与えられる。このようなコポリマーの例は、エテン/プロペンコポリマー、エテン/ノルボルネンコポリマー、エテン/スチレンコポリマー、およびエテン/プロペン/1,4-ヘキサジエンテルポリマーである。

【0102】

重合化は、0~300、好ましくは50~200、非常に特に好ましくは50~80の温度にて行われる。圧力は、0.5~2000バール、好ましくは5~64バールである。

【0103】

重合化は、溶液中で、バルク中で、懸濁液中で、または気相中で、連続的にまたはバッチ式で、1つ以上の工程において行われ得る。

【0104】

本発明に従って調製される触媒系は、2~20炭素原子を有するオレフィンの重合化のために、単一の触媒成分として使用され得るか、または周期表の典型の第I~III族の元素の少なくとも1つのアルキル化合物、例えば、アルミニウムアルキル、マグネシウムアルキル、リチウムアルキル、またはアルミノキサンとの組み合わせにおいて好ましくは使用され得る。アルキル化合物は、モノマーまたは懸濁媒体に添加され、触媒活性を有害に影響し得るモノマーの物質を取り除くように作用する。添加されるアルキル化合物の量は、使用されるモノマーの質に依存する。

【0105】

水素は、必要であれば、モル量調節因子として、および/または活性を増加するために添加される。

【0106】

触媒系は、純粋な形態において重合化の系に導入され得るか、または測定能を改善するためにパラフィン、油、またはワックスのような不活性な化合物と混合され得る。さらに、帯電防止剤が、使用される触媒系と共に、またはこれと別々にのいずれかで、重合化系

10

20

30

40

50

に導入され得る。

【 0 1 0 7 】

本発明の触媒系を使用して調節されるポリマーは、均一な粒子形態学を示し、そして微粉をなんら含まない。本発明の触媒系を使用する重合化において、堆積されるまたは固化される材料は何ら形成されない。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 03/03024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F10/00 C08F4/642 C07F17/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F C07F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included In the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 010 709 A (FINA RESEARCH) 21 June 2000 (2000-06-21) page 4 -page 6; examples 1-3; tables 1,2	1-10
A	AMOR, FRANCISCO ET AL: "Alkyl Complexes of Group 4 Metals Containing a Tridentate-Linked Amido-Cyclopentadienyl Ligand: Synthesis, Structure, and Reactivity Including Ethylene Polymerization Catalysis" ORGANOMETALLICS (1998), 17(26), 5836-5849 ' XP001159699 see scheme 2 page 5838 page 5843; examples 2B,2C,5B,5C; table 5	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 July 2003		Date of mailing of the international search report 04/08/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Parry, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/03024

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1010709	A	21-06-2000	EP 1010709 A1	21-06-2000
			AT 236181 T	15-04-2003
			AU 3037900 A	03-07-2000
			DE 69906584 D1	08-05-2003
			WO 0035929 A1	22-06-2000
			EP 1153032 A1	14-11-2001
			JP 2000191715 A	11-07-2000
			US 2002120161 A1	29-08-2002
			US 2002133034 A1	19-09-2002
			US 6407273 B1	18-06-2002
-----				
JP 11199623	A	27-07-1999	NONE	
-----				

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/03024

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C08F10/00 C08F4/642 C07F17/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RESEARCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F C07F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) CHEM ABS Data, EPO-Internal		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 010 709 A (FINA RESEARCH) 21. Juni 2000 (2000-06-21) Seite 4 -Seite 6; Beispiele 1-3; Tabellen 1,2	1-10
A	AMOR, FRANCISCO ET AL: "Alkyl Complexes of Group 4 Metals Containing a Tridentate-Linked Amido-Cyclopentadienyl Ligand: Synthesis, Structure, and Reactivity Including Ethylene Polymerization Catalysis" ORGANOMETALLICS (1998), 17(26), 5836-5849 ' XP001159699 see scheme 2 Seite 5838 Seite 5843; Beispiele 2B,2C,5B,5C; Tabelle 5	1-10
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Stehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <b>21. Juli 2003</b>		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <b>04/08/2003</b>
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter <b>Parry, J</b>

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Patentzeichen

PCT/EP 03/03024

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1010709	A	21-06-2000	EP 1010709 A1 21-06-2000
			AT 236181 T 15-04-2003
			AU 3037900 A 03-07-2000
			DE 69906584 D1 08-05-2003
			WO 0035929 A1 22-06-2000
			EP 1153032 A1 14-11-2001
			JP 2000191715 A 11-07-2000
			US 2002120161 A1 29-08-2002
			US 2002133034 A1 19-09-2002
			US 6407273 B1 18-06-2002
-----			
JP 11199623	A	27-07-1999	KEINE
-----			

---

フロントページの続き

(72)発明者 ショーテック・ジェルグ

ドイツ連邦共和国．６０４８６．フランクフルト．ミュールガッセ．３

(72)発明者 デイクナー・ティム

ドイツ連邦共和国．６０４８６．フランクフルト．ゾルムストラーセ．７７

Fターム(参考) 4H049 VN01 VN05 VP01 VQ02 VQ06 VQ12 VQ67 VR23 VR32 VR51

VW02

4H050 AA01 AA03 AB40

4J015 DA04 DA06

4J128 AA01 AB00 AB01 AC01 AC10 AC28 AC39 AC42 AC44 AC45

AC46 AC47 AC48 AC49 AC50 AD02 AD13 AD16 BA00A BA01B

BB00A BB01B BC12B BC15B BC25B CA17B CA27C CA28C CA29C CA30C

EB01 EB02 EB03 EB04 EB05 EB07 EB08 EB09 EB10 EB12

EB13 EB16 EB17 EB18 EB21 FA01 FA02 FA03 FA04