

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7179750号  
(P7179750)

(45)発行日 令和4年11月29日(2022.11.29)

(24)登録日 令和4年11月18日(2022.11.18)

(51)国際特許分類 F I  
C 0 8 F 4/54 (2006.01) C 0 8 F 4/54  
C 0 8 F 4/64 (2006.01) C 0 8 F 4/64  
C 0 8 F 297/08 (2006.01) C 0 8 F 297/08

請求項の数 9 (全101頁)

(21)出願番号	特願2019-550180(P2019-550180)	(73)特許権者	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ エル エルシー アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 , ミッドランド , エイチ エイチ ダウ ウェイ 2 2 1 1
(86)(22)出願日	平成30年3月15日(2018.3.15)	(74)代理人	100092783 弁理士 小林 浩
(65)公表番号	特表2020-510124(P2020-510124 A)	(74)代理人	100095360 弁理士 片山 英二
(43)公表日	令和2年4月2日(2020.4.2)	(74)代理人	100120134 弁理士 大森 規雄
(86)国際出願番号	PCT/US2018/022609	(74)代理人	100104282 弁理士 鈴木 康仁
(87)国際公開番号	WO2018/170248	(72)発明者	バットン、ジェイスン ティー . 最終頁に続く
(87)国際公開日	平成30年9月20日(2018.9.20)		
審査請求日	令和3年3月3日(2021.3.3)		
(31)優先権主張番号	62/471,557		
(32)優先日	平成29年3月15日(2017.3.15)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		

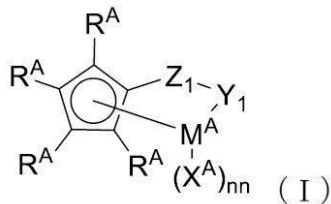
(54)【発明の名称】 マルチブロックコポリマー形成用触媒系

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

オレフィン重合触媒系であって、  
 (A) 第1のオレフィン重合プロ触媒と、  
 (B) 第2のオレフィン重合プロ触媒と、  
 (C) チェーンシャトルリング剤と、を含み、  
 前記第2のオレフィン重合プロ触媒は、式(I)の金属 - 配位子錯体を含み、

【化1】



式中、M<sup>A</sup>は、III族金属または+3の形式酸化状態にあるランタニド金属であり、  
 R<sup>A</sup>は、出現ごとに独立して、(C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>)ヒドロカルビル、(C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>)ヘテ  
 ロヒドロカルビル、Si(R<sup>B1</sup>)<sub>3</sub>、Ge(R<sup>B1</sup>)<sub>3</sub>、P(R<sup>B1</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>B1</sup>)<sub>2</sub>  
 、OR<sup>B1</sup>、SR<sup>B1</sup>、NO<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、R<sup>B1</sup>S(O)-、R<sup>B1</sup>S(O)<sub>2</sub>-、(R<sup>B1</sup>)<sub>2</sub>C=N-、  
 R<sup>B1</sup>C(O)O-、R<sup>B1</sup>OC(O)-、R<sup>B1</sup>C(O)N(R)

-、 $(R^{B1})_2NC(O)-$ 、ハロゲン原子、水素原子、およびそれらの任意の組み合わせからなる群から選択され、

任意選択で、2つ以上の $R^A$ 基は、一緒に組み合わせ、1つ以上の環構造となることができ、かかる環構造は、いずれの水素原子も除いて各環中に3~50個の原子を有し、 $n$ は、1または2の整数であり、

$Z1$ は、 $[(R^{D1})_nG1]_m$ であり、式中、 $m=1, 2, 3$ 、または4であり、 $G1$ は、独立して、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、またはホウ素から選択され、 $G1$ が、炭素、ケイ素、またはゲルマニウムであるとき、 $n=2$ であり、 $G1$ がホウ素であるとき、 $n=1$ であり、

$Y1$ は、 $M^A$ および $Z1$ に結合し、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{E1}-$ 、および $-PR^{E1}-$ からなる群から選択され、

10

各 $R^{B1}$ 、 $R^{D1}$ 、または $R^{E1}$ は、独立して、 $(C1~C30)$ ヒドロカルビルまたは $(C1~C30)$ ヘテロヒドロカルビルであり、

各 $X^A$ は、独立して、モノアニオン性または中性であり、各 $X^A$ は、独立して、 $(C1~C40)$ 炭化水素、 $(C1~C40)$ ヘテロ炭化水素 $(C1~C40)$ ヒドロカルビル、 $(C1~C40)$ ヘテロヒドロカルビル、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^{C1})_2$ 、 $N(R^{C1})_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、ハロゲン原子、または水素原子であり、

各 $R^{C1}$ は、独立して、 $(C1~C30)$ ヒドロカルビルまたは $(C1~C30)$ ヘテロヒドロカルビルであり、

20

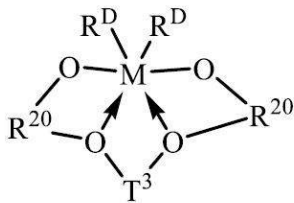
ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^{C1})_2$ 、 $N(R^{C1})_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、ヒドロカルビレン、およびヘテロヒドロカルビレン基の各々は、独立して、置換されていないか、または1つ以上の $R^S$ 置換基で置換されており、

各 $R^S$ は、独立して、ハロゲン原子、ポリフルオロ置換、ペルフルオロ置換、非置換 $(C1~C18)$ アルキル、 $F_3C-$ 、 $FCH_2O-$ 、 $F_2HCO-$ 、 $F_3CO-$ 、 $R_3Si-$ 、 $R_3Ge-$ 、 $RO-$ 、 $RS-$ 、 $RS(O)-$ 、 $RS(O)_2-$ 、 $R_2P-$ 、 $R_2N-$ 、 $R_2C=N-$ 、 $NC$ 、 $RC(O)O-$ 、 $ROC(O)-$ 、 $RC(O)N(R)-$ 、または $R_2NC(O)-$ であるか、あるいは $R^S$ のうちの2つは、一緒になって、非置換 $(C1~C18)$ アルキレンを形成し、各 $R$ が、独立して、非置換 $(C1~C18)$ アルキルであり、

30

任意選択で、 $R^{C1}$ または $R^S$ は、 $M^A$ との追加の相互作用を有し得る、オレフィン重合触媒系であって、

前記第1のオレフィン重合プロ触媒(A)は、式(III)の金属-配位子錯体を含み、【化2】



40

、式中、

$M$ は、ジルコニウムまたはハフニウムであり、

$R^{20}$ は、出現ごとに独立して、水素を含まない5~20個の原子を含有する二価の芳香族基または不活性に置換された芳香族基であり、

$T^3$ は、水素を含まない3~20個の原子を有する二価の炭化水素もしくはシラン基、またはそれらの不活性に置換された誘導体であり、

50

$R^D$ は、出現ごとに独立して、水素を含まない1～20個の原子の一価配位子基であるか、または2つの $R^D$ 基は、一緒になって、水素を含まない1～20個の原子の二価配位子基である、触媒系。

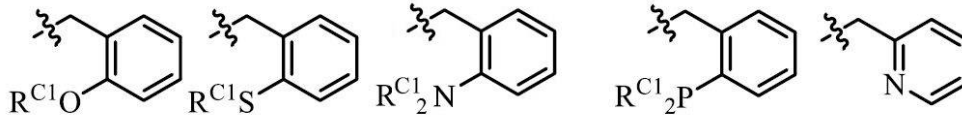
【請求項2】

(D) 活性化剤をさらに含む、請求項1に記載の触媒系。

【請求項3】

$X^A$ は、

【化3】



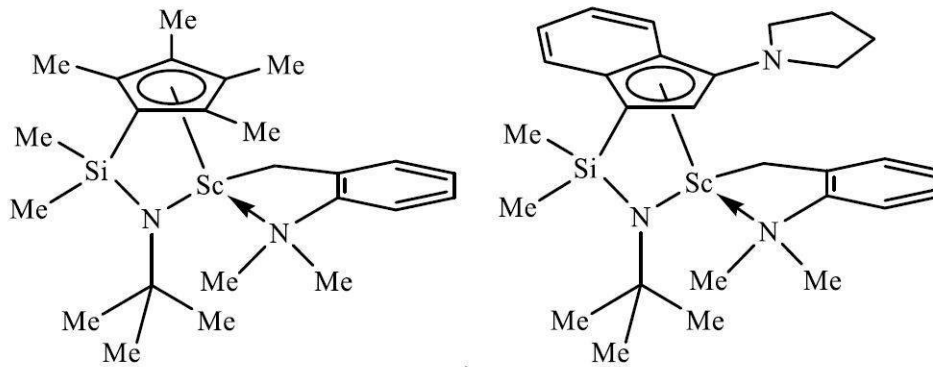
10

からなる群から選択される、請求項1または2のいずれか一項に記載の触媒系。

【請求項4】

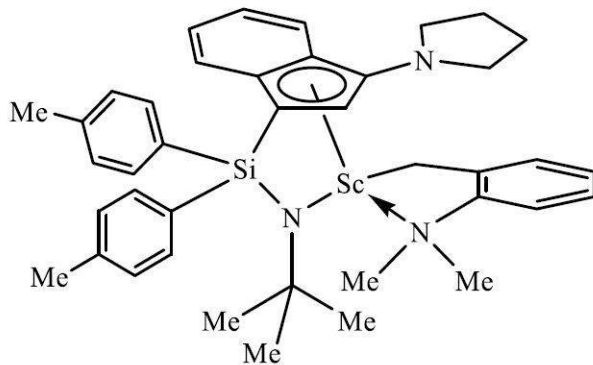
前記式(I)の構造は、

【化4】



20

、および



30

のうちの1つ以上を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の触媒系。

40

【請求項5】

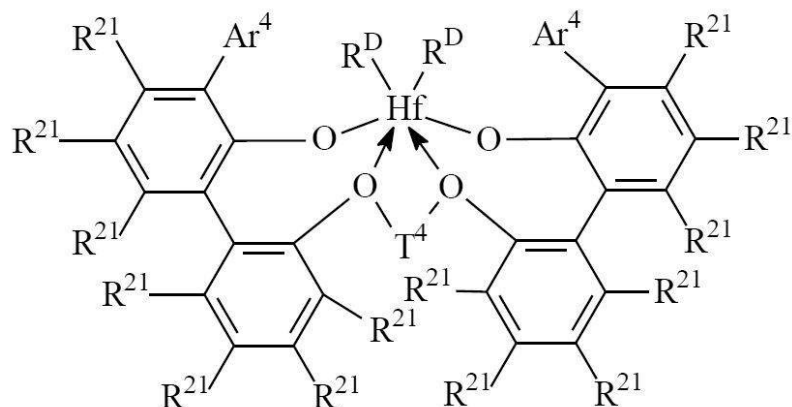
前記第1のオレフィン重合プロ触媒(A)および前記第2のオレフィン重合プロ触媒(B)は、重合条件下での比( $r_{1A}/r_{1B}$ )が0.5以下であるように、それぞれの反応性比 $r_{1A}$ および $r_{1B}$ を有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の触媒系。

【請求項6】

前記式(III)の金属-配位子錯体は、以下の構造を有し、

50

## 【化5】



10

、式中、

$Ar^4$ は、出現ごとに独立して、 $C_6-20$ アリールまたはその不活性に置換された誘導体、特に、3,5-ジ(イソプロピル)フェニル、3,5-ジ(イソブチル)フェニル、ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル、ナフチル、アントラセン-5-イル、1,2,3,4,6,7,8,9-オクタヒドロアントラセン-5-イルであり、

$T^4$ は、出現ごとに独立して、プロピレン-1,3-ジイル基、ビス(アルキレン)シクロヘキサン-1,2-ジイル基、または各々最大20個の炭素を有する1~5個のアルキル、アリール、もしくはアラルキル置換基で置換された、それらの不活性に置換された誘導体であり、

20

$R^{21}$ は、出現ごとに独立して、水素、ハロ、水素を含まない最大50個の原子のヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、アルコキシ、またはアミノであり、

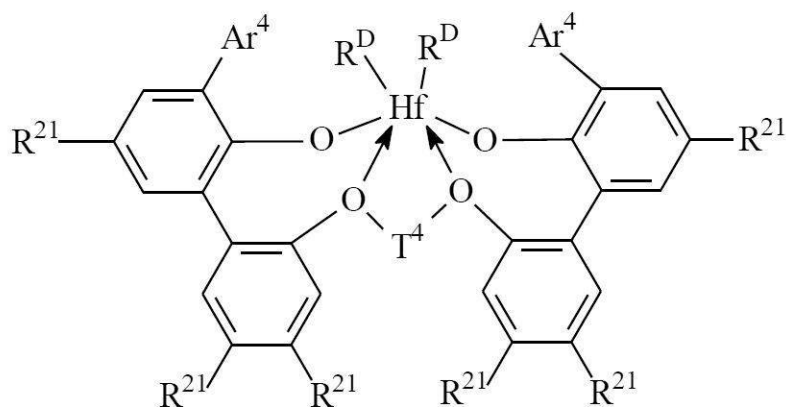
$R^D$ は、出現ごとに独立して、ハロ、または水素を含まない最大20個の原子のヒドロカルビルもしくはトリヒドロカルビルシリル基であるか、あるいは2つの $R^D$ 基は、一緒になって、水素を含まない最大40個の原子の二価ヒドロカルビレン、ヒドロカルバジイル、またはトリヒドロカルビルシリル基である、請求項1に記載の触媒系。

## 【請求項7】

30

前記式(III)の金属-配位子錯体は、以下の構造を有し、

## 【化6】



40

、式中、

$Ar^4$ は、出現ごとに独立して、3,5-ジ(イソプロピル)フェニル、3,5-ジ(イソブチル)フェニル、ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル、またはアントラセン-5-イルであり、

$R^{21}$ は、出現ごとに独立して、水素、ハロ、水素を含まない最大50個の原子のヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、ア

50

ルコキシ、またはアミノであり、

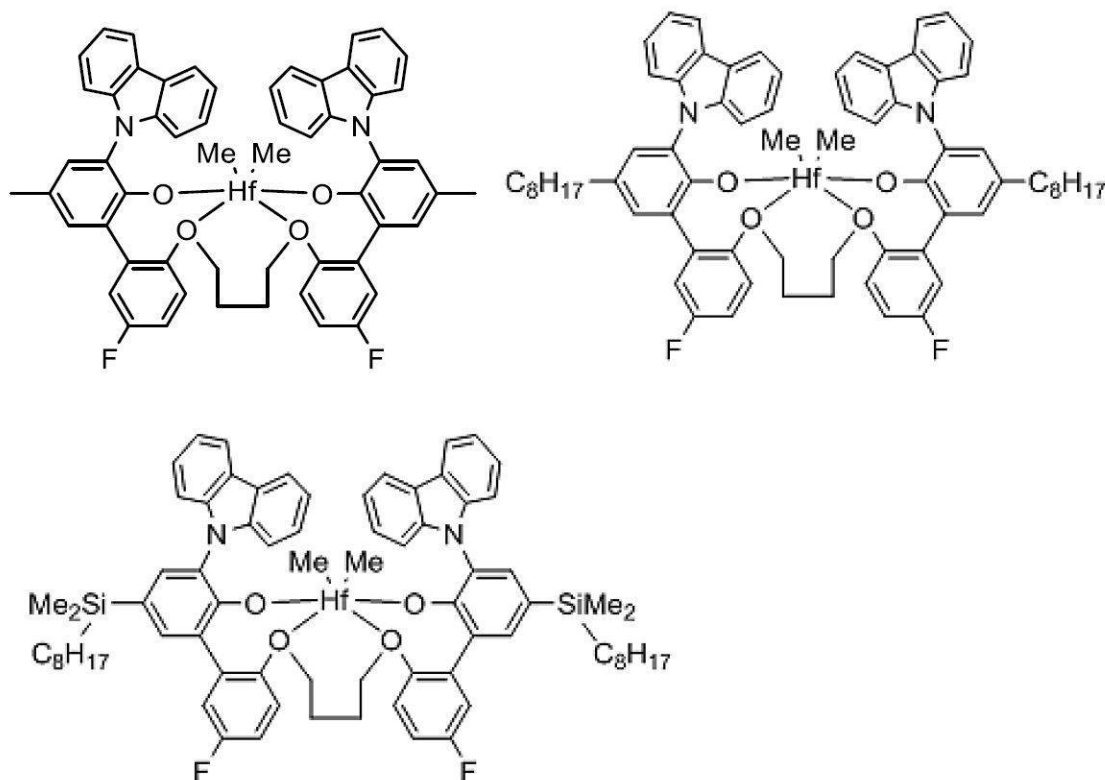
$T^4$  は、プロパン - 1, 3 - ジイルまたはビス(メチレン)シクロヘキサン - 1, 2 - ジイルであり、

$R^D$  は、出現ごとに独立して、ハロ、または水素を含まない最大 20 個の原子のヒドロカルビルもしくはトリヒドロカルビルシリル基であるか、あるいは 2 つの  $R^D$  基は、一緒になって、水素を含まない最大 40 個の原子のヒドロカルビレン、ヒドロカルバジイル、またはヒドロカルビルシランジイル基である、請求項 6 に記載の触媒系。

【請求項 8】

前記式 ( I I I ) の金属 - 配位子錯体は、

【化 7】



10

20

30

からなる群から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の触媒系。

【請求項 9】

前記チェーンシャトルリング剤が、1 ~ 12 個の炭素を有する少なくとも 1 つのヒドロカルビル置換基を含有する、アルミニウム、亜鉛、またはガリウム化合物である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の触媒系。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

実施形態は、オレフィン重合プロセスにおけるチェーンシャトルリング剤の使用を含む、特定の触媒組成物を使用した、オレフィン重合触媒、その製造、およびポリオレフィンの生成に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィンの性質および用途は、それらの調製に使用される触媒の特定の特徵に多かれ少なかれ依存する。特定の触媒組成、活性化条件、立体的および電子的特徴等はすべて、得られるポリマー生成物の特性の要因となり得る。実際、モノマーの組み込み、分子量、多分散性、長鎖分岐、および関連する物理特性等(例えば、密度、弾性率、熔融特性、引張特性、および光学特性)などの多数のポリマー特性はすべて、触媒設計の影響

40

50

を受け得る。

【0003】

近年、明確に定義された分子プロ触媒を使用することにより、概して、分岐構造、立体化学、およびブロックコポリマーの構築を含むポリマーの特性をより高度に制御できるようになった。「ハード」（半結晶性または高ガラス転移温度）ブロックと「ソフト」（低結晶性または低ガラス転移温度の非晶質）ブロックとの両方がポリマー鎖に組み込まれるポリマー設計の後者の態様は、特に困難となっている。単一のポリマー分子の一部が少なくとも2つの異なる触媒によって合成されるように、異なる触媒部位間で成長するポリマー鎖を交換することができるチェーンシャトルリング剤（CSA）の使用により、ブロックコポリマー形成における進歩が見られてきた。このようにして、異なる立体選択性またはモノマー選択性などの異なる選択性の触媒の混合物を使用することにより、一般的なモノマー環境からブロックコポリマーを調製することができる。適切な条件下で、効率的なチェーンシャトルリングは、ランダムな長さのハードブロックおよびソフトブロックのランダムな分布を特徴とするマルチブロックコポリマーを生成することができる。

10

【0004】

マルチブロックコポリマー調製プロセスにおけるCSAと二元触媒との組み合わせの出現によってさえ、該プロセスに対するさらなる改善が行われ得る。例えば、より広範囲の処理条件を可能にする新規の触媒が商業生産に役立つであろう。

【発明の概要】

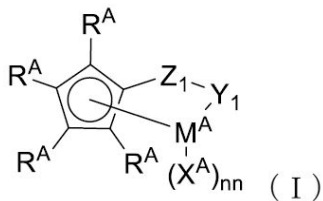
【0005】

20

ある特定の実施形態では、本開示は、  
 (A) 第1のオレフィン重合プロ触媒と、  
 (B) 第2のオレフィン重合プロ触媒と、  
 (C) チェーンシャトルリング剤と、を組み合わせることによって得られる混合物または反応生成物を含む、組成物に関し、

第2のオレフィン重合プロ触媒は、式(I)の金属-配位子錯体を含み、

【化1】



30

、式中、

$M^A$  は、III族金属または+3の形式酸化状態にあるランタニド金属であり、

$R^A$  は、出現ごとに独立して、 $(C_1 \sim C_{40})$  ヒドロカルビル、 $(C_1 \sim C_{40})$  ヘテロヒドロカルビル、 $Si(R^{B1})_3$ 、 $Ge(R^{B1})_3$ 、 $P(R^{B1})_2$ 、 $N(R^{B1})_2$ 、 $OR^{B1}$ 、 $SR^{B1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{B1}S(O)-$ 、 $R^{B1}S(O)_2-$ 、 $(R^{B1})_2C=N-$ 、 $R^{B1}C(O)O-$ 、 $R^{B1}OC(O)-$ 、 $R^{B1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{B1})_2NC(O)-$ 、ハロゲン原子、水素原子、およびそれらの任意の組み合わせからなる群から選択され、

40

任意選択で、2つ以上の $R^A$ 基は、一緒に組み合わせさせて、1つ以上の環構造となることができ、かかる環構造は、いずれの水素原子も除いて各環中に3~50個の原子を有し、

$n n$  は、1または2の整数であり、

$Z_1$  は、 $[(R^{D1})_n G_1]_m$  であり、式中、 $m = 1, 2, 3$ 、または4であり、 $G_1$  は、独立して、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、またはホウ素から選択され、 $G_1$  が炭素、ケイ素、またはゲルマニウムであるとき、 $n = 2$  であり、 $G_1$  がホウ素であるとき、 $n = 1$  であり、

50

Y<sup>1</sup>は、M<sup>A</sup>およびZ<sup>1</sup>に結合し、-O-、-S-、-NR<sup>E1</sup>-、および-PR<sup>E1</sup>-からなる群から選択され、

各R<sup>B1</sup>、R<sup>D1</sup>、またはR<sup>E1</sup>は、独立して、(C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>)ヒドロカルビルまたは(C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>)ヘテロヒドロカルビルであり、X<sup>A</sup>は、(C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>)炭化水素、(C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>)ヘテロ炭化水素、(C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>)ヒドロカルビル、(C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>)ヘテロヒドロカルビル、Si(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、Ge(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、P(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、OR<sup>C1</sup>、SR<sup>C1</sup>、CN、CF<sub>3</sub>、R<sup>C1</sup>S(O)-、R<sup>C1</sup>S(O)<sub>2</sub>-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>C=N-、R<sup>C1</sup>C(O)O-、R<sup>C1</sup>OC(O)-、R<sup>C1</sup>C(O)N(R)-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>NC(O)、ハロゲン原子、または水素原子であり、

各R<sup>C1</sup>は、独立して、(C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>)ヒドロカルビルまたは(C<sub>1</sub>~C<sub>30</sub>)ヘテロヒドロカルビルであり、ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、Si(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、Ge(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、P(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、OR<sup>C1</sup>、SR<sup>C1</sup>、R<sup>C1</sup>S(O)-、R<sup>C1</sup>S(O)<sub>2</sub>-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>C=N-、R<sup>C1</sup>C(O)O-、R<sup>C1</sup>OC(O)-、R<sup>C1</sup>C(O)N(R)-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-、ヒドロカルビレン、およびヘテロヒドロカルビレン基の各々は、独立して、置換されていないか、または1つ以上のR<sup>S</sup>置換基で置換されており、

各R<sup>S</sup>は、独立して、ハロゲン原子、ポリフルオロ置換、ペルフルオロ置換、非置換(C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>)アルキル、F<sub>3</sub>C-、FCH<sub>2</sub>O-、F<sub>2</sub>HCO-、F<sub>3</sub>CO-、R<sub>3</sub>Si-、R<sub>3</sub>Ge-、RO-、RS-、RS(O)-、RS(O)<sub>2</sub>-、R<sub>2</sub>P-、R<sub>2</sub>N-、R<sub>2</sub>C=N-、NC、RC(O)O-、ROC(O)-、RC(O)N(R)-、またはR<sub>2</sub>NC(O)-であるか、あるいはR<sup>S</sup>のうちの2つは、一緒になって、非置換(C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>)アルキレンを形成し、各Rが、独立して、非置換(C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>)アルキルであり、任意選択で、R<sup>C1</sup>またはR<sup>S</sup>は、M<sup>A</sup>との追加の相互作用を有し得る。

#### 【0006】

ある特定の実施形態では、本開示は、少なくとも1つの付加重合性モノマーの重合に使用して、マルチブロック(セグメント化)コポリマーを形成するための組成物に関し、該コポリマーは、1つ以上の化学的または物理的特性が異なる2つ以上のブロックまたはセグメントを中に含有し、本組成物は、

(A) 第1のオレフィン重合プロ触媒と、  
 (B) 第2のオレフィン重合プロ触媒と、  
 (C) チェーンシャトルリング剤と、を組み合わせることで得られる混合物または反応生成物を含み、

第2のオレフィン重合プロ触媒は、式(I)の金属-配位子錯体を含む。

#### 【0007】

ある特定の実施形態では、本開示は、エチレンおよびエチレン以外の少なくとも1つの付加重合性モノマーの重合に使用して、マルチブロック(セグメント化)コポリマーを形成するための組成物に関し、該コポリマーは、1つ以上の化学的または物理的特性が異なる2つ以上のブロックまたはセグメントを中に含有し、本組成物は、

(A) 第1のオレフィン重合プロ触媒と、  
 (B) 第2のオレフィン重合プロ触媒と、  
 (C) チェーンシャトルリング剤と、を組み合わせることで得られる混合物または反応生成物を含み、

第2のオレフィン重合プロ触媒は、式(I)の金属-配位子錯体を含む。

#### 【0008】

ある特定の実施形態では、本開示は、

(A) 第1のオレフィン重合プロ触媒と、  
 (B) 第2のオレフィン重合プロ触媒と、  
 (C) チェーンシャトルリング剤と、を含む、オレフィン重合触媒系に関し、  
 第2のオレフィン重合プロ触媒は、式(I)の金属-配位子錯体を含む。

#### 【0009】

10

20

30

40

50

さらなる実施形態では、本開示は、マルチブロック（セグメント化）コポリマーを調製するためのプロセスに関し、該プロセスは、1つ以上の付加重合性モノマーを、付加重合条件下で、

- (A) 第1のオレフィン重合プロ触媒と、
- (B) 第2のオレフィン重合プロ触媒と、
- (C) チェーンシャトルリング剤と、を組み合わせることで得られる混合物または反応生成物を含む組成物と接触させることを含み、

第2のオレフィン重合プロ触媒は、式(I)の金属-配位子錯体を含む。

#### 【0010】

さらなる実施形態では、本開示は、エチレンおよびエチレン以外の少なくとも1つの共重合性モノマーを含むマルチブロック（セグメント化）コポリマーを調製するためのプロセスに関し、該プロセスは、エチレンおよびエチレン以外の1つ以上の付加重合性モノマーを、付加重合条件下で、

10

- (A) 第1のオレフィン重合プロ触媒と、
- (B) 第2のオレフィン重合プロ触媒と、
- (C) チェーンシャトルリング剤と、を組み合わせることで得られる混合物または反応生成物を含む組成物と接触させることを含み、

第2のオレフィン重合プロ触媒は、式(I)の金属-配位子錯体を含む。

#### 【0011】

さらなる実施形態では、本開示は、マルチブロック（セグメント化）コポリマーを調製するためのプロセスに関し、該プロセスは、1つ以上の付加重合性モノマーを、付加重合条件下で、

20

- (A) 第1のオレフィン重合プロ触媒と、
- (B) 第2のオレフィン重合プロ触媒と、
- (C) チェーンシャトルリング剤と、を含むオレフィン重合触媒系と接触させることを含み、

第2のオレフィン重合プロ触媒は、式(I)の金属-配位子錯体を含む。

#### 【0012】

さらなる実施形態では、本開示は、エチレンおよびエチレン以外の少なくとも1つの共重合性モノマーを含むマルチブロック（セグメント化）コポリマーを調製するためのプロセスに関し、該プロセスは、エチレンおよびエチレン以外の1つ以上の付加重合性モノマーを、付加重合条件下で、

30

- (A) 第1のオレフィン重合プロ触媒と、
- (B) 第2のオレフィン重合プロ触媒と、
- (C) チェーンシャトルリング剤と、を含むオレフィン重合触媒系と接触させることを含み、

第2のオレフィン重合プロ触媒は、式(I)の金属-配位子錯体を含む。

#### 【0013】

ある特定の実施形態では、前述のプロセスは、マルチブロックコポリマー（好ましくは、2つ以上のモノマー、具体的にはエチレンおよびC<sub>3</sub>~20オレフィンまたはシクロオレフィン、最も具体的にはエチレンおよびC<sub>3</sub>~20オレフィンの直鎖マルチブロックコポリマー）などのブロックコポリマーを、相互転化できない複数の触媒を使用して形成するための連続溶液プロセスの形態をとる。つまり、触媒は化学的に異なる。連続溶液重合条件下で、本プロセスは、高いモノマー転化率でのモノマー混合物の重合に最適である。これらの重合条件下で、チェーンシャトルリング剤から触媒へのシャトルリングは、連鎖成長と比較して有利となり、マルチブロックコポリマー、特に本開示による直鎖マルチブロックコポリマーが高効率で形成される。

40

#### 【0014】

本開示の別の実施形態では、セグメント化コポリマー（マルチブロックコポリマー）、特に、エチレンを重合形態で含むコポリマーが提供され、該コポリマーは、モノマー

50



含有量もしくは密度、または他の化学的もしくは物理的特性が異なる2つ以上（好ましくは3つ以上）のセグメントの中に含有する。コポリマーは、好ましくは、10.0以下（例えば、9.0以下、8.0以下、7.0以下、6.0以下、5.0以下、4.0以下、3.0以下、2.8以下など）の分子量分布 $M_w/M_n$ を保有する。最も好ましくは、本開示のポリマーはエチレンマルチブロックコポリマーである。

【0015】

本開示のさらに別の実施形態では、前述のセグメント化またはマルチブロックコポリマーの官能化誘導体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本開示の重合プロセスで生じるチェーンシャトリングプロセスを例示する。

【図2】本開示のある特定の実施例についてのGPCトレースを提供する。

【発明を実施するための形態】

【0017】

定義

元素周期表へのすべての言及は、CRC Press, Inc., 2003によって出版および著作権保護された元素周期表を指す。また、族（単数または複数）へのいかなる言及も、族の番号付けのためのIUPACシステムを使用するこの元素周期表に反映される族（単数または複数）に対するものとする。反対に記述されない限り、文脈から黙示的でない限り、または当該技術分野で慣習的でない限り、すべての部およびパーセントは重量を基準とし、すべての試験方法は本開示の出願日の時点で最新のものである。米国特許慣行のため、参照されるいかなる特許、特許出願、または刊行物の内容の全体も、特に合成技術、製品設計および加工設計、ポリマー、触媒、定義（本開示に具体的に提供されるいかなる定義とも矛盾しない程度まで）の開示、ならびに当該技術分野における一般的知識に関して、参照により組み込まれる（またはその米国版に相当するものの全体が、参照によりそのように組み込まれる）。

【0018】

本開示における数の範囲は、本明細書に開示の組成物に関する場合、概数であり、したがって別段に指定されない限り、範囲外の値を含み得る。数値範囲には、下限値および上限値（これらを含む）からのすべての値が含まれ、分数または小数が含まれる。

【0019】

「チェーンシャトリング剤」および「連鎖移動剤」という用語は、当業者に知られているものを指す。具体的には、「シャトリング剤」または「チェーンシャトリング剤」という用語は、重合条件下で様々な活性触媒部位間でポリメリル移動を引き起こすことができる化合物または化合物の混合物を指す。即ち、ポリマーフラグメントの移動は、容易かつ可逆的な様式で活性触媒部位へのおよびそこからの両方で起こる。シャトリング剤またはチェーンシャトリング剤とは対照的に、いくつかの主族アルキル化合物のような単に「連鎖移動剤」として作用する薬剤は、例えば、連鎖移動剤上のアルキル基を触媒上の成長中のポリマー鎖と交換することができ、これは一般にポリマー鎖の成長の停止をもたらす。この場合、主族中心は、チェーンシャトリング剤が行うような様式で、触媒部位との可逆的移動に關与するのではなく、死んだポリマー鎖の貯蔵所として作用し得る。望ましくは、チェーンシャトリング剤とポリアリール鎖との間に形成される中間体は、この中間体と他の任意の成長ポリメリル鎖との間の交換に対して十分に安定ではなく、したがって連鎖停止は比較的まれである。

【0020】

本明細書で使用される「プロ触媒」または「触媒前駆体」という用語は、活性化共触媒と組み合わせられると、不飽和モノマーの重合が可能である遷移金属種を指す。例えば、 $Cp_2Zr(CH_3)_2$ は、触媒前駆体であり、活性化共触媒と組み合わせると、不飽和モノマーの重合が可能である活性触媒種「 $Cp_2Zr(CH_3)^+$ 」となる。明確にするために、「プロ触媒」、「遷移金属触媒」、「遷移金属触媒前駆体」、「触媒」、「触媒前駆

10

20

30

40

50

体」、「重合触媒または触媒前駆体」、「金属錯体」、「錯体」、「金属 - 配位子錯体」などの用語、および同様の用語は、本開示において交換可能であるように意味される。「触媒」または「プロ触媒」には、当技術分野において公知のもの、ならびにWO 2005/090426、WO 2005/090427、WO 2007/035485、WO 2009/012215、WO 2014/105411、米国特許公開第2006/0199930号、同第2007/0167578号、同第2008/0311812号、および米国特許第7,355,089(B2)号、同第8,058,373(B2)号、および同第8,785,554(B2)号に開示されているものが含まれ、これらはすべて参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

#### 【0021】

「共触媒」または「活性化剤」は、プロ触媒を、プロ触媒と組み合わせるかまたはプロ触媒に接触することによって活性化して、活性触媒組成物を形成することができる、当技術分野において公知のもの、例えばWO 2005/090427および米国特許第8,501,885(B2)号に開示されているものを指す。

#### 【0022】

「付加重合条件」、「重合条件」という用語、および同様の用語は、不飽和モノマーの重合のための当業者に知られている条件を指す。

#### 【0023】

「ポリマー」は、同じ種類であるか異なる種類であるかにかかわらず、モノマーを重合することによって調製される化合物を指す。したがって、ポリマーという一般的な用語は、通常、1種類のモノマーのみから調製されたポリマーを指すために使用されるホモポリマーという用語および以下に定義されるインターポリマーという用語を包含する。それはまた、すべての形態のインターポリマー、例えば、ランダム、ブロック、均質、不均質などを包含する。「インターポリマー」および「コポリマー」とは、少なくとも2つの異なる種類のモノマーの重合によって調製されたポリマーを指す。これらの総称には、古典的なコポリマー、即ち、2種の異なるタイプのモノマーから調製されるポリマー、および2種を超える異なるタイプのモノマーから調製されるポリマー、例えば、ターポリマー、テトラポリマーなどの両方が含まれる。「ポリエチレン」という用語は、エチレンのホモポリマーおよびエチレンとエチレンが少なくとも50モルパーセントを構成する1つ以上のC<sub>3</sub>~8-オレフィンとのコポリマーを含む。「結晶性」という用語は、用いられる場合、示差走査熱量測定(DSC)または同等の技法によって決定して、第1次転移または結晶融点(T<sub>m</sub>)を保有するポリマーを指す。この用語は、「半結晶性」という用語と互換的に使用され得る。「非晶質」という用語は、示差走査熱量測定法(DSC)または同等の技法によって決定して、結晶融点を欠いているポリマーを指す。

#### 【0024】

「オレフィンブロックコポリマー(OBC)」、「ブロックコポリマー」、「マルチブロックコポリマー」、または「セグメント化コポリマー」という用語は、好ましくは直鎖状に結合した2つ以上の化学的に異なる領域またはセグメント(「ブロック」と呼ばれる)を含むポリマー、即ちペンダント型またはグラフト化形態ではなく、重合した官能基に関して(共有結合で)端から端まで結合した化学的に区別される単位を含むポリマーを指す。ブロックは、そこに組み込まれるコモノマーの量もしくは種類、密度、結晶化度の量、結晶化度の種類(例えば、ポリエチレン対ポリプロピレン)、そのような組成のポリマーに起因する結晶のサイズ、立体規則性の種類もしくは程度(アイソタクチックもしくはシンジオタクチック)、部位規則性もしくは部位不規則性、長鎖分岐もしくは超分岐を含む分岐の量、均一性、および/または任意の他の化学的もしくは物理的特性において異なり得る。例えば、オレフィンブロックコポリマーは、コモノマー含有量がより低い「ハードブロック」(半結晶性または高いガラス転移温度)およびコモノマー含有量がより高い「ソフトブロック」(低い結晶化度、またはガラス転移温度が低い非晶質)を含み得る。逐次モノマー付加、流動性触媒、またはアニオン重合技術によって生成されたコポリマーを含む先行技術のブロックコポリマーと比較して、本開示のブロックコポリマーは、好

10

20

30

40

50

ましい実施形態では触媒と組み合わせたシャトリング剤（複数可）の効果のために、ポリマー多分散性（PDIまたは $M_w/M_n$ ）の固有の分布、ブロック長分布、および/またはブロック数分布によって特徴付けられる。より具体的には、連続プロセスで生成される場合、ブロックコポリマーは、望ましくは、1.0～10.0（例えば、1.0～9.0、1.0～8.0、1.0～7.0、1.0～6.0、1.0～5.0、1.0～4.0、1.0～3.5、1.0～3.0、1.7～2.9、1.8～2.5、1.8～2.2、および/または1.8～2.1）のPDIを保有する。半バッチプロセスで生成される場合、ブロックポリマーは、望ましくは、1.0～10.0（例えば、1.0～9.0、1.0～8.0、1.0～7.0、1.0～6.0、1.0～5.0、1.0～4.0、1.0～3.5、1.0～3.0、1.7～2.9、1.8～2.5、1.8～2.2、および/または1.8～2.1）のPDIを保有する。

10

## 【0025】

「エチレンマルチブロックコポリマー」という用語は、エチレンと1つ以上の共重合性モノマーを含むマルチブロックコポリマーを意味し、エチレンは、ポリマー中の少なくとも1つのブロックまたはセグメントの複数の重合モノマー単位、好ましくは少なくとも90モルパーセント、より好ましくは少なくとも95モルパーセント、最も好ましくは少なくとも98モルパーセントのブロックを含む。総ポリマー重量に基づいて、本開示のエチレンマルチブロックコポリマーは、好ましくは25～97重量パーセント、より好ましくは40～96重量パーセント、さらにより好ましくは55～95重量パーセント、最も好ましくは65～85重量パーセントのエチレン含有量を有する。

20

## 【0026】

2つ以上のモノマーから形成されたそれぞれの識別可能なセグメントまたはブロックが、単一のポリマー鎖に結合されているため、ポリマーは、標準的な選択的抽出技術を用いて完全に分画することができない。例えば、比較的結晶質である領域（高密度セグメント）および比較的結晶質でない領域（低密度セグメント）を含有するポリマーは、異なる溶媒を用いて選択的に抽出または分画することができない。好ましい実施形態では、ジアルキルエーテルまたはアルカン溶媒のいずれかを使用して抽出可能なポリマーの量は、総ポリマー重量の10パーセント未満、好ましくは7パーセント未満、より好ましくは5パーセント未満、最も好ましくは2パーセント未満である。

## 【0027】

加えて、本開示のマルチブロックコポリマーは、ポアソン分布ではなくシュルツ-フローリー分布に適合するPDIを保有することが望ましい。本重合プロセスの使用により、多分散ブロック分布およびブロックサイズの多分散分布の両方を有する生成物が得られる。これにより、改善された識別可能な物理的特性を有するポリマー生成物の形成が生じる。多分散ブロック分布の理論的利点は、Potemkin, *Physical Review E* (1998) 57(6), pp. 6902-6912、およびDobrynin, *J. Chem. Phys.* (1997) 107(21), pp. 9234-9238において既にモデル化され論じられている。

30

## 【0028】

さらなる実施形態では、本開示のコポリマー、特に連続溶液重合反応器で生成されるものは、ブロック長の最確分布を有する。本開示による例示的なコポリマーは、末端ブロックを含む4つ以上のブロックまたはセグメントを含むマルチブロックコポリマーである。

40

## 【0029】

結果として得られたポリマーの以下の数学的処理は、本開示のポリマーに適用されると考えられる理論的に導出されたパラメータに基づいており、特に定常状態の連続したよく混合された反応器において、2つ以上の触媒を使用して調製された結果として得られたポリマーのブロック長が、 $p_i$ が触媒*i*からのブロック配列に関する伝搬の確率である様式で導出された最確分布に各々従うことになることを示す。理論的処理は、当該技術分野で既知の標準的な仮定および方法に基づいており、鎖またはブロックの長さの影響を受けない質量作用反応速度式の使用を含む、分子構造に対する重合速度の影響の予測に使用さ

50

れる。そのような方法は、W. H. Ray, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., C8, 1 (1972)、およびA. E. Hamielec and J. F. MacGregor, "Polymer Reaction Engineering", K. H. Reichert and W. Geisler, Eds., Hanser, Munich, 1983で以前に開示されている。加えて、同じ触媒によって形成された隣接する配列が単一のブロックを形成することが仮定される。触媒*i*の場合、長さ*n*の配列の割合は $X_i[n]$ によって付与され、ここで、*n*は、ブロック内のモノマー単位の数を表す1から無限の整数である。

$X_i[n] = (1 - p_i) p_i^{(n-1)}$  ブロック長の最確分布  
【数1】

10

$$N_i = \frac{1}{1-p_i} \text{ 数平均ブロック長}$$

【0030】

各触媒は、伝播の確率( $p_i$ )を有し、一意の平均ブロック長および分布を有するポリマーセグメントを形成する。最も好ましい実施形態では、伝播の確率は次のように定義される：

【数2】

$$p_i = \frac{R_p[i]}{R_p[i] + R_t[i] + R_s[i] + [C_i]}$$

20

各触媒について、 $i = \{1, 2, \dots\}$ であり、ここで、

$R_p[i]$  = 触媒*i*によるモノマー消費速度(モル/L)、

$R_t[i]$  = 触媒*i*の連鎖移動および停止の合計速度(モル/L)、

$R_s[i]$  = 休止ポリマーによる他の触媒へのチェーンシャットリング速度(モル/L)、および

$[C_i]$  = 触媒*i*の濃度(モル/L)。

【0031】

30

休止ポリマー鎖は、CSAに結合しているポリマー鎖を指す。全体的なモノマー消費またはポリマー伝播速度 $R_p[i]$ は、総モノマー濃度 $[M]$ を乗じた見かけの速度定数を使用して次のように定義される：

【数3】

$$R_p[i] = \theta \bar{k}_{pi} [M][C_i]$$

【0032】

以下に、水素への連鎖移動( $H_2$ )、ベータ水素化物の除去、およびチェーンシャットリング剤(CSA)への連鎖移動についての値を含む合計連鎖移動速度を付与する。反応器の滞留時間は で付与され、添字付きの各*k*値は速度定数である。

40

$$R_t[i] = k_{H_2 i} [H_2][C_i] + k_i [C_i] + k_{a i} [CSA][C_i]$$

【0033】

二元触媒系の場合、触媒1と2との間のポリマーのチェーンシャットリング速度は以下のとおりである：

$$R_s[1] = R_s[2] = k_{a 1} [CSA] k_{a 2} [C_1][C_2]$$

【0034】

2つ超の触媒を用いる場合には、 $R_s[i]$ の理論関係における追加の項および複雑性が生じるが、結果として得られるブロック長分布が最確であるという究極的結論には影

50

響しない。

【0035】

化学化合物に関して使用される場合、特に別途示されない限り、単数はすべての異性形態を含み、その逆もまた同様である（例えば、「ヘキサン」は個別にまたは集団的にヘキサンのすべての異性体を含む）。「化合物」および「錯体」という用語は、本明細書では互換的に使用され、有機化合物、無機化合物、および有機金属化合物を指す。「原子」という用語は、イオン状態に関係なく、つまり、これが電荷または部分電荷を帯びているか、あるいは別の原子に結合しているかに関係なく、元素の最小成分を指す。「ヘテロ原子」という用語は、炭素または水素以外の原子を指す。好ましいヘテロ原子には、F、Cl、Br、N、O、P、B、S、Si、Sb、Al、Sn、As、Se、およびGeが含まれる。

10

【0036】

「ヒドロカルビル」という用語は、水素および炭素原子のみを含有し、分岐鎖状または非分岐鎖状の、飽和または不飽和、環式、多環式、または非環式の種を含む一価置換基を指す。例としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルカジエニル基、シクロアルケニル基、シクロアルカジエニル基、アリール基、およびアルキニル基が含まれる。「置換ヒドロカルビル」は、1つ以上の非ヒドロカルビル置換基で置換されたヒドロカルビル基を指す。「ヘテロ原子含有ヒドロカルビル」または「ヘテロヒドロカルビル」という用語は、水素または炭素以外の少なくとも1つの原子が1つ以上の炭素原子および1つ以上の水素原子と共に存在する一価の基を指す。「ヘテロカルビル」という用語は、1つ以上の炭素原子および1つ以上のヘテロ原子を含有し、水素原子を含有しない基を指す。炭素原子と任意のヘテロ原子との間の結合、および任意の2つのヘテロ原子間の結合は、単一または複数の共有結合または配位結合または他の供与結合であり得る。このため、ヘテロシクロアルキル基、アリール置換ヘテロシクロアルキル基、ヘテロアリール基、アルキル置換ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジヒドロカルビルボリル基、ジヒドロカルビルホスフィノ基、ジヒドロカルビルアミノ基、トリヒドロカルビルシリル基、ヒドロカルビルチオ基、またはヒドロカルビルセレノ基で置換されたアルキル基は、用語ヘテロアルキルの範囲内である。好適なヘテロアルキル基の例には、シアノメチル基、ベンゾイルメチル基、(2-ピリジル)メチル基、およびトリフルオロメチル基が含まれる。

20

30

【0037】

本明細書で使用される場合、「芳香族」という用語は、 $(4n + 2)$  電子を含む多原子環式共役環系を指し、 $n$  は1以上の整数である。2つ以上の多原子環式環を含む環系に関して本明細書で使用される「融合」という用語は、その少なくとも2つの環に関して、少なくとも1対の隣接原子が両方の環に含まれることを意味する。「アリール」という用語は、単一の芳香環、あるいは一緒に融合、共有結合、またはメチレンもしくはエチレン部分などの共通基に結合した複数の芳香環であってもよい一価の芳香族置換基を指す。芳香環（複数可）の例には、とりわけ、フェニル、ナフチル、アントラセニル、およびビフェニルが含まれる。

【0038】

「置換アリール」は、任意の炭素に結合した1つ以上の水素原子が、1つ以上の官能基、例えば、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、ハロゲン、アルキルハロ（例えば、 $CF_3$ ）、ヒドロキシ、アミノ、ホスフィド、アルコキシ、アミノ、チオ、ニトロ、ならびに、芳香環（複数可）に縮合し、共有結合またはメチレンもしくはエチレン部分などの共通基に結合した飽和および不飽和両方の環状炭化水素によって代置される、アリール基を指す。共通の連結基は、ベンゾフェノン中のようなカルボニル、またはジフェニルエーテル中のように酸素、またはジフェニルアミン中のような窒素であってもよい。

40

【0039】

所与の触媒によって生成されるコポリマーの場合、コポリマー中のモノマーとモノ

50

マーとの相対量、したがってコポリマー組成は、コモノマーとモノマーとの相対反応速度によって決定される。数学的に、コモノマーとモノマーとのモル比は、以下によって付与される：

【数 4】

$$\frac{F_2}{F_1} = \left( \frac{[\text{コモノマー}]}{[\text{モノマー}]} \right)_{\text{ポリマー}} = \frac{R_{p2}}{R_{p1}} \quad (1)$$

10

【0040】

ここで、 $R_{p2}$  および  $R_{p1}$  は、それぞれ、コモノマーの重合速度およびモノマーの重合速度であり、 $F_2$  および  $F_1$  は、コポリマー中の各々のモル分率である。 $F_2 + F_1 = 1$  であるので、この等式を以下のものに再配列することができる。

【数 5】

$$F_2 = \frac{R_{p2}}{R_{p1} + R_{p2}} \quad (2)$$

【0041】

コモノマーおよびモノマーの個々の重合速度は、典型的には、温度、触媒、およびモノマー/コモノマー濃度の複雑な関数である。反応媒体中のコモノマー濃度がゼロに減るときの極限において、 $R_{p2}$  はゼロに減り、 $F_2$  はゼロになり、ポリマーは純粋なモノマーで構成される。反応器内にモノマーが存在しない制限的な場合、 $R_{p1}$  はゼロになり、 $F_2$  は1である（コモノマーが単独で重合できる場合）。

20

【0042】

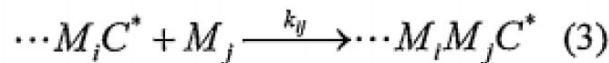
ほとんどの均一触媒では、反応器内のコモノマーとモノマーとの割合が、末端共重合モデルまたは最後から2番目の共重合モデルのいずれかに従って決定して、ポリマー組成の大部分を決定する。

【0043】

挿入された最後のモノマーの属性が後続のモノマーの挿入速度を決定付けるランダムコポリマーには、末端共重合モデルが用いられる。このモデルでは、この種類の挿入反応：

30

【数 6】



【0044】

ここで、 $C^*$  は触媒を表し、 $M_i$  はモノマー  $i$  を表し、 $k_{ij}$  は以下の速度式を有する速度定数である。

【数 7】

$$R_{p_{ij}} = k_{ij} [\cdots M_i C^*] [M_j] \quad (4)$$

40

【0045】

反応媒体中のコモノマーのモル分率 ( $i = 2$ ) は、次の等式によって定義される。

【数 8】

50

$$f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad (5)$$

【0046】

George Odian, Principles of Polymerization, Second Edition, John Wiley and Sons, 1970に開示されているように、モノマー組成の簡単な等式を次のように導出することができる。

10

【数9】

$$F_2 = \frac{r_1(1-f_2)^2 + (1-f_2)f_2}{r_1(1-f_2)^2 + 2(1-f_2)f_2 + r_2f_2^2} \quad (6)$$

【0047】

この等式から、ポリマー中のモノマーのモル分率は、反応媒体中のモノマーのモル分率、および挿入速度定数に関して次のように定義された2つの温度依存反応性比にのみ依存する。

20

【数10】

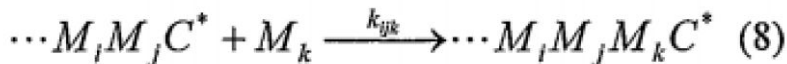
$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (7)$$

【0048】

あるいは、最後から2番目の共重合モデルでは、成長中のポリマー鎖に挿入された最後2つのモノマーの属性が、その後のモノマー挿入の速度を決定付ける。重合反応は、以下の形態であり、

30

【数11】



個々の速度式は、

【数12】

$$R_{p_{ijk}} = k_{ijk} [\cdots M_i M_j = C^*] [M_k] \quad (9)$$

40

である。

【0049】

モノマー含有量は次のように計算することができ(これも上記のGeorge Odianで開示されている)、

【数13】

50

$$\frac{(1-F_2)}{F_2} = \frac{1 + \frac{r'_1 X (r_1 X + 1)}{(r'_1 X + 1)}}{1 + \frac{r'_2 (r_2 + X)}{X(r'_2 + X)}} \quad (10)$$

式中、Xは次のように定義され、

【数 1 4】

$$X = \frac{(1-f_2)}{f_2} \quad (11)$$

反応性比は次のように定義される

【数 1 5】

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{k_{111}}{k_{112}} & r'_1 &= \frac{k_{211}}{k_{212}} \\ r_2 &= \frac{k_{222}}{k_{221}} & r'_2 &= \frac{k_{122}}{k_{121}} \end{aligned} \quad (12)$$

【0050】

このモデルでも、ポリマー組成は、反応器内の温度依存反応性比およびモノマーモル分率のみの関数である。逆になったモノマーまたはモノマーの挿入が発生し得る場合、または3つを超えるモノマーの共重合の場合にも同じことが言える。

【0051】

前述のモデルで使用するための反応性比は、周知の理論手法を使用して予測するか、または実際の重合データから経験的に導出され得る。好適な理論手法は、例えば、B. G. Kyle, Chemical and Process Thermodynamics, Third Edition, Prentice-Hall, 1999 and in Redlich-Kwong-Soave (RKS) Equation of State, Chemical Engineering Science, 1972, pp. 1197-1203に開示されている。市販のソフトウェアプログラムを使用して、経験的に導出されたデータからの反応性比の導出を支援してもよい。そのようなソフトウェアの一例は、Aspen Technology, Inc., Ten Canal Park, Cambridge, MA 02141-2201 USAからのAspen Plusである。

【0052】

前述の理論的考察に基づいて、本開示は、2つ以上の付加重合性モノマー、特にエチレンおよび少なくとも1つの共重合性モノマーの重合に使用して、高分子量のセグメント化コポリマー（マルチブロックコポリマー）を形成するための組成物または触媒系に代替的に関連していてもよく、該コポリマーは、本明細書でさらに開示される1つ以上の化学的または物理的特性が異なる2つ以上（好ましくは3つ以上）のセグメントまたはブロックを中に含有し、触媒系または組成物は、

(A) 第1のオレフィン重合プロ触媒と、

(B) 等価の重合条件下で第1のオレフィン重合プロ触媒(A)によって調製される

10

20

30

40

50



ポリマーとは化学的または物理的特性が異なるポリマーを調製することができる第2のオレフィン重合プロ触媒と、

(C) チェーンシャトルリング剤と、を組み合わせることで得られる混合物または反応生成物を含み、

ここで、

第1のオレフィン重合プロ触媒の $r_1$  ( $r_{1A}$ )と、

第2のオレフィン重合プロ触媒の $r_1$  ( $r_{1B}$ )とは、

重合条件下での反応性比の比 ( $r_{1A} / r_{1B}$ ) が0.5以下 (例えば、0.25以下、0.125以下、0.08以下、0.04以下) となるように選択される。

【0053】

加えて、2つ以上の付加重合性モノマー (特にエチレンおよび少なくとも1つの共重合性モノマー) の重合に使用して、高分子量のセグメント化コポリマー (マルチブロックコポリマー) を形成するためのプロセス、好ましくは溶液プロセス (および最も好ましくは連続溶液プロセス) がここで提供され、該コポリマーは、本明細書でさらに開示される1つ以上の化学的または物理的特性が異なる2つ以上 (好ましくは3つ以上) のセグメントまたはブロックを中に含有し、本プロセスは、重合条件下で2つ以上の付加重合性モノマー (特にエチレンおよび少なくとも1つの共重合性モノマー) を、触媒系または組成物と組み合わせるステップを含み、この触媒系または組成物は、

(A) 第1のオレフィン重合プロ触媒と、

(B) 等価の重合条件下で第1のオレフィン重合プロ触媒 (A) によって調製されるポリマーとは化学的または物理的特性が異なるポリマーを調製することができる第2のオレフィン重合プロ触媒と、

(C) チェーンシャトルリング剤と、を組み合わせることで得られる混合物または反応生成物を含み、

ここで、

第1のオレフィン重合プロ触媒の $r_1$  ( $r_{1A}$ )と、

第2のオレフィン重合プロ触媒の $r_1$  ( $r_{1B}$ )とは、

重合条件下での反応性比の比 ( $r_{1A} / r_{1B}$ ) が0.5以下 (例えば、0.25以下、0.125以下、0.08以下、0.04以下) となるように選択される。

【0054】

さらに、2つ以上の付加重合性モノマー (それぞれ、モノマーおよびモノマー (複数可) を指す)、特にエチレンおよび少なくとも1つの共重合性モノマーの重合に使用して、高分子量のセグメント化コポリマー (マルチブロックコポリマー) を形成するための組成物または触媒系がここで提供され、該コポリマーは、本明細書でさらに開示される1つ以上の化学的または物理的特性が異なる2つ以上 (好ましくは3つ以上) のセグメントまたはブロックを中に含有し、この触媒系または組成物は、

(A) 第1のオレフィン重合プロ触媒と、

(B) 等価の重合条件下で第1のオレフィン重合プロ触媒 (A) によって調製されるポリマーとは化学的または物理的特性が異なるポリマーを調製することができる第2のオレフィン重合プロ触媒と、

(C) チェーンシャトルリング剤と、を組み合わせることで得られる混合物または反応生成物を含み、

第1のオレフィン重合プロ触媒から得られるコポリマーのモルパーセントでのモノマー含有量 ( $F_1$ ) と、

第2のオレフィン重合プロ触媒から得られるコポリマーのモルパーセントでのモノマー含有量 ( $F_2$ ) とは、

重合条件下での比 ( $F_1 / F_2$ ) が2以上 (例えば、4以上、10以上、15以上、および20以上) になるように選択される。

【0055】

加えて、2つ以上の付加重合性モノマー (それぞれ、モノマーおよびモノマー (複

10

20

30

40

50

数可)を指す)、特にエチレンおよび少なくとも1つの共重合性モノマーの重合に使用して、高分子量のセグメント化コポリマー(マルチブロックコポリマー)を形成するためのプロセス、好ましくは溶液プロセス(より好ましくは連続溶液プロセス)がここで提供され、該コポリマーは、本明細書でさらに開示される1つ以上の化学的または物理的特性が異なる2つ以上(好ましくは3つ以上)のセグメントまたはブロックを中に含有し、本プロセスは、重合条件下で、

(A)第1のオレフィン重合プロ触媒と、

(B)等価の重合条件下で第1のオレフィン重合プロ触媒(A)によって調製されるポリマーとは化学的または物理的特性が異なるポリマーを調製することができる第2のオレフィン重合プロ触媒と、

(C)チェーンシャトリング剤と、を組み合わせるステップであって、

第1のオレフィン重合プロ触媒から得られるコポリマーのモルパーセントでのモノマー含有量( $F_1$ )と、

第2のオレフィン重合プロ触媒から得られるコポリマーのモルパーセントでのモノマー含有量( $F_2$ )とは、

重合条件下での比( $F_1/F_2$ )が2以上(例えば、4以上、10以上、15以上、および20以上)になるように選択される、ステップと、

ポリマー生成物を回収するステップと、を含む。

#### 【0056】

モノマー

本開示のオレフィンブロックコポリマーまたはマルチブロックコポリマーの調製における使用に好適なモノマーには、エチレンおよびエチレン以外の1つ以上の付加重合性モノマー(即ち、モノマー)が含まれる。好適なモノマーの例としては、3~30個、好ましくは3~20個の炭素原子の直鎖または分岐 - オレフィン、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、および1-エイコセン; 3~30個、好ましくは3~20個の炭素原子のシクロオレフィン、例えば、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、および2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロ-ナフタレン; ジおよびポリオレフィン、例えば、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、および5,9-ジメチル,4,8-デカトリエン; 芳香族ビニル化合物、例えば、モノまたはポリアルキルスチレン(スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、およびp-エチルスチレンを含む)、ならびに官能基含有誘導体、例えば、メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、酢酸ビニルベンジル、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼン、3-フェニルプロペン、4-フェニルプロペン、-メチルスチレン、塩化ビニル、1,2-ジフルオロエチレン、1,2-ジクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、および3,3,3-トリフルオロ-1-プロペンが挙げられる。

#### 【0057】

チェーンシャトリング剤(CSA)

「シャトリング剤」という用語は、重合条件下で、組成物/触媒系/プロセスに含まれる触媒の少なくとも2つの活性触媒部位の間でポリメリル交換を引き起こすことができる、本開示の組成物/触媒系/プロセスに用いられる化合物または化合物の混合物を指す

10

20

30

40

50

。即ち、ポリマー断片の移動は、活性触媒部位のうちの一つ以上に対しておよびそれらからの両方で起こる。シャトリング剤とは対照的に、「連鎖移動剤」は、ポリマー鎖の成長の停止を引き起こし、触媒から移動剤への成長ポリマーの1回の移動に相当する。好ましくは、シャトリング剤は、0.01～100、より好ましくは0.1～10、最も好ましくは0.5～2.0、最も極めて好ましくは0.8～1.2の活性比 $R_{A-B}/R_{B-A}$ を有する。 $R_{A-B}$ は、シャトリング剤を介した触媒A活性部位から触媒B活性部位へのポリマー移動速度であり、 $R_{B-A}$ は、逆ポリマー移動速度、即ち、シャトリング剤を介した触媒B活性から始まる触媒A活性部位への交換速度である。望ましくは、シャトリング剤とポリメリル鎖との間に形成される中間体は、連鎖停止が比較的まれであるように、十分に安定である。望ましくは、3つの区別可能なポリマーセグメントまたはブロックを達成する前に、シャトル-ポリマー生成物の90パーセント未満、好ましくは75パーセント未満、より好ましくは50パーセント未満、最も望ましくは10パーセント未満が停止される。理想的には、チェーンシャトリングの速度（ポリマー鎖を触媒部位からチェーンシャトリング剤に、次に触媒部位に戻して移動させるのに必要な時間によって定義される）は、ポリマー停止の速度と同等、またはそれよりも速く、さらには最大でポリマーの停止速度よりも10倍、またはさらには100倍速い。これにより、ポリマーの伝播と同じ時間スケールでポリマーブロックが形成されるようになる。

【0058】

本明細書での使用に好適なチェーンシャトリング剤には、少なくとも一つの $C_{1-20}$ ヒドロカルビル基を含む、1、2、12、または13族の金属化合物または錯体、好ましくは、各ヒドロカルビル基に1～12個の炭素を含むヒドロカルビル置換マグネシウム、アルミニウム、ガリウム、または亜鉛化合物、およびそのプロトン源との反応生成物が含まれる。好ましいヒドロカルビル基は、アルキル基、好ましくは、直鎖状または分岐状 $C_{2-8}$ アルキル基である。本発明で使用するために最も好ましいシャトリング剤は、トリアルキルアルミニウムおよびジアルキル亜鉛化合物、特にトリエチルアルミニウム、トリ(*i*-プロピル)アルミニウム、トリ(*i*-ブチル)アルミニウム、トリ(*n*-ヘキシル)アルミニウム、トリ(*n*-オクチル)アルミニウム、トリエチルガリウム、またはジエチル亜鉛である。追加の好適なシャトリング剤には、上述の有機金属化合物、好ましくはトリ( $C_{1-8}$ )アルキルアルミニウムもしくはジ( $C_{1-8}$ )アルキル亜鉛化合物、特にトリエチルアルミニウム、トリ(*i*-プロピル)アルミニウム、トリ(*i*-ブチル)アルミニウム、トリ(*n*-ヘキシル)アルミニウム、トリ(*n*-オクチル)アルミニウム、またはジエチル亜鉛を、化学量論量未満（ヒドロカルビル基の数に対して）の二級アミンまたはヒドロキシル化合物、特にビス(トリメチルシリル)アミン、*t*-ブチル(ジメチル)シロキサン、2-ヒドロキシメチルピリジン、ジ(*n*-ペンチル)アミン、2,6-ジ(*t*-ブチル)フェノール、エチル(1-ナフチル)アミン、ビス(2,3,6,7-ジベンゾ-1-アザシクロヘプタンアミン)、または2,6-ジフェニルフェノールと組み合わせることによって形成される反応生成物または混合物が含まれる。金属原子あたり1つのヒドロカルビル基が残るように、十分なアミンまたはヒドロキシル試薬が使用される。シャトリング剤として本開示において最も有用な前述の組み合わせの主な反応生成物は、*n*-オクチルアルミニウム ジ(ビス(トリメチルシリル)アミド)、*i*-プロピルアルミニウム ビス(ジメチル(*t*-ブチル)シロキシド)、および*n*-オクチルアルミニウム ジ(ピリジニル-2-メトキシド)、*i*-ブチルアルミニウム ビス(ジメチル(*t*-ブチル)シロキサン)、*i*-ブチルアルミニウム ビス(ジ(トリメチルシリル)アミド)、*n*-オクチルアルミニウム ジ(ピリジン-2-メトキシド)、*i*-ブチルアルミニウム ビス(ジ(*n*-ペンチル)アミド)、*n*-オクチルアルミニウム ビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノキシド)、*n*-オクチルアルミニウム ジ(エチル(1-ナフチル)アミド)、エチルアルミニウム ビス(*t*-ブチルジメチルシロキシド)、エチルアルミニウム ジ(ビス(トリメチルシリル)アミド)、エチルアルミニウム ビス(2,3,6,7-ジベンゾ-1-アザシクロヘプタンアミド)、*n*-オクチルアルミニウム ビス(2,3,6,7-ジベンゾ-1-アザシクロヘプタンアミド)、*n*-オクチルアルミニウム ビ

10

20

30

40

50

ス（ジメチル（*t*-ブチル）シロキシド、エチル亜鉛（2,6-ジフェニルフェノキシド）、およびエチル亜鉛（*t*-ブトキシド）である。

【0059】

本開示のさらなる実施形態では、好適なチェーンシャトルリング剤には、二価金属（例えば、Zn）、三価金属（例えば、Al）、または二価金属と三価金属との混合物を含有する金属アルキルが含まれる。ある特定の実施形態では、チェーンシャトルリング剤は、ジアルキル亜鉛などの二価金属アルキルである。ある特定の実施形態では、チェーンシャトルリング剤は、トリアルキルアルミニウムなどの三価金属アルキルである。ある特定の実施形態では、有機金属化合物は、二価金属アルキル（例えば、ジアルキル亜鉛）と三価金属アルキル（例えば、トリアルキルアルミニウム）との混合物である。ある特定の実施形態では、チェーンシャトルリング剤は、99:1~1:99（例えば、95:5~50:50、90:10~80:20、90:10~70:30など）の三価/二価金属比の三価金属と二価金属との混合物である。ある特定の実施形態では、チェーンシャトルリング剤は、アルミニウムと亜鉛金属との混合物を、99:1~1:99（例えば、95:5~50:50、90:10~80:20、90:10~70:30など）のアルミニウム/亜鉛比で含有する金属アルキルである。

10

【0060】

ある触媒または触媒の組み合わせに好適なシャトルリング剤は、異なる触媒または触媒の組み合わせで使用するのに必ずしも良好またはさらには満足のいくものではない場合があることを当業者は理解することになる。いくつかの可能性のあるシャトルリング剤は、1つ以上の触媒の性能に悪影響を与える可能性があり、それを理由に使用が望ましくない場合もある。したがって、チェーンシャトルリング剤の活性は、望ましいポリマー特性を達成するために、触媒の触媒活性と均衡がとれていることが望ましい。本開示のいくつかの実施形態では、最大可能速度よりも低いチェーンシャトルリング活性（連鎖移動の速度によって測定して）を有するシャトルリング剤の使用によって最良の結果が得られてもよい。

20

【0061】

しかし、一般には、好ましいシャトルリング剤は、最高のポリマー移動速度と最高の移動効率（連鎖停止の発生率の低下）を保有する。そのようなシャトルリング剤は、低濃度で使用しても、所望の程度のシャトルリングを達成し得る。加えて、そのようなシャトルリング剤により、可能な限り最短のポリマーブロック長の生成がもたらされる。反応器内のポリマーの有効分子量が減少し、それにより反応混合物の粘度が低下し、結果として運転コストが低下するという事実により、単一交換部位を有するチェーンシャトルリング剤を使用することが極めて望ましい。

30

【0062】

第1のオレフィン重合プロ触媒（A）

本開示の第1のオレフィン重合プロ触媒（A）の範囲内にある好適なプロ触媒には、所望の組成または種類のポリマーの調製に適合し、チェーンシャトルリングによる可逆的連鎖移動が可能な以下で考察する触媒/錯体が含まれる。上述のように、本明細書で使用される「プロ触媒」、「触媒」、「金属錯体」、および「錯体」という用語は、交換可能であるものとする。ある特定の実施形態では、第1のオレフィン重合プロ触媒（A）は、本開示のオレフィンブロックコポリマーのソフトブロック/セグメント触媒（即ち、高いモノマー組み込み剤）である。

40

【0063】

不均一系触媒および均一系触媒の両方が使用され得る。不均一系触媒の例としては、周知のチーグラ-ナッタ組成物、特に第2族金属ハロゲン化物または混合ハロゲン化物上に支持された第4族金属ハロゲン化物、およびアルコキシド、ならびに周知のクロムまたはバナジウム系触媒が挙げられる。好ましくは、本明細書で使用するための触媒は、比較的純粋な有機金属化合物または金属錯体、特に3~15族または元素周期表のランタニド系列から選択される金属をベースとする化合物または錯体を含む均一系触媒である。

【0064】

50

本明細書で使用するための金属錯体は、1つ以上の非局在化 結合配位子または多価ルイス塩基配位子を含有する元素の周期表の3～15族から選択することができる。例としては、メタロセン、ハーフメタロセン、拘束幾何、および多価ピリジルアミン、または他のポリキレート化塩基錯体が挙げられる。錯体は、式： $M K_k X_x Z_z$ 、またはその二量体によって一般的に表され、式中、

Mは、元素周期表の3～15族、好ましくは3～10族、より好ましくは4～10族、最も好ましくは4族から選択される金属であり、

Kは、出現ごとに独立して、それを介してKがMに結合される非局在化 電子または1以上の電子対を含有する基であり、該K基は、水素原子を含まない最大50個の原子を含有し、任意選択で、2つ以上のK基は、一緒になって接合して架橋構造を形成してもよく、さらに任意選択で1個以上のK基は、Z、X、またはZとXの両方に結合してもよく、

Xは、出現ごとに独立して、最大40個の非水素原子を有する一価のアニオン性部分であり、任意選択で1つ以上のX基が一緒になって結合することによって二価または多価アニオン基を形成してもよく、さらに任意選択で、1つ以上のX基および1つ以上のZ基が互いに結合することによって、Mに共有結合し、かつそれに配位している部分を形成してもよく、あるいは2つのX基が一緒になって、最大40個の非水素原子の二価アニオン性配位子基を形成するか、あるいは一緒になって非局在化 電子によってMに結合した4～30個の非水素原子を有する共役ジエンであり、その際、Mは、+2形式酸化状態にあり、

Zは、出現ごとに独立して、ZがMに配位する少なくとも1つの非共有電子対を含有する最大50個の非水素原子の中性ルイス塩基ドナー配位子であり、

kは、0～3の整数であり、xは、1～4の整数であり、Zは、0～3の数であり、和、 $k + x$ は、Mの形式的酸化状態に等しい。

#### 【0065】

好適な金属錯体としては、環状または非環状の非局在化 結合アニオン配位子基であり得る、1～3個の 結合アニオンまたは中性配位子基を含有するものが挙げられる。このような 結合基の例は、共役または非共役の、環状または非環状のジエンおよびジエニル基、アリル基、ボラタベンゼン基、ホスホール、ならびにアレーン基である。「結合」という用語は、部分的に非局在化した 結合からの電子を共有することによって、配位子基が遷移金属に結合していることを意味する。

#### 【0066】

非局在化 結合基中の各原子は、独立して、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、ハロヒドロカルビル、ヒドロカルビル置換ヘテロ原子からなる群から選択される基で置換されていてもよく、ヘテロ原子は、元素周期表の14～16族から選択され、そのようなヒドロカルビル置換ヘテロ原子基は、さらに15族または16族ヘテロ原子含有部分で置換されている。さらに、2つ以上のそのような基が一緒になって、部分的にまたは完全に水素化された縮合環系を含む縮合環系を形成してもよく、あるいはそれらは金属と共に金属環を形成してもよい。「ヒドロカルビル」という用語に含まれるのは、 $C_{1-20}$ 直鎖、分岐鎖および環状アルキルラジカル、 $C_{6-20}$ 芳香族ラジカル、 $C_{7-20}$ アルキル置換芳香族ラジカル、ならびに $C_{7-20}$ アリール置換アルキルラジカルである。好適なヒドロカルビル置換ヘテロ原子ラジカルとしては、各々のヒドロカルビル基が1～20個の炭素原子を含有する、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、窒素、リンまたは酸素の一置換、二置換、および三置換ラジカルが挙げられる。例としては、N、N-ジメチルアミノ、ピロリジニル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、メチルジ(t-ブチル)シリル、トリフェニルゲルミル、およびトリメチルゲルミル基が挙げられる。15族または16族ヘテロ原子含有部分の例としては、アミノ、ホスフィノ、アルコキシ、またはアルキルチオ部分もしくはそれらの二価誘導体、例えば遷移金属またはランタニド金属に結合し、かつヒドロカルビル基、 結合基、またはヒドロカルビル置換ヘテロ原子に結合したアミド、ホスフィド、アルキレンオキシまたはアルキレンチオ基が挙げられる。

#### 【0067】

10

20

30

40

50

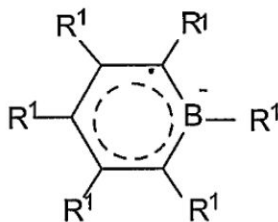
好適なアニオン性非局在化 結合基の例には、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、テトラヒドロインデニル、テトラヒドロフルオレニル、オクタヒドロフルオレニル、ペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、ジヒドロアントラセニル、ヘキサヒドロアントラセニル、デカヒドロアントラセニル基、ホスホール、およびボラタベンジル基、ならびにそれらの不活性に置換された誘導体、特にそれらのC<sub>1</sub>~<sub>10</sub>ヒドロカルビル置換またはトリス(C<sub>1</sub>~<sub>10</sub>ヒドロカルビル)シリル置換誘導体が含まれる。好ましいアニオン性非局在化 結合基は、シクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、テトラメチルシクロペンタジエニル、テトラメチルシリルシクロペンタジエニル、インデニル、2,3-ジメチルインデニル、フルオレニル、2-メチルインデニル、2-メチル-4-フェニルインデニル、テトラヒドロフルオレニル、オクタヒドロフルオレニル、1-インダセニル、3-ピロリジノインデン-1-イル、3,4-(シクロペンタ(1)フェナントレン-1-イル、およびテトラヒドロインデニルである。

10

【0068】

ボラタベンゼニル配位子は、ベンゼンに対するホウ素含有類似体であるアニオン配位子である。これらは、G. Herberich, et al., in *Organometallics*, 14, 1, 471-480 (1995)に記載されていることで、当該技術分野において以前から既知である。好ましいボラタベンゼニル配位子は次式に対応し、

【化2】



20

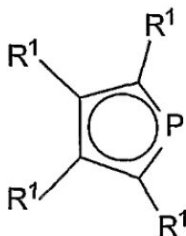
式中、R<sup>1</sup>は、好ましくは水素、ヒドロカルビル、シリル、ハロまたはゲルミルからなる群から選択される不活性に置換された基であり、該R<sup>1</sup>は、水素を含まない20個までの原子を有し、任意選択で、隣接する2つのR<sup>1</sup>基が互いに結合してもよい。このような非局在化 結合基の二価誘導体を含む錯体において、その1つの原子は、共有結合または共有結合した二価基によって錯体の他の原子に結合し、それによって架橋系を形成する。

30

【0069】

ホスホールは、シクロペンタジエニル基に対するリン含有類似体であるアニオン性配位子である。これらは、WO 98/50392、および他の箇所に記載されている当該技術分野において以前から既知である。好ましいホスホール配位子は次式に対応し、

【化3】



40

式中、R<sup>1</sup>は、以前に定義されたとおりである。

本明細書における使用に好適な遷移金属錯体は、式：M K<sub>k</sub> X<sub>x</sub> Z<sub>z</sub>またはその二量体に対応し、式中、

Mは、4族の金属であり、

Kは、KがMに結合される非局在化 電子を含有する基であり、該K基は、水素原子を含まない最大50個の原子を含有し、任意に、2つのK基は、一緒に結合して架橋構造を形成してもよく、さらに任意に1個のK基は、XまたはZに結合してもよく、

50

Xは、出現ごとに、最大40個の非水素原子を有する一価のアニオン性部分であり、任意選択で1つ以上のXおよび1つ以上のK基は、一緒になって結合して金属環を形成し、さらに任意選択で1つ以上のX基および1つ以上のZ基は一緒になって結合することによって、Mに共有結合し、かつそれに配位している部分を形成する。

Zは、出現ごとに独立して、ZがMに配位する少なくとも1つの非共有電子対を含有する最大50個の非水素原子の中性ルイス塩基ドナー配位子であり、

kは、0～3の整数であり、xは、1～4の整数であり、Zは、0～3の数であり、かつ和、 $k + x$ は、Mの形式的な酸素状態に等しい。

【0070】

好適な錯体は、1つまたは2つのK基を含有するものを含む。後者の錯体は、2つのK基を連結する架橋基を含むものを含む。好適な架橋基は、式 $(ER'_2)_e$ に対応するものであり、式中、Eは、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、または炭素であり、R'は、出現ごとに独立して、水素またはシリル、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、およびそれらの組み合わせから選択される基であり、該R'は、30個までの炭素原子またはケイ素原子を有し、eは、1～8である。実例として、R'は、出現ごとに独立して、メチル、エチル、プロピル、ベンジル、tert-ブチル、フェニル、メトキシ、エトキシ、またはフェノキシである。

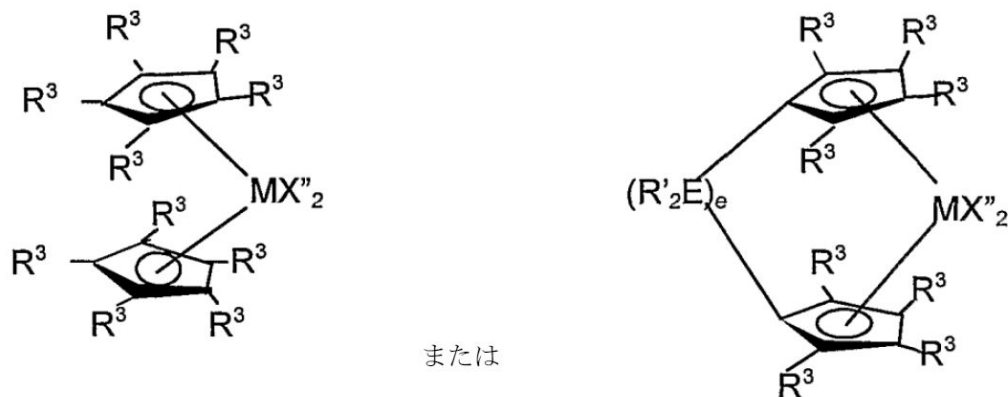
10

【0071】

2つのK基を含有する錯体の例は、以下の式に対応する化合物であり：

【化4】

20



30

式中、

Mは、+2または+4の形式酸化状態にあるチタン、ジルコニウム、またはハフニウム、好ましくはジルコニウムまたはハフニウムであり；R<sup>3</sup>は、出現ごとに独立して、水素、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、シアノ、ハロ、およびそれらの組み合わせからなる群から選択され、該R<sup>3</sup>は、20個の非水素原子を有し、または隣接R<sup>3</sup>基が一緒になって二価誘導体（即ち、ヒドロカルバジイル、シラジイルまたはゲルマジイル基）を形成し、それにより縮合環系を形成し、

X''は、出現ごとに独立して、40個までの非水素原子のアニオン性配位子基であり、または、2つのX''基が一緒になって最大40個の非水素原子の二価アニオン性配位子基を形成し、もしくは一緒になって、非局在化電子によりMに結合した4～30個の非水素原子を有する共役ジエンであり、Mは、+2の形式酸化状態にあり、

40

R'、E、およびeは、先に定義したとおりである。

【0072】

2つの結合基を含有する例示的な架橋配位子は、ジメチルビス（シクロペンタジエニル）シラン、ジメチルビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）シラン、ジメチルビス（2-エチルシクロペンタジエン-1-イル）シラン、ジメチルビス（2-tert-ブチルシクロペンタジエン-1-イル）シラン、2,2-ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）プロパン、ジメチルビス（インデン-1-イル）シラン、ジメチルビス（テトラヒ

50

ドロインデン - 1 - イル) シラン、ジメチルビス (フルオレン - 1 - イル) シラン、ジメチルビス (テトラヒドロフルオレン - 1 - イル) シラン、ジメチルビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデン - 1 - イル) - シラン、ジメチルビス (2 - メチルインデン - 1 - イル) シラン、ジメチル (シクロペンタジエニル) (フルオレン - 1 - イル) シラン、ジメチル (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレン - 1 - イル) シラン、ジメチル (シクロペンタジエニル) (テトラヒドロフルオレン - 1 - イル) シラン、(1, 1, 2, 2 - テトラメチル) - 1, 2 - ビス (シクロペンタジエニル) ジシラン、(1, 2 - ビス (シクロペンタジエニル) エタン)、およびジメチル (シクロペンタジエニル) - 1 - (フルオレン - 1 - イル) メタンである。

## 【0073】

好適な X " 基は、ヒドリド、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、ハロヒドロカルビル、ハロシリル、シリルヒドロカルビル、およびアミノヒドロカルビル基から選択されるか、または2つの X " 基は、一緒になって、共役ジエンの二価誘導体を形成するか、さもなければこれらは、一緒になって、中性の 結合した共役ジエンを形成する。例示的な X " 基は、C 1 ~ 20 ヒドロカルビル基である。

## 【0074】

本開示における使用に好適な前述の式の金属錯体の例には、以下のものが挙げられる：

- ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、
- ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジベンジル、
- ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムメチルベンジル、
- ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムメチルフェニル、
- ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジフェニル、
- ビス (シクロペンタジエニル) チタン - アリル、
- ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムメチルメトキシド、
- ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムメチルクロリド、
- ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、
- ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) チタンジメチル、
- ビス (インデニル) ジルコニウムジメチル、
- インデニルフルオレニルジルコニウムジメチル、
- ビス (インデニル) ジルコニウムメチル (2 - (ジメチルアミノ) ベンジル)、ビス (インデニル) ジルコニウムメチルトリメチルシリル、
- ビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムメチルトリメチルシリル、
- ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムメチルベンジル、
- ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジベンジル、
- ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムメチルメトキシド、
- ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムメチルクロリド、
- ビス (メチルエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、
- ビス (ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジベンジル、
- ビス (t - ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、
- ビス (エチルテトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、
- ビス (メチルプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジベンジル、
- ビス (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジベンジル、
- ジメチルシリルビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
- ジメチルシリルビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、
- ジメチルシリルビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタン (III) アリル、
- ジメチルシリルビス (t - ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
- ジメチルシリルビス (n - ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
- (ジメチルシリルビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタン (III) 2 - (ジメチルアミノ) ベンジル、
- (ジメチルシリルビス (n - ブチルシクロペンタジエニル) チタン (III) 2 - (

10

20

30

40

50



ジメチルアミノ)ベンジル、ジメチルシリルビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、

ジメチルシリルビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジメチル、

ジメチルシリルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジメチル、

ジメチルシリルビス(2-メチルインデニル)ジルコニウム-1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、ジメチルシリルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウム(II)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、ジメチルシリルビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデン-1-イル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデン-1-イル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウム(II)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、ジメチルシリルビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(テトラヒドロフルオレニル)ジルコニウムビス(トリメチルシリル)、エチレンビス(インドニル)ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、

エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジメチル、

(イソプロピリデン)(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジベンジル、およびジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジメチル。

【0075】

本開示において利用されるさらなるクラスの金属錯体は、前述の式  $M K Z_z X_x$  またはその二量体に対応し、式中、M、K、X、x、およびzは、先に定義されたとおりであり、Zは、Kと一緒にあってMを伴う金属環を形成する、最大50個の非水素原子の置換基である。

【0076】

好適なZ置換基は、酸素、硫黄、ホウ素、またはKに直接結合した元素周期表の第14族の構成要素である少なくとも1個の原子を含む、最大30個の非水素原子と、Mに共有結合している窒素、リン、酸素、または硫黄からなる群から選択される異なる原子とを含有する基を含む。

【0077】

より具体的には、本発明に従って使用されるこの部類の4族の金属錯体には、以下の式に相当する「拘束幾何触媒」が含まれ：

【化5】

式中、Mは、チタンまたはジルコニウム、好ましくは+2、+3、または+4の形式酸化状態のチタンであり、

K<sup>1</sup>は、1~5個のR<sup>2</sup>基で任意選択で置換された非局在化結合配位子基であり、

R<sup>2</sup>は、出現ごとに独立して、水素、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、シアノ、ハロ、およびそれらの組み合わせからなる群から選択され、該R<sup>2</sup>は、20個までの非水素原子を有し、または、隣接R<sup>2</sup>基と一緒にあって二価誘導体(即ち、ヒドロカルバジイル、シラジイル、またはゲルマジイル基)を形成し、それにより縮合環系を形成し、

各Xは、ハロ、ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシまたはシリル基であり、該基は、20個までの非水素原子を有し、または、2個のX基と一緒にあって中性C<sub>5</sub>~30共役ジエンもしくはその二価誘導体を形成し、

xは、1または2であり、

Yは、-O-、-S-、-NR'-、-PR'-であり、

【化5】

式中、Mは、チタンまたはジルコニウム、好ましくは+2、+3、または+4の形式酸化状態のチタンであり、

K<sup>1</sup>は、1~5個のR<sup>2</sup>基で任意選択で置換された非局在化結合配位子基であり、

R<sup>2</sup>は、出現ごとに独立して、水素、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、シアノ、ハロ、およびそれらの組み合わせからなる群から選択され、該R<sup>2</sup>は、20個までの非水素原子を有し、または、隣接R<sup>2</sup>基と一緒にあって二価誘導体(即ち、ヒドロカルバジイル、シラジイル、またはゲルマジイル基)を形成し、それにより縮合環系を形成し、

各Xは、ハロ、ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシまたはシリル基であり、該基は、20個までの非水素原子を有し、または、2個のX基と一緒にあって中性C<sub>5</sub>~30共役ジエンもしくはその二価誘導体を形成し、

xは、1または2であり、

Yは、-O-、-S-、-NR'-、-PR'-であり、

【化5】

式中、Mは、チタンまたはジルコニウム、好ましくは+2、+3、または+4の形式酸化状態のチタンであり、

K<sup>1</sup>は、1~5個のR<sup>2</sup>基で任意選択で置換された非局在化結合配位子基であり、

R<sup>2</sup>は、出現ごとに独立して、水素、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、シアノ、ハロ、およびそれらの組み合わせからなる群から選択され、該R<sup>2</sup>は、20個までの非水素原子を有し、または、隣接R<sup>2</sup>基と一緒にあって二価誘導体(即ち、ヒドロカルバジイル、シラジイル、またはゲルマジイル基)を形成し、それにより縮合環系を形成し、

各Xは、ハロ、ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシまたはシリル基であり、該基は、20個までの非水素原子を有し、または、2個のX基と一緒にあって中性C<sub>5</sub>~30共役ジエンもしくはその二価誘導体を形成し、

xは、1または2であり、

Yは、-O-、-S-、-NR'-、-PR'-であり、

10

20

30

40

50

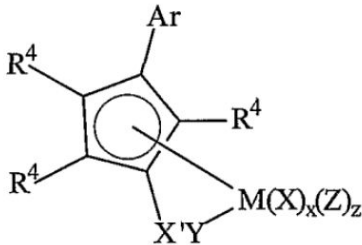
$X'$  は、 $SiR^2_2$ 、 $CR^2_2$ 、 $SiR^2_2SiR^2_2$ 、 $CR^2_2CR^2_2$ 、 $CR^1=CR^1$ 、 $CR^1_2SiR^2_2$ 、または  $GeR^2_2$  であり、式中、

$R'$  は、出現ごとに独立して、水素、またはシリル、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、およびそれらの組み合わせから選択される基であり、該  $R'$  は、最大 30 個の炭素原子またはケイ素原子を有する。

【0078】

前述の束縛幾何構造の金属錯体の具体例には、以下の式に対応する化合物が挙げられ：

【化6】



10

式中、

$Ar$  は、水素を含まない 6 ~ 30 個の原子のアリール基であり、

$R^4$  は、出現ごとに独立して、水素、 $Ar$ 、または、ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルゲルミル、ハライド、ヒドロカルビルオキシ、トリヒドロカルビルシロキシ、ビス(トリヒドロカルビルシリル)アミノ、ジ(ヒドロカルビル)アミノ、ヒドロカルバジイルアミノ、ヒドロカルビルイミノ、ジ(ヒドロカルビル)ホスフィノ、ヒドロカルバジイルホスフィノ、ヒドロカルビルスルフィド、ハロ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ置換ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル置換ヒドロカルビル、ビス(トリヒドロカルビルシリル)アミノ置換ヒドロカルビル、ジ(ヒドロカルビル)アミノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビレンアミノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビレンホスフィノ置換ヒドロカルビル、もしくはヒドロカルビルスルフィド置換ヒドロカルビルから選択される  $Ar$  以外の基であり、該  $R$  基は、水素原子を含まない 40 個までの原子を有し、任意選択で 2 つの隣接  $R^4$  基が一緒になって結合して多環式縮合環基を形成してもよく、

20

$M$  は、チタンであり、

$X'$  は、 $SiR^6_2$ 、 $CR^6_2$ 、 $SiR^6_2SiR^6_2$ 、 $CR^6_2CR^6_2$ 、 $CR^6=CR^6$ 、 $CR^6_2SiR^6_2$ 、 $BR^6$ 、 $BR^6L$ 、または  $GeR^6_2$  であり、

$Y$  は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^5-$ 、 $-PR^5-$ 、 $-NR^5_2$ 、または  $-PR^5_2$  であり、

30

$R^5$  は、出現ごとに独立して、ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、またはトリヒドロカルビルシリルヒドロカルビルであり、該  $R^5$  は、水素以外の最大 20 個の原子を有し、任意選択で、2 つの  $R^5$  基が、または  $R^5$  が  $Y$  または  $Z$  と一緒になって、環系を形成し、

$R^6$  は、出現ごとに独立して、水素、またはヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、 $-NR^5_2$ 、およびそれらの組み合わせから選択される構成要素であり、該  $R^6$  は、最大 20 個の非水素原子を有し、任意選択で、2 つの  $R^6$  基が、または  $R^6$  が  $Z$  と一緒になって、環系を形成し、

40

$Z$  は、任意選択で  $R^5$ 、 $R^6$ 、または  $X$  に結合した、中性ジエン、または単座もしくは多座のルイス塩基であり、

$X$  は、水素原子、水素原子を含まない最大 60 個の原子を有する一価のアニオン性配位子基、または 2 つの  $X$  基が一緒になって接合することで、二価配位子基を形成し、

$x$  は、1 または 2 であり、

$z$  は、0、1、または 2 である。

【0079】

50

前述の金属錯体の好適な例は、シクロペンタジエンルまたはインデニル基の3位および4位の両方でAr基によって置換されている。上記の金属錯体の例には、以下のものが挙げられる：

(3-フェニルシクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタンジクロリド、

(3-フェニルシクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタンジメチル、

(3-フェニルシクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタン(II)1,3-ジフェニル-1,3-ブタジエン、

(3-(ピロール-1-イル)シクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタンジクロリド、

(3-(ピロール-1-イル)シクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタンジメチル、

(3-(ピロール-1-イル)シクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタン(II)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、

(3-(1-メチルピロール-3-イル)シクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタンジクロリド、

(3-(1-メチルピロール-3-イル)シクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタンジメチル、

(3-(1-メチルピロール-3-イル)シクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタン(II)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、

(3,4-ジフェニルシクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタンジクロリド、

(3,4-ジフェニルシクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタンジメチル、

(3,4-ジフェニルシクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタン(II)1,3-ペンタジエン、

(3-(3-N,N-ジメチルアミノ)フェニル)シクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタンジクロリド、

(3-(3-N,N-ジメチルアミノ)フェニルシクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタンジメチル、

(3-(3-N,N-ジメチルアミノ)フェニルシクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタン(II)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、

(3-(4-メトキシフェニル)-4-メチルシクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタンジクロリド、

(3-(4-メトキシフェニル)-4-フェニルシクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタンジメチル、

(3-4-メトキシフェニル)-4-フェニルシクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタン(II)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、

(3-フェニル-4-メトキシシクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタンジクロリド、

(3-フェニル-4-メトキシシクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタンジメチル、

(3-フェニル-4-メトキシシクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタン(II)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、

(3-フェニル-4-(N,N-ジメチルアミノ)シクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタンジクロリド、

(3-フェニル-4-(N,N-ジメチルアミノ)シクロペンタジエン-1-イル)

10

20

30

40

50

ジメチル ( t - ブチルアミド ) シランチタンジメチル、

( 3 - フェニル - 4 - ( N , N - ジメチルアミノ ) シクロペンタジエン - 1 - イル )  
ジメチル ( t - ブチルアミド ) シランチタン ( I I ) 1 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタ  
ジエン、

2 - メチル - ( 3 , 4 - ジ ( 4 - メチルフェニル ) シクロペンタジエン - 1 - イル )  
ジメチル ( t - ブチルアミド ) シランチタンジクロリド、

2 - メチル - ( 3 , 4 - ジ ( 4 - メチルフェニル ) シクロペンタジエン - 1 - イル )  
ジメチル ( t - ブチルアミド ) シランチタンジメチル、

2 - メチル - ( 3 , 4 - ジ ( 4 - メチルフェニル ) シクロペンタジエン - 1 - イル )  
ジメチル ( t - ブチルアミド ) シランチタン ( I I ) 1 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタ  
ジエン、

10

( ( 2 , 3 - ジフェニル ) - 4 - ( N , N - ジメチルアミノ ) シクロペンタジエン -  
1 - イル ) ジメチル ( t - ブチルアミド ) シランチタンジクロリド、

( ( 2 , 3 - ジフェニル ) - 4 - ( N , N - ジメチルアミノ ) シクロペンタジエン -  
1 - イル ) ジメチル ( t - ブチルアミド ) シランチタンジメチル、

( ( 2 , 3 - ジフェニル ) - 4 - ( N , N - ジメチルアミノ ) シクロペンタジエン -  
1 - イル ) ジメチル ( t - ブチルアミド ) シランチタン ( I I ) 1 , 4 - ジフェニル - 1  
, 3 - ブタジエン、

( 2 , 3 , 4 - トリフェニル - 5 - メチルシクロペンタジエン - 1 - イル ) ジメチル  
( t - ブチルアミド ) シランチタンジクロリド、

20

( 2 , 3 , 4 - トリフェニル - 5 - メチルシクロペンタジエン - 1 - イル ) ジメチル  
( t - ブチルアミド ) シランチタンジメチル、

( 2 , 3 , 4 - トリフェニル - 5 - メチルシクロペンタジエン - 1 - イル ) ジメチル  
( t - ブチルアミド ) シランチタン ( I I ) 1 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタジエン、

( 3 - フェニル - 4 - メトキシシクロペンタジエン - 1 - イル ) ジメチル ( t - ブチ  
ルアミド ) シランチタンジクロリド、

( 3 - フェニル - 4 - メトキシシクロペンタジエン - 1 - イル ) ジメチル ( t - ブチ  
ルアミド ) シランチタンジメチル、

( 3 - フェニル - 4 - メトキシシクロペンタジエン - 1 - イル ) ジメチル ( t - ブチ  
ルアミド ) シランチタン ( I I ) 1 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタジエン、

30

( 2 , 3 - ジフェニル - 4 - ( n - ブチル ) シクロペンタジエン - 1 - イル ) ジメチ  
ル ( t - ブチルアミド ) シランチタンジクロリド、

( 2 , 3 - ジフェニル - 4 - ( n - ブチル ) シクロペンタジエン - 1 - イル ) ジメチ  
ル ( t - ブチルアミド ) シランチタンジメチル、

( 2 , 3 - ジフェニル - 4 - ( n - ブチル ) シクロペンタジエン - 1 - イル ) ジメチ  
ル ( t - ブチルアミド ) シランチタン ( I I ) 1 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタジエン、

( 2 , 3 , 4 , 5 - テトラフェニルシクロペンタジエン - 1 - イル ) ジメチル ( t -  
ブチルアミド ) シランチタンジクロリド、

( 2 , 3 , 4 , 5 - テトラフェニルシクロペンタジエン - 1 - イル ) ジメチル ( t -  
ブチルアミド ) シランチタンジメチル、 および ( 2 , 3 , 4 , 5 - テトラフェニルシクロ  
ペンタジエン - 1 - イル ) ジメチル ( t - ブチルアミド ) シランチタン ( I I ) 1 , 4 -

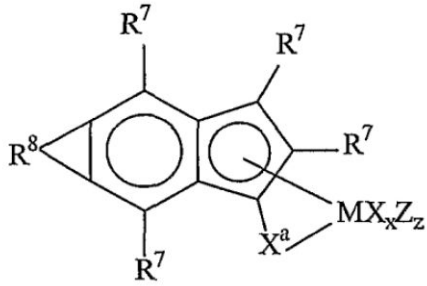
40

ジフェニル - 1 , 3 - ブタジエン。

【 0 0 8 0 】

本明細書における好適な金属錯体の追加の例は、以下の式に対応する多環式錯体であ  
り：

## 【化 7】



式中、Mは、+ 2、+ 3、または+ 4の形式酸化状態のチタンであり、

R<sup>7</sup>は、出現ごとに独立して、水素化物、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、ハライド、ヒドロカルビルオキシ、ヒドロカルビルシロキシ、ヒドロカルビルシリルアミノ、ジ(ヒドロカルビル)アミノ、ヒドロカルビレンアミノ、ジ(ヒドロカルビル)ホスフィノ、ヒドロカルビレン-ホスフィノ、ヒドロカルビルスルフィド、ハロ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ置換ヒドロカルビル、シリル置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシロキシ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリルアミノ置換ヒドロカルビル、ジ(ヒドロカルビル)アミノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビレンアミノ置換ヒドロカルビル、ジ(ヒドロカルビル)ホスフィノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビレン-ホスフィノ置換ヒドロカルビル、またはヒドロカルビルスルフィド置換ヒドロカルビルであり、該R<sup>7</sup>基は、水素を含まない40個までの原子を有し、任意選択で2つ以上の前述の基が一緒になって二価誘導体を形成してもよく、

R<sup>8</sup>は、金属錯体の残りの部分と縮合系を形成する二価ヒドロカルビレンまたは置換ヒドロカルビレン基であり、該R<sup>8</sup>は、水素を含まない1~30個の原子を含み、

X<sup>a</sup>は、二価部分、または1つの結合およびMと配位共有結合を形成することができる中性の2つの電子対を含む部分であり、該X<sup>a</sup>は、ホウ素、または元素周期表の14族のメンバーを含み、またさらに窒素、リン、硫黄または酸素を含み、

Xは、環式、非局在化、結合配位子基である配位子のクラスを除く60個までの原子を有する一価のアニオン性配位子基であり、任意選択で2つのX基が一緒になって二価配位子基を形成し、

Zは、出現ごとに独立して、最大20個の原子を有する中性配位化合物であり、

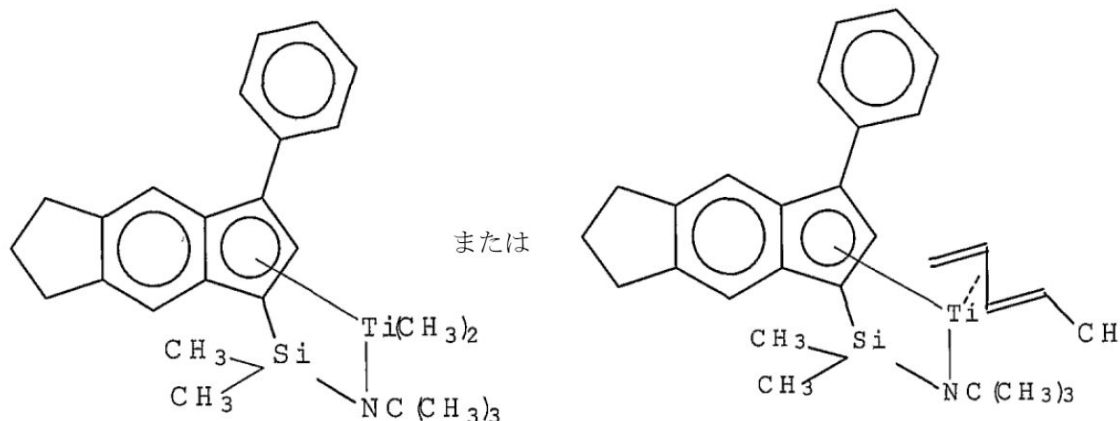
xは、0、1、または2であり、

zは、ゼロまたは1である。

## 【0081】

そのような錯体の好適な例は、以下の式に対応する3-フェニル置換s-インデセニル錯体：

## 【化 8】



または

10

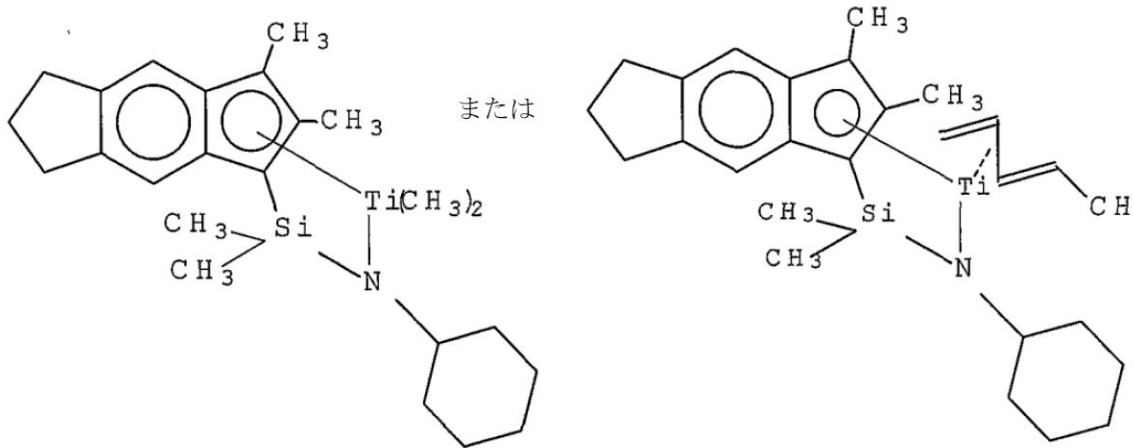
20

30

40

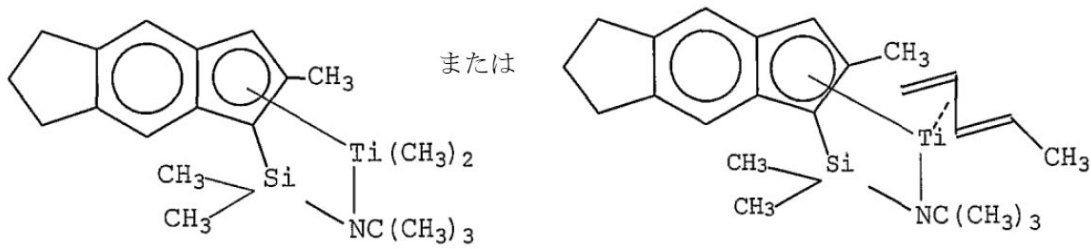
50

以下の式に対応する 2, 3 - ジメチル置換 s - インデセニル錯体：  
【化 9】



10

あるいは以下の式に対応する 2 - メチル置換 s - インデセニル錯体：  
【化 10】



20

である。

【0082】

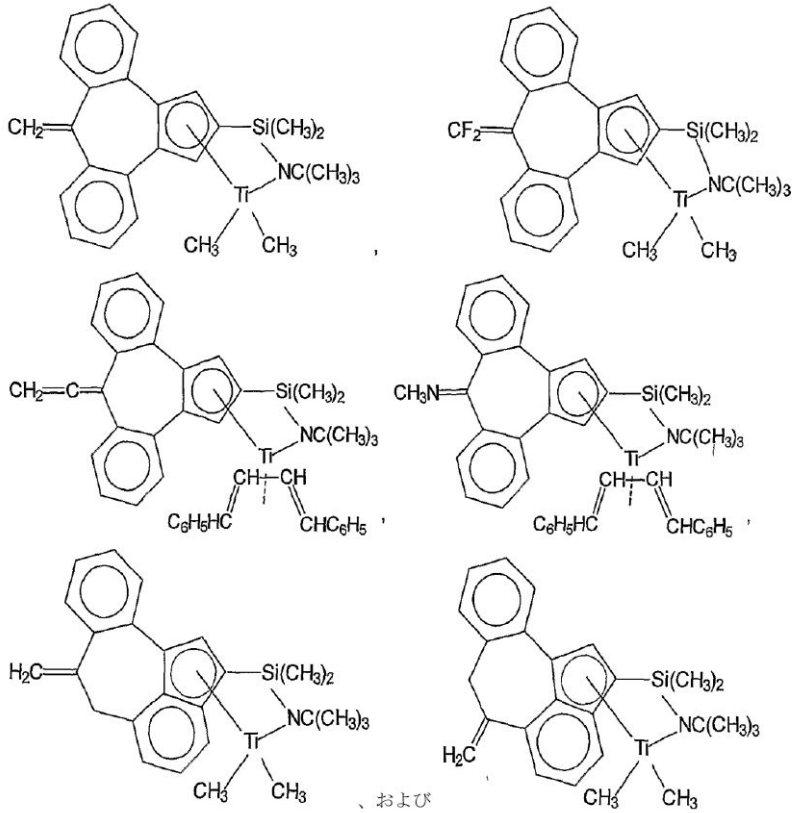
本発明に従う触媒として有用に用いられる金属錯体の追加の例には、以下の式の錯体が挙げられる。

30

40

50

## 【化 1 1】



10

20

## 【0083】

具体的な金属錯体には、

( 8 - メチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 1 - イル ) - N - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I I ) 1 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタジエン、

( 8 - メチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 1 - イル ) - N - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I I ) 1 , 3 - ペンタジエン、

( 8 - メチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 1 - イル ) - N - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I I I ) 2 - ( N , N - ジメチルアミノ ) ベンジル、

( 8 - メチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 1 - イル ) - N - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I V ) ジクロリド、

( 8 - メチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 1 - イル ) - N - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I V ) ジメチル、

( 8 - メチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 1 - イル ) - N - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I V ) ジベンジル、

( 8 - ジフルオロメチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 1 - イル ) - N - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I I ) 1 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタジエン、

( 8 - ジフルオロメチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 1 - イル ) - N - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I I ) 1 , 3 - ペンタジエン、

( 8 - ジフルオロメチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 1 - イル ) - N - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I I I ) 2 - ( N , N - ジメチルアミノ ) ベンジル、

( 8 - ジフルオロメチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 1 - イ

30

40

50

ル) - N - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I V ) ジクロリド、  
 ( 8 - ジフルオロメチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 1 - イ  
 ル ) - N - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I V ) ジメチル、  
 ( 8 - ジフルオロメチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 1 - イ  
 ル ) - N - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I V ) ジベンジル、  
 ( 8 - メチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 2 - イル ) - N -  
 ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I I ) 1 , 4 - ジフェニル -  
 1 , 3 - ブタジエン、  
 ( 8 - メチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 2 - イル ) - N -  
 ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I I ) 1 , 3 - ペンタジエン、  
 ( 8 - メチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 2 - イル ) - N -  
 ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I I I ) 2 - ( N , N - ジメ  
 チルアミノ ) ベンジル、  
 ( 8 - メチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 2 - イル ) - N -  
 ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I V ) ジクロリド、  
 ( 8 - メチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 2 - イル ) - N -  
 ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I V ) ジメチル、  
 ( 8 - メチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 2 - イル ) - N -  
 ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I V ) ジベンジル、  
 ( 8 - ジフルオロメチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 2 - イ  
 ル ) - N - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I I ) 1 , 4 - ジ  
 フェニル - 1 , 3 - ブタジエン、  
 ( 8 - ジフルオロメチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 2 - イ  
 ル ) - N - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I I ) 1 , 3 - ペ  
 ンタジエン、  
 ( 8 - ジフルオロメチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 2 - イ  
 ル ) - N - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I I I ) 2 - ( N  
 , N - ジメチルアミノ ) ベンジル、  
 ( 8 - ジフルオロメチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 2 - イ  
 ル ) - N - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I V ) ジクロリド、  
 ( 8 - ジフルオロメチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 2 - イ  
 ル ) - N - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I V ) ジメチル、  
 ( 8 - ジフルオロメチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [ e , h ] アズレン - 2 - イ  
 ル ) - N - ( 1 , 1 - ジメチルエチル ) ジメチルシランアミドチタン ( I V ) ジベンジル  
 、およびこれらの混合物、特に位置異性体の混合物が挙げられる。

## 【 0 0 8 4 】

本発明に従う使用のための金属錯体のさらなる実例は、以下の式に対応し：

10

20

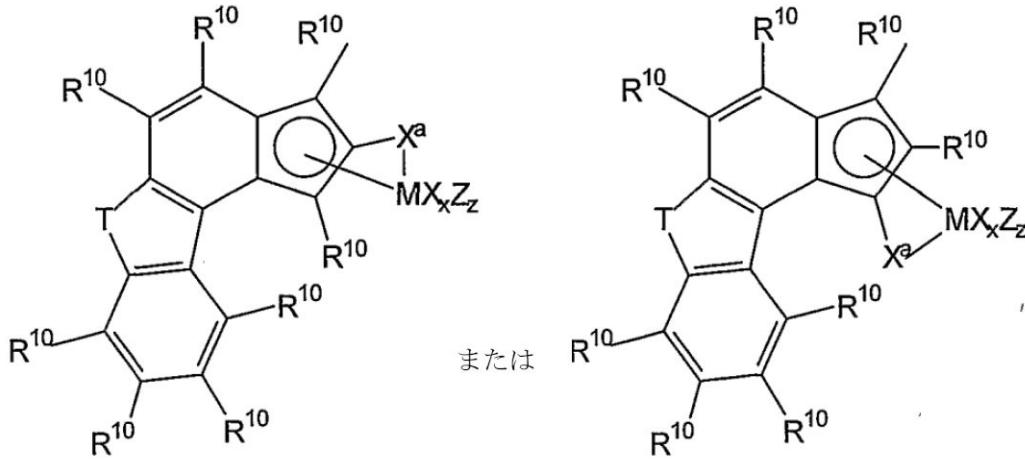
30

40

50



## 【化 1 2】



10

式中、Mは、+ 2、+ 3、または+ 4のホルマール酸化状態のチタンであり、  
Tは、-NR<sup>9</sup>-または-O-であり、

R<sup>9</sup>は、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、ジヒドロカルビルボリル、もしくは八口ヒドロカルビル、または水素を含まない10個までの原子であり、

R<sup>10</sup>は、出現ごとに独立して、水素、ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、  
トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、ゲルミル、ハライド、ヒドロカルビルオキシ、  
ヒドロカルビルシロキシ、ヒドロカルビルシリルアミノ、ジ(ヒドロカルビル)アミノ、  
ヒドロカルビレンアミノ、ジ(ヒドロカルビル)ホスフィノ、ヒドロカルビルスルフィド、  
八口置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ置換ヒドロカルビル、シリル置換  
ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシロキシ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリルア  
ミノ置換ヒドロカルビル、ジ(ヒドロカルビル)アミノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカル  
ビレンアミノ置換ヒドロカルビル、ジ(ヒドロカルビル)ホスフィノ置換ヒドロカルビル  
、ヒドロカルビレンホスフィノ置換ヒドロカルビル、またはヒドロカルビルスルフィド置  
換ヒドロカルビルであり、該R<sup>10</sup>基は、水素原子を含まない40個までの原子を有し、  
任意選択で2つ以上の前述の隣接R<sup>10</sup>基が一緒になって二価誘導体を形成し、それにより  
飽和または不飽和縮合環を形成してもよく、

20

30

X<sup>a</sup>は、非局在化電子を欠く二価部分、または1つの結合およびMと配位共有結合を形成することができる中性の2つの電子対とを含むそのような部分であり、該X<sup>a</sup>は、  
ホウ素、また元素の周期表の14族のメンバーを含み、またさらに窒素、リン、硫黄または酸素を含み、

Xは、非局在化電子を介してMに結合した環状配位子基である配位子のクラスを除く60個までの原子を有する一価のアニオン性配位子基であるか、または2つのX基が一緒になって二価のアニオン性配位子基であり、

Zは、出現ごとに独立して、最大20個の原子を有する中性配位化合物であり、

xは、0、1、2、または3であり、

zは、0または1である。

40

## 【0085】

例示として、Tは、=N(CH<sub>3</sub>)であり、Xは、八口またはヒドロカルビルであり、  
xは、2であり、X<sup>a</sup>は、ジメチルシランであり、zは、0であり、R<sup>10</sup>は、出現ごとに、  
水素、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、ジヒドロカルビルアミノ、ヒドロカル  
ビレンアミノ、ジヒドロカルビルアミノ置換ヒドロカルビル基、または水素を含まない  
20個までの原子のヒドロカルビレンアミノ置換ヒドロカルビル基であり、任意選択で2  
つのR<sup>10</sup>基が一緒になって接合してもよい。

## 【0086】

本発明の実施に用いることができる前述の式の金属錯体の实例には、さらに以下の化

50

合物が挙げられる：

(t-ブチルアミド)ジメチル-[6,7]ベンゾ-[4,5:2',3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン - 2 - イル) シランチタン (II) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、

(t-ブチルアミド)ジメチル-[6,7]ベンゾ-[4,5:2',3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン - 2 - イル) シランチタン (II) 1, 3 - ペンタジエン、

(t-ブチルアミド)ジメチル-[6,7]ベンゾ-[4,5:2',3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン - 2 - イル) シランチタン (III) 2 - (N, N - ジメチルアミノ) ベンジル、

(t-ブチルアミド)ジメチル-[6,7]ベンゾ-[4,5:2',3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン - 2 - イル) シランチタン (IV) ジクロリド、

(t-ブチルアミド)ジメチル-[6,7]ベンゾ-[4,5:2',3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン - 2 - イル) シランチタン (IV) ジメチル、

(t-ブチルアミド)ジメチル-[6,7]ベンゾ-[4,5:2',3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン - 2 - イル) シランチタン (IV) ジベンジル、

(t-ブチルアミド)ジメチル-[6,7]ベンゾ-[4,5:2',3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン - 2 - イル) シランチタン (IV) ビス(トリメチルシリル)、

(シクロヘキシルアミド)ジメチル-[6,7]ベンゾ-[4,5:2',3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン - 2 - イル) シランチタン (II) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、

(シクロヘキシルアミド)ジメチル-[6,7]ベンゾ-[4,5:2',3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン - 2 - イル) シランチタン (II) 1, 3 - ペンタジエン、

(シクロヘキシルアミド)ジメチル-[6,7]ベンゾ-[4,5:2',3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン - 2 - イル) シランチタン (III) 2 - (N, N - ジメチルアミノ) ベンジル、

(シクロヘキシルアミド)ジメチル-[6,7]ベンゾ-[4,5:2',3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン - 2 - イル) シランチタン (IV) ジクロリド、

(シクロヘキシルアミド)ジメチル-[6,7]ベンゾ-[4,5:2',3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン - 2 - イル) シランチタン (IV) ジメチル、

(シクロヘキシルアミド)ジメチル-[6,7]ベンゾ-[4,5:2',3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン - 2 - イル) シランチタン (IV) ジベンジル、

(シクロヘキシルアミド)ジメチル-[6,7]ベンゾ-[4,5:2',3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン - 2 - イル) シランチタン (IV) ビス(トリメチルシリル)、

(t-ブチルアミド)ジ(p-メチルフェニル)-[6,7]ベンゾ-[4,5:2',3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン - 2 - イル) シランチタン (II) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、

(t-ブチルアミド)ジ(p-メチルフェニル)-[6,7]ベンゾ-[4,5:2',3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン - 2 - イル) シランチタン (II) 1, 3 - ペンタジエン、

(t-ブチルアミド)ジ(p-メチルフェニル)-[6,7]ベンゾ-[4,5:2',3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン - 2 - イル) シランチタン (III) 2 - (N, N - ジメチルアミノ) ベンジル、

10

20

30

40

50

( t - ブチルアミド ) ジ ( p - メチルフェニル ) - [ 6 , 7 ] ベンゾ - [ 4 , 5 : 2 ' , 3 ' ] ( 1 - メチルイソインドール ) - ( 3 H ) - インデン - 2 - イル ) シランチタン ( I V ) ジクロリド、

( t - ブチルアミド ) ジ ( p - メチルフェニル ) - [ 6 , 7 ] ベンゾ - [ 4 , 5 : 2 ' , 3 ' ] ( 1 - メチルイソインドール ) - ( 3 H ) - インデン - 2 - イル ) シランチタン ( I V ) ジメチル、

( t - ブチルアミド ) ジ ( p - メチルフェニル ) - [ 6 , 7 ] ベンゾ - [ 4 , 5 : 2 ' , 3 ' ] ( 1 - メチルイソインドール ) - ( 3 H ) - インデン - 2 - イル ) シランチタン ( I V ) ジベンジル、

( t - ブチルアミド ) ジ ( p - メチルフェニル ) - [ 6 , 7 ] ベンゾ - [ 4 , 5 : 2 ' , 3 ' ] ( 1 - メチルイソインドール ) - ( 3 H ) - インデン - 2 - イル ) シランチタン ( I V ) ピス ( トリメチルシリル )、

( シクロヘキシルアミド ) ジ ( p - メチルフェニル ) - [ 6 , 7 ] ベンゾ - [ 4 , 5 : 2 ' , 3 ' ] ( 1 - メチルイソインドール ) - ( 3 H ) - インデン - 2 - イル ) シランチタン ( I I ) 1 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタジエン、

( シクロヘキシルアミド ) ジ ( p - メチルフェニル ) - [ 6 , 7 ] ベンゾ - [ 4 , 5 : 2 ' , 3 ' ] ( 1 - メチルイソインドール ) - ( 3 H ) - インデン - 2 - イル ) シランチタン ( I I ) 1 , 3 - ペンタジエン、

( シクロヘキシルアミド ) ジ ( p - メチルフェニル ) - [ 6 , 7 ] ベンゾ - [ 4 , 5 : 2 ' , 3 ' ] ( 1 - メチルイソインドール ) - ( 3 H ) - インデン - 2 - イル ) シランチタン ( I I I ) 2 - ( N , N - ジメチルアミノ ) ベンジル、

( シクロヘキシルアミド ) ジ ( p - メチルフェニル ) - [ 6 , 7 ] ベンゾ - [ 4 , 5 : 2 ' , 3 ' ] ( 1 - メチルイソインドール ) - ( 3 H ) - インデン - 2 - イル ) シランチタン ( I V ) ジクロリド、

( シクロヘキシルアミド ) ジ ( p - メチルフェニル ) - [ 6 , 7 ] ベンゾ - [ 4 , 5 : 2 ' , 3 ' ] ( 1 - メチルイソインドール ) - ( 3 H ) - インデン - 2 - イル ) シランチタン ( I V ) ジメチル、

( シクロヘキシルアミド ) ジ ( p - メチルフェニル ) - [ 6 , 7 ] ベンゾ - [ 4 , 5 : 2 ' , 3 ' ] ( 1 - メチルイソインドール ) - ( 3 H ) - インデン - 2 - イル ) シランチタン ( I V ) ジベンジル、および

( シクロヘキシルアミド ) ジ ( p - メチルフェニル ) - [ 6 , 7 ] ベンゾ - [ 4 , 5 : 2 ' , 3 ' ] ( 1 - メチルイソインドール ) - ( 3 H ) - インデン - 2 - イル ) シランチタン ( I V ) ピス ( トリメチルシリル )。

#### 【 0 0 8 7 】

本開示の実施に用いることができる第 4 族金属錯体の実施例には、さらに以下のものが挙げられる：

( t e r t - ブチルアミド ) ( 1 , 1 - ジメチル - 2 , 3 , 4 , 9 , 1 0 - - 1 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - ヘキサヒドロナフタレニル ) ジメチルシランチタンジメチル

( t e r t - ブチルアミド ) ( 1 , 1 , 2 , 3 - テトラメチル - 2 , 3 , 4 , 9 , 1 0 - - 1 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - ヘキサヒドロナフタレニル ) ジメチルシランチタンジメチル、

( t e r t - ブチルアミド ) ( テトラメチル - <sup>5</sup> - シクロペンタジエニル ) ジメチルシランチタンジベンジル、

( t e r t - ブチルアミド ) ( テトラメチル - <sup>5</sup> - シクロペンタジエニル ) ジメチルシランチタンジメチル、

( t e r t - ブチルアミド ) ( テトラメチル - <sup>5</sup> - シクロペンタジエニル ) - 1 , 2 - エタンジイルチタンジメチル、

( t e r t - ブチルアミド ) ( テトラメチル - <sup>5</sup> - インデニル ) ジメチルシランチタンジメチル、

( t e r t - ブチルアミド ) ( テトラメチル - <sup>5</sup> - シクロペンタジエニル ) ジメチ

10

20

30

40

50



ルシランチタン(IV)イソブレン、

(tert-ブチルアミド)(テトラメチル-<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)ジメチルシランチタン(II)1,4-ジベンジル-1,3-ブタジエン、

(tert-ブチルアミド)(テトラメチル-<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)ジメチルシランチタン(II)2,4-ヘキサジエン、

(tert-ブチルアミド)(テトラメチル-<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)ジメチルシランチタン(II)3-メチル-1,3-ペンタジエン、

(tert-ブチルアミド)(2,4-ジメチルペンタジエン-3-イル)ジメチルシランチタンジメチル、

(tert-ブチルアミド)(6,6-ジメチルシクロヘキサジエニル)ジメチルシランチタンジメチル、

(tert-ブチルアミド)(1,1-ジメチル-2,3,4,9,10- -1,4,5,6,7,8-ヘキサヒドロナフタレン-4-イル)ジメチルシランチタンジメチル、

(tert-ブチルアミド)(1,1,2,3-テトラメチル-2,3,4,9,10- -1,4,5,6,7,8-ヘキサヒドロナフタレン-4-イル)ジメチルシランチタンジメチル、

(tert-ブチルアミド)(テトラメチル-<sup>5</sup>-シクロペンタジエニルメチルフェニルシランチタン(IV)ジメチル、

(tert-ブチルアミド)(テトラメチル-<sup>5</sup>-シクロペンタジエニルメチルフェニルシランチタン(II)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、

1-(tert-ブチルアミド)-2-(テトラメチル-<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)エタンジイルチタン(IV)ジメチル、および

1-(tert-ブチルアミド)-2-(テトラメチル-<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)エタンジイル-チタン(II)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン。

#### 【0088】

他の非局在化 結合錯体、特に他の第4族金属を含有するものは、言うまでもなく当業者に明らかであり、中でも、WO03/78480、WO03/78483、WO02/92610、WO02/02577、US2003/0004286号、ならびに米国特許第6,515,155号、同第6,555,634号、同第6,150,297号、同第6,034,022号、同第6,268,444号、同第6,015,868号、同第5,866,704号、および同第5,470,993号において開示されている。

#### 【0089】

触媒として有用に用いられる金属錯体の追加の例は、多価ルイス塩基の錯体、例えば、以下の式に対応する化合物であり、

10

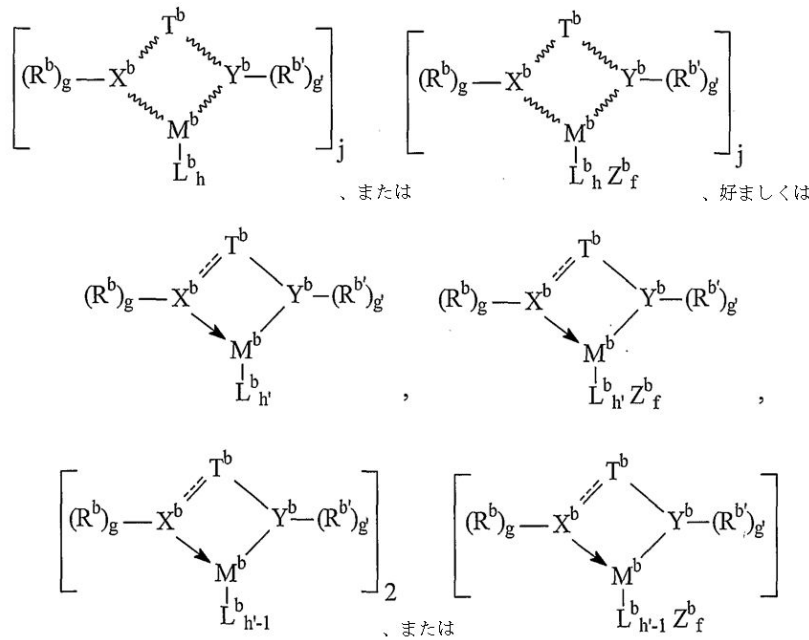
20

30

40

50

## 【化 1 3】



10

式中、 $T^b$  は、架橋基であり、好ましくは水素以外の 2 個以上の原子を含み、  
 $X^b$  および  $Y^b$  は、それぞれ独立して、窒素、硫黄、酸素およびリンからなる群から  
 選択され、より好ましくは、 $X^b$  および  $Y^b$  の両方が窒素であり、

20

$R^b$  および  $R^{b'}$  は、出現ごとに独立して、水素または 1 個以上のヘテロ原子を任意選  
 択で含む  $C_{1-50}$  ヒドロカルビル基もしくはそれらの不活性に置換された誘導体である。  
 好適な  $R^b$  および  $R^{b'}$  基の非限定的な例には、アルキル、アルケニル、アリール、アラル  
 キル、(ポリ)アルキルアリール、およびシクロアルキル基、ならびにそれらの窒素、リ  
 ン、酸素、およびハロゲン置換誘導体が挙げられる。好適な  $R^b$  および  $R^{b'}$  基の具体例に  
 は、メチル、エチル、イソプロピル、オクチル、フェニル、2, 6 - ジメチルフェニル、  
 2, 6 - ジ(イソプロピル)フェニル、2, 4, 6 - トリメチルフェニル、ペンタフルオ  
 ロフェニル、3, 5 - トリフルオロメチルフェニル、およびベンジルが挙げられ、

30

$g$  および  $g'$  は、各々独立して、0 または 1 であり；

$M^b$  は、元素周期表の 3 ~ 15 族、またはランタニド系列から選択される金属元素で  
 ある。好ましくは、 $M^b$  は、3 ~ 13 族金属であり、より好ましくは、 $M^b$  は、4 ~ 10  
 族金属であり、

$L^b$  は、水素を含まない 1 ~ 50 個の原子を含む一価、二価、または三価のアニオン  
 性配位子である。好適な  $L^b$  基の例には、ハライド；水素化物；ヒドロカルビル、ヒドロ  
 カルビルオキシ、ジ(ヒドロカルビル)アミド、ヒドロカルビレンアミド、ジ(ヒドロカ  
 ルビル)ホスフィド、ヒドロカルビルスルフィド；ヒドロカルビルオキシ、トリ(ヒドロ  
 カルビルシリル)アルキル；およびカルボキシレートが含まれる。より好ましい  $L^b$  基は  
 、 $C_{1-20}$  アルキル、 $C_{7-20}$  アラルキル、およびクロリドであり、

40

$h$  および  $h'$  は、各々独立して、1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 4、より好ましくは 1 ~ 3 の  
 整数であり、 $j$  は、1 または 2 であり、 $h \times j$  の値は、電荷平衡を提供するように選択さ  
 れ、

$Z^b$  は、 $M^b$  に配位した中性配位子基であり、水素を含まない原子を 50 個まで含有  
 する。好ましい  $Z^b$  基には、脂肪族および芳香族アミン、ホスフィン、ならびにエーテル  
 、アルケン、アルカジエン、およびそれらの不活性に置換された誘導体が含まれる。好適  
 な不活性に置換された基には、ハロゲン、アルコキシ、アリーロキシ、アルコシカル  
 ボニル、アリーロキシカルボニル、ジ(ヒドロカルビル)アミン、トリ(ヒドロカルビ  
 ル)シリル、およびニトリル基が含まれる。好ましい  $Z^b$  基には、トリフェニルホスフィ  
 ン、テトラヒドロフラン、ピリジン、および 1, 4 - ジフェニルブタジエンが含まれ、

50

f は、1 ~ 3 の整数であり、

T<sup>b</sup>、R<sup>b</sup>、およびR<sup>b'</sup>のうちの2つまたは3つは、一緒になって接合して、単一または複数の環構造を形成してもよく、

h は、1 ~ 6、好ましくは1 ~ 4、より好ましくは1 ~ 3 の整数であり、

【化14】

~~~~~

は、任意の形態の電子的相互作用、特に、多重結合を含む配位結合または共有結合を示し、矢印は、配位結合を示し、点線は、任意選択の二重結合を示す。

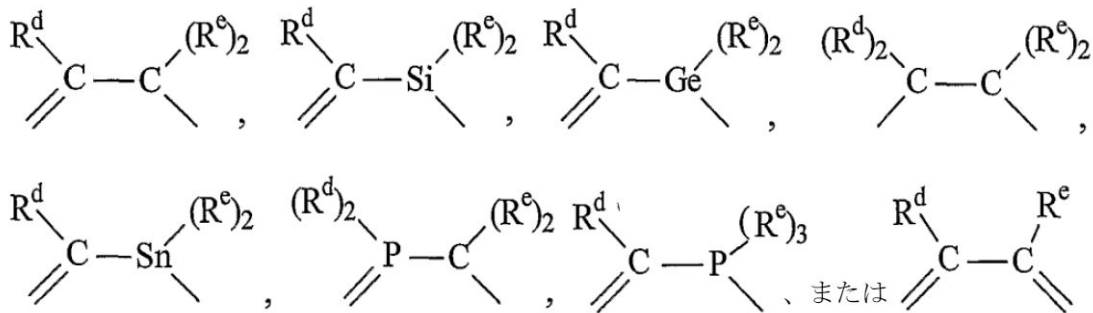
【0090】

一実施形態では、R<sup>b</sup>は、X<sup>b</sup>に対して比較的低い立体障害を有することが好ましい。この実施形態では、最も好ましいR<sup>b</sup>基は、直鎖アルキル基、直鎖アルケニル基、最も近い分岐点がX<sup>b</sup>から除去された少なくとも3個の原子である分岐鎖アルキル基、およびそれらの八口、ジヒドロカルビルアミノ、アルコキシまたはトリヒドロカルビルシリル置換誘導体である。この実施形態において極めて好ましいR<sup>b</sup>基は、C 1 ~ 8 直鎖アルキル基である。

【0091】

同時に、この実施形態において、R<sup>b'</sup>は、好ましくは、Y<sup>b</sup>に関して比較的高い立体障害を有する。この実施形態に好適なR<sup>b'</sup>基の非限定的な例には、1つ以上の二級または三級炭素中心を含有するアルキルまたはアルケニル基、シクロアルキル、アリール、アルカリール、脂肪族または芳香族複素環式基、有機または無機オリゴマー、ポリマーまたは環状基、およびそれらの八口、ジヒドロカルビルアミノ、アルコキシ、またはトリヒドロカルビルシリル置換誘導体が挙げられる。この実施形態における好ましいR<sup>b'</sup>基は、水素を含まない3 ~ 40個、より好ましくは3 ~ 30個、最も好ましくは4 ~ 20個の原子を含み、分岐または環状である。好ましいT<sup>b</sup>基の例は、以下の式に対応する構造であり：

【化15】



式中

各R<sup>d</sup>は、C 1 ~ 10ヒドロカルビル基、好ましくはメチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、t - ブチル、フェニル、2, 6 - ジメチルフェニル、ベンジル、またはトリルである。各R<sup>e</sup>は、C 1 ~ 10ヒドロカルビル、好ましくはメチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、t - ブチル、フェニル、2, 6 - ジメチルフェニル、ベンジル、またはトリルである。さらに、2つ以上のR<sup>d</sup>もしくはR<sup>e</sup>基、またはR<sup>d</sup>基およびR<sup>e</sup>基の混合物が一緒になってヒドロカルビル基の多価誘導体、例えば1, 4 - ブチレン、1, 5 - ペンチレン、または多環式基、縮合環、多価ヒドロカルビルまたはヘテロヒドロカルビル基、例えばナフタレン - 1, 8 - ジイルを形成してもよい。

【0092】

上述の多価ルイス塩基錯体の好適な例には、以下のものが挙げられ：

10

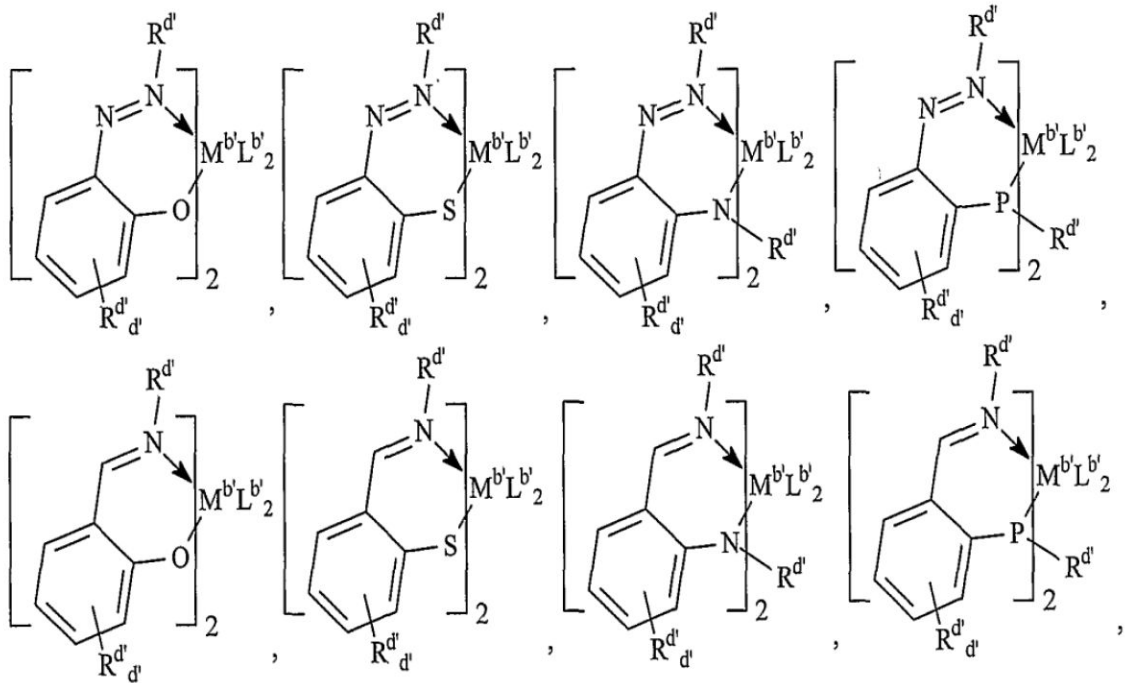
20

30

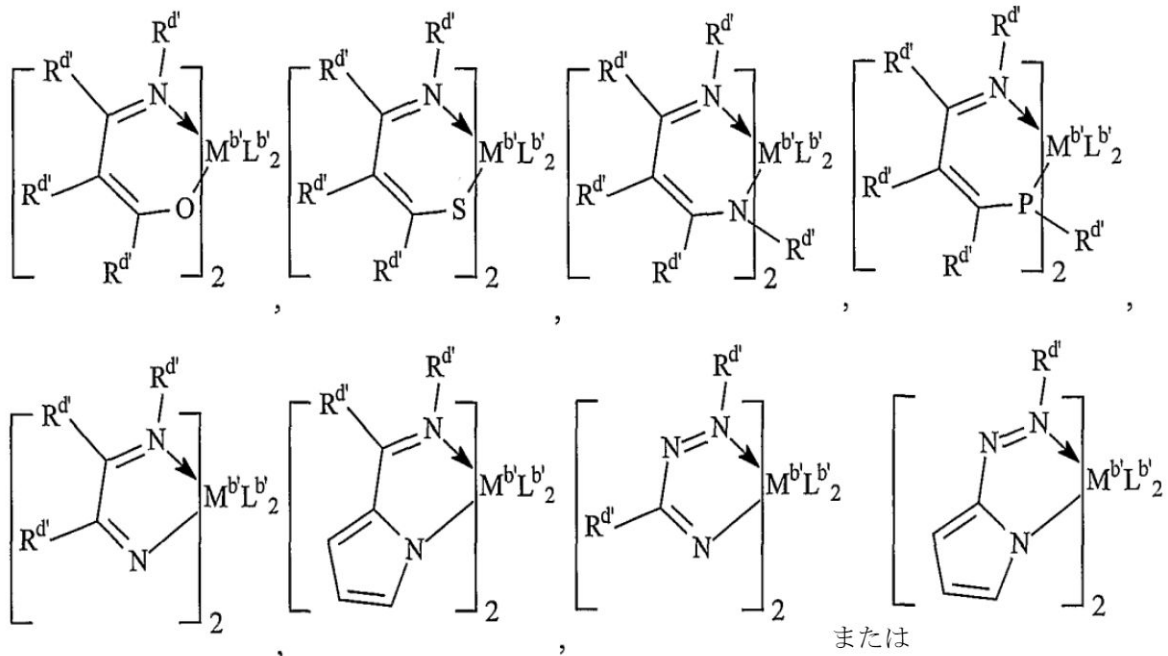
40

50

## 【化 1 6 - 1】



## 【化 1 6 - 2】



式中、 $R^d$  は、出現ごとに独立して、水素、および任意選択で 1 個以上のヘテロ原子を含む  $C_{1-50}$  ヒドロカルビル基、もしくはその不活性に置換された誘導体からなる群から選択され、または、さらに任意選択で、2 つの隣接する  $R^d$  基が一緒になって二価架橋基を形成してもよく、

$d'$  は、4 であり、

$M^b$  は、4 族金属、好ましくはチタンもしくはハフニウム、または 10 族金属、好ましくは Ni もしくは Pd であり、

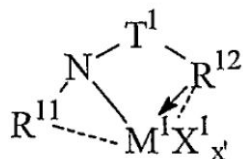
$L^b$  は、水素を含まない 50 個までの原子の一価配位子、好ましくはハライドもしくはヒドロカルビルであるか、または 2 つの  $L^b$  基が一緒になって二価もしくは中性配位子基、好ましくは  $C_{2-50}$  ヒドロカルビレン、ヒドロカルバジイルもしくはジエン基である。



## 【0093】

本発明において使用するための多価ルイス塩基錯体には、特に、第4族の金属誘導体、特に、以下の式に対応するヒドロカルビルアミン置換ヘテロアリール化合物のハフニウム誘導体が挙げられ：

## 【化17】



式中、

R<sup>11</sup>は、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、および水素を含まない1～30個の原子を含むそれらの不活性に置換された誘導体またはそれらの二価誘導体から選択され、

T<sup>1</sup>は、水素以外の1～41個の原子、好ましくは水素以外の1～20個の原子の二価架橋基、最も好ましくはモノ-またはジ-C1～20ヒドロカルビル置換メチレンまたはシラン基であり、

R<sup>12</sup>は、ルイス塩基官能基を含むC<sub>5</sub>～20ヘテロアリール基、特にピリジン-2-イル-もしくは置換ピリジン-2-イル基、またはそれらの二価誘導体であり、

M<sup>1</sup>は、4族金属、好ましくはハフニウムであり、

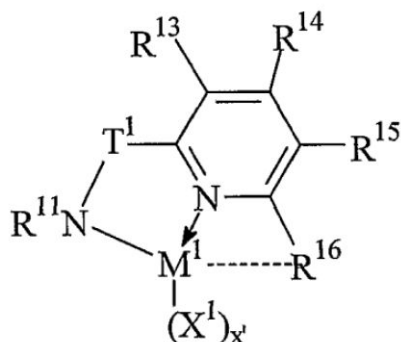
X<sup>1</sup>は、アニオン性、中性またはジアニオン性の配位子基であり、

x'は、そのようなX<sup>1</sup>基の数を示す0～5の数であり、結合、任意選択の結合および電子供与性相互作用は、それぞれ線、点線および矢印で表される。

## 【0094】

好適な錯体は、配位子形成が、アミン基からの、および任意選択で1つ以上の追加の基、特にR<sup>12</sup>からの水素脱離から生じる錯体である。加えて、ルイス塩基官能基、好ましくは電子対からの電子供与は、金属中心に追加の安定性を提供する。好適な金属錯体は以下の式に対応し：

## 【化18】



式中、M<sup>1</sup>、X<sup>1</sup>、x'、R<sup>11</sup>およびT<sup>1</sup>は、以前に定義されたとおりであり、

R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>およびR<sup>16</sup>は、水素、ハロ、または水素を含まない20個までの原子のアルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、もしくはシリル基であり、または隣接するR<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、またはR<sup>16</sup>基が、一緒になって接合して縮合環誘導体を形成してもよく、結合、任意選択の結合、および電子対供与性相互作用は、それぞれ線、点線、および矢印で表される。前述の金属錯体の好適例は、以下の式に対応し：

10

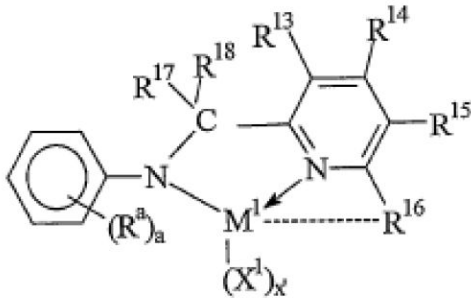
20

30

40

50

## 【化 19】



10

式中、

$M^1$ 、 $X^1$ 、および  $x$  は、以前に定義されたとおりであり、

$R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$  および  $R^{16}$  は、以前に定義されたとおりであり、好ましくは、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、および  $R^{15}$  は、水素、または  $C_1 \sim 4$  アルキルであり、 $R^{16}$  は、 $C_6 \sim 20$  アリール、最も好ましくはナフタレニルであり、

$R^a$  は、出現ごとに独立して、 $C_1 \sim 4$  アルキルであり、 $a$  は、 $1 \sim 5$  であり、最も好ましくは、窒素への2つのオルト位置の  $R^a$  は、イソプロピルまたは  $t$ -ブチルであり、

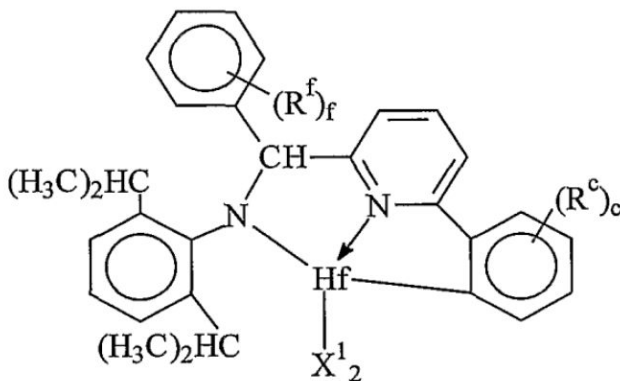
$R^{17}$  および  $R^{18}$  は、出現ごとに独立して、水素、ハロゲン、または  $C_1 \sim 20$  アルキルもしくはアリール基であり、最も好ましくは、 $R^{17}$  および  $R^{18}$  の一方が水素であり、他方が  $C_6 \sim 20$  アリール基、特に2-イソプロピル、フェニルまたは縮合多環式アリール基、最も好ましくはアントラセニル基であり、結合、任意選択の結合および電子対供与性相互作用は、それぞれ線、点線および矢印で表される。

20

## 【0095】

触媒として本明細書で使用するための例示的な金属錯体は、以下の式に対応し：

## 【化 20】



30

式中、 $X^1$  は、出現ごとに、ハライド、 $N,N$ -ジメチルアミド、または  $C_1 \sim 4$  アルキルであり、好ましくは出現ごとに、 $X^1$  はメチルであり、

$R^f$  は、出現ごとに独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim 20$  アルキル、もしくは  $C_6 \sim 20$  アリールであるか、または2つの隣接する  $R^f$  基が一緒になって接合して環を形成し、 $f$  は  $1 \sim 5$  であり、

40

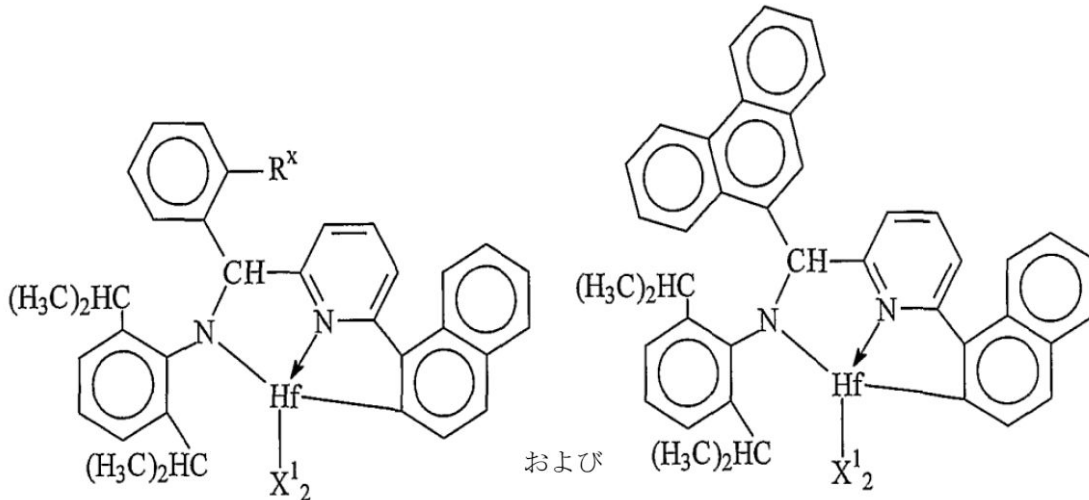
$R^c$  は、出現ごとに独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim 20$  アルキル、もしくは  $C_6 \sim 20$  アリールであるか、または2つの隣接する  $R^c$  基が一緒になって接合して環を形成し、 $c$  は  $1 \sim 5$  である。

## 【0096】

本発明に従う触媒として使用するための金属錯体の好適な例は、以下の式の錯体であり：

50

## 【化 2 1】



10

式中、 $R^x$ は、C 1 ~ 4 アルキルまたはシクロアルキル、好ましくはメチル、イソプロピル、*t*-ブチルまたはシクロヘキシルであり、

$X^1$ は、出現ごとに、ハライド、N, N-ジメチルアミド、またはC 1 ~ 4 アルキル、好ましくはメチルである。

## 【0097】

20

本発明に従う触媒として有用に用いられる金属錯体の例には、以下のものが挙げられる：

[ N - ( 2 , 6 - ジ ( 1 - メチルエチル ) フェニル ) アミド ) ( *o* - トリル ) ( - ナフタレン - 2 - ジイル ( 6 - ピリジン - 2 - ジイル ) メタン ) ] ハフニウムジメチル、

[ N - ( 2 , 6 - ジ ( 1 - メチルエチル ) フェニル ) アミド ) ( *o* - トリル ) ( - ナフタレン - 2 - ジイル ( 6 - ピリジン - 2 - ジイル ) メタン ) ] ハフニウム ジ ( N , N - ジメチルアミド ) 、

[ N - ( 2 , 6 - ジ ( 1 - メチルエチル ) フェニル ) アミド ) ( *o* - トリル ) ( - ナフタレン - 2 - ジイル ( 6 - ピリジン - 2 - ジイル ) メタン ) ] ハフニウムジクロリド、

[ N - ( 2 , 6 - ジ ( 1 - メチルエチル ) フェニル ) アミド ) ( 2 - イソプロピルフェニル ) ( - ナフタレン - 2 - ジイル ( 6 - ピリジン - 2 - ジイル ) メタン ) ] ハフニウムジメチル、

30

[ N - ( 2 , 6 - ジ ( 1 - メチルエチル ) フェニル ) アミド ) ( 2 - イソプロピルフェニル ) ( - ナフタレン - 2 - ジイル ( 6 - ピリジン - 2 - ジイル ) メタン ) ] ハフニウムジ ( N , N - ジメチルアミド ) 、

[ N - ( 2 , 6 - ジ ( 1 - メチルエチル ) フェニル ) アミド ) ( 2 - イソプロピルフェニル ) ( - ナフタレン - 2 - ジイル ( 6 - ピリジン - 2 - ジイル ) メタン ) ] ハフニウムジクロリド、

[ N - ( 2 , 6 - ジ ( 1 - メチルエチル ) フェニル ) アミド ) ( フェナントレン - 5 - イル ) ( - ナフタレン - 2 - ジイル ( 6 - ピリジン - 2 - ジイル ) メタン ) ] ハフニウムジメチル、

40

[ N - ( 2 , 6 - ジ ( 1 - メチルエチル ) フェニル ) アミド ) ( フェナントレン - 5 - イル ) ( - ナフタレン - 2 - ジイル ( 6 - ピリジン - 2 - ジイル ) メタン ) ] ハフニウムジ ( N , N - ジメチルアミド ) 、 および

[ N - ( 2 , 6 - ジ ( 1 - メチルエチル ) フェニル ) アミド ) ( フェナントレン - 5 - イル ) ( - ナフタレン - 2 - ジイル ( 6 - ピリジン - 2 - ジイル ) メタン ) ] ハフニウムジクロリド。

## 【0098】

本開示において使用される金属錯体を調製するために使用される反応条件下で、ピリジン - 2 - イル基の6位で置換された - ナフタレン基の2位の水素は、脱離に供され、

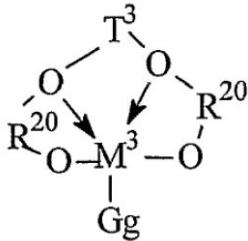
50

それによって、得られたアミド基と  $\beta$ -ナフタレニル基の 2 位との両方に金属が共有結合し、かつ窒素原子の電子対を介してピリジニル窒素原子に配位することにより安定化された、金属錯体を形成する。

【 0 0 9 9 】

本明細書で使用するための多価ルイス塩基の追加の好適な金属錯体には、以下の式に対する化合物が挙げられ：

【化 2 2】



10

、式中、

$R^{20}$  は、水素を含まない 5 ~ 20 個の原子を含む芳香族もしくは不活性に置換された芳香族基、またはそれらの多価誘導体であり、

$T^3$  は、水素を含まない 1 ~ 20 個の原子を有するヒドロカルビレンもしくはヒドロカルビルシラン基、またはそれらの不活性に置換された誘導体であり、

20

$M^3$  は、4 族金属、好ましくはジルコニウムまたはハフニウムであり、

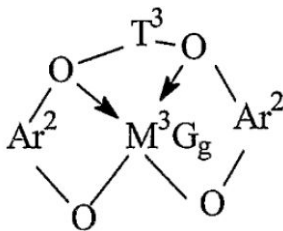
G は、アニオン性、中性またはジアニオン性配位基；好ましくは、水素を含まない 20 個までの原子を有するハライド、ヒドロカルビル、シラン、トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、またはジヒドロカルビルアミド基であり、

g は、そのような G 基の数を示す 1 ~ 5 の数であり、結合および電子供与性相互作用は、それぞれ、線および矢印で表される。

【 0 1 0 0 】

例示的に、そのような錯体は、以下の式に対応し：

【化 2 3】



30

、式中、

$T^3$  は、水素を含まない 2 ~ 20 個の原子の二価架橋基、好ましくは置換または非置換の C 3 ~ 6 アルキレン基であり、

$Ar^2$  は、各出現ごとに独立して、水素を含まない 6 ~ 20 個の原子のアリーレンまたはアルキルもしくはアリール置換アリーレン基であり、

40

$M^3$  は、第 4 族金属、好ましくはハフニウムまたはジルコニウムであり、

G は、出現ごとに独立して、アニオン性、中性またはジアニオン性配位基であり、

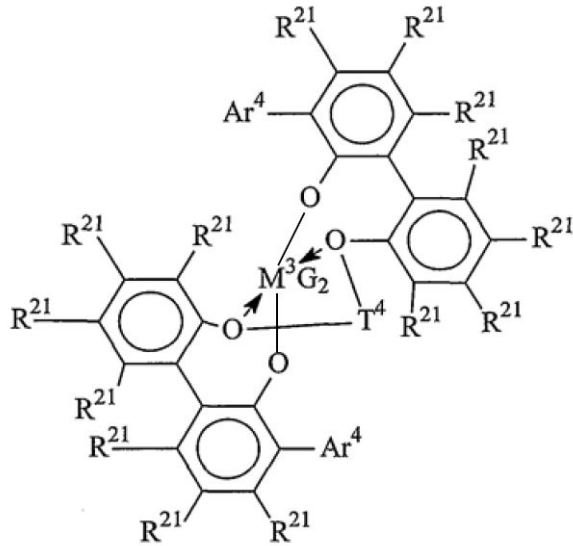
g は、そのような X 基の数を示す 1 ~ 5 の数であり、電子供与性相互作用は矢印で表される。

【 0 1 0 1 】

前述の式の金属錯体の好適な例には、以下の化合物が挙げられ：

50

## 【化 2 4】



10

式中、 $M^3$  は、Hf または Zr であり、

$Ar^4$  は、 $C_{6-20}$  アリールまたはその不活性に置換された誘導体、特に 3, 5 - ジ (イソプロピル) フェニル、3, 5 - ジ (イソブチル) フェニル、ジベンゾ - 1H - ピロール - 1 - イル、またはアントラセン - 5 - イルであり、

20

$T^4$  は、出現ごとに独立して、 $C_{3-6}$  アルキレン基、 $C_{3-6}$  シクロアルキレン基、またはそれらの不活性に置換された誘導体を含み、

$R^{21}$  は、出現ごとに独立して、水素、ハロ、ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、または水素を含まない 50 個までの原子のトリヒドロカルビルシリルヒドロカルビルであり、

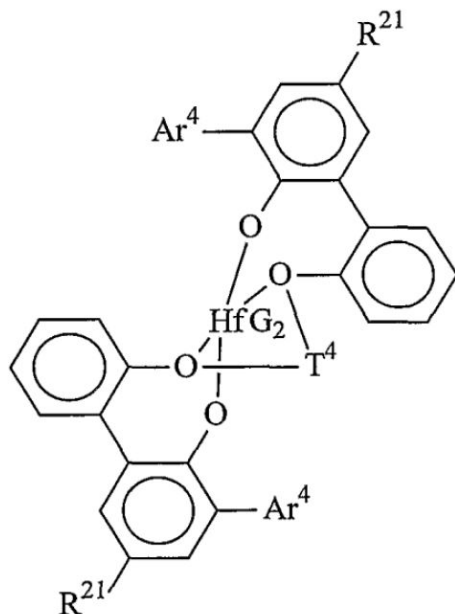
G は、出現ごとに独立して、ハロ、または水素を含まない最大 20 個の原子のヒドロカルビルもしくはトリヒドロカルビルシリル基であるか、あるいは 2 個の G 基は、一緒になって、前述のヒドロカルビルまたはトリヒドロカルビルシリル基の二価誘導体である。

## 【0102】

30

好適な化合物は、以下の式の化合物であり：

## 【化 2 5】



40

式中、 $Ar^4$  は、3, 5 - ジ (イソプロピル) フェニル、3, 5 - ジ (イソブチル)

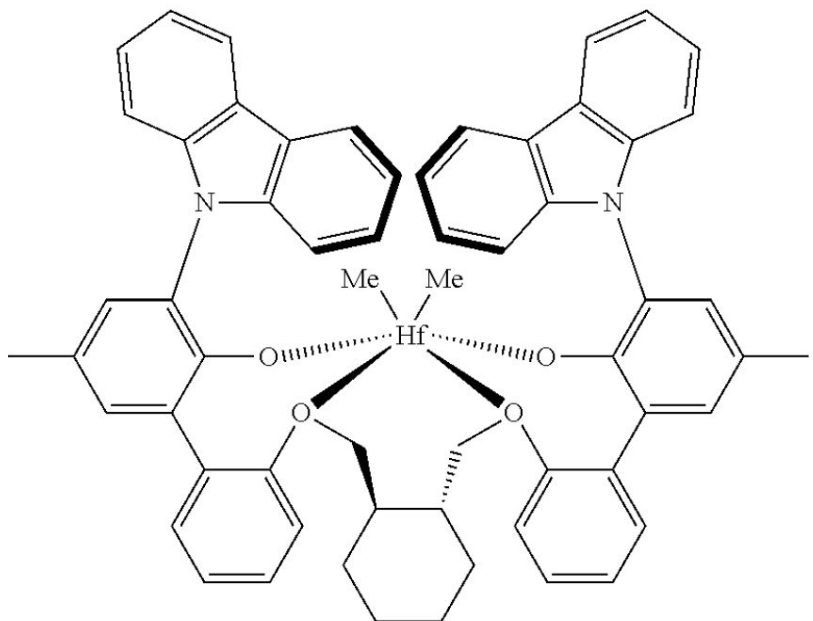
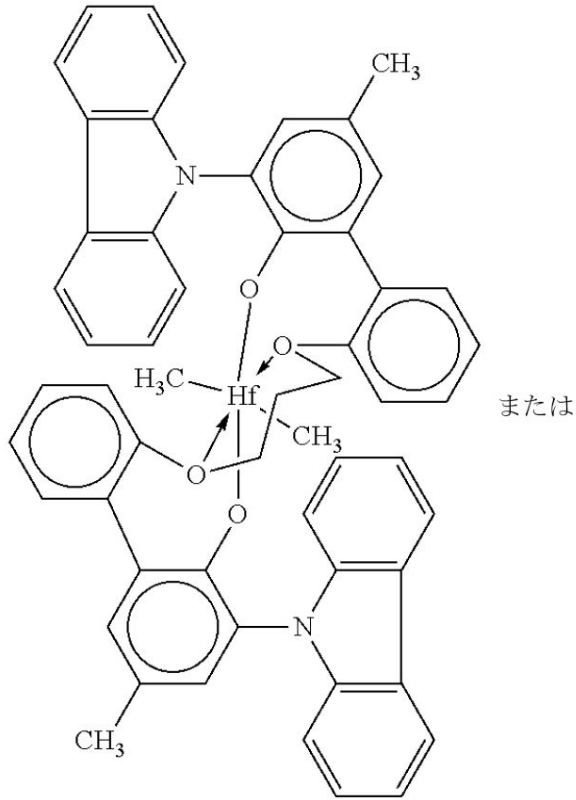
50

フェニル、ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル、またはアントラセン - 5 - イルであり、  
 $R^{21}$  は、水素、ハロ、または C 1 ~ 4 アルキル、特にメチルであり、  
 $T^4$  は、プロパン - 1, 3 - ジイルまたはブタン - 1, 4 - ジイルであり、  
 $G$  は、クロロ、メチル、またはベンジルである。

【 0 1 0 3 】

前述の式の例示的な金属錯体は、以下である。

【 化 2 6 】



【 0 1 0 4 】

本開示に従う使用に好適な金属錯体には、さらに、以下の式に対応する化合物が挙げられ：

10

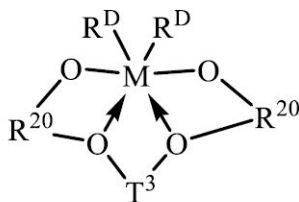
20

30

40

50

## 【化 2 7】



、式中、

Mは、ジルコニウムまたはハフニウムであり、

R<sup>20</sup>は、出現ごとに独立して、水素を含まない5～20個の原子を含有する二価の芳香族基または不活性に置換された芳香族基であり、

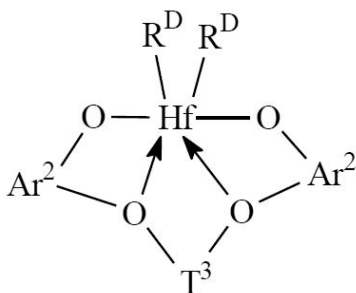
T<sup>3</sup>は、水素を含まない3～20個の原子を有する二価の炭化水素もしくはシラン基、またはそれらの不活性に置換された誘導体であり、

R<sup>D</sup>は、出現ごとに独立して、水素を含まない1～20個の原子の一価配位子基であるか、または2つのR<sup>D</sup>基は、一緒になって、水素を含まない1～20個の原子の二価配位子基である。

## 【0105】

そのような錯体は、以下の式に対応してもよく：

## 【化 2 8】



、式中、

Ar<sup>2</sup>は、出現ごとに独立して、水素を含まない6～20個の原子または任意の置換基の任意の原子の、アリーレン、またはアルキル、アリール、アルコキシ、もしくはアミノ置換アリーレン基であり、

T<sup>3</sup>は、水素を含まない3～20個の原子の二価炭化水素架橋基、好ましくは、酸素原子を隔てる少なくとも3個の炭素原子を有する二価の置換または非置換C<sub>3</sub>～6脂肪族、脂環式、またはビス(アルキレン)置換脂環式の基であり、

R<sup>D</sup>は、出現ごとに独立して、水素を含まない1～20個の原子の一価配位子基であるか、または2つのR<sup>D</sup>基は、一緒になって、水素を含まない1～40個の原子の二価配位子基である。

## 【0106】

本明細書における使用に好適な金属錯体のさらなる例には、以下の式の化合物が挙げられ：

10

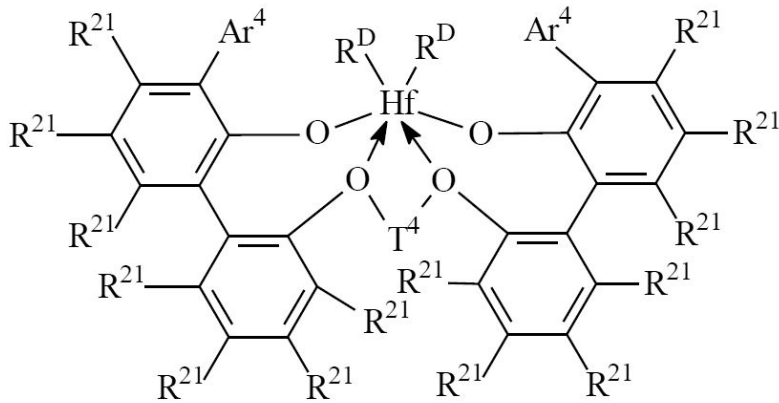
20

30

40

50

## 【化 2 9】



10

、式中、

$Ar^4$ は、出現ごとに独立して、 $C_{6-20}$ アリールまたはその不活性に置換された誘導体、特に、3,5-ジ(イソプロピル)フェニル、3,5-ジ(イソブチル)フェニル、ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル、ナフチル、アントラセン-5-イル、1,2,3,4,6,7,8,9-オクタヒドロアントラセン-5-イルであり、

$T^4$ は、出現ごとに独立して、プロピレン-1,3-ジイル基、ビス(アルキレン)シクロヘキサン-1,2-ジイル基、または各々最大20個の炭素を有する1~5個のアルキル、アリール、もしくはアラルキル置換基で置換された、それらの不活性に置換された誘導体であり、

20

$R^{21}$ は、出現ごとに独立して、水素、ハロ、水素を含まない最大50個の原子のヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、アルコキシ、またはアミノであり、

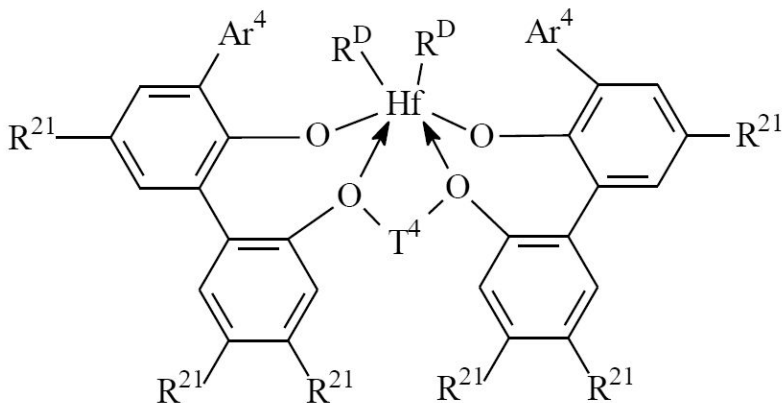
$R^D$ は、出現ごとに独立して、ハロ、または水素を含まない最大20個の原子のヒドロカルビルもしくはトリヒドロカルビルシリル基であるか、あるいは2つの $R^D$ 基は、一緒になって、水素を含まない最大40個の原子の二価ヒドロカルビレン、ヒドロカルバジイル、またはトリヒドロカルビルシリル基である。

30

## 【0107】

例示的な金属錯体は以下の式の化合物であり：

## 【化 3 0】



40

、式中、 $Ar^4$ は、出現ごとに独立して、3,5-ジ(イソプロピル)フェニル、3,5-ジ(イソブチル)フェニル、ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル、またはアントラセン-5-イルであり、

50



$R^{21}$  は、出現ごとに独立して、水素、ハロ、水素を含まない最大 50 個の原子のヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、アルコキシ、またはアミノであり、

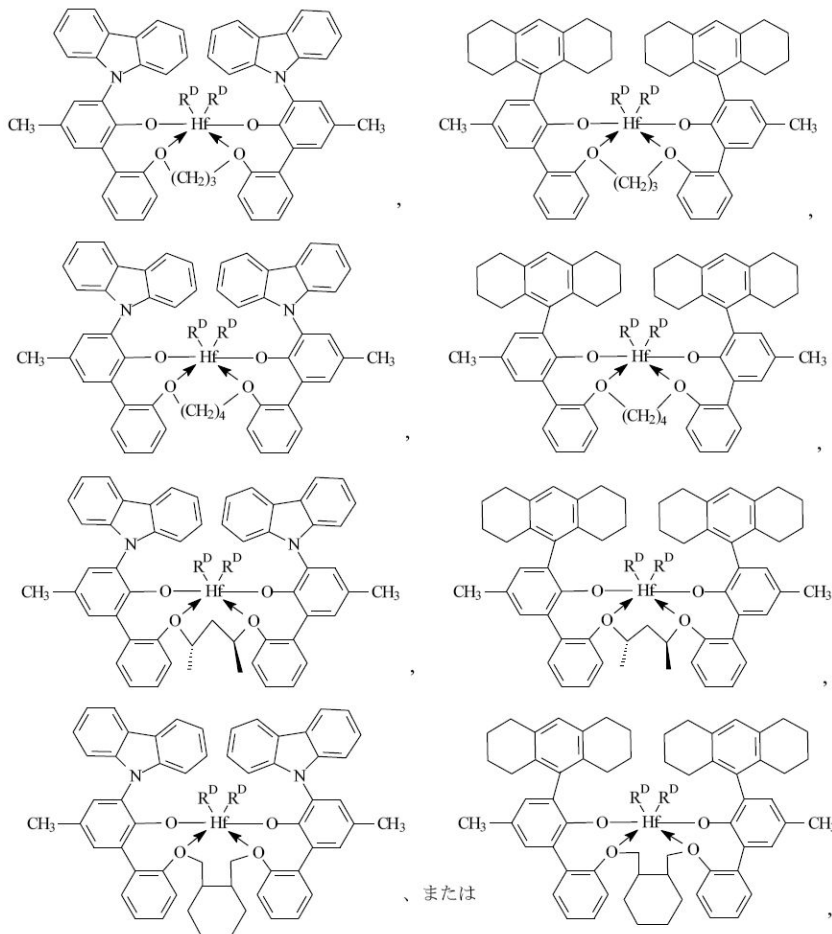
$T^4$  は、プロパン - 1, 3 - ジイルまたはビス(メチレン)シクロヘキサン - 1, 2 - ジイルであり、

$R^D$  は、出現ごとに独立して、ハロ、または水素を含まない最大 20 個の原子のヒドロカルビルもしくはトリヒドロカルビルシリル基であるか、あるいは 2 つの  $R^D$  基は、一緒になって、水素を含まない最大 40 個の原子のヒドロカルビレン、ヒドロカルバジイル、またはヒドロカルビルシランジイル基である。

【0108】

本開示に従う好適な金属錯体は、以下の式に対応し：

【化31】



式中、 $R^D$  は、出現ごとに独立して、クロロ、メチル、またはベンジルである。

【0109】

好適な金属錯体の具体例は以下の化合物である：

A) ビス((2-オキソイル-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-オクタヒドロアントラセン-5-イル))-5-(メチル)フェニル)-2-フェノキシ)-1,3-プロパンジイルハフニウム(IV)ジメチル、

ビス((2-オキソイル-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-オクタヒドロアントラセン-5-イル))-5-(メチル)フェニル)-2-フェノキシ)-1,3-プロパンジイルハフニウム(IV)ジクロリド、

ビス((2-オキソイル-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-オクタヒドロアントラセン-5-イル))-5-(メチル)フェニル)-2-フェノキシ)-1,3-プロパンジイルハフニウム(IV)ジベンジル、

10

20

30

40

50

ビス( ( 2 - オキソイル - 3 - ( ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル ) - 5 - ( メチル ) フェニル ) - 2 - フェノキシ ) - 1 , 3 - プロパンジイルハフニウム ( I V ) ジメチル、

ビス( ( 2 - オキソイル - 3 - ( ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル ) - 5 - ( メチル ) フェニル ) - 2 - フェノキシ ) - 1 , 3 - プロパンジイルハフニウム ( I V ) ジクロリド、

ビス( ( 2 - オキソイル - 3 - ( ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル ) - 5 - ( メチル ) フェニル ) - 2 - フェノキシ ) - 1 , 3 - プロパンジイルハフニウム ( I V ) ジベンジル、

B ) ビス( ( 2 - オキソイル - 3 - ( 1 , 2 , 3 , 4 , 6 , 7 , 8 , 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル ) - 5 - ( メチル ) フェニル ) - 2 - フェノキシメチル ) - 1 , 4 - ブタンジイルハフニウム ( I V ) ジメチル、

10

ビス( ( 2 - オキソイル - 3 - ( 1 , 2 , 3 , 4 , 6 , 7 , 8 , 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル ) - 5 - ( メチル ) フェニル ) - 2 - フェノキシメチル ) - 1 , 4 - ブタンジイルハフニウム ( I V ) ジクロリド、

ビス( ( 2 - オキソイル - 3 - ( 1 , 2 , 3 , 4 , 6 , 7 , 8 , 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル ) - 5 - ( メチル ) フェニル ) - 2 - フェノキシメチル ) - 1 , 4 - ブタンジイルハフニウム ( I V ) ジベンジル、

ビス( ( 2 - オキソイル - 3 - ( ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル ) - 5 - ( メチル ) フェニル ) - 2 - フェノキシメチル ) - 1 , 4 - ブタンジイルハフニウム ( I V ) ジメチル、

20

ビス( ( 2 - オキソイル - 3 - ( ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル ) - 5 - ( メチル ) フェニル ) - 2 - フェノキシメチル ) - 1 , 4 - ブタンジイルハフニウム ( I V ) ジクロリド、

ビス( ( 2 - オキソイル - 3 - ( ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル ) - 5 - ( メチル ) フェニル ) - 2 - フェノキシメチル ) - 1 , 4 - ブタンジイルハフニウム ( I V ) ジベンジル、

C ) ビス( ( 2 - オキソイル - 3 - ( 1 , 2 , 3 , 4 , 6 , 7 , 8 , 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル ) - 5 - ( メチル ) フェニル ) - 2 - フェノキシ ) - 2 , 4 - ペンタンジイルハフニウム ( I V ) ジメチル、

30

ビス( ( 2 - オキソイル - 3 - ( 1 , 2 , 3 , 4 , 6 , 7 , 8 , 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル ) - 5 - ( メチル ) フェニル ) - 2 - フェノキシ ) - 2 , 4 - ペンタンジイルハフニウム ( I V ) ジクロリド、

ビス( ( 2 - オキソイル - 3 - ( 1 , 2 , 3 , 4 , 6 , 7 , 8 , 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル ) - 5 - ( メチル ) フェニル ) - 2 - フェノキシ ) - 2 , 4 - ペンタンジイルハフニウム ( I V ) ジベンジル、

ビス( ( 2 - オキソイル - 3 - ( ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル ) - 5 - ( メチル ) フェニル ) - 2 - フェノキシ ) - 2 , 4 - ペンタンジイルハフニウム ( I V ) ジメチル、

ビス( ( 2 - オキソイル - 3 - ( ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル ) - 5 - ( メチル ) フェニル ) - 2 - フェノキシ ) - 2 , 4 - ペンタンジイルハフニウム ( I V ) ジクロリド、

40

ビス( ( 2 - オキソイル - 3 - ( ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル ) - 5 - ( メチル ) フェニル ) - 2 - フェノキシ ) - 2 , 4 - ペンタンジイルハフニウム ( I V ) ジベンジル、

D ) ビス( ( 2 - オキソイル - 3 - ( 1 , 2 , 3 , 4 , 6 , 7 , 8 , 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル ) - 5 - ( メチル ) フェニル ) - 2 - フェノキシメチル ) - メチレン t r a n s - 1 , 2 - シクロヘキサジイルハフニウム ( I V ) ジメチル、

ビス( ( 2 - オキソイル - 3 - ( 1 , 2 , 3 , 4 , 6 , 7 , 8 , 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル ) - 5 - ( メチル ) フェニル ) - 2 - フェノキシメチル ) - メチレン

50

*trans*-1,2-シクロヘキサンジールハフニウム(IV)ジクロリド、  
 ビス((2-オキソイル-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-オクタヒドロアントラセン-5-イル))-5-(メチル)フェニル)-2-フェノキシメチル)-メチレン  
*trans*-1,2-シクロヘキサンジールハフニウム(IV)ジベンジル、

ビス((2-オキソイル-3-(ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル))-5-(メチル)フェニル)-2-フェノキシメチル)-メチレン  
*trans*-1,2-シクロヘキサンジールハフニウム(IV)ジメチル、

ビス((2-オキソイル-3-(ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル))-5-(メチル)フェニル)-2-フェノキシメチル)-メチレン  
*trans*-1,2-シクロヘキサンジールハフニウム(IV)ジクロリド、および

ビス((2-オキソイル-3-(ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル))-5-(メチル)フェニル)-2-フェノキシメチル)-メチレン  
*trans*-1,2-シクロヘキサンジールハフニウム(IV)ジベンジル。

#### 【0110】

前述の金属錯体は、遷移金属源および中性多官能配位子源を含む標準的な金属化および配位子交換手順によって都合よく調製され得る。使用される技術は、米国特許第6,827,976号およびUS2004/0010103、および他の箇所に開示されているものと同じかまたは類似している。

#### 【0111】

金属錯体は、共触媒と組み合わせることによって活性化されて活性触媒組成物を形成する。活性化は、反応混合物の他の成分の存在下または非存在下で反応器に触媒組成物を添加する前に、または反応器に金属錯体および活性化共触媒を別々に添加することによりその場で起こり得る。

#### 【0112】

前述の多価ルイス塩基錯体は、(周期表の)4族金属源および中性多官能配位子源を含む標準的な金属化および配位子交換手順によって都合よく調製され得る。加えて、錯体はまた、対応する4族金属テトラアミドおよびトリメチルアルミニウムのようなヒドロカルビル化剤から出発するアミド除去およびヒドロカルビル化プロセスによっても調製できる。他の技術も同様に使用され得る。これらの錯体は、とりわけ、米国特許第6,320,005号、同第6,103,657号、WO02/38628、WO03/40195、およびUS04/0220050の開示から知られている。

#### 【0113】

高いコモノマー組み込み特性を有する触媒はまた、重合中に-ヒドリドの除去および成長中のポリマーの連鎖停止を介して偶然に生じる、その場で調製された長鎖オレフィン再組み込みすること、または他の方法で知られる。このような長鎖オレフィンの濃度は、高い転化率、特に95%以上のエチレン転化率、より好ましくは97%以上のエチレン転化率での連続溶液重合条件の使用により特に高められる。このような条件下では、少量だが検出可能な量のオレフィン末端ポリマーが成長中のポリマー鎖に再組み込みされ、長鎖分岐、即ち他の意図的に添加されたコモノマーから生じるよりも長い炭素長の分岐の形成をもたらす。さらに、このような鎖は反応混合物中に存在する他のコモノマーの存在を反映している。即ち、鎖は、反応混合物のコモノマー組成に応じて、短鎖または長鎖分岐も同様に含むことができる。オレフィンポリマーの長鎖分岐は、米国特許第5,272,236号、同第5,278,272号、および同第5,665,800号にさらに記載されている。

#### 【0114】

あるいは、超分岐を含む分岐は、得られるポリマーに「連鎖移動(chain-walking)」をもたらすことが知られている特定の触媒を使用することによって、本マルチブロックコポリマーの特定のセグメントに誘導され得る。例えば、Kaminski, et al., J. Mol. Catal. A: Chemical, 102 (1995) 59-65; Zambelli, et al., Macromolecules, 198

10

20

30

40

50

8, 21, 617-622、または Dias, et al., J. Mol. Catal. A: Chemical, 185 (2002) 57-64 によって開示されたある特定の均一架橋ビスインデニル - または部分的な水素化ビスインデニル - ジルコニウム触媒を使用して、エチレンを含む単一のモノマーから分岐コポリマーを調製することができる。高級遷移金属触媒、特にニッケルおよびパラジウム触媒はまた、Brookhart, et al., J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 64145-6415 に開示されているように、超分岐ポリマー（その分岐も分岐している）をもたらすことが知られている。

【0115】

本発明の一実施形態では、本発明のポリマーにおけるそのような分岐（長鎖分岐、1, 3付加、または超分岐）の存在は、第1のオレフィン重合プロ触媒（A）の活性から生じるブロックまたはセグメントのみに限定され得る。したがって、本開示の一実施形態では、そのような分岐の存在が異なるブロックまたはセグメントを、そのような分岐を実質的に欠く他のセグメントまたはブロック（特に高密度または高結晶性ポリマーブロック）と組み合わせて含むマルチブロックコポリマーは、反応混合物を含む単一のモノマーから、つまり、意図的に付加されたコモノマーを付加することなく、生成され得る。非常に好ましくは、本開示の特定の実施形態では、非分岐エチレンホモポリマーセグメントと、分岐ポリエチレンセグメント、特にエチレン/プロピレンコポリマーセグメントとを交互に含むマルチブロックコポリマーは、付加重合性モノマーとしてのエチレンから本質になる初期反応混合物から調製され得る。本発明のマルチブロックコポリマー中のそのような分岐の存在は、得られるコポリマーのある特定の物理的特性、例えば、溶融押出中の表面欠陥の減少（溶融破壊の減少）、非分岐ポリマーセグメントと比較した非晶質セグメントのガラス転移温度  $T_g$  の低下、および/または NMR 技術によって検出される 1, 3付加配列または超分岐の存在により、検出することができる。本発明のポリマー中に存在する前述の種類に分岐の量（それを含むブロックまたはセグメントの一部として）は、通常、炭素 1,000 個あたり 0.01 ~ 10 分岐の範囲である。

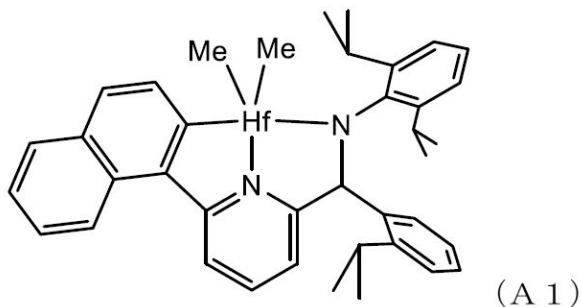
【0116】

本開示の第1のオレフィン重合プロ触媒（A）の範囲内に含まれる例示的なプロ触媒には、以下に列挙するプロ触媒（A1）~（A7）が含まれるが、これらに限定されない。

【0117】

プロ触媒（A1）：WO 03/40195 および WO 04/24740 の教示ならびに当該技術分野において既知の方法に従って調製される [N-(2,6-ジ(1-メチルエチル)フェニル)アミド](2-イソプロピルフェニル)(-ナフタレン-2-ジイル(6-ピリジン-2-ジイル)メタン)]ハフニウムジメチル]。

【化32】



【0118】

プロ触媒（A2）：当該技術分野において既知の方法に従って調製される（E）-（2,6-ジイソプロピルフェニル）（2-メチル-3-（オクチルイミノ）ブタン-2-イル）アミノ）トリメチルハフニウム。

10

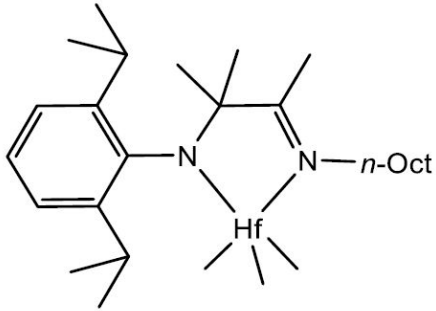
20

30

40

50

## 【化 3 3】

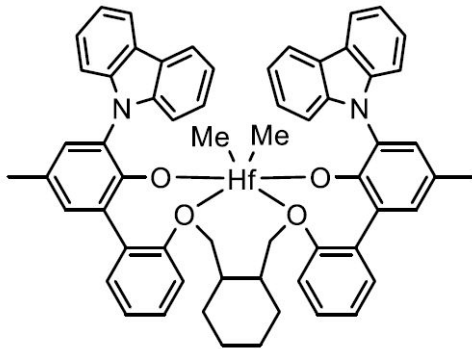


10

## 【0 1 1 9】

プロ触媒 (A 3) : 当該技術分野において既知の方法に従って調製される [ [ 2 ' , 2 ' ' ' - [ 1 , 2 - シクロヘキサンジイルビス (メチレンオキシ - O ) ] ビス [ 3 - ( 9 H - カルバゾール - 9 - イル ) - 5 - メチル [ 1 , 1 ' - ビフェニル ] - 2 - オラト - O ] ] ( 2 - ) ] ジメチルハフニウム。

## 【化 3 4】



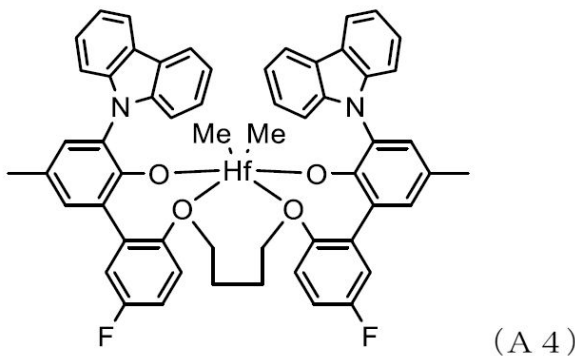
20

## 【0 1 2 0】

プロ触媒 (A 4) : 当該技術分野において既知の方法に従って調製される [ [ 6 ' , 6 ' ' ' - [ 1 , 4 - ブタンジイルビス (オキシ - O ) ] ビス [ 3 - ( 9 H - カルバゾール - 9 - イル ) - 3 ' - フルオロ - 5 - メチル - [ 1 , 1 ' - ビフェニル ] - 2 - オラト - O ] ] ( 2 - ) ] - ジメチルハフニウム。

30

## 【化 3 5】



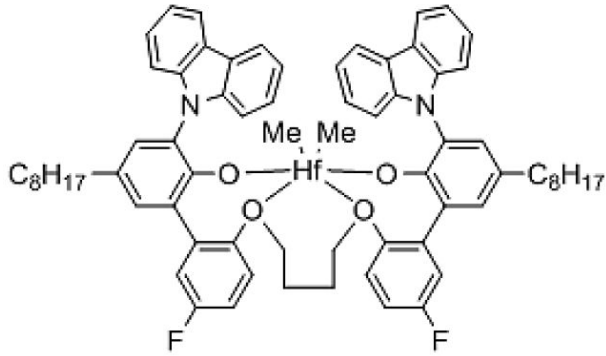
40

## 【0 1 2 1】

プロ触媒 (A 5) : 当該技術分野において既知の方法に従って調製される [ [ 6 ' , 6 ' ' ' - [ 1 , 4 - ブタンジイルビス (オキシ - O ) ] ビス [ 3 - ( 9 H - カルバゾール - 9 - イル ) - 3 ' - フルオロ - 5 - オクチル - [ 1 , 1 ' - ビフェニル ] - 2 - オラト - O ] ] ( 2 - ) ] - ジメチルハフニウム。

50

## 【化 3 6】



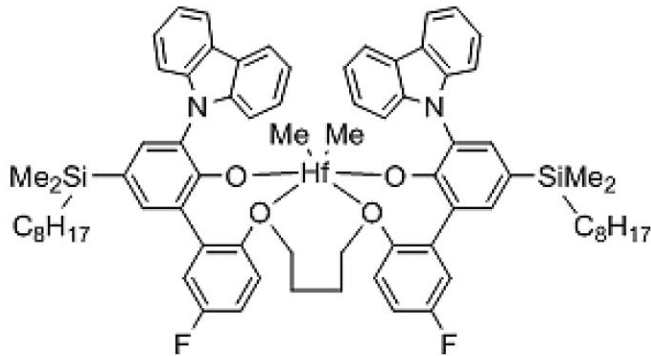
(A 5)

10

## 【 0 1 2 2】

プロ触媒 (A 6) : 当該技術分野において既知の方法に従って調製される [ [ 6 ' , 6 ' ' ' - [ 1 , 4 - ブタンジイルビス (オキシ - O ) ] ビス [ 3 - ( 9 H - カルバゾール - 9 - イル ) - 3 ' - フルオロ - 5 - ( ブチルジメチルシリル ) - [ 1 , 1 ' - ビフェニル ] - 2 - オラト - O ] ] ( 2 - ) ] - ジメチルハフニウム。

## 【化 3 7】



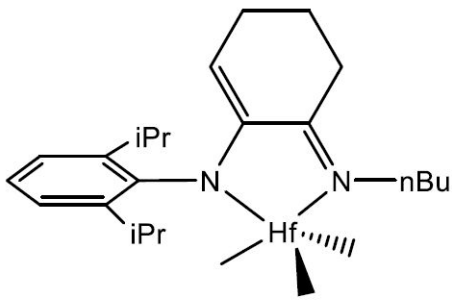
(A 6)

20

## 【 0 1 2 3】

プロ触媒 (A 7) : WO 2 0 1 0 / 0 2 2 2 2 8 の開示および当技術分野で公知のプロセスに従って調製される ( N - ( ( 6 E ) - 6 - ( ブチルイミノ - N ) - 1 - シクロヘキセン - 1 - イル ) - 2 , 6 - ビス ( 1 - メチルエチル ) ベンゼンアミナト - N ) トリメチルハフニウム。

## 【化 3 8】



(A 7)

40

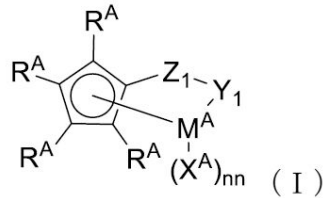
## 【 0 1 2 4】

第 2 のオレフィン重合触媒 ( B )

本開示の第 2 のオレフィン重合プロ触媒 ( B ) は、式 ( I ) の金属 - 配位子錯体を含み、

50

## 【化 3 9】



、式中、 $M^A$ は、III族金属または+3の形式酸化状態にあるランタニド金属であり、触媒に有用なIII族原子には、スカンジウムおよびイットリウムが含まれる。触媒に有用なランタニド金属には、ルテチウムおよびエルビウムが含まれる。

10

## 【0125】

ある特定の実施形態では、第2のオレフィン重合プロ触媒(B)は、本開示のオレフィンブロックコポリマーのハードブロック/セグメント触媒(即ち、低いモノマー組み込み剤)である。ある特定の実施形態では、第2のオレフィン重合プロ触媒(B)は、中性のときに活性であり、活性触媒になるために活性剤(共触媒)を必要としない。本開示に記載されている中性III族触媒は、オレフィンを重合するために活性剤を必要としない。実際に、WO2016/196293に開示されているように、典型的な活性化剤(ホウ酸アンモニウムなど)を添加すると、これらの触媒が不活性になる。しかし、除去剤としてアルモキサンを使用しても、中性III族触媒に悪影響はない。

20

## 【0126】

触媒の $R^A$ 基は、出現ごとに独立して、 $(C_1 \sim C_{40})$ ヒドロカルビル、 $(C_1 \sim C_{40})$ ヘテロヒドロカルビル、 $Si(R^{B1})_3$ 、 $Ge(R^{B1})_3$ 、 $P(R^{B1})_2$ 、 $N(R^{B1})_2$ 、 $OR^{B1}$ 、 $SR^{B1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{B1}S(O)-$ 、 $R^{B1}S(O)_2-$ 、 $(R^{B1})_2C=N-$ 、 $R^{B1}C(O)O-$ 、 $R^{B1}OC(O)-$ 、 $R^{B1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{B1})_2NC(O)-$ 、ハロゲン原子、水素原子、およびそれらの任意の組み合わせからなる群から選択され、各 $R^{B1}$ は、本明細書に定義されるとおり、独立して、 $(C_1 \sim C_{30})$ ヒドロカルビルまたは $(C_1 \sim C_{30})$ ヘテロヒドロカルビルである。

## 【0127】

本明細書で使用する場合、「 $(C_1 \sim C_{40})$ 炭化水素」という用語は、1~40個の炭素の中性炭化水素を意味し、「 $(C_1 \sim C_{40})$ ヒドロカルビル」という用語は、1~40個の炭素原子の炭化水素ラジカルを意味し、「 $(C_1 \sim C_{40})$ ヒドロカルビレン」という用語は、1~40個の炭素原子の炭化水素ジラジカルを意味し、ここで、各炭化水素、ラジカル、およびジラジカルは、独立して、芳香族または非芳香族、飽和または不飽和、直鎖または分岐鎖、環式(単環式および多環式、縮合および非縮合多環式を含む)または非環式、またはそれらの2つ以上の組み合わせであり、各炭化水素、ラジカル、およびジラジカルは、それぞれ独立して、別の炭化水素、ラジカル、およびジラジカルと同一であるかまたは異なり、独立して、非置換であるか、または1つ以上の $R^S$ によって置換されている。

30

## 【0128】

好ましくは、 $(C_1 \sim C_{40})$ ヒドロカルビルは、独立して、非置換または置換 $(C_1 \sim C_{40})$ アルキル、 $(C_3 \sim C_{40})$ シクロアルキル、 $(C_3 \sim C_{20})$ シクロアルキル- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキレン、 $(C_6 \sim C_{40})$ アリール、または $(C_6 \sim C_{20})$ アリール- $(C_1 \sim C_{20})$ アルキレンである。より好ましくは、 $(C_1 \sim C_{40})$ ヒドロカルビルは、独立して、非置換または置換 $(C_1 \sim C_{20})$ ヒドロカルビル、例えば、 $(C_1 \sim C_{20})$ アルキル、 $(C_3 \sim C_{20})$ シクロアルキル、 $(C_3 \sim C_{10})$ シクロアルキル- $(C_1 \sim C_{10})$ アルキレン、 $(C_6 \sim C_{20})$ アリール、または $(C_6 \sim C_{18})$ アリール- $(C_1 \sim C_{10})$ アルキレンである。さらにより好ましくは、 $(C_1 \sim C_{40})$ ヒドロカルビルは、独立して、非置換または置換 $(C_1 \sim C_{18})$ ヒドロカルビル、例えば、 $(C$

40

50

$C_1 \sim C_{18}$ ) アルキル、( $C_3 \sim C_{18}$ ) シクロアルキル、( $C_3 \sim C_{12}$ ) シクロアルキル - ( $C_1 \sim C_6$ ) アルキレン、( $C_6 \sim C_{18}$ ) アリール、または( $C_6 \sim C_{12}$ ) アリール - ( $C_1 \sim C_6$ ) アルキレンである。好ましくは、いずれの( $C_3 \sim C_{18}$ ) シクロアルキルも、独立して、非置換または置換( $C_3 \sim C_{10}$ ) シクロアルキルである。

【0129】

「( $C_1 \sim C_{40}$ ) アルキル」という用語は、非置換であるかまたは1つ以上の $R^S$ で置換されている、1~40個の炭素原子の飽和した直鎖または分岐炭化水素ラジカルを意味する。非置換( $C_1 \sim C_{40}$ ) アルキルの例は、非置換( $C_1 \sim C_{20}$ ) アルキル、非置換( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキル、非置換( $C_1 \sim C_5$ ) アルキル、メチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、1-ブチル、2-ブチル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、1-ペンチル、1-ヘキシル、1-ヘプチル、1-ノニル、および1-デシルである。置換( $C_1 \sim C_{40}$ ) アルキルの例は、置換( $C_1 \sim C_{20}$ ) アルキル、置換( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキル、トリフルオロメチル、および( $C_{45}$ ) アルキルである。好ましくは、各( $C_1 \sim C_5$ ) アルキルは独立して、メチル、トリフルオロメチル、エチル、1-プロピル、または2-メチルエチルである。

10

【0130】

「( $C_1 \sim C_{20}$ ) アルキレン」という用語は、非置換であるかまたは1つ以上の $R^S$ で置換されている、1~20個の炭素原子の飽和した直鎖または分岐鎖ジラジカルを意味する。好ましくは、( $C_1 \sim C_{20}$ ) アルキレンは、式(I)の原子(これを通して( $C_1 \sim C_{20}$ ) アルキレンが結合している)と一緒に、5または6員環を構成する。非置換( $C_1 \sim C_{20}$ ) アルキレンの例は、非置換1,2-( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキレンを含む非置換( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキレン、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、

20

【化40】



$-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_7-$ 、 $-(CH_2)_8-$ 、および

30

$-(CH_2)_4C(H)(CH_3)-$  である。置換( $C_1 \sim C_{20}$ ) アルキレンの例は、置換( $C_1 \sim C_{10}$ ) アルキレン、 $-CF_2-$ 、 $-C(O)-$ 、および $-(CH_2)_4C(CH_3)_2(CH_2)_5-$  (即ち、6,6-ジメチル置換ノルマル-1,20-エイコシレン) である。

【0131】

「( $C_6 \sim C_{40}$ ) アリール」という用語は、合計6~40個の炭素原子の非置換または置換(1つ以上の $R^S$ による)単環式、二環式、または三環式芳香族炭化水素ラジカルを意味し、そのうち少なくとも6~14個の炭素原子は、環炭素原子であり、単環式、二環、または三環式ラジカルは、1個、2個、または3個の環(それぞれ、第1、第2、および第3の環)を含み、任意の第2または第3の環は、独立して、第1の環にまたは互いに縮合しているかまたは縮合しておらず、第1の環は、芳香族であり、好ましくは、第2または第3の環のうちの少なくとも一方が、芳香族である。非置換( $C_6 \sim C_{40}$ ) アリールの例は、非置換( $C_6 \sim C_{20}$ ) アリール、非置換( $C_6 \sim C_{18}$ ) アリール、非置換( $C_6 \sim C_{12}$ ) アリール、フェニル、フルオレニル、テトラヒドロフルオレニル、インダセニル、ヘキサヒドロインダセニル、インデニル、ジヒドロインデニル、ナフチル、テトラヒドロナフチル、およびフェナントレニルである。置換( $C_6 \sim C_{40}$ ) アリールの例は、置換( $C_6 \sim C_{20}$ ) アリール、置換( $C_6 \sim C_{18}$ ) アリール、置換( $C_6 \sim C_{12}$ ) アリール、2-( $C_1 \sim C_5$ ) アルキル-フェニル、2,4-bis( $C_1 \sim C_5$ ) アルキル-フェニル、2,4-bis[( $C_{20}$ ) アルキル]-フェニル、ポリフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、フルオレン-9-オン-1-イルである。好ましい置換( $C_6$

40

50



~ C<sub>12</sub>) アリールは、置換 (C<sub>6</sub>) アリールであり、より好ましくは、2, 6 - ビス (1 - メチルエチル) フェニルである。

【0132】

「(C<sub>3</sub> ~ C<sub>40</sub>) シクロアルキル」という用語は、非置換であるかまたは1つ以上の R<sup>S</sup> で置換されている、3 ~ 40 個の炭素原子を有する飽和環式炭化水素ラジカルを意味する。非置換 (C<sub>3</sub> ~ C<sub>40</sub>) シクロアルキルの例は、非置換 (C<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub>) シクロアルキル、非置換 (C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub>) シクロアルキル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、およびシクロデシルである。置換 (C<sub>3</sub> ~ C<sub>40</sub>) シクロアルキルの例は、置換 (C<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub>) シクロアルキル、置換 (C<sub>3</sub> ~ C<sub>10</sub>) シクロアルキル、シクロペンタノン - 2 - イル、および 1 - フルオロシクロヘキシルである。

10

【0133】

(C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub>) ヒドロカルビレンの例は、非置換であるか、または置換された (C<sub>6</sub> ~ C<sub>40</sub>) アリーレン、(C<sub>3</sub> ~ C<sub>40</sub>) シクロアルキレン、および (C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub>) アルキレン (例えば、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>) アルキレン) である。いくつかの実施形態では、ジラジカルは、隣接する炭素原子上にあるか (即ち、1, 2 - ジラジカル)、または1個、2個、またはそれ以上の介在する炭素原子によって離間されている (例えば、1, 3 - ジラジカル、1, 4 - ジラジカルなど)。好ましくは、1, 2 -、1, 3 -、1, 4 -、またはアルファ、オメガ - ジラジカル (即ち、ラジカル炭素環に最大の離間を有する)、さらに好ましくは、1, 2 - ジラジカルである。(C<sub>6</sub> ~ C<sub>18</sub>) アリーレン、(C<sub>3</sub> ~ C<sub>20</sub>) シクロアルキレン、および (C<sub>2</sub> ~ C<sub>20</sub>) アルキレンの 1, 2 - ジラジカルバージョンがより好ましい。

20

【0134】

「(C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub>) ヘテロ炭化水素」という用語は、1 ~ 40 個の炭素原子、および1つ以上のヘテロ原子、例えば、Ge、Se、B、Si、S、N、O、P、もしくはハロゲン原子、またはそれらの任意の組み合わせの中性ヘテロ炭化水素を意味する。「ハロゲン原子」という用語は、フルオロ (F)、クロロ (Cl)、ブロモ (Br)、またはヨード (I) ラジカルを意味する。この定義には、芳香族環の炭素原子のうち1つ以上がヘテロ原子で代置されているヘテロ芳香族環が含まれる。ヘテロ炭化水素置換基には、- NR<sup>C1</sup>、- N=、- N= R<sup>C1</sup>、- N= P R<sup>C1</sup>、- N (R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、- C N、- O -、- OR<sup>C1</sup>、- OC N、- OC (O) R<sup>C1</sup>、- C (O) OR<sup>C1</sup>、- C (O) N (R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、- C (S) N (R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、- SR<sup>C1</sup>、- SC N、- S (O) R<sup>C1</sup>、- S (O)<sub>2</sub> R<sup>C1</sup>、- OS (O) R<sup>C1</sup>、- OS (O)<sub>2</sub> R<sup>C1</sup>、- Se -、- Se R<sup>C1</sup>、- Ge (R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、- Ge (R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub> -、- Si (R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、- Si (R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、- OSi (R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、- P=NR<sup>C1</sup>、- P (OR<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、および - P (R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、- OP (O) -、- OP (O) (OR<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、- P (O) (OR<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、- P (O) R<sup>C1</sup> (OR<sup>C1</sup>)、- BR<sup>C1</sup><sub>2</sub>、- BR<sup>C1</sup> -、- B (OR<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、- BOR<sup>C1</sup> -、- Al R<sup>C1</sup><sub>2</sub>、- Al R<sup>C1</sup> -、- Al (OR<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、- Al OR<sup>C1</sup> - が含まれ、各 R<sup>C1</sup> は、独立して、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub>) ヒドロカルビルまたは (C<sub>1</sub> ~ C<sub>18</sub>) ヘテロヒドロカルビルである。他のヘテロ炭化水素置換基が可能であり、また含まれる。あるいは、可能であれば、複数の R<sup>C1</sup> 基を一緒に連結して、環式または多環式ヒドロカルビルまたはヘテロヒドロカルビル構造を形成してもよい。

30

40

【0135】

好ましくは、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub>) ヘテロヒドロカルビルは、独立して、非置換または置換 (C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub>) ヘテロアルキル、(C<sub>2</sub> ~ C<sub>40</sub>) ヘテロシクロアルキル、(C<sub>2</sub> ~ C<sub>40</sub>) ヘテロシクロアルキル - (C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>) アルキレン、(C<sub>3</sub> ~ C<sub>40</sub>) シクロアルキル - (C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>) ヘテロアルキレン、(C<sub>2</sub> ~ C<sub>40</sub>) ヘテロシクロアルキル - (C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>) ヘテロアルキレン、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub>) ヘテロアリール、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>) ヘテロアリール - (C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>) アルキレン、(C<sub>6</sub> ~ C<sub>20</sub>) アリール - (C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>) ヘテロアルキレン、または (C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>) ヘテロアリール - (C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>) ヘテロアルキレ

50

ンである。より好ましくは、(C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>)ヘテロヒドロカルビルは、独立して、非置換または置換(C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>)ヘテロヒドロカルビル、例えば、(C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>)ヘテロアルキル、(C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>)ヘテロシクロアルキル、(C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>)ヘテロシクロアルキル - (C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>)アルキレン、(C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>)シクロアルキル - (C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>)ヘテロアルキレン、(C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>)ヘテロシクロアルキル - (C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>)ヘテロアルキレン、(C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>)ヘテロアリール、(C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>)ヘテロアリール - (C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>)アルキレン、(C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>)アリール - (C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>)ヘテロアルキレン、または(C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>)ヘテロアリール - (C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>)ヘテロアルキレンである。さらにより好ましくは、(C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>)ヘテロヒドロカルビルは、独立して、非置換または置換(C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>)ヘテロヒドロカルビル、例えば、(C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>)ヘテロアルキル、(C<sub>2</sub>~C<sub>18</sub>)ヘテロシクロアルキル、(C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>)ヘテロシクロアルキル - (C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)アルキレン、(C<sub>3</sub>~C<sub>12</sub>)シクロアルキル - (C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)ヘテロアルキレン、(C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>)ヘテロシクロアルキル - (C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)ヘテロアルキレン、(C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>)ヘテロアリール、(C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>)ヘテロアリール - (C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)アルキレン、(C<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>)アリール - (C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)ヘテロアルキレン、または(C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>)ヘテロアリール - (C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)ヘテロアルキレンである。好ましくは、任意の(C<sub>2</sub>~C<sub>18</sub>)ヘテロシクロアルキルは、独立して、非置換または置換(C<sub>2</sub>~C<sub>9</sub>)ヘテロシクロアルキルである。

【0136】

(C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>)ヘテロアルキルおよび(C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>)ヘテロアルキレンは、それぞれ1~40または1~20炭素原子の、それぞれ飽和直鎖または分岐鎖ラジカルまたはジラジカル、ならびに上に定義のとおり、ヘテロ原子Si(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、P(R<sup>P</sup>)、N(R<sup>N</sup>)、N、O、S、S(O)、およびS(O)<sub>2</sub>のうちの一つ以上であり、(C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>)ヘテロアルキルおよび(C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>)ヘテロアルキレンは、独立して、非置換であるか、または1つ以上のR<sup>S</sup>で置換されており、各R<sup>P</sup>は、非置換(C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>)ヒドロカルビルであり、各R<sup>N</sup>は、非置換(C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>)ヒドロカルビルである。

【0137】

非置換(C<sub>2</sub>~C<sub>40</sub>)ヘテロシクロアルキルの例は、非置換(C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>)ヘテロシクロアルキル、非置換(C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>)ヘテロシクロアルキル、アジリジン - 1 - イル、オキセタン - 2 - イル、テトラヒドロフラン - 3 - イル、ピロリジン - 1 - イル、テトラヒドロチオフェン - S、S - ジオキシド - 2 - イル、モルホリン - 4 - イル、1, 4 - ジオキサン - 2 - イル、ヘキサヒドロアゼピン - 4 - イル、3 - オキサ - シクロオクチル、5 - チア - シクロノニル、および2 - アザ - シクロデシルである。

【0138】

非置換(C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>)ヘテロアリールの例としては、非置換(C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>)ヘテロアリール、非置換(C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>)ヘテロアリール、ピロール - 1 - イル、ピロール - 2 - イル、フラン - 3 - イル、チオフェン - 2 - イル、ピラゾール - 1 - イル、イソキサゾール - 2 - イル、イソチアゾール - 5 - イル、イミダゾール - 2 - イル、オキサゾール - 4 - イル、チアゾール - 2 - イル、1, 2, 4 - トリアゾール - 1 - イル、1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル、1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イル、テトラゾール - 1 - イル、テトラゾール - 2 - イル、テトラゾール - 5 - イル、ピリジン - 2 - イル、ピリミジン - 2 - イル、ピラジン - 2 - イル、インドール - 1 - イル、ベンズイミダゾール - 1 - イル、キノリン - 2 - イル、およびイソキノリン - 1 - イルが挙げられる。

【0139】

「ハロゲン原子」という用語は、フルオロ(F)、クロロ(Cl)、ブロモ(Br)、またはヨード(I)ラジカルを意味する。好ましくは、ハロゲン原子は、フルオロまたはクロロであり、より好ましくはフルオロである。

【0140】

任意選択で、2つ以上のR<sup>A</sup>基は、一緒に組み合わせさせて、1つ以上の環構造となることができ、かかる環構造は、いずれの水素原子も除いて各環中に3~50個の原子を有する。環構造中の3~50個の原子のすべての個々の値および部分範囲が本明細書に含ま

10

20

30

40

50

れ、開示され、例えば、環構造中の原子の数は、3、10、20、30、または40個の原子の下限から、5、15、25、35、45、または50個の原子の上限までの範囲にあり得る。例えば、環構造の原子数は、3～50の範囲、または代替では3～25の範囲、または代替では25～50の範囲、または代替では20～30の範囲である。

【0141】

触媒構造中、Z<sup>1</sup>は、[(R<sup>D1</sup>)<sub>n</sub>G<sup>1</sup>]<sub>m</sub>であり、式中、m=1、2、3、または4であり、G<sup>1</sup>は、独立して、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、またはホウ素から選択され、G<sup>1</sup>が、炭素、ケイ素、またはゲルマニウムであるとき、n=2であり、G<sup>1</sup>がホウ素であるとき、n=1であり、R<sup>D1</sup>は、本明細書に定義されるとおり、(C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>)ヒドロカルビルまたは(C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>)ヘテロヒドロカルビルである。

10

【0142】

触媒構造中、Y<sup>1</sup>は、M<sup>A</sup>およびZ<sup>1</sup>に結合し、-O-、-S-、-NR<sup>E1</sup>-、および-PR<sup>E1</sup>-からなる群から選択され、R<sup>E1</sup>は、本明細書に定義されるとおり、(C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>)ヒドロカルビルまたは(C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>)ヘテロヒドロカルビルである。

【0143】

触媒構造中、X<sup>A</sup>は、(C<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>)ヒドロカルビル(本明細書に定義のとおり)、(C<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>)ヘテロヒドロカルビル(本明細書に定義のとおり)、Si(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、Ge(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、P(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、OR<sup>C1</sup>、SR<sup>C1</sup>、CN、CF<sub>3</sub>、R<sup>C1</sup>S(O)-、R<sup>C1</sup>S(O)<sub>2</sub>-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>C=N、R<sup>C1</sup>C(O)O、R<sup>C1</sup>OC(O)、R<sup>C1</sup>C(O)N(R)、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-、ハロゲン原子、または水素原子であり、各R<sup>C1</sup>は、本明細書に定義のとおり、独立して、(C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>)ヒドロカルビルまたは(C<sub>1</sub>～C<sub>30</sub>)ヘテロヒドロカルビルである。

20

【0144】

触媒構造中、ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、Si(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、Ge(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、P(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>、OR<sup>C1</sup>、SR<sup>C1</sup>、R<sup>C1</sup>S(O)-、R<sup>C1</sup>S(O)<sub>2</sub>-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>C=N-、R<sup>C1</sup>C(O)O-、R<sup>C1</sup>OC(O)-、R<sup>C1</sup>C(O)N(R)-、(R<sup>C1</sup>)<sub>2</sub>NC(O)-、ヒドロカルビレン、およびヘテロヒドロカルビレン基の各々は、独立して、非置換されているか、または1つ以上のR<sup>S</sup>置換基で置換されており、各R<sup>S</sup>は、独立して、ハロゲン原子、ポリフルオロ置換、ペルフルオロ置換、非置換(C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>)アルキル、F<sub>3</sub>C-、FCH<sub>2</sub>O-、F<sub>2</sub>HCO-、F<sub>3</sub>CO-、R<sub>3</sub>Si-、R<sub>3</sub>Ge-、RO-、RS-、RS(O)-、RS(O)<sub>2</sub>-、R<sub>2</sub>P-、R<sub>2</sub>N-、R<sub>2</sub>C=N-、NC-、RC(O)O-、ROC(O)-、RC(O)N(R)-、またはR<sub>2</sub>NC(O)-であるか、あるいはR<sup>S</sup>のうちの2つが一緒になって、非置換(C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>)アルキレンを形成し、各Rが、独立して、非置換(C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>)アルキルである。

30

【0145】

触媒構造中、任意選択で、R<sup>C1</sup>またはR<sup>S</sup>は、M<sup>A</sup>との追加の相互作用を有してもよい。追加の相互作用は、配位結合、金属-パイ相互作用、またはアゴスティック結合である。

【0146】

本開示は、X<sup>A</sup>が、(C<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>)ヒドロカルビル、(C<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>)ヘテロヒドロカルビル、Si(R<sup>C1</sup>)<sub>3</sub>、またはヒドリド基であることを除き、本明細書に記載の第2のオレフィン重合プロ触媒(B)をさらに提供する。

40

【0147】

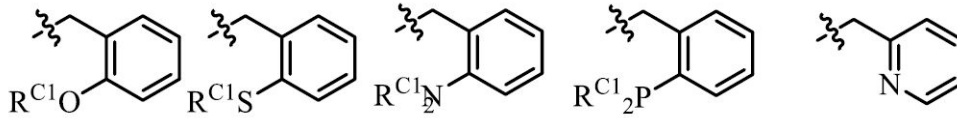
本開示は、X<sup>A</sup>が、置換ベンジルまたはヘテロアリールベンジルであることを除き、本明細書に記載の第2のオレフィン重合プロ触媒(B)をさらに提供する。

【0148】

本開示は、X<sup>A</sup>が、

50

## 【化 4 1】



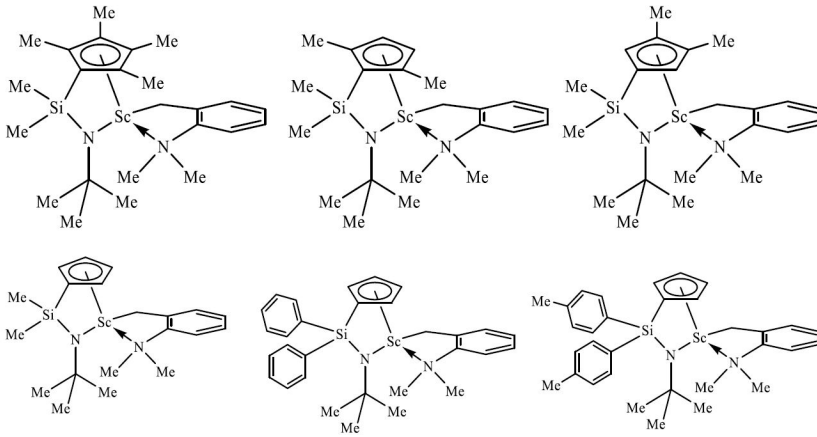
からなる群から選択されることを除き、本明細書に記載の第 2 のオレフィン重合プロ触媒 ( B ) をさらに提供する。

## 【 0 1 4 9】

本開示は、1 つ以上の触媒が以下のうちの 1 つ以上を含むことを除き、本明細書に記載の第 2 のオレフィン重合プロ触媒 ( B ) をさらに提供する。

10

## 【化 4 2 - 1】



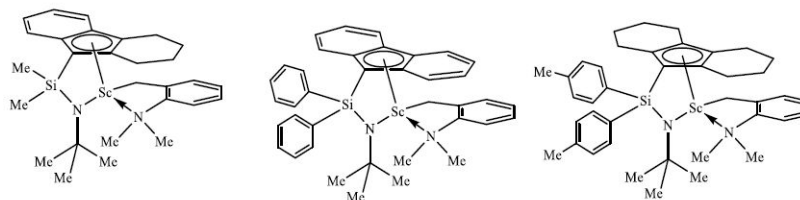
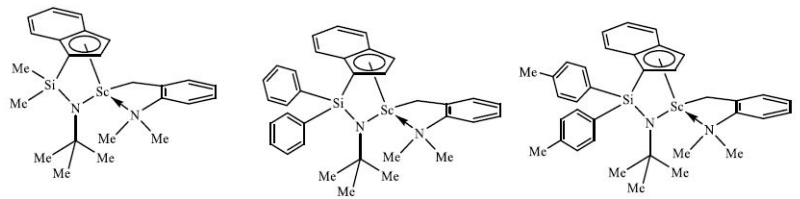
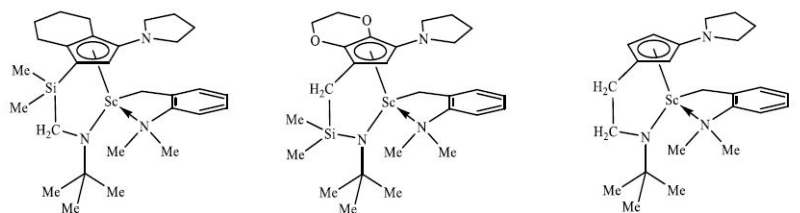
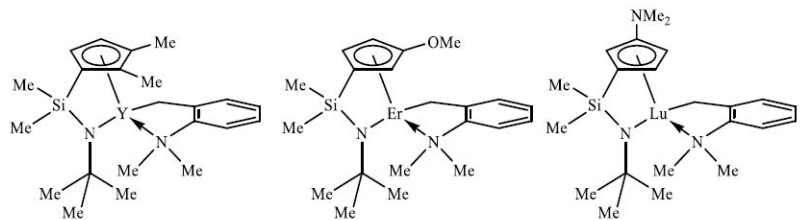
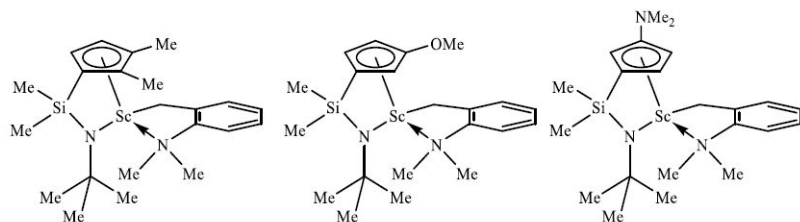
20

30

40

50

## 【化 4 2 - 2】



10

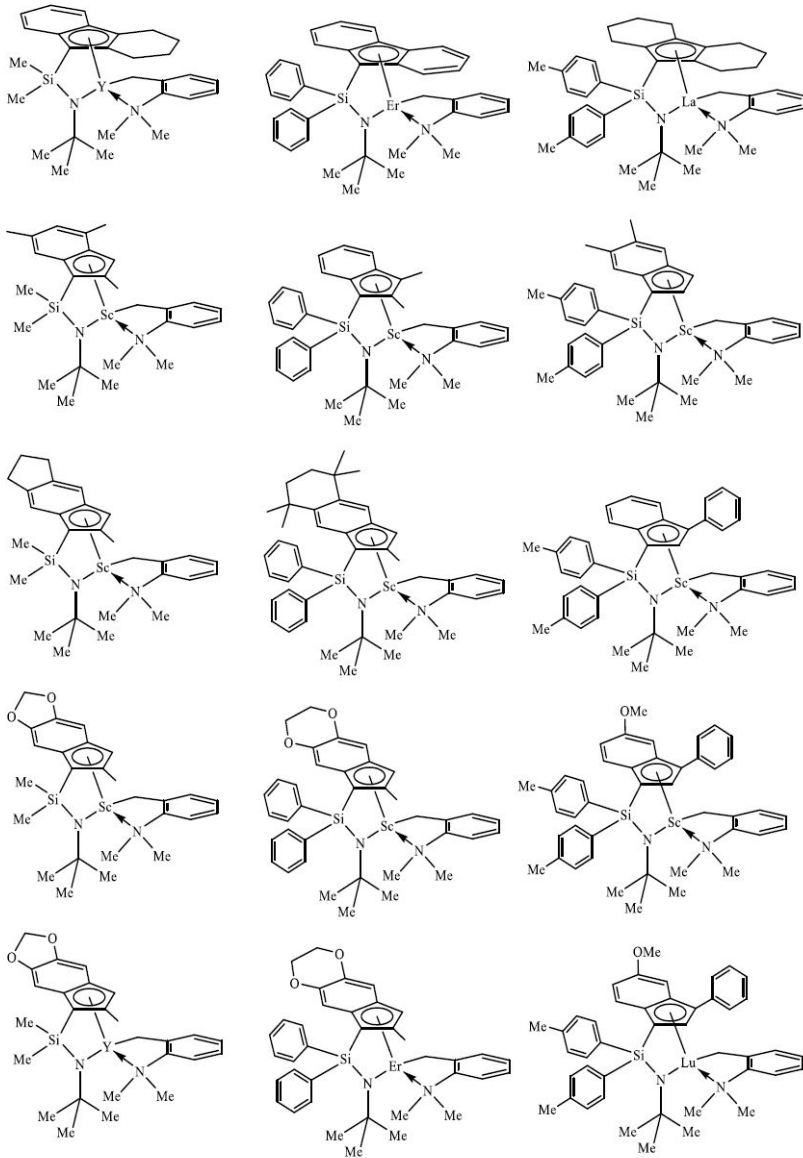
20

30

40

50

【化 4 2 - 3】



10

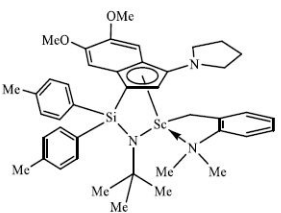
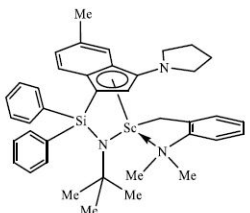
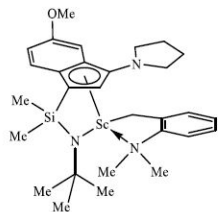
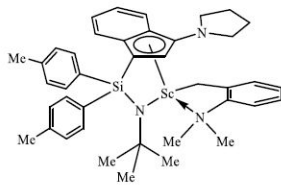
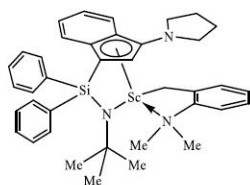
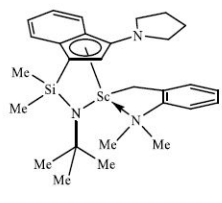
20

30

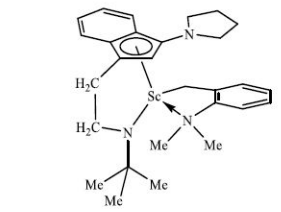
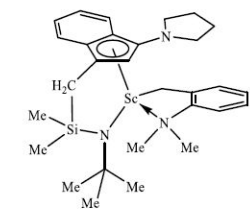
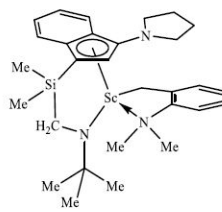
40

50

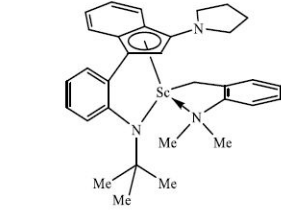
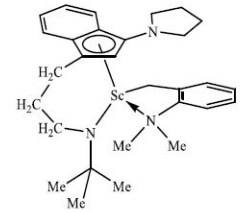
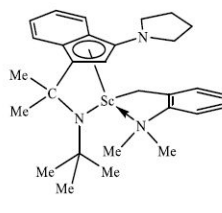
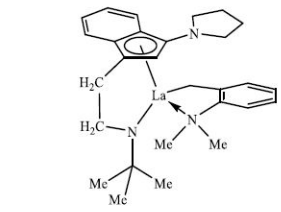
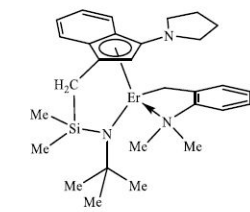
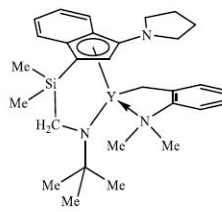
【化 4 2 - 4】



10



20

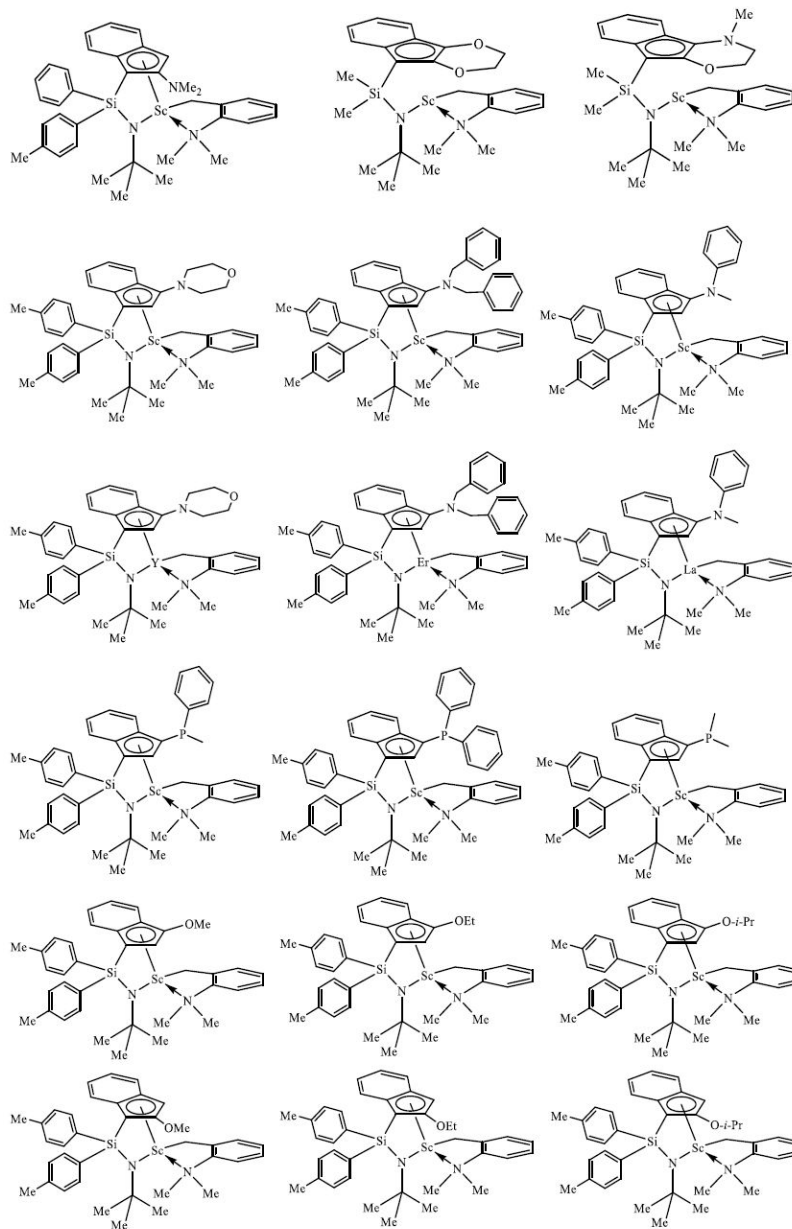


30

40

50

## 【化 4 2 - 5】



10

20

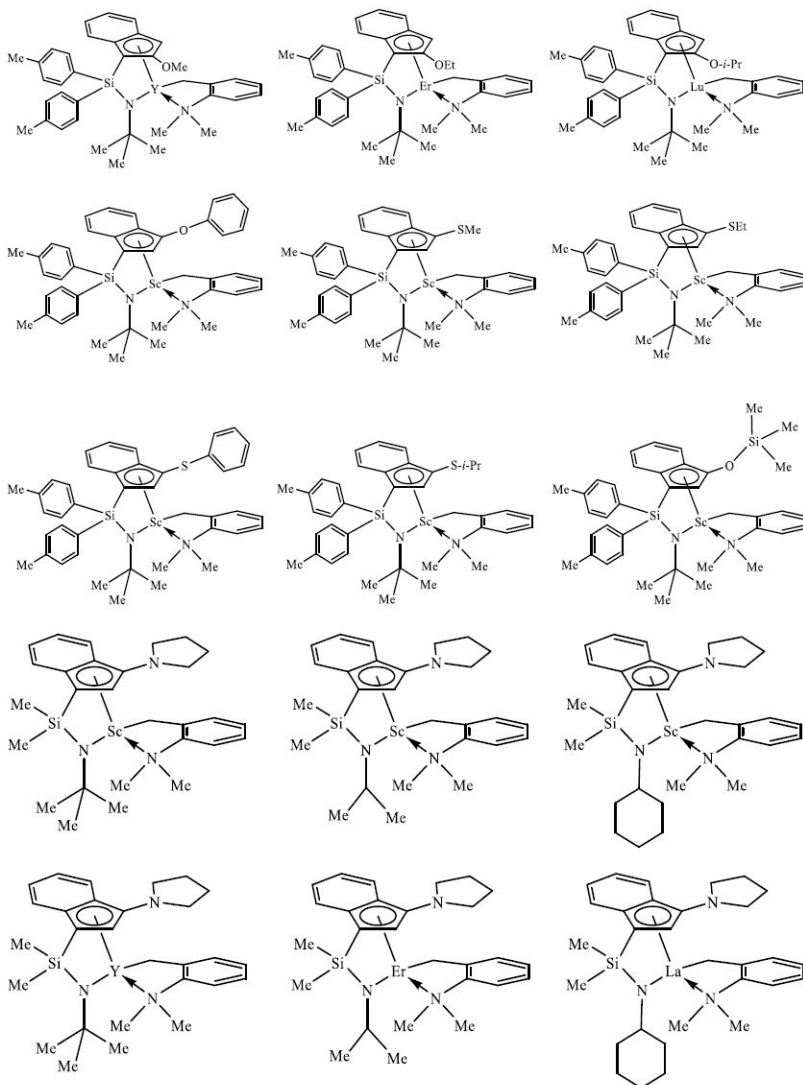
30

40

50



【化 4 2 - 6】



10

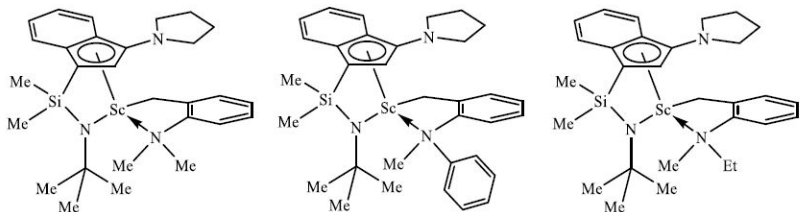
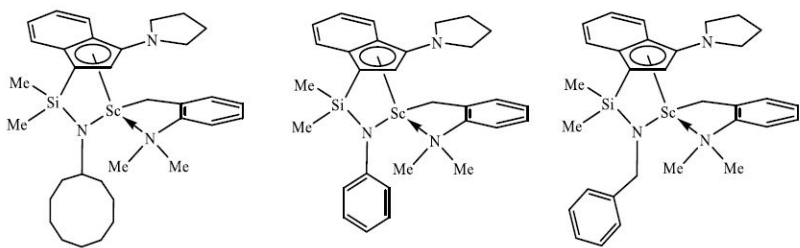
20

30

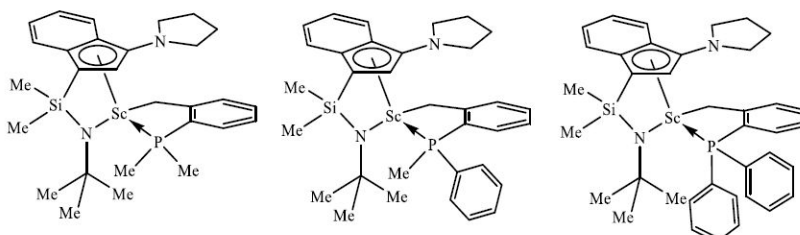
40

50

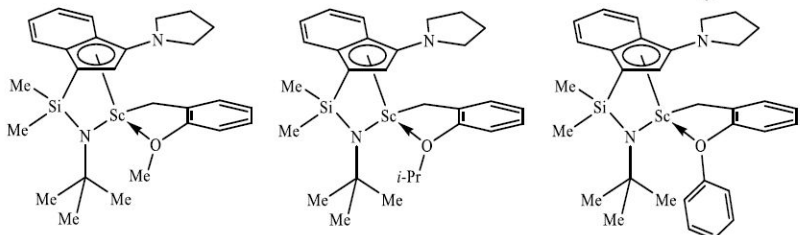
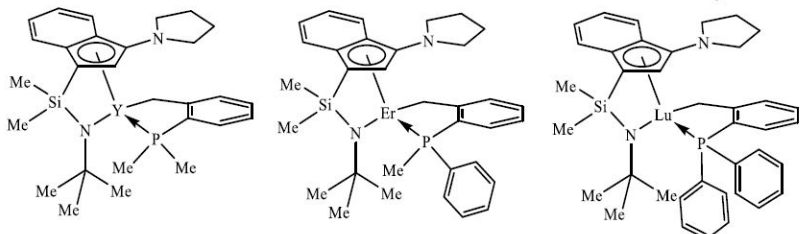
【化 4 2 - 7】



10



20

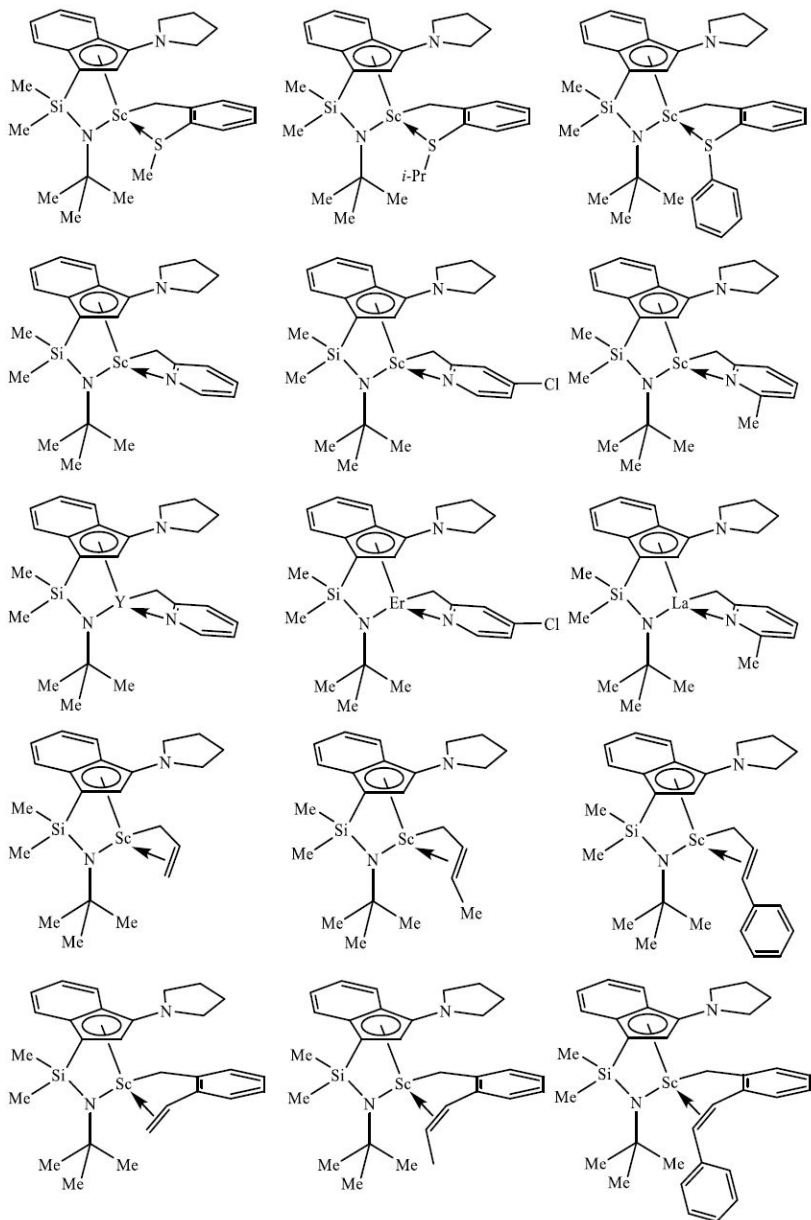


30

40

50

【化 4 2 - 8】



10

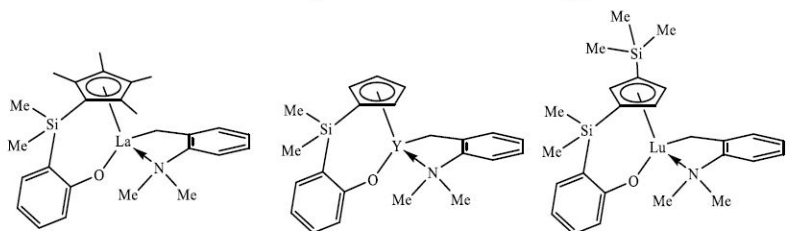
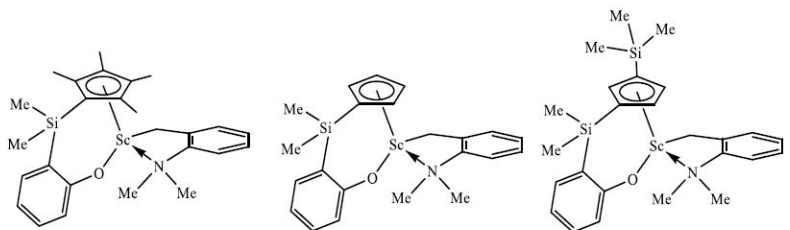
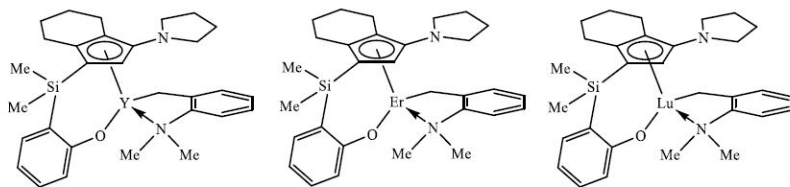
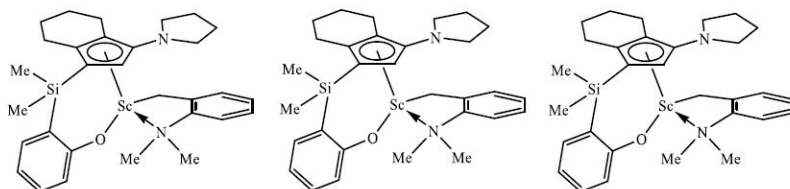
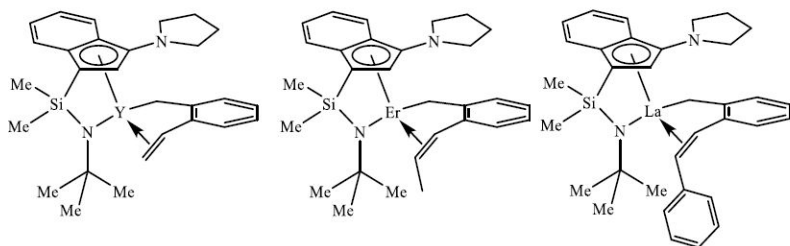
20

30

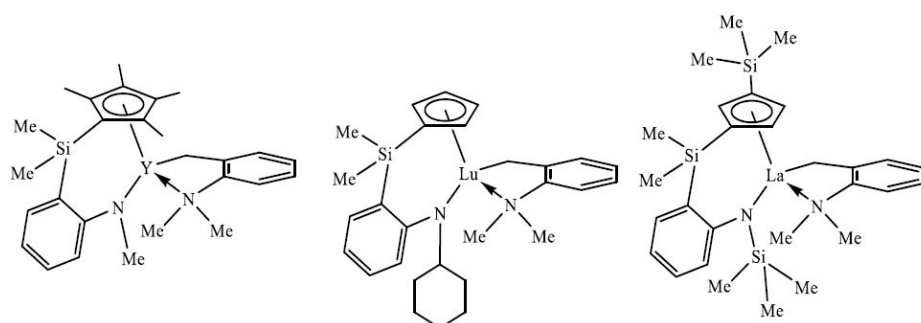
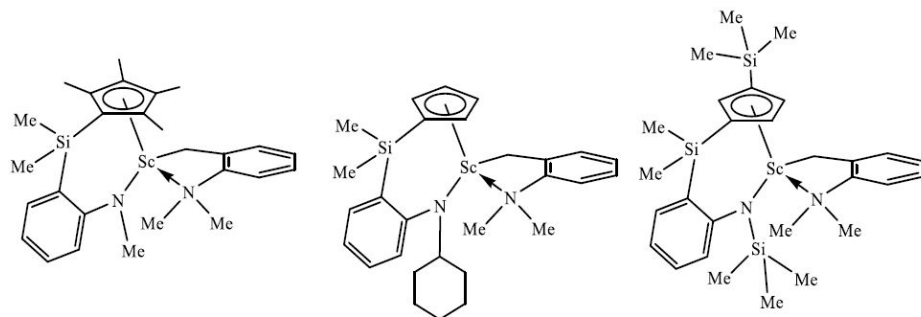
40

50

【化 4 2 - 9】



【化 4 2 - 10】



10

20

30

40

50

## 【 0 1 5 0 】

## 活性化剤 / 共触媒

活性化剤は、プロ触媒に接触させるか、またはプロ触媒と組み合わせることにより、プロ触媒をオレフィン重合に関して活性にする添加剤である。一般的に使用される活性化剤は、モノアニオン性配位子、典型的にはアルキル基、場合によってはベンジルまたはメチル基を抽出し、活性化剤の一部として誘導されるかまたは存在する弱配位または非配位アニオンを有する、プロ触媒のカチオン性金属 - 配位子錯体を形成する。例えば、この種類の活性化剤には以下が含まれる： $[R_3NH]^+$ （アンモニウム）系活性化剤、例えば、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）ボレートなどのブレンステッド酸；およびルイス酸、例えば、アルキルアルミニウム、ポリマーもしくはオリゴマーのアルモキサン（アルミノキサンとしても知られている）、ボラン（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランなど）、またはカルボカチオン種（トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなど）。アルモキサン単独を活性化剤として使用する場合、用いられるアルモキサンのモル数は、金属 - 配位子錯体のモル数の少なくとも100倍であることが好ましい。アルモキサンの充填量が少ないと、活性化剤として作用せず、むしろ除去剤として機能する。除去剤は、触媒を添加する前に反応器内の不純物を封鎖するため、活性化剤の性質ではない。

10

## 【 0 1 5 1 】

本明細書に使用するのに好適な活性化共触媒としては、アルキルアルミニウム、ポリマーまたはオリゴマーアルモキサン（アルミノキサンとしても知られる）、中性ルイス酸、および非ポリマー、非配位、イオン形成化合物（酸化条件下でのそのような化合物の使用を含む）が挙げられる。好適な活性化技術は、バルク電気分解である。前述の活性化共触媒および技術のうちの1つ以上の組み合わせもまた企図される。「アルキルアルミニウム」という用語は、モノアルキルアルミニウムジヒドリドもしくはモノアルキルアルミニウムジハロゲン化物、ジアルキルアルミニウムヒドリドもしくはジアルキルアルミニウムハロゲン化物、またはトリアルキルアルミニウムを意味する。アルミノキサンおよびそれらの調製は、例えば、米国特許第6,103,657号で知られている。好ましいポリマーまたはオリゴマーアルモキサンの例は、メチルアルモキサン、トリイソブチルアルミニウム変性メチルアルモキサン、およびイソブチルアルモキサンである。

20

## 【 0 1 5 2 】

例示的なルイス酸活性化共触媒は、本明細書に記載されているように1～3つのヒドロカルビル置換基を含有する第13族金属化合物である。いくつかの実施形態では、例示的な第13族金属化合物は、トリ（ヒドロカルビル） - 置換 - アルミニウムまたはトリ（ヒドロカルビル） - ホウ素化合物である。いくつかの他の実施形態では、例示的な第13族金属化合物は、トリ（（ $C_1 \sim C_{10}$ ）アルキル）アルミニウムもしくはトリ（（ $C_6 \sim C_{18}$ ）アリール）ホウ素化合物、およびそれらのハロゲン化（過ハロゲン化を含む）誘導体である。いくつかの他の実施形態では、例示的な第13族金属化合物は、トリス（フルオロ置換フェニル）ボラン、他の実施形態では、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランである。いくつかの実施形態では、活性化共触媒は、トリス（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル）ボレート（例えば、トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート）またはトリ（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル）アンモニウムテトラ（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル）ボレート（例えば、ビス（オクタデシル）メチ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）である。本明細書で使用されるとき、「アンモニウム」という用語は、（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル） $_4N^+$ 、（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル） $_3N(H)^+$ 、（（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル） $_2N(H)_2^+$ 、（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビル $N(H)_3^+$ 、または $N(H)_4^+$ である窒素カチオンを意味し、各（ $C_1 \sim C_{20}$ ）ヒドロカルビルは、同一であっても異なってもよい。

30

40

## 【 0 1 5 3 】

中性ルイス酸活性化共触媒の例示的な組み合わせとしては、トリ（（ $C_1 \sim C_4$ ）アルキル）アルミニウムとハロゲン化トリ（（ $C_6 \sim C_{18}$ ）アリール）ホウ素化合物、特に

50

トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランとの組み合わせを含む混合物が挙げられる。他の例示的な実施形態は、そのような中性ルイス酸混合物とポリマーまたはオリゴマーアルモキサンとの組み合わせ、および単一の中性ルイス酸、特にトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランとポリマーまたはオリゴマーアルモキサンとの組み合わせである。（金属 - 配位子錯体）：（トリス（ペンタフルオロ - フェニルボラン））：（アルモキサン）[例えば（第4族金属 - 配位子錯体）：（トリス（ペンタフルオロ - フェニルボラン））：（アルモキサン）]の例示的なモル数比は、1：1：1～1：10：30であり、他の例示的な実施形態は、1：1：1.5～1：5：10である。

#### 【0154】

以下の米国特許には、異なる金属 - 配位子錯体に関して多くの活性化共触媒および活性化技術が以前に教示されている：US 5,064,802、US 5,153,157、US 5,296,433、US 5,321,106、US 5,350,723、US 5,425,872、US 5,625,087、US 5,721,185、US 5,783,512、US 5,883,204、US 5,919,983、US 6,696,379、およびUS 7,163,907。好適なヒドロカルビルオキシドの例は、US 5,296,433に開示されている。付加重合触媒に好適なブレンステッド酸塩の例は、US 5,064,802、US 5,919,983、US 5,783,512に開示されている。付加重合触媒用の活性化共触媒としてのカチオン性酸化剤および非配位性の相溶性アニオンの好適な塩の例は、US 5,321,106に開示されている。付加重合触媒用の活性化共触媒としての好適なカルベニウム塩の例は、US 5,350,723に開示されている。付加重合触媒用の活性化共触媒としての好適なシリリウム塩の例は、US 5,625,087に開示されている。アルコール、メルカプタン、シラノール、およびオキシムとトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランとの好適な錯体の例は、US 5,296,433に開示されている。これらの触媒のいくつかは、US 6,515,155（B1）の一部、第50欄の第39行から第56欄の第55行にも記載されており、その一部のみが参照により本明細書に組み込まれる。

#### 【0155】

いくつかの実施形態では、カチオン形成共触媒、強ルイス酸、またはそれらの組み合わせなどの1つ以上の共触媒と組み合わせることによって、本開示のプロ触媒を活性化して活性触媒組成物を形成することができる。使用に好適な共触媒は、ポリマーまたはオリゴマーアルミノキサン、特にメチルアルミノキサン、および不活性、相溶性、非配位性、イオン形成化合物を含む。例示的な好適な共触媒としては、変性メチルアルミノキサン（MMAO）、ビス（水素化タローアルキル）メチルアンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）、トリエチルアルミニウム（TEA）、およびそれらの任意の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0156】

いくつかの実施形態では、前述の活性化共触媒のうちの1つ以上は、互いに組み合わせて使用される。特に好ましい組み合わせは、トリ（（C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>）ヒドロカルビル）アルミニウム、トリ（（C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>）ヒドロカルビル）ボラン、またはホウ酸アンモニウムとオリゴマーもしくはポリマーアルモキサン化合物との混合物である。本開示の例示的な実施形態では、共触媒は[（C<sub>16</sub>-18H<sub>33</sub>-37）-2CH<sub>3</sub>NH]テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート塩である。

#### 【0157】

1つ以上の共触媒の総モル数と活性化共触媒のうちの1つ以上の総モル数との比は、1：10,000～100：1である。いくつかの実施形態では、この比は、少なくとも1：5000であり、他のいくつかの実施形態では少なくとも1：1000、および10：1以下であり、他のいくつかの実施形態では、1：1以下である。アルモキサン単独を活性化共触媒として使用する場合、用いられるアルモキサンのモル数は、共触媒のモル数の少なくとも100倍であることが好ましい。トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン単独を活性化共触媒として使用する場合、いくつかの他の実施形態では、1つ以上の共触

10

20

30

40

50

媒の総モル数に対して用いられるトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランのモル数は、  
1 : 0.5 ~ 1 : 10、いくつかの他の実施形態では、1 : 1 ~ 1 : 6、いくつかの他の  
実施形態では、1 : 1 ~ 1 : 5である。残りの活性化共触媒は一般に、1つ以上の共触媒  
の総モル量におおよそ等しいモル量で用いられる。

【0158】

#### 重合プロセス

任意の従来の重合プロセスが、本開示のブロックコポリマーを製造するために用いら  
れ得る。そのような従来の重合プロセスとしては、1つ以上の従来の反応器、例えば、ル  
ープ反応器、等温反応器、流動床反応器、攪拌槽型反応器、バッチ式反応器の並列、直列  
、および/またはそれらの任意の組み合わせを用いた、溶液重合プロセス、気相重合プロ  
セス、スラリー、または粒子形成重合プロセス、およびそれらの組み合わせが挙げられる  
が、これらに限定されない。

10

【0159】

本開示のある特定の実施形態では、マルチブロックコポリマーは、第1のオレフィン  
重合プロ触媒（A）、第2のオレフィン重合プロ触媒（B）、1つ以上の共触媒、および  
チェーンシャトリング剤（C）を用いる溶液重合プロセスを介して調製される。

【0160】

第1のオレフィン重合プロ触媒A、第2のオレフィン重合プロ触媒B、1つ以上の共  
触媒、および連鎖シャトリング剤Cを用いる本開示の重合プロセスは、図1を参照するこ  
とによりさらに説明され得、図1では、重合条件下で、活性触媒部位12に付着したポリ  
マー鎖13を形成する活性触媒部位A、10が例解される。同様に、活性触媒部位B、2  
0は、活性触媒部位22に付着した分化したポリマー鎖23を生成する。活性触媒B、1  
4によって生成されたポリマー鎖に付着したチェーンシャトリング剤C1は、そのポリマ  
ー鎖23を、触媒部位Aに付着したポリマー鎖13に交換する。重合条件下でのさらなる  
連鎖成長により、活性触媒部位Aに付着したブロックコポリマー18の形成が生じる。同  
様に、活性触媒部位A、24によって生成されたポリマー鎖に付着したチェーンシャトリ  
ング剤C2は、そのポリマー鎖13を、触媒部位Bに付着したポリマー鎖23に交換する  
。重合条件下でのさらなる連鎖成長により、活性触媒部位Bに付着したマルチブロックコ  
ポリマー28の形成が生じる。成長中のマルチブロックコポリマーは、シャトリング剤C  
によって活性触媒Aと活性触媒Bとの間で繰り返し交換され、結果として、反対の活性触  
媒部位への交換が起こるたびに、異なる特性のブロックまたはセグメントが形成される。  
成長中のポリマー鎖は、チェーンシャトリング剤に結合した状態で回収され、所望の場合  
、官能化される。あるいは、得られたポリマーは、プロトン源または他の殺傷剤の使用を  
通して、活性触媒部位またはシャトリング剤からの切断により回収されてもよい。

20

30

【0161】

それぞれのセグメントまたはブロック、および特にポリマー鎖の末端セグメントの組  
成は、プロセス条件または他のプロセス変数の選択によって影響を受け得ると考えられる  
（そのような考えに縛られることを望むものではない）。本発明のポリマーにおいて、末  
端セグメントの性質は、それぞれの触媒の連鎖移動または連鎖停止の相対速度ならびにチ  
ェーンシャトリングの相対速度によって決定される。可能性のある連鎖停止機序には、  
- 水素脱離、モノマーへの - 水素移動、 - メチル脱離、および水素または有機シラン  
もしくは連鎖官能化剤などの他の連鎖停止試薬への連鎖移動が含まれるが、これらに限定  
されない。したがって、低濃度のチェーンシャトリング剤を使用する場合、ポリマー鎖末  
端の大部分が前述の連鎖停止機序のうちの1つによって重合反応器中で生成され、触媒（  
A）および（B）の連鎖停止の相対速度が支配的な連鎖停止部分を決定することになる。  
つまり、連鎖停止速度が最も速い触媒は、完成したポリマー中に比較的多くの連鎖末端セ  
グメントを生成することになる。

40

【0162】

対照的に、高濃度のチェーンシャトリング剤を使用する場合、反応器内および重合ゾ  
ーンを出る際のポリマー鎖の大部分は、チェーンシャトリング剤に付着または結合される

50

。これらの反応条件下では、重合触媒の連鎖移動の相対速度と2つの触媒のチェーンシャトリングの相対速度が、主に連鎖停止部分の属性を決定する。触媒(A)が触媒(B)より速い連鎖移動および/またはチェーンシャトリング速度を有する場合、連鎖末端セグメントの大部分は、触媒(A)によって生成されるものとなる。

#### 【0163】

チェーンシャトリング剤の中間濃度では、前述の3つの因子すべてが、完成したポリマーブロックの属性を決定するのに役立つ。前述の方法論は、2つ超のブロックタイプを有するマルチブロックポリマーの分析、ならびにこれらのポリマーの平均ブロック長およびブロック配列を制御するために拡張され得る。例えば、触媒1、2、および3の混合物を、各触媒タイプが異なるタイプのポリマーブロックを作製するチェーンシャトリング剤と共に使用すると、3つの異なるブロックタイプの直鎖状ブロックコポリマーが生成される。さらに、3つの触媒のシャトリング速度と伝播速度との比率が $1 > 2 > 3$ の順序に従う場合には、3つのブロックタイプの平均ブロック長は、 $3 > 2 > 1$ の順序に従い、2タイプブロックが3タイプブロックに隣接するケースは、1タイプブロックが2タイプブロックに隣接するケースよりもまれになる。

10

#### 【0164】

したがって、様々なブロックタイプのブロック長分布を制御する方法が存在することになる。例えば、触媒1、2、および3(2と3とは実質的に同じポリマーブロックタイプを生成する)、ならびにチェーンシャトリング剤を選択することにより、シャトリング速度は $1 > 2 > 3$ の順序に従い、得られるポリマーは、2および3の触媒から作製されたブロック長の二峰性分布を有することになる。

20

#### 【0165】

重合中、1つ以上のモノマーを含む反応混合物を、任意の好適な重合条件に従って活性化触媒組成物と接触させる。このプロセスは、高温および高圧の使用を特徴とする。所望であれば、水素を既知の技術に従って分子量制御のための連鎖移動剤として使用してもよい。他の同様の重合におけるように、用いられるモノマーおよび溶媒は、触媒失活が起こらないように十分に高い純度であることが極めて望ましい。減圧での揮発分除去、分子篩もしくは高表面積アルミナとの接触、または前述のプロセスの組み合わせなどのモノマー精製のための任意の好適な技術を使用することができる。1つ以上の化学的または物理的特性が異なるポリマーを生成するために、本発明のプロセスにおける1つ以上の触媒および/またはモノマーに対するチェーンシャトリング剤の割合を変更してもよいことが、当業者には理解されるであろう。本発明、特にスラリー重合または気相重合において、担体を使用してもよい。好適な担体としては、固体、粒状、高表面積、金属酸化物、半金属酸化物、またはそれらの混合物(本明細書では互換的に無機酸化物と呼ぶ)が挙げられる。例としては、タルク、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、 $\text{Sn}_2\text{O}_3$ 、アルミノシリケート、ボロシリケート、粘土、およびこれらの混合物が挙げられる。好適な担体は、表面積が、B.E.T.法を用いて窒素ポロシメトリーによって決定して、好ましくは $10 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ である。平均粒径は、典型的には $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

30

40

#### 【0166】

本発明の一実施形態では、本触媒組成物および任意選択の担体を噴霧乾燥するか、ないしは別の方法で、固体の粒状形態で回収して、容易に輸送および取り扱える組成物を提供してもよい。液体含有スラリーを噴霧乾燥するための好適な方法は当技術分野において周知であり、本明細書において有用に使用される。本明細書で使用するための噴霧乾燥触媒組成物のための好ましい技術は、米国特許第5,648,310号および同第5,672,669号に記載されている。

#### 【0167】

重合は、連続重合、好ましくは連続溶液重合(触媒成分、シャトリング剤、モノマー、ならびに任意で溶媒、アジュバント、除去剤、および重合助剤が反応帯域に連続的に供

50



給され、ポリマー生成物が連続的に除去されるもの)として実行されることが望ましい。この文脈において使用される場合、反応物質の断続的な添加および規則的または不規則な小間隔での生成物の除去が存在し、その結果、時間の経過と共に全体的なプロセスが実質的に連続的であるプロセスが、「連続的」および「連続的に」という用語の範囲内である。触媒組成物は、高圧、溶液、スラリー、または気相重合プロセスにおいて有利に用いることができる。溶液重合プロセスの場合、用いられる重合条件下でポリマーが可溶性である液体希釈剤中で、触媒成分の均一な分散液を用いることが望ましい。1つのこのようなプロセスは米国特許第5,783,512号に開示されており、このプロセスは、金属錯体または共触媒のいずれかがさほど可溶性ではない場合に、非常に微細なシリカまたは類似の分散剤を利用して、このような均一系触媒分散液を製造する。本発明の新規のポリマーを調製するための溶液プロセス、特に連続溶液プロセスは、好ましくは80 ~ 250、より好ましくは100 ~ 210、最も好ましくは110 ~ 210の温度で実行される。高圧プロセスは、通常、100 ~ 400の温度および500バール(50 MPa)を上回る圧力で実行される。スラリープロセスは、不活性炭化水素希釈剤を使用し、また、0から、得られるポリマーが不活性重合媒体中で実質的に可溶となる温度直下までの温度を使用する。スラリー重合における好ましい温度は、30から、好ましくは60から、115まで、好ましくは100までである。圧力は、典型的には、大気圧(100 kPa)から500 psi(3.4 MPa)の範囲である。前述のプロセスのすべてにおいて、好ましくは、連続的または実質的に連続的な重合条件が用いられる。このような重合条件、特に、2つ以上の活性重合触媒種を用いる連続溶液重合プロセスの使用により、高い反応器温度の使用が可能となり、その結果、高い収率および効率でマルチブロックコポリマーまたはセグメント化コポリマーを経済的に製造できるようになる。均一反応条件およびプラグフロー反応条件の両方を用いることができる。後者の条件は、ブロック組成の漸減が望ましい場合に好ましい。

#### 【0168】

触媒(A)および(B)の両方は、必要な金属錯体を、重合が行われる溶媒に、または最終反応混合物と適合する希釈剤中に添加することによって、均質な組成物として調製されてもよい。所望の共触媒または活性化剤、およびシャトリング剤は、重合されることになるモノマーおよび任意の追加の反応希釈剤と組み合わせる前、組み合わせると同時に、または組み合わせた後のいずれかで、触媒組成物と組み合わせられてもよい。

#### 【0169】

常に、個々の成分およびあらゆる活性触媒組成物は、酸素および水分から保護されなければならない。したがって、触媒成分、シャトリング剤、および活性化触媒は、酸素および水分のない雰囲気、好ましくは窒素などの乾燥した不活性ガス下で調製および貯蔵されなければならない。

#### 【0170】

本発明の範囲を何ら限定することはないが、そのような重合プロセスを実行するための1つの手段は、以下のとおりである。攪拌槽型反応器には、重合されるモノマーが任意の溶媒または希釈剤と共に連続的に導入される。反応器は、任意の溶媒または希釈剤および溶解したポリマーと共に、実質的にモノマーからなる液相を含有する。好ましい溶媒としては、C<sub>4-10</sub>炭化水素またはそれらの混合物、特に、ヘキサンなどのアルカンまたはアルカンの混合物、および重合に用いられるモノマーのうち1つ以上が挙げられる。プロ触媒は、共触媒およびチェーンシャトリング剤と共に、反応器液相またはその任意の再利用部分に、連続的または断続的に導入される。反応器温度および圧力は、溶媒/モノマー比、触媒添加速度を調節することによって、および冷却もしくは加熱コイル、ジャケット、またはそれらの両方によって制御され得る。重合速度は、触媒添加速度によって制御される。ポリマー生成物中のエチレン含有量は、反応器内のエチレン対モノマーの比によって決定され、この比は、これらの構成成分の反応器へのそれぞれの供給速度を操作することによって制御される。ポリマー生成物の分子量は、当技術分野で周知のように、任意選択で、温度、モノマー濃度などの他の重合変数を制御することによって、または前述

10

20

30

40

50

のチェーンシャトルリング剤によって、制御される。反応器を出た後、流出物は、水、水蒸気、またはアルコールなどの触媒停止剤と接触する。ポリマー溶液は任意選択で加熱され、ポリマー生成物は、ガス状モノマーおよび残渣溶媒または希釈剤を減圧下で蒸発させ、必要に応じて脱揮発押出機などの装置内でさらなる脱揮発を実行することによって、回収される。連続プロセスにおいて、反応器内の触媒およびポリマーの平均滞留時間は、一般に、5分間～8時間、好ましくは10分間～6時間である。

**【0171】**

あるいは、前述の重合は、異なる領域間に確立される、モノマー、触媒、またはシャトルリング剤勾配を用いてまたは用いずに、連続ループ反応器内で実行されてもよく、これは、触媒および/または連鎖移動剤の別々の添加を任意選択で伴い、断熱もしくは非断熱溶液重合条件下、または前述の反応器条件の組み合わせで動作する。好適なループ反応器およびそれと共に使用するための様々な好適な動作条件の例は、米国特許第5,977,251号、同第6,319,989号および同第6,683,149号に見出される。

10

**【0172】**

所望されるものではないが、触媒組成物はまた、以前に開示されたように、必要な成分を不活性無機または有機粒子状固体上に吸着させることによって、不均一系触媒として調製および使用することもできる。好ましい実施形態では、不均一系触媒は、不活性無機化合物と活性水素含有活性剤との反応生成物、特にトリ(C1-4アルキル)アルミニウム化合物と(4-ヒドロキシ-3,5-ジ三級ブチルフェニル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのアンモニウム塩などのヒドロキシアリールトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのアンモニウム塩化合物との反応生成物を共沈させることによって調製される。不均一形態または担持形態で調製される場合、触媒組成物は、スラリーまたは気相重合において使用されてもよい。実用上の制限として、スラリー重合は、ポリマー生成物が実質的に不溶性である液体希釈剤中で行われる。好ましくは、スラリー重合用の希釈剤は、5個未満の炭素原子を有する1つ以上の炭化水素である。必要に応じて、エタン、プロパン、ブタンなどの飽和炭化水素を、希釈剤として全体的にまたは部分的に使用してもよい。溶液重合の場合と同様に、 $\alpha$ -オレフィンコモノマーまたは異なる $\alpha$ -オレフィンモノマーの混合物を、希釈剤として全体的にまたは部分的に使用してもよい。最も好ましくは、希釈剤の少なくとも大部分は、重合されることになる $\alpha$ -オレフィンモノマー(単数または複数)を含む。

20

30

**【0173】**

気相重合プロセスにおける使用に対して好ましくは、担体材料および得られる触媒は、20～200 $\mu$ m、より好ましくは30 $\mu$ m～150 $\mu$ m、最も好ましくは50 $\mu$ m～100 $\mu$ mの中央粒径を有する。スラリー重合プロセスにおける使用に対して好ましくは、担体は、1 $\mu$ m～200 $\mu$ m、より好ましくは5 $\mu$ m～100 $\mu$ m、最も好ましくは10 $\mu$ m～80 $\mu$ mの中央粒径を有する。

**【0174】**

本明細書における使用に好適な気相重合プロセスは、ポリプロピレン、エチレン/ $\alpha$ -オレフィンコポリマー、および他のオレフィンポリマーの製造のために商業的に大規模に使用されている既知のプロセスと実質的に同様である。使用される気相プロセスは、例えば、重合反応ゾーンとして機械的攪拌床またはガス流動床を使用する種類のものであり得る。重合反応が、多孔板または流動グリッドの上方に支持または懸濁されたポリマー粒子の流動床を含む垂直円筒重合反応器中で流動化ガスの流れによって行われるプロセスが好ましい。

40

**【0175】**

床を流動化するために用いられるガスは、重合されることになるモノマー(単数または複数)を含み、また床から反応熱を除去するための熱交換媒体としても機能する。高温ガスは、通常は、流動床よりも広い直径を有する、速度低下ゾーンとしても知られる静穏化ゾーンを介して、反応器の上部から現れ、ここで、ガス流中に混入した微粒子は、床に引き戻される機会を有する。サイクロンを使用して、高温ガス流から超微粒子を除去する

50

ことも有利であり得る。次いで、ガスは、通常、送風機または圧縮機および1つ以上の熱交換器によって床へと再循環され、重合熱のガスが揮散する。

【0176】

冷却された再循環ガスによって提供される冷却に加えて、床を冷却する好ましい方法は、揮発性液体を床に供給して、凝縮モードでの動作と呼ばれることが多い蒸発冷却効果を提供することである。この場合に用いられる揮発性液体は、例えば、揮発性不活性液体、例えば、3～8個、好ましくは4～6個の炭素原子を有する飽和炭化水素であり得る。モノマーまたはコモノマー自体が、揮発性液体であるか、またはそのような液体を提供するために凝縮できる場合、これを好適に床に供給して蒸発冷却効果を提供することができる。揮発性液体は、高温流動床で蒸発して、流動化ガスと混合するガスを形成する。揮発性液体がモノマーまたはコモノマーである場合、これは床でいくらかの重合を受けることになる。蒸発した液体は、次に、高温の再循環ガスの一部として反応器から現れ、再循環ループの圧縮/熱交換部に入る。再循環ガスは熱交換器で冷却され、ガスが冷却される温度が露点を下回ると、液体がガスから沈殿する。この液体は、流動床に連続的に再循環されることが望ましい。沈殿した液体を、再循環されたガス流で運ばれる液滴として床に再循環することが可能である。この種類のプロセスは、例えば、EP 89691、US 4,543,399、WO 94/25495、およびUS 5,352,749に記載されている。液体を床に再循環する特に好ましい方法は、液体を再循環ガス流から分離すること、およびこの液体を床に直接再注入することであり、好ましくは床内で液体の微細な液滴を生成する方法を使用する。この種類のプロセスは、WO 94/28032に記載されている。ガス流動床で起こる重合反応は、本発明に従う触媒組成物の連続的または半連続的付加により触媒される。触媒組成物は、例えば、液体不活性希釈剤中で少量のオレフィンモノマーを重合することにより、予備重合ステップに供され、同様にオレフィンポリマー粒子に埋め込まれた支持された触媒粒子を含む触媒複合体を提供する。ポリマーは、流動床内で、触媒組成物、支持された触媒組成物、または予備重合された触媒組成物の流動粒子上でモノマーまたはモノマー混合物を重合することにより直接生成される。重合反応の開始は、好ましくは所望のポリマーと類似した予備成形されたポリマー粒子の床を使用し、触媒組成物、モノマー、および任意の他のガス（気相凝縮モードで動作する場合、希釈ガス、水素連鎖移動剤、または不活性凝縮性ガスなどの、再循環ガス流に含めることが望ましい）を導入する前に不活性ガスまたは窒素で乾燥することにより床を調整することで達成される。生成されたポリマーは、所望により流動床から連続的または半連続的に排出される。

【0177】

本発明の実施に最も好適な気相プロセスは、反応器の反応ゾーンへの反応物の連続供給および反応器の反応ゾーンからの生成物の除去を提供し、それにより反応器の反応ゾーンにおけるマクロスケールの定常状態環境を提供する連続プロセスである。生成物は、既知の技術に従って、減圧および任意選択で高温（脱揮）にさらすことにより、容易に回収される。典型的には、気相プロセスの流動床は、50 を超える温度、好ましくは60～110、より好ましくは70～110 で動作する。

【0178】

本発明のプロセスにおける使用に適合性のある気相プロセスの例は、米国特許第4,588,790号、同第4,543,399号、同第5,352,749号、同第5,436,304号、同第5,405,922号、同第5,462,999号、同第5,461,123号、同第5,453,471号、同第5,032,562号、同第5,028,670号、同第5,473,028号、同第5,106,804号、同第5,556,238号、同第5,541,270号、同第5,608,019号、および同第5,616,661号に開示されている。

【0179】

前述のように、マルチブロックコポリマーの官能化誘導体も本発明に含まれる。例には、金属が用いられる触媒またはチェーンシャトル剤の残部である金属化ポリマー、

10

20

30

40

50

ならびにそのさらなる誘導体、例えば、金属化ポリマーを、酸素源、次いで水と反応させて、ヒドロキシル末端ポリマーを形成した生成物が含まれる。別の実施形態では、十分な空気または他の急冷剤を添加して、シャトリング剤とポリマーとの結合の一部または全部を開裂させ、それによりポリマーの少なくとも一部をヒドロキシル末端ポリマーに変換する。追加の例には、得られるポリマーの - ヒドリド脱離およびエチレン性不飽和によって形成されるオレフィン末端ポリマーが含まれる。

#### 【0180】

本発明の一実施形態において、マルチブロックコポリマーは、マレイン化（無水マレイン酸またはその等価物との反応）、金属化（例えば、任意選択でルイス塩基、特にアミン、例えばテトラメチルエチレンジアミンの存在下でのアルキルリチウム試薬による）により、または共重合プロセスでのジエンもしくはマスキングされたオレフィンの組み込みにより、官能化されてもよい。マスキングされたオレフィンを伴う重合の後、マスキング基、例えば、トリヒドロカルビルシランを除去することで、より容易に官能化された残留物が露出し得る。ポリマーの官能化技術は周知であり、例えば、米国特許第5,543,458号などに開示されている。

10

#### 【0181】

反応器を出るポリマー生成物のかなりの部分がチェーンシャトリング剤で終結しているので、さらなる官能化は比較的容易である。金属化ポリマー種は、アミン - 、ヒドロキシ - 、エポキシ - 、シラン - 、ケトン、エステル、ニトリル、および他の官能化末端ポリマー生成物を形成するための他のアルキル - アルミニウム、アルキル - ガリウム、アルキル - 亜鉛、またはアルキル - 1 族化合物に好適な化学反応などの周知の化学反応に利用することができる。本明細書における使用に適合性のある好適な反応技法の例は、Negishi、「Organometallics in Organic Synthesis」、Vol. 1 および 2、(1980)、ならびに有機金属および有機合成における他の標準的な教書に記載されている。

20

#### 【0182】

##### ポリマー生成物

ある特定の実施形態において、本開示の組成物 / 触媒系 / プロセスによって調製されるマルチブロックコポリマー（即ち、オレフィンブロックコポリマーまたはOBC）は、以下を有すると定義される：

30

#### 【0183】

(A) 1.0 ~ 10.0（例えば、1.0 ~ 9.0、1.0 ~ 8.0、1.0 ~ 7.0、1.0 ~ 6.0、1.0 ~ 5.0、1.5 ~ 5.0、1.5 ~ 4.0、1.7 ~ 3.5 など）の  $M_w / M_n$ 、少なくとも1つの摂氏での融点  $T_m$ 、およびグラム / 立方センチメートルでの密度  $d$ 、ここで、 $T_m$  および  $d$  の数値は、以下の関係に対応する：

$T_m = 2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$  ; ならびに / または

#### 【0184】

(B) 約 1.7 ~ 約 3.5 の  $M_w / M_n$ 、かつ  $J / g$  単位の融解熱  $H$ 、および最高 DSC ピークと最高 CRYSTAF ピークとの間の温度差として定義される摂氏度単位のデルタ量  $T$  を特徴とし、ここで、 $T$  および  $H$  の数値は、以下の関係を有する：

40

ゼロより大きく、最大  $130 J / g$  である  $H$  に関しては、 $T > -0.1299(H) + 62.81$ 、

$130 J / g$  を超える  $H$  に関しては、 $T < 48$ 、

ここで、CRYSTAF ピークは、累積ポリマーの少なくとも 5 パーセントを用いて決定され、ポリマーの 5 パーセント未満が同定可能な CRYSTAF ピークを有する場合、CRYSTAF 温度は、30 °C である；かつ / または

#### 【0185】

(C) エチレン / オレフィンインターポリマーの圧縮成形フィルムで測定した 300% 歪みおよび 1 サイクルでの弾性回復率  $R_e$ 、ならびにグラム / 立方センチメートル

50

での密度  $d$ 、エチレン/オレフィンインターポリマーが架橋相を実質的に有しない場合、 $R_e$  および  $d$  の数値は、以下の関係を満たす：

$$R_e > 1481 - 1629(d) ; \text{ならびに / または}$$

【0186】

(D) TREF を使用して分画したときに  $40 \sim 130$  で溶出し、画分が、同温度の間で溶出する同程度のランダムエチレンインターポリマー画分のものよりも少なくとも5パーセント高いモルモノマー含量を有することを特徴とする分子量画分、ここで、該同程度のランダムエチレンインターポリマーが、同じモノマー(複数可)を有し、メルトインデックス、密度、およびエチレン/オレフィンインターポリマーのもの(ポリマー全体に基づく)の10パーセント以内のモルモノマー含量を有する；ならびに / または

10

【0187】

(E)  $25$  での貯蔵弾性率  $G'(25)$  および  $100$  における貯蔵弾性率  $G'(100)$  を有し、ここで、 $G'(25)$  の  $G'(100)$  に対する割合は、約  $1:1 \sim$  約  $9:1$  の範囲にある；ならびに / または

【0188】

(F) TREF を用いて分画したときに  $40 \sim 130$  の間で溶出し、画分が、少なくとも  $0.5 \sim 1$  までのブロックインデックスおよび  $1.3$  を超える分子量分布  $M_w/M_n$  を有することを特徴とする、分子画分；ならびに / または

【0189】

20

(G) ゼロより大きく最大  $1.0$  の平均ブロックインデックスおよび  $1.3$  を超える分子量分布  $M_w/M_n$ 。オレフィンブロックコポリマーは、特性(A)～(G)のうちの1つ、いくつか、すべて、または任意の組み合わせを有してもよいことが理解される。ブロックインデックスは、米国特許第7,608,668号に詳述されるように決定することができ、この特許は、この目的のために参照により本明細書に組み込まれる。特性(A)～(G)を決定するための分析方法は、例えば、その目的のために参照により本明細書に組み込まれる、米国特許第7,608,668号、第31欄26行目～第35欄44行目に記載されている。

【0190】

ある特定の実施形態では、本開示の組成物/触媒系/プロセスにより調製されるオレフィンブロックコポリマーは、 $0.820 \text{ g/cc} \sim 0.925 \text{ g/cc}$  (例えば、 $0.860 \text{ g/cc} \sim 0.890 \text{ g/cc}$ ) の密度を有する。いくつかの実施形態では、本開示の組成物/触媒系/プロセスによって調製されるオレフィンブロックコポリマーは、ASTM D 1238 (190 / 2.16 kg) によって測定して、 $0.1 \text{ g/10分} \sim 1000 \text{ g/10分}$  (例えば、 $0.1 \text{ g/10分} \sim 500 \text{ g/10分}$ 、 $0.1 \text{ g/10分} \sim 100 \text{ g/10分}$ 、 $0.1 \text{ g/10分} \sim 50 \text{ g/10分}$ 、 $0.1 \text{ g/10分} \sim 35 \text{ g/10分}$ 、 $0.1 \text{ g/10分} \sim 30 \text{ g/10分}$ 、 $0.1 \text{ g/10分} \sim 20 \text{ g/10分}$ 、および / または  $0.1 \text{ g/10分} \sim 15 \text{ g/10分}$ ) のメルトインデックス(MI)を有する。ある特定の実施形態では、本開示の組成物/触媒系/プロセスによって調製されるオレフィンブロックコポリマーは、 $10,000 \sim 250,000 \text{ g/mol}$  (例えば、 $10,000 \sim 200,000 \text{ g/mol}$ 、および / または  $20,000 \sim 175,000 \text{ g/mol}$ ) の分子量を有する。ある特定の実施形態では、本開示の組成物/触媒系/プロセスによって調製されるオレフィンブロックコポリマーは、 $50 \text{ ppm} \sim 1000 \text{ ppm}$  (例えば、 $50 \text{ ppm} \sim 750 \text{ ppm}$ 、 $50 \text{ ppm} \sim 500 \text{ ppm}$ 、および / または  $75 \text{ ppm} \sim 400 \text{ ppm}$ ) の残留亜鉛含有量を有する。ある特定の実施形態では、本開示のオレフィンブロックコポリマーは、 $5.0$  未満 (例えば、 $4.0$  未満、 $3.5$  未満、 $3.0$  未満、 $2.9$  未満、 $2.8$  未満など) の分子量分布(MWDまたはPDI)を有する。ある特定の実施形態では、本開示のオレフィンブロックコポリマーは、 $100$  を超える熱機械抵抗(TMA)を有する。

30

40

【実施例】

50

## 【0191】

## 方法論

組み合わせた触媒効率：組み合わせた触媒効率を、調製されたオレフィンブロックコポリマーの質量（例えば、グラム数（g ポリマー））を両方のプロ触媒からの金属の質量（例えば、総グラム数（g 金属））で割ることによって計算する。

## 【0192】

SymRAD HT - GPC分析：分子量データは、ハイブリッドのSymyx / Dow built Robot - Assisted Dilution High - Temperature Gel Permeation Chromatographer (Sym - RAD - GPC) における分析によって決定した。ポリマー試料を、300 ppm のブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) によって安定化された10 mg / mLの濃度の1, 2, 4 - トリクロロベンゼン (TCB) 中に、160 で120分間加熱することによって溶解した。次いで、250  $\mu$ Lアリコートの試料を注入する直前に、各試料を1 mg / mLに希釈した。160 で流速2.0 mL / 分の2つのPolymer Labs PLgel 10  $\mu$ m MIXED - Bカラム (300 x 10 mm) をGPCに装備した。試料検出は、PolyChar IR4 検出器を濃度モードで使用して行った。この温度で、TCB中のポリスチレン (PS) およびホモポリエチレン (PE) の既知のMark - Houwink係数を使用して、PEに調整された見かけの単位を用いて、光散乱較正用 (narrow) PS 基準物質の従来の較正を利用した。

## 【0193】

示差走査熱量測定 (DSC)：溶融温度 ( $T_m$ )、ガラス転移温度 ( $T_g$ )、結晶化温度 ( $T_c$ )、および融解熱は、加熱 - 冷却 - 加熱温度プロファイルを用いて、示差走査熱量測定法 (DSC Q2000, TA Instruments, Inc.) によって測定してもよい。3 ~ 6 mg のポリマーのオープンパンDSC試料を、最初に室温から設定点まで毎分10 で加熱する。トレースを、TA Universal Analysis ソフトウェアまたはTA Instruments TRIOSソフトウェアを使用して個別に分析する。

## 【0194】

密度：密度測定は、ASTM D792に従って行う。

## 【0195】

メルトインデックス：ASTM D - 1238 (190 ; 2.16 kg および10 kg) に従って、 $I_2$  および  $I_{10}$  を測定する。

## 【0196】

$^{13}\text{C}$  NMR分光法： $^{13}\text{C}$  NMR分光法は、コモノマーのポリマーへの組み込みを測定するための当該技術分野で既知の多くの技術のうちの1つである。この技術の例は、参照により全体が本明細書に組み込まれるRandall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201 - 317 (1989)) において、エチレン / - オレフィンコポリマーのコモノマー含有量の決定のために記載されている。エチレン / オレフィンインターポリマーのコモノマー含有量を決定するための基本手順は、試料中の異なる炭素に対応するピークの強度が、試料中の寄与する核の総数に正比例する条件下で、 $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルを得ることを含む。この比例関係を確実にするための方法は、当該技術分野において既知であり、パルス後の緩和のための十分な許容時間、ゲートデカップリング技術、緩和剤の使用などを含む。ピークまたはピーク群の相対強度は、実際には、当該ピークをコンピュータで積分することにより得られる。スペクトルを得てピークを積分した後、コモノマーに関連するこれらのピークが割り当てられる。この割り当ては、既知のスペクトルもしくは文献の参照、またはモデル化合物の合成および分析、または同位体で標識されたコモノマーの使用により行うことができる。コモノマーのモル%は、前述のRandallの参考文献に記載されているように、インターポリマー中の全モノマーのモル数に対応する積分に対する、コモノ

マーのモル数に対応する積分の比により決定することができる。

【0197】

本開示のエチレン/オレフィンインターポリマーのソフトセグメント重量パーセントおよびハードセグメント重量パーセントは、DSCによって決定され、本開示のエチレン/オレフィンインターポリマーのソフトセグメント中のモノマーのモル%は、 $^{13}\text{C}$  NMR分光法、および参照により全体が本明細書に組み込まれるWO2006/101966(A1)に記載の方法によって決定される。

【0198】

$^{13}\text{C}$  NMR分析：試料を、10 mmのNMRチューブ中で、およそ2.7 gのテトラクロロエタン- $d_2$ /オルトジクロロベンゼンの50/50混合物を0.2 gの試料に添加することにより調製する。チューブおよびその内容物を150 に加熱することによって試料を溶解し、均一化する。 $^{13}\text{C}$ 共鳴周波数100.5 MHzに対応する、JEOL Eclipse (商標) 400 MHz分光計、Bruker 400 MHz分光計、またはVarian Unity Plus (商標) 400 MHz分光計を使用して、データを収集する。データは、6秒間のパルス繰り返し遅延でデータファイルごとに256回の過渡信号を使用して取得する。定量分析のために最小の信号対雑音を得るために、複数のデータファイルと一緒に追加する。スペクトル幅は、25,000 Hzで、最小ファイルサイズは、32 Kデータポイントである。試料を、10 mm広帯域プローブにおいて120 で分析する。全体が参照により本明細書に組み込まれるRandallの三つ組法(Randall's triad method) (Randall, J. C.; JMS - Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989))を使用して、モノマーの組み込みを決定する。

【0199】

標準的なCRYSTAF法：分岐分布を、Polymer Char (Valencia, Spain) から市販のCRYSTAF 200ユニットを使用して、結晶化温度分析分留(CRYSTAF)により決定する。試料を1, 2, 4トリクロロベンゼンに160 (0.66 mg/mL)で1時間溶解し、95 で45分間安定化させる。試料採取温度は、0.2 /分の冷却速度で95~30 の範囲である。赤外線検出器を使用してポリマー溶液濃度を測定する。累積可溶濃度を、温度が低下する間にポリマーが結晶化する際に測定する。累積プロファイルの分析的微分係数は、ポリマーの短鎖分岐分布を反映する。

【0200】

CRYSTAFピーク温度および面積は、CRYSTAFソフトウェア(バージョン2001.b, Polymer Char, Valencia, Spain)に含まれるピーク分析モジュールによって特定する。CRYSTAFピーク検出ルーチンは、 $dW/dT$ 曲線における最大値としてのピーク温度および導関数曲線における特定されたピークのそれぞれの側における最大の正の変曲点間の面積を特定する。CRYSTAF曲線を計算するために、好ましい処理パラメータは、70 の温度限界を用い、0.1の温度限界を上回りかつ0.3の温度限界未満の平滑化パラメータを用いる。

【0201】

本開示のエチレン/ -オレフィンインターポリマーは、参照により全体が本明細書に組み込まれるWO2006/101966(A1)の方法により決定される平均ブロック指数(ABI)によりさらに特徴付けてもよい。

【0202】

ATREF：分析的昇温溶出分別(ATREF)分析を、米国特許第4,798,081号に記載の方法に従って実施する。分析対象の組成物をトリクロロベンゼンに溶解し、0.1 /分の冷却速度で20 までゆっくりと温度を低下させることにより、不活性支持体(ステンレス鋼ショット)を含有するカラム中で結晶化させる。カラムには赤外線検出器が装備されている。次いで、溶出溶媒(トリクロロベンゼン)の温度を20 から120 まで1.5 /分の速度でゆっくりと上昇させることにより、結晶化したポリマ

10

20

30

40

50

一試料をカラムから溶出することによって、A T R E Fクロマトグラム曲線を生成する。

【0203】

T R E Fによるポリマー分留：15～20gのポリマーを、160 で4時間攪拌することによって2リットルの1, 2, 4-トリクロロベンゼン(T C B)に溶解することで、大規模T R E F分留を行う。ポリマー溶液を、15 p s i g (100 k P a)の窒素により、30～40メッシュ(600～425 μm)の球状の技術品質のビーズ(P o t t e r s I n d u s t r i e s , H C 30 B o x 20, B r o w n w o o d , T X , 76801から入手可能)と、0.028" (0.7mm)直径カットワイヤーショットのステンレススチール(P e l l e t s , I n c . 63 I n d u s t r i a l D r i v e , N o r t h T o n a w a n d a , N Y , 14120から入手可能)との60:40 (v : v)の混合物を充填した3インチ×4フィート(7.6cm×12cm)のスティールカラムに押し込む。カラムを熱制御されたオイルジャケットに浸漬し、最初は160 に設定する。カラムをまず弾道的に125 に冷却し、次に毎分0.04 で20 にゆっくり冷却し、1時間保持する。温度を毎分0.167 に上げながら、新鮮なT C Bを約65ml/分で導入する。

10

【0204】

分取T R E Fカラムからの溶出液の約2000mlの部分は、16ステーションの加熱画分収集器に収集する。ポリマーを、約50～100mlのポリマー溶液が残るまで、ロータリーエバポレーターを使用して各画分に濃縮する。濃縮溶液を一晩放置してから、過剰のメタノールを加え、濾過し、すすぐ(最終すすぎを含めて約300～500mlのメタノール)。濾過ステップは、5.0 μmのポリテトラフルオロエチレンでコーティングされた濾紙(O s m o n i c s I n c . から入手可能、カタログ番号Z50WP04750)を使用して、3位置の真空支援濾過ステーションで実行する。濾過した画分を60の真空オープンで一晩乾燥させ、さらなる試験の前に分析天秤で計量する。

20

【0205】

残留亜鉛含有量(ppm)を、物質収支またはX線蛍光(X R F)法などの標準的な業界手順により測定してもよい。

【0206】

反応性比：オレフィン重合プロ触媒の反応性比は、上記の考察および数式によって決定され得る。

30

【0207】

実施例

以下の実施例は、本開示の実施形態を例示するものであるが、決して限定することを意図するものではない。より具体的には、以下の非限定的な例は、商業的に許容可能な触媒効率および高い反応器温度(例えば、120以上)でのプロセス制御を備えた望ましい特性を有するオレフィンブロックコポリマーを生成できる本発明のC S Aおよび二元触媒の組み合わせを実証する。

【0208】

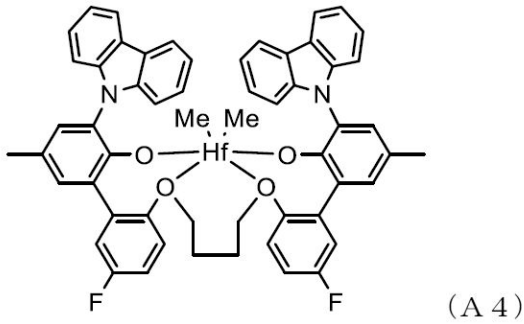
プロ触媒成分

本開示の第1のオレフィン重合プロ触媒(A)の範囲内にある例示的かつ非限定的なプロ触媒(プロ触媒(A4))は、以下に示される構造を有する。

40



## 【化43】

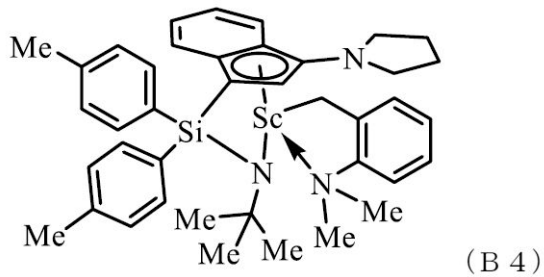


10

## 【0209】

本開示の第2のオレフィン重合プロ触媒(B)の範囲内にある例示的かつ非限定的なプロ触媒(プロ触媒B4)は、次の構造を有する。

## 【化44】

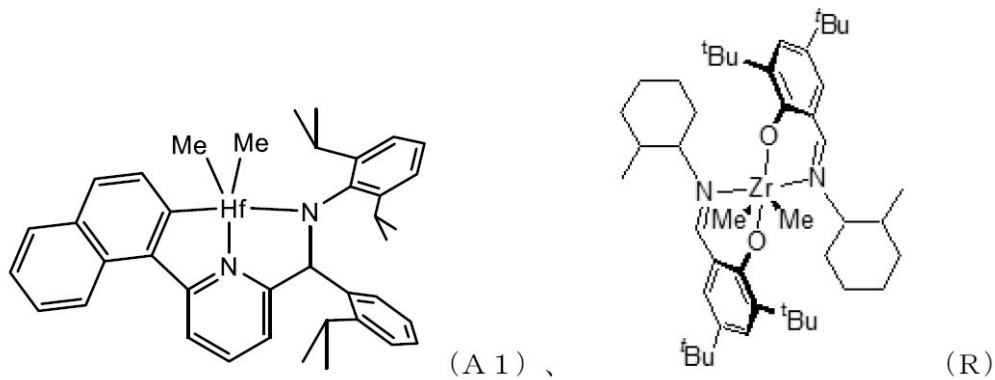


20

## 【0210】

比較CSAのプロ触媒と最新技術を代表する二元触媒との組み合わせ(プロ触媒(A1)および(R))は、以下の構造を有する。

## 【化45】

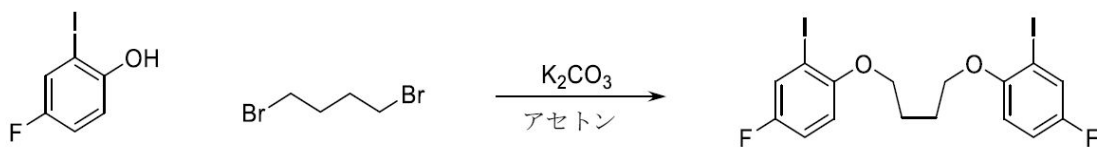


30

## 【0211】

プロ触媒(A4)の合成

## 【化46】



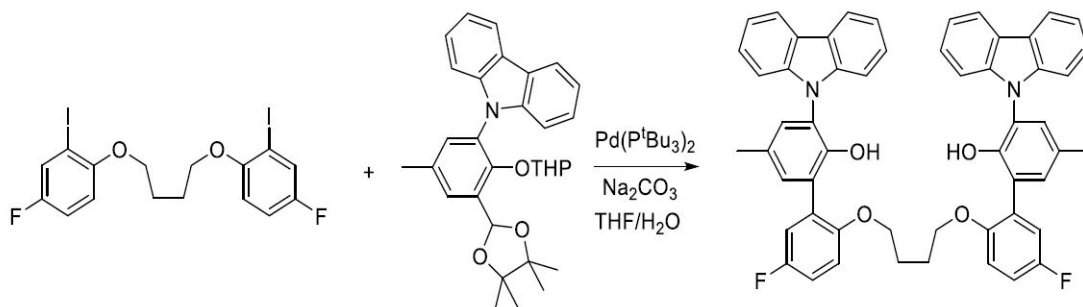
## 【0212】

2-ヨード-4-フルオロフェノール(14.2g、59.6mmol)および1、

50

4 - ジブロモブタン ( 3 . 6 m L 3 0 m m o l ) をアセトン ( 2 0 0 m L ) 中で組み合わせ、3日間にわたって還流させながら攪拌する。混合物を冷却し、濾過し、真空下で濃縮する。残渣をジクロロメタン ( 1 5 0 m L ) に溶解し、KOH ( 5 0 m L , 3 N ) および飽和  $K_2CO_3$  ( 2 x 5 0 m L ) で洗浄する。次いで、有機画分を  $MgSO_4$  で乾燥させ、濃縮して、白色粉末を得る。白色粉末をすすぎ、ヘキサン中で超音波処理し、冷却し、濾過し、真空下で乾燥させて、所望の生成物 ( 1 2 . 2 2 g , 7 7 . 3 % ) を得る。 $^1H$  NMR ( 4 0 0 M H z ,  $CDCl_3$  ) 7 . 4 9 ( d d ,  $J = 7 . 7 , 3 . 1$  H z , 2 H ) , 7 . 0 1 ( t d ,  $J = 8 . 4 , 3 . 1$  H z , 2 H ) , 6 . 7 4 ( d d ,  $J = 9 . 0 , 4 . 6$  H z , 2 H ) , 4 . 0 8 ( d ,  $J = 5 . 3$  H z , 4 H ) , 2 . 1 6 - 2 . 0 1 ( m , 4 H ) .

## 【化47】



## 【0213】

ビス(ヨウ化アリール) ( 1 0 . 0 g , 1 8 . 9 m m o l ) 、ボロン酸エステル ( 1 8 . 2 g , 3 7 . 7 m m o l ) 、THF ( 2 0 0 m L ) 、および水 ( 5 0 m L ) 中の  $Na_2CO_3$  ( 1 2 . 0 g , 1 1 3 m m o l ) の溶液を、500 mL の2つ口フラスコに入れ、窒素で15分間パージする。パラジウム触媒をTHF中の溶液に添加する。反応物を65に加熱し、一晩攪拌する。所望の保護された生成物は、反応の過程で白色固体の形成として沈殿する。次に、混合物を冷却し、濾過し、白色固体を水で洗浄する。次に、固体を清潔なフラスコに移し、MeOH/THF混合液に懸濁する。塩酸(5滴)を溶液に加え、溶液を一晩加熱還流すると、その間に懸濁液が完全に溶解する。溶液を冷却し、濾過し、濃縮して、茶色がかった油を得る。残りの自由流動性の液体は、デカントし、廃棄する。残っている粘性の茶色の油は、メタノール中に数日間放置すると茶色がかった固体としてゆっくりと結晶化する。この固体を濾過により収集し、ジクロロメタンに溶解し、シリカプラグに通す(ジクロロメタン中のRf約1)。ジクロロメタンでの溶出から生じる薄い赤色の溶液を収集し、濃縮して、赤色固体を得、これをジエチルエーテルで超音波処理し、濾過し、乾燥させて、オフホワイトのピンクがかった固体として標的化合物を得る ( 1 4 . 9 8 g , 9 6 % ) 。 $^1H$  NMR ( 4 0 0 M H z ,  $CDCl_3$  ) 8 . 2 5 - 7 . 9 9 ( m , 4 H ) , 7 . 2 9 ( d d d ,  $J = 8 . 2 , 7 . 1 , 1 . 3$  H z , 4 H ) , 7 . 2 5 - 7 . 1 9 ( m , 6 H ) , 7 . 1 9 - 7 . 1 2 ( m , 8 H ) , 7 . 0 0 ( d d d ,  $J = 9 . 0 , 7 . 7 , 3 . 1$  H z , 2 H ) , 6 . 7 2 ( d d ,  $J = 9 . 0 , 4 . 5$  H z , 2 H ) , 6 . 1 0 ( s , 2 H ) , 3 . 8 8 - 3 . 6 4 ( m , 4 H ) , 2 . 3 3 ( s , 6 H ) , 1 . 6 3 ( t ,  $J = 3 . 2$  H z , 4 H ) .

10

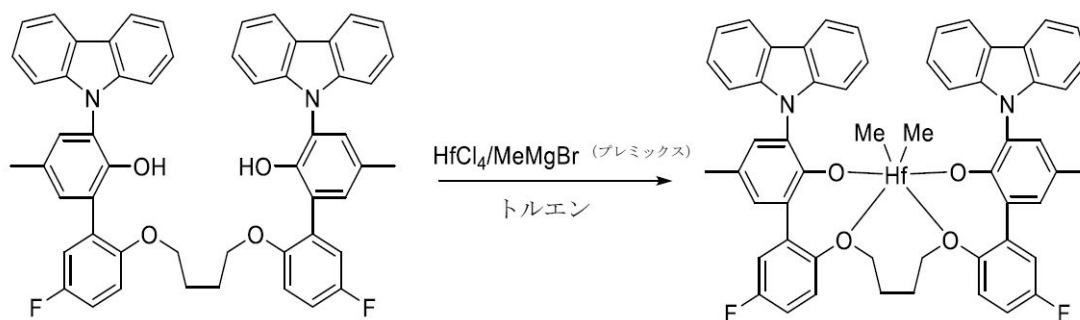
20

30

40

50

## 【化48】



10

## 【0214】

臭化メチルマグネシウム (0.812 mL、3 M、2.4 mmol) の四塩化ハフニウム (0.195 g、0.609 mmol) の添加を、-35 °C のトルエン (20 mL) 懸濁液中で行う。反応物を、20 分かけてわずかに温めながら攪拌する。次に、この溶液を配位子のトルエン溶液 (10 mL) に移す。溶液を一晩攪拌した後、溶媒を高真空下で除去する。残渣をジクロロメタン (15 mL) で抽出し、濾過する。次いで、ジクロロメタンを高真空下で除去して、生成物をオフホワイトの固体 (0.325 g、52%) として得る。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, ベンゼン-d<sub>6</sub>) 8.19 - 8.11 (m, 2H), 8.05 (dt, J = 7.6, 1.0 Hz, 2H), 7.44 (tt, J = 8.9, 0.9 Hz, 4H), 7.32 (ddd, J = 8.2, 7.1, 1.3 Hz, 2H), 7.28 - 7.20 (m, 4H), 7.21 - 7.09 (m, 5H), 7.09 (dd, J = 2.3, 0.8 Hz, 2H), 7.02 (ddt, J = 7.9, 1.4, 0.7 Hz, 1H), 6.92 (dd, J = 2.3, 0.8 Hz, 2H), 6.82 (dd, J = 9.2, 3.2 Hz, 2H), 6.57 (ddd, J = 9.1, 7.2, 3.2 Hz, 2H), 4.60 (dd, J = 9.1, 4.9 Hz, 2H), 3.89 - 3.68 (m, 2H), 3.21 (dd, J = 11.6, 4.4 Hz, 2H), 2.11 (d, J = 1.4 Hz, 8H), 0.68 - 0.48 (m, 2H), 0.40 (d, J = 13.3 Hz, 2H), -1.17 (s, 6H).

20

## 【0215】

## プロ触媒 (B4) の合成

窒素を充填したグローブボックス内で、トルエン (5 mL) 中の式: N-tert-ブチル-1-(3-(ピロリジン-1-イル)-1H-インデン-1-イル)-1,1-ジ-p-トリルシランアミン (0.700 g、1.5 mmol、1 当量) を有する 3 番目の配位子の溶液を、トルエン (5 mL) 中の Sc(CH<sub>2</sub>-o-NMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (0.671 g、1.5 mmol、1 当量) の溶液に滴加する。反応物に蓋をし、90 °C で 18 時間攪拌する。すべての揮発物を真空で除去し、茶色の油を得る。ヘキサン (40 mL) を油の上に重ね、混合物を -30 °C の冷凍庫で 19 時間冷却すると、固体が沈殿する。固体を濾過し、ヘキサン (3 × 10 mL) で洗浄し、真空乾燥させて、黄色の粉末 (755 mg、収率 78%) を得る。生成物は、平衡状態にある 2 つの異性体の混合物であり、周囲温度での比は約 4 : 1 である。主異性体: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, ベンゼン-d<sub>6</sub>) 8.20 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 8.18 (d, J = 6.5 Hz, 2H), 7.54 - 7.50 (m, 1H), 7.21 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.18 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.14 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.03 - 6.97 (m, 2H), 6.74 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 6.59 - 6.48 (m, 3H), 6.45 (s, 1H), 3.39 - 3.23 (m, 4H), 2.18 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 2.09 (d, J = 11.4 Hz, 1H), 1.85 (s, 3H), 1.75 (s, 3H), 1.69 - 1.60 (m, 4H), 1.21 (d, J = 11.3 Hz, 1H), 1.02 (s, 9H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, ベンゼン-d<sub>6</sub>) 144.27, 141.62, 140.61, 138.24, 138.

30

40

50

03, 137.65, 137.58, 136.59, 136.05, 133.11, 131.64, 128.60, 128.49, 128.25, 124.68, 123.72, 122.27, 121.97, 121.46, 119.23, 118.76, 108.75, 90.63, 54.08, 50.90, 47.29, 44.52 (br, ベンジル CH<sub>2</sub>), 40.89, 35.81, 25.32, 21.24, 21.12. 副異性体: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, ベンゼン-d<sub>6</sub>) 8.36 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 8.11 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.99 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.73 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.58 - 7.54 (m, 1H), 7.24 - 7.17 (m, 4H), 7.08 - 7.04 (m, 1H), 6.95 - 6.87 (m, 3H), 6.63 (dd, J = 8.1, 1.3 Hz, 1H), 5.65 (s, 1H), 2.94 - 2.70 (m, 4H), 2.39 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 1.39 - 1.33 (m, 4H), 1.20 (d, J = 11.8 Hz, 1H), 1.11 (s, 9H), 0.41 (d, J = 11.6 Hz, 1H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, ベンゼン-d<sub>6</sub>) 144.78, 141.16, 139.56, 138.55, 137.88, 136.91, 136.46, 136.31, 136.00, 133.31, 131.73, 128.90, 128.58, 128.06, 125.20, 123.45, 122.79, 122.72, 121.49, 120.18, 118.05, 107.39, 91.82, 53.74, 51.01, 45.97, 44.82 (br, ベンジル CH<sub>2</sub>), 41.19, 35.97, 24.69, 21.16, 21.14. 分析. C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>N<sub>3</sub>S c S i の計算値: C, 74.62; H, 7.51; N, 6.53. 実測値: C, 74.29; H, 7.34; N, 6.47.

10

20

## 【0216】

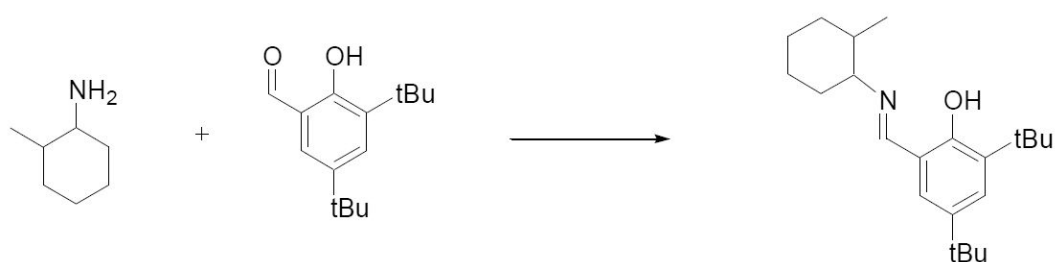
プロ触媒 (A1) の合成

プロ触媒 (A1) は、参照により全体が本明細書に組み込まれる米国特許第 6,953,764 (B2) 号に記載されている手順に従って合成する。

## 【0217】

プロ触媒 (R) の合成

## 【化49】



30

## 【0218】

20 L のカーボイにサリチルアルデヒド (2503.0 g、10.68 mol) およびメタノール (12 L) を充填し、スラリーを 20 分間回転にかける。固体が溶解すると、温度は約 16 に低下する。アミン (1313 g、11.60 mol) を 2 時間かけて 3 回に分けて添加する。反応物を一晩回転にかけたままにする。明るい黄色の固体生成物を濾過により収集し、次いで 12 L ガラス丸底フラスコ内で真空乾燥させる。<sup>1</sup>H NMR によると、生成物は、約 2.4 モルパーセントの残留 MeOH との約 3:1 のトランス:シス比の混合物であることが示される。収量 = 3141 g (89.2%)。

40

50

## 【化50】



10

## 【0219】

5 Lの3つ口丸底フラスコに、 $N_2$ 雰囲気下のドライボックスにオーバーヘッドスターラーを取り付け、配位子(393 g、1.19 mol)、四塩化ジルコニウム(139 g、0.597 mmol)、および乾燥トルエン(3.5 L)を充填する。明るい黄色のスラリーを攪拌し、エーテル中の3.0 M臭化メチルマグネシウム(800 mL、2400 mmol)を1時間かけて滴加する。グリニャール試薬の最初の2当量を添加する間、温度およびメタンの発生を注意深く監視する。さらに1時間攪拌した後、エーテルおよびトルエンを真空下で除去する。固体をトルエン(4 L)でスラリー化し、フリット漏斗でマグネシウム塩を除去する。塩を追加の4 Lのトルエンで洗浄し、濾液をB-5シリンダー中で組み合わせる。シリンダーを、重量分析およびバッチ反応器評価のためにサンプリングする。典型的な濃度は5.4重量%近くで、約370 gの錯体に相当する(収率80%)。

20

## 【0220】

## 重合例

## バッチ反応器重合手順

連続溶液重合の検証に先立ち、プロ触媒(A4)、プロ触媒(B4)、プロ触媒(A4)および(B4)の組み合わせ、ならびに本発明のCSAおよび二元触媒の組み合わせ(即ち、プロ触媒(A4)および(B4)ならびにチェーンシャトリング剤)に対して、バッチ反応器重合を実行した。バッチ反応器重合は、下記の手順および表1~3に概説するプロセス条件に従って行った。共触媒(「共触媒(Cocat.)」)は $[HNMe(C18H37)_2][B(C6F5)_4]$ である。

30

## 【0221】

2 LのParr反応器を、すべてのバッチ反応器重合の実行に使用する。反応器は、電気加熱マントルによって加熱し、水を含む内部蛇行冷却コイルによって冷却する。反応器および加熱/冷却系の両方を、Camille TGプロセスコンピュータによって制御および監視する。重合または触媒の構成に使用されるすべての化学物質は、精製カラムに通す。1-オクテン、トルエン、およびIsopar-E(ExxonMobil, Inc.から利用可能な混合アルカン溶媒)を、A2アルミナを含む第1のカラム、およびQ5反応物を含む第2のカラムの2つのカラムに通す(Engelhard Chemicals Inc.から利用可能)。エチレンガスを、A204アルミナおよび活性4A°分子篩を含む第1のカラム、Q5反応物を含む第2のカラムの2つのカラムに通す。水素ガスを、Q5反応物およびA2アルミナに通す。窒素ガスを、A204アルミナ、活性4A°分子篩、およびQ5反応物を含む単一カラムに通す。触媒および共触媒(活性化剤とも呼ばれる)溶液は、窒素を充填したグローブボックス内で処理する。

40

## 【0222】

ロードカラムには、Ashcroft差圧セルを使用して充填設定点までIsopar-Eおよび1-オクテンを充填し、(少なくとも)一度洗浄した後、材料を反応器に移す。水素(指定のとおり)を、溶媒/モノマーの添加直後に、内容積約75 mLのシヨ

50

ットタンクを介して反応器に充填する。次いで、反応器を重合温度設定点まで加熱する。その後、MMAO-3A (10 μmol) およびジエチル亜鉛 (DEZ、指定のとおり) 溶液を、反応器が反応温度設定点の25度以内になったら、ショットタンクを介して反応器に添加する。次に、エチレンを、微動流量計で監視して指定の圧力まで添加する。最後に、触媒および共触媒 (指定のとおり) の希釈トルエン溶液を混合し、ショットタンクに移し、反応器に加えて、重合反応を開始する。二元触媒の実行には、まずIV族触媒 (Ti、Zr、またはHf錯体) および共触媒 (指定のとおり) をショットタンクに添加する。その後、中性のIII族/ランタニド触媒 (Scなど) をショットタンクに添加する。次いで、組み合わせた触媒溶液を反応器に添加する。重合条件は、典型的には10分間維持し、指定の圧力を維持するために必要に応じて補充のエチレンを添加する。発熱は、内部冷却コイルを介して反応容器から継続的に除去する。得られた溶液を反応器から取り出し、約6.7gのヒンダードフェノール酸化防止剤 (Ciba Geigy Corp. のIrganox 1010) および13.3gのリン安定化剤 (Ciba Geigy Corp. のIrgafos 1680) を含む5mLのトルエン溶液を添加することで安定化させる。フード内で一晩乾燥させることでポリマーを回収し、その後、140 の最終設定点で12時間温度傾斜真空オープンにかける。重合実行の合間に、Isopar-E (850g) を添加し、反応器を少なくとも160 に加熱する、洗浄サイクルを実施する。次いで、新しい重合の実行を始める直前に、加熱された溶媒を反応器から排出する。

## 【表1】

表1

| 実行 | 反応器温度 (°C) | 溶媒 (g) | オクテン (g) | DH2 (psi) | 圧力 (psi) | 実行時間 (分) |
|----|------------|--------|----------|-----------|----------|----------|
| 1  | 120        | 537    | 57       | 0         | 119      | 10       |
| 2  | 120        | 537    | 57       | 0         | 119      | 5        |
| 3  | 120        | 537    | 57       | 0         | 119      | 10       |
| 4  | 120        | 537    | 57       | 0         | 119      | 12       |
| 5  | 120        | 537    | 57       | 0         | 119      | 12       |
| 6  | 120        | 537    | 57       | 0         | 119      | 12       |
| 7  | 120        | 537    | 57       | 0         | 119      | 12       |
| 8  | 120        | 537    | 57       | 0         | 119      | 12       |
| 9  | 120        | 537    | 57       | 0         | 119      | 12       |
| 10 | 140        | 605    | 300      | 0         | 288      | 10       |
| 11 | 190        | 520    | 300      | 0         | 400      | 10       |
| 12 | 140        | 605    | 300      | 0         | 288      | 10       |
| 13 | 140        | 605    | 300      | 0         | 288      | 10       |
| 14 | 140        | 605    | 300      | 0         | 288      | 10       |
| 15 | 140        | 605    | 300      | 0         | 288      | 10       |

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

| 実行 | プロ触媒        |            |        | 共触媒 (μmol) | MMAO-3A (μmol) | CSA (μmol) | 発熱 (°C) |
|----|-------------|------------|--------|------------|----------------|------------|---------|
|    | 種類          | 比          | (μmol) |            |                |            |         |
| 1  | (B4)        | 1          | 0.8    | 0          | 10             | 0          | 1.8     |
| 2  | (A4)        | 1          | 0.8    | 0.96       | 10             | 0          | 8.2     |
| 3  | (A4)        | 1          | 0.5    | 0.6        | 10             | 0          | 9.5     |
| 4  | (A4) + (B4) | 0.5 : 0.8  | 1.3    | 0.6        | 10             | 0          | 10.8    |
| 5  | (A4) + (B4) | 0.1 : 0.8  | 0.9    | 0.12       | 10             | 0          | 3.1     |
| 6  | (A4) + (B4) | 0.1 : 1.6  | 1.7    | 0.12       | 10             | 0          | 4.8     |
| 7  | (A4) + (B4) | 0.1 : 0.8  | 0.9    | 0.06       | 10             | 0          | 7.7     |
| 8  | (A4) + (B4) | 0.1 : 0.8  | 0.9    | 0.06       | 10             | 200        | 2.2     |
| 9  | (A4) + (B4) | 0.1 : 0.8  | 0.9    | 0.06       | 10             | 200        | 1.8     |
| 10 | (B4)        | 0.3        | 0.3    | 0          | 10             | 0          | 0.7     |
| 11 | (B4)        | 0.3        | 0.3    | 0          | 10             | 0          | 1.4     |
| 12 | (A4)        | 0.06       | 0.06   | 0.06       | 10             | 0          | 0.6     |
| 13 | (A4) + (B4) | 0.06 : 0.3 | 0.06   | 0.06       | 10             | 0          | 0.7     |
| 14 | (A4) + (B4) | 0.06 : 0.1 | 0.06   | 0.06       | 10             | 0          | 0.7     |
| 15 | (A4) + (B4) | 0.06 : 0.2 | 0.06   | 0.06       | 10             | 0          | 0.7     |

10

20

【表 3】

表 3

| 実行 | エチレン   |        | 収量 (g) | 効率<br>(ポリマー-g/金属g) | T <sub>g</sub> (°C) | T <sub>m</sub> (°C) | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> | オクテン<br>(mol%) | 反応性比 |
|----|--------|--------|--------|--------------------|---------------------|---------------------|----------------|--------------------------------|----------------|------|
|    | 初期 (g) | 追加 (g) |        |                    |                     |                     |                |                                |                |      |
| 1  | 17.5   | 14.7   | 16.3   | 453, 222           | ---                 | 120.5               | 353, 916       | 2.13                           | 0.9            | ---  |
| 2  | 17     | 7.4    | 35.9   | 251, 415           | -63.2               | ---                 | 1, 134, 326    | 2.79                           | 27.4           | ---  |
| 3  | 17.8   | 9.1    | 36.9   | 413, 469           | -62.7               | ---                 | 1, 326, 838    | 2.61                           | 25.8           | ---  |
| 4  | 17.4   | 16.6   | 25.9   | 443, 169           | -62.2               | ---                 | 1, 431, 103    | 3.94                           | 26.9           | ---  |
| 5  | 17.5   | 5.4    | 20.2   | 499, 255           | -54.51              | 116.14              | 1, 201, 817    | 7.69                           | 14.8           | ---  |
| 6  | 16.4   | 6.9    | 8.9    | 116, 454           | -53.65              | 116.60              | 1, 026, 345    | 22.70                          | 9.4            | ---  |
| 7  | 16.8   | 13     | 12.5   | 308, 945           | -55.19              | 119.06              | 968, 273       | 7.66                           | 6.7            | ---  |
| 8  | 17.6   | 8.2    | 14.5   | 358, 376           | -45.28              | 123.72              | 96, 946        | 3.07                           | 5.1            | ---  |
| 9  | 16.6   | 7.4    | 12.5   | 308, 945           | -52.11              | 122.81              | 92, 332        | 2.76                           | 6              | ---  |
| 10 | 42     | 12.1   | 16.3   | 1, 208, 592        | ---                 | 115.8               | 191, 686       | 2.01                           | 1.60           | 160  |
| 11 | 43.4   | 5.8    | 8.6    | 637, 662           | -31.8               | 116.9               | 32, 428        | 2.10                           | 2.5            | 122  |
| 12 | 40.7   | 5.3    | 18.5   | 1, 727, 454        | -50.1               | 11.6                | 971, 636       | 2.88                           | 22.1           | 9    |
| 13 | 41.2   | 9.1    | 11.9   | 491, 788           | -60.3               | 118.1               | 343, 635       | 2.84                           | 4.1            | ---  |
| 14 | 41.2   | 0.4    | 3.2    | 210, 452           | -53.2               | 16.6, 117.4         | 793, 362       | 2.57                           | 18.1           | ---  |
| 15 | 41.2   | 2.1    | 4.8    | 243, 638           | -55.1               | 20.0, 116.5         | 609, 676       | 4.52                           | 12.0           | ---  |

30

40

## 【0 2 2 3】

各個々のプロ触媒についての対照は、実行 1 ~ 3 および 10 ~ 12 に示す。表 3 の実行 13 のデータに示すように、チェーンシャトルリング剤が存在しない場合、プロ触媒は適合性であり、ポリマーブレンドを生成する。実行 8 および 9 に見られるように、チェーンシャトルリング剤の添加により、ポリマー分子量および PDI が低下し、これはチェーンシ

50

ャトリングを示す。これらのバッチ反応器の結果は、(A4)および(B4)のプロ触媒対が適切な条件下でOBCを生成できる可能性があることを示唆する。

【0224】

加えて、図2に見られるように、実行10のGPCトレースは、単一の触媒としてB4により生成されたポリマーの分子量分布を示し、実行12のGPCトレースは、単一の触媒としてA4により生成されたポリマーの分子量分布を示す。B4とA4との両方をジエチル亜鉛なしで反応器に導入した実行13のGPCトレースは、二峰性であり、B4とA4との両方からの分子量の寄与を示す。したがって、図2は、(A4)および(B4)のプロ触媒対が、高い反応器温度でOBCを生成できる可能性があるという証拠を提供する。

10

【0225】

表3の実行10~11に示すように、(B4)は、反応性比が122(190の場合)または160(140の場合)の低モノマー組み込み剤である。表3の実行12は、140で、(A4)が、反応性比が9の高モノマー組み込み剤であることを示す。140での反応性比の比( $r_{1A}/r_{1B}$ )は0.5未満である。

【0226】

連続溶液重合手順

上記の例示的かつ非限定的なプロ触媒は、連続攪拌重合でオレフィンブロックコポリマーを重合するために使用される。連続攪拌重合は、以下の非限定的な手順および表4~6のプロセス条件に従って、100mlの連続攪拌タンク反応器(CSTR)で実行される。本開示の例示的かつ非限定的なプロ触媒を用いて重合したオレフィンブロックコポリマーの特性を表7に示す。

20

【0227】

表を参照すると、「触媒1」は第1のオレフィン重合プロ触媒を指し、「触媒2」は第2のオレフィン重合プロ触媒を指し、「共触媒1」は例示的な共触媒である[HNMe(C18H37)2][B(C6F5)4]を指し、「共触媒2」は例示的な共触媒である[TEA]を指し、「CSA」は例示的なチェーンシャトリング剤であるDEZを指す。「(A1)」、「(A4)」、「(B4)」、および「(R)」は、それぞれ、プロ触媒(A1)、プロ触媒(A4)、プロ触媒(B4)、およびプロ触媒(R)を指す。

【0228】

原料(エチレン、1-オクテン)およびプロセス溶媒(Exxon Mobilから入手可能なIsopar E)は、バッチ反応器と同じソースから得られるため、反応環境に導入する前に精製する。水素は高純度ガスとして加圧シリンダー内に供給される。Akzo Nobelから市販されているトリエチルアルミニウム(TEA)を、不純物除去剤として使用する。Akzo NobelおよびAldrich Chemicalから市販されているジエチル亜鉛(DEZ)を、チェーンシャトリング剤として使用する。個々の触媒成分(プロ触媒、共触媒)を、精製された溶媒を用いて手動で特定の成分濃度までバッチ希釈し、Iscoシリンジポンプを介して反応器に添加する。共触媒は、[HNMe(C18H37)2][B(C6F5)4]であり、Boulder Scientificから市販されている。すべての反応物供給流は、質量流量計、および/または対応するIscoシリンジポンプを制御するisco制御器によって制御する。

30

40

【0229】

反応器の加熱が開始されたら、溶媒を遅い流量に設定する。モノマー、モノマー、および水素は、110~120の制御された温度で反応器に供給する。反応器は、反応器供給物(エチレン、1-オクテン水素、およびプロセス触媒)で満たされた液体を、反応器に底部から入れ、上部から出して流す。反応器は高温の油で加熱され、通常のプロセス圧力は28バールである。触媒は、エチレンの特定の交換率に達するように反応器に供給される。共触媒は、計算された特定のモル比(1.2モル当量)に基づいて、触媒成分に個別に供給される。TEAおよびDEZは共触媒と同じラインを共有する。TEA流は、反応器内のAl濃度または触媒成分に対する指定されたモル比のいずれかに基づく。

50



D E Z 流は、ポリマー中の Z n 濃度に基づく。出口流のオレフィン組成物を監視する光学分光計セルに反応器流出物を通して、試料収集のための定常状態の反応器条件を決定した。重合反応器からの流出物（溶媒、モノマー、コモノマー、水素、触媒成分、および溶融ポリマーを含有する）が反応器を出て、触媒停止溶液が流れに注入されて重合が終了する。試料を収集しない場合、内容物は別の生成物流に流れ込む。

【表 4】

表 4

| 実行 | 反応器温度<br>(°C) | 圧力<br>(PSIG) | 攪拌器<br>(RPM) | CSA供給速度<br>( $\mu\text{mol}/\text{分}$ ) | C2供給速度<br>( $\text{g}/\text{分}$ ) | C8供給速度<br>( $\text{g}/\text{分}$ ) | H2<br>(SCCM) | 平均<br>時間分解能 (分) |
|----|---------------|--------------|--------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------|-----------------|
| A  | 120           | 400          | 1, 026       | 4. 6                                    | 0. 65                             | 1. 04                             | 0            | 9               |
| 16 | 120           | 400          | 1, 026       | 15                                      | 0. 65                             | 1. 04                             | 0            | 11              |
| 17 | 121           | 400          | 1, 026       | 7. 5                                    | 0. 65                             | 1. 04                             | 0            | 11              |
| 18 | 130           | 400          | 1, 026       | 7. 5                                    | 0. 65                             | 1. 04                             | 0            | 11              |
| 19 | 130           | 400          | 1, 026       | 7. 5                                    | 0. 65                             | 1. 04                             | 0            | 11              |
| 20 | 130           | 400          | 1, 026       | 5                                       | 0. 65                             | 1. 04                             | 0            | 10              |
| 21 | 130           | 400          | 1, 026       | 5                                       | 0. 65                             | 1. 04                             | 0            | 10              |

10

20

【表 5】

表 5

| 実行 | 触媒1  | 触媒2  | 触媒1金属<br>( $\text{g}/\text{mol}$ ) | 触媒2金属<br>( $\text{g}/\text{mol}$ ) | 触媒1供給量<br>( $\mu\text{mol}/\text{分}$ ) | 触媒2供給量<br>( $\mu\text{mol}/\text{分}$ ) | 総触媒供給量<br>(触媒金属 $\text{g}/\text{分}$ ) | ポリマー重量%<br>(wt/wt) |
|----|------|------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|
| A  | (A1) | (R)  | 178. 5                             | 91. 2                              | 0. 101                                 | 0. 055                                 | 2. 30E-05                             | —                  |
| 16 | (A4) | (B4) | 178. 5                             | 45                                 | 0. 177                                 | 0. 23                                  | 4. 19E-05                             | 17. 5              |
| 17 | (A4) | (B4) | 178. 5                             | 45                                 | 0. 177                                 | 0. 40                                  | 4. 96E-05                             | 16. 9              |
| 18 | (A4) | (B4) | 178. 5                             | 45                                 | 0. 170                                 | 0. 50                                  | 5. 28E-05                             | 16. 6              |
| 19 | (A4) | (B4) | 178. 5                             | 45                                 | 0. 160                                 | 0. 57                                  | 5. 42E-05                             | 16. 1              |
| 20 | (A4) | (B4) | 178. 5                             | 45                                 | 0. 060                                 | 0. 33                                  | 2. 53E-05                             | 15. 1              |
| 21 | (A4) | (B4) | 178. 5                             | 45                                 | 0. 060                                 | 0. 33                                  | 2. 53E-05                             | 14. 7              |

30

40

50

【表 6】

表 6

| 実行 | CSAあたりのポリマー鎖 | CSA金属/<br>ポリマー (ppm) | 組み合わせた触媒効率<br>(gポリマー/g金属) | 総触媒金属<br>(ppm) | 触媒比  | 活性化剤比 | 総供給速度<br>(mL/分) | 総供給速度<br>(g/分) |
|----|--------------|----------------------|---------------------------|----------------|------|-------|-----------------|----------------|
| A  | 4. 4         | 278                  | 46, 901                   | 3. 2           | 0. 6 | 1. 2  | 9               | 7. 09          |
| 16 | 2. 3         | 928                  | 25, 195                   | 6. 9           | 1    | 0. 8  | 7. 4            | 6. 04          |
| 17 | 2. 9         | 476                  | 20, 776                   | 8. 1           | 1    | 0. 8  | 7. 4            | 6. 10          |
| 18 | 2. 9         | 482                  | 19, 269                   | 8. 6           | 1    | 0. 8  | 7. 4            | 6. 13          |
| 19 | 3. 1         | 494                  | 18, 307                   | 8. 8           | 1    | 0. 8  | 7. 4            | 6. 14          |
| 20 | 3. 5         | 344                  | 37, 586                   | 4              | 1    | 0. 8  | 7. 8            | 6. 30          |
| 21 | 3. 6         | 352                  | 36, 634                   | 4              | 1    | 0. 8  | 7. 8            | 6. 30          |

10

【表 7】

表 7

| 実行                                        | A             | 16            | 17            | 18            | 19            | 20            | 21            |
|-------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 密度 (g/cc)                                 | 0. 877        | —             | 0. 871        | 0. 864        | 0. 871        | 0. 879        | 0. 885        |
| I <sub>2</sub> (190°C, 2. 16kg)<br>g/10分) | 1. 4          | 18            | 2. 9          | 1. 4          | 2. 1          | 0. 5          | 0. 6          |
| T <sub>g</sub> (°C) (DSC)                 | -63           | -61           | -61           | -60           | -61           | -61           | -61           |
| T <sub>m</sub> (°C) (DSC)                 | 117           | 102           | 111           | 114           | 115           | 116           | 117           |
| DSC (J/g)                                 | 56. 6         | 6             | 12. 8         | 25. 7         | 39. 7         | 58. 3         | 67. 5         |
| 結晶化度 (%) (DSC)                            | 20            | 2             | 4             | 9             | 14            | 20            | 23            |
| M <sub>w</sub> (g/mol)                    | 120, 711      | 68, 429       | 123, 068      | 127, 911      | 115, 443      | 181, 869      | 189, 492      |
| M <sub>n</sub>                            | 53, 582       | 30, 514       | 47, 158       | 47, 116       | 43, 138       | 54, 720       | 51, 955       |
| PDI                                       | 2. 3          | 2. 2          | 2. 6          | 2. 7          | 2. 7          | 3. 3          | 3. 6          |
| ポリマー歩留まり率<br>(g/分)                        | 1. 08         | 1. 06         | 1. 03         | 1. 02         | 0. 99         | 0. 95         | 0. 93         |
| C <sub>2</sub> 転化率 (%)                    | 91. 8         | 88. 8         | 90. 5         | 91. 1         | 91. 6         | 92. 6         | 92. 6         |
| 触媒モル比<br>(触媒1 : 触媒2)                      | 0. 65 : 0. 35 | 0. 43 : 0. 57 | 0. 31 : 0. 69 | 0. 25 : 0. 75 | 0. 22 : 0. 78 | 0. 16 : 0. 84 | 0. 16 : 0. 84 |
| C <sub>8</sub> 転化率 (%)                    | 53            | 56            | 57            | 53            | 50            | 45            | 43            |
| 実際のポリマー収量 (g)                             | 30. 3         | 24. 3         | 30. 9         | 28. 5         | 24. 8         | 24. 7         | 21. 3         |

20

30

## 【0 2 3 0】

本発明の実施例（実行 16 ~ 21）に見られるように、オレフィンブロックポリマーが作製され、第 2 重合プロ触媒（B）の大部分を使用することにより、ポリマー分子量および触媒効率は、最新技術を代表する比較の実行 A に見られる比較の CSA と二元触媒との組み合わせよりも 10 高い、本発明の CSA と二元触媒との組み合わせを使用する 130 の反応器温度で、増加した。

## 【0 2 3 1】

さらに、図 2 に見られるように、B 4 と A 4 との両方をジエチル亜鉛と共に連続反応器に導入した実行 21 からの GPC トレースは、多分散性インデックスがより狭い単峰性であり、これは、チェーンシャットリングに必要とされるように、単一の分子量分布が、両

40

50

方の触媒部位間で移動したポリマー鎖で構成されることを示す。

【0232】

特定の実施形態

以下は、本開示の例示的かつ非限定的な実施形態およびそれらの組み合わせである。

1. 組成物であって、

(A) 第1のオレフィン重合プロ触媒と、

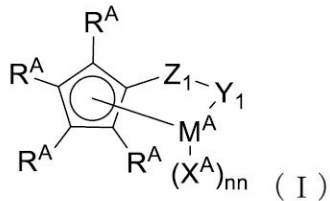
(B) 第2のオレフィン重合プロ触媒と、

(C) チェーンシャトルリング剤と、を組み合わせることによって得られる混合物または反応生成物を含み、

第2のオレフィン重合プロ触媒は、式(I)の金属-配位子錯体を含み、

10

【化51】



式中、 $M^A$ は、III族金属または+3の形式酸化状態にあるランタニド金属であり、

$R^A$ は、出現ごとに独立して、( $C_1 \sim C_{40}$ )ヒドロカルビル、( $C_1 \sim C_{40}$ )ヘテロヒドロカルビル、 $Si(R^{B1})_3$ 、 $Ge(R^{B1})_3$ 、 $P(R^{B1})_2$ 、 $N(R^{B1})_2$ 、 $OR^{B1}$ 、 $SR^{B1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{B1}S(O)-$ 、 $R^{B1}S(O)_2-$ 、 $(R^{B1})_2C=N-$ 、 $R^{B1}C(O)O-$ 、 $R^{B1}OC(O)-$ 、 $R^{B1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{B1})_2NC(O)-$ 、ハロゲン原子、水素原子、およびそれらの任意の組み合わせからなる群から選択され、

20

任意選択で、2つ以上の $R^A$ 基は、一緒に組み合わせられて、1つ以上の環構造となることができ、かかる環構造は、いずれの水素原子も除いて各環中に3~50個の原子を有し、

$nn$ は、1または2の整数であり、

$Z_1$ は、 $[(R^{D1})_nG_1]_m$ であり、式中、 $m=1, 2, 3$ 、または4であり、 $G_1$ は、独立して、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、またはホウ素から選択され、 $G_1$ が炭素、ケイ素、またはゲルマニウムであるとき、 $n=2$ であり、 $G_1$ がホウ素であるとき、 $n=1$ であり、

30

$Y_1$ は、 $M^A$ および $Z_1$ に結合し、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{E1}-$ 、および $-PR^{E1}-$ からなる群から選択され、

各 $R^{B1}$ 、 $R^{D1}$ 、または $R^{E1}$ は、独立して、( $C_1 \sim C_{30}$ )ヒドロカルビルまたは( $C_1 \sim C_{30}$ )ヘテロヒドロカルビルであり、

各 $X^A$ は、独立して、モノアニオン性または中性であり、 $n > 0$ であり、各 $X^A$ は、独立して、( $C_1 \sim C_{40}$ )炭化水素、( $C_1 \sim C_{40}$ )ヘテロ炭化水素( $C_1 \sim C_{40}$ )ヒドロカルビル、( $C_1 \sim C_{40}$ )ヘテロヒドロカルビル、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^{C1})_2$ 、 $N(R^{C1})_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、ハロゲン原子、または水素原子であり、

40

各 $R^{C1}$ は、独立して、( $C_1 \sim C_{30}$ )ヒドロカルビルまたは( $C_1 \sim C_{30}$ )ヘテロヒドロカルビルであり、

ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^{C1})_2$ 、 $N(R^{C1})_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、ヒドロカルビレン、およびヘテロヒドロカルビレン基

50

の各々は、独立して、置換されていないか、または1つ以上の $R^S$ 置換基で置換されており、

各 $R^S$ は、独立して、ハロゲン原子、ポリフルオロ置換、ペルフルオロ置換、非置換( $C_1 \sim C_{18}$ )アルキル、 $F_3C-$ 、 $FCH_2O-$ 、 $F_2HCO-$ 、 $F_3CO-$ 、 $R_3Si-$ 、 $R_3Ge-$ 、 $RO-$ 、 $RS-$ 、 $RS(O)-$ 、 $RS(O)_2-$ 、 $R_2P-$ 、 $R_2N-$ 、 $R_2C=N-$ 、 $NC$ 、 $RC(O)O-$ 、 $ROC(O)-$ 、 $RC(O)N(R)-$ 、または $R_2NC(O)-$ であるか、あるいは $R^S$ のうちの2つは、一緒になって、非置換( $C_1 \sim C_{18}$ )アルキレンを形成し、各 $R$ は、独立して、非置換( $C_1 \sim C_{18}$ )アルキルであり、

任意選択で、 $R^{C1}$ または $R^S$ は、 $M^A$ との追加の相互作用を有し得る、組成物。 10

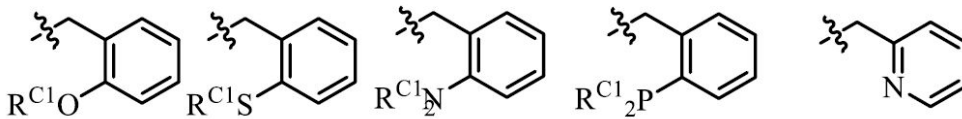
2. (D) 活性化剤をさらに含む、実施形態1に記載の組成物。

3.  $X^A$ は、( $C_1 \sim C_{40}$ )ヒドロカルビル、( $C_1 \sim C_{40}$ )ヘテロヒドロカルビル、 $Si(R^{C1})_3$ 、またはヒドリド基である、実施形態1または2のいずれかに記載の組成物。

4.  $X^A$ は、置換ベンジルまたは置換ヘテロアリールベンジルである、実施形態1~3のいずれかに記載の組成物。

5.  $X^A$ は、

【化52】

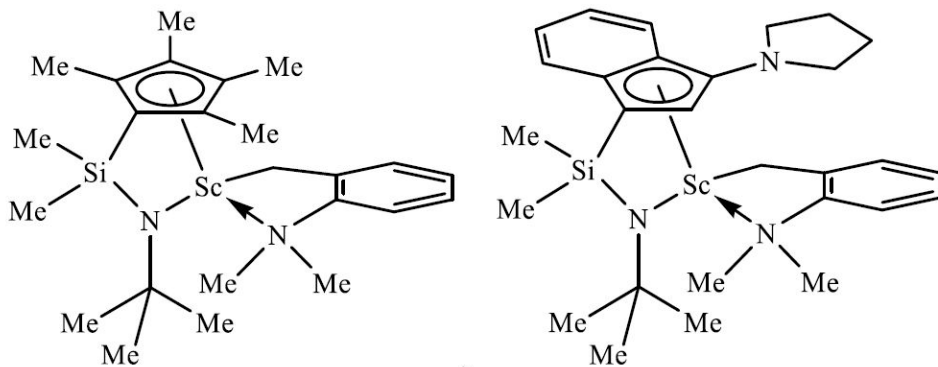


20

からなる群から選択される、実施形態1~4のいずれかに記載の組成物。

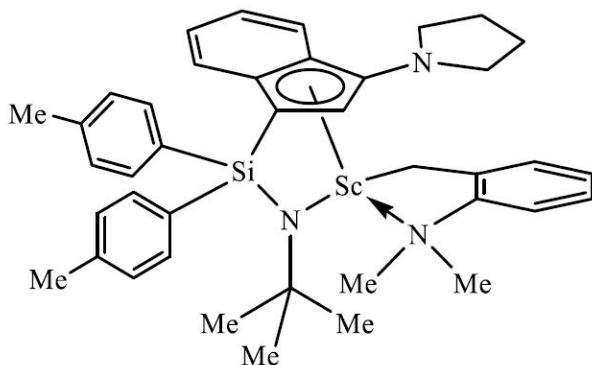
6. 式(I)の構造は、

【化53】



30

、および



40

のうちの1つ以上を含む、実施形態1~5のいずれかに記載の組成物。

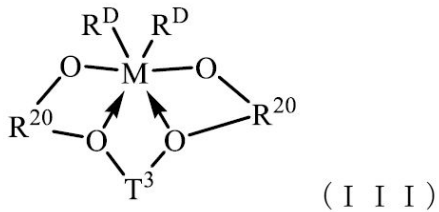
7. 第1のオレフィン重合プロ触媒(A)および第2のオレフィン重合プロ触媒(B

50

)は、重合条件下での比( $r_{1A}/r_{1B}$ )が0.5以下であるように、それぞれの反応性比 $r_{1A}$ および $r_{1B}$ を有する、実施形態1~6に記載の組成物。

8. 第1のオレフィン重合プロ触媒(A)は、式(III)の金属-配位子錯体を含み、

【化54】



10

、式中、

Mは、ジルコニウムまたはハフニウムであり、

$R^{20}$ は、出現ごとに独立して、水素を含まない5~20個の原子を含有する二価の芳香族基または不活性に置換された芳香族基であり、

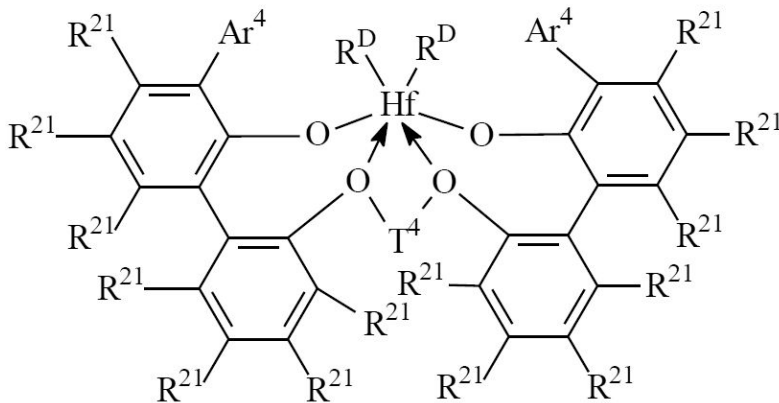
$T^3$ は、水素を含まない3~20個の原子を有する二価の炭化水素もしくはシラン基、またはそれらの不活性に置換された誘導体であり、

$R^D$ は、出現ごとに独立して、水素を含まない1~20個の原子の一価配位子基であるか、または2つの $R^D$ 基は、一緒になって、水素を含まない1~20個の原子の二価配位子基である、実施形態1~7のいずれかに記載の組成物。

20

9. 該式(III)の金属-配位子錯体は、以下の構造を有し、

【化55】



30

、式中、

$Ar^4$ は、出現ごとに独立して、 $C_6-20$ アリールまたはその不活性に置換された誘導体、特に、3,5-ジ(イソプロピル)フェニル、3,5-ジ(イソブチル)フェニル、ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル、ナフチル、アントラセン-5-イル、1,2,3,4,6,7,8,9-オクタヒドロアントラセン-5-イルであり、

40

$T^4$ は、出現ごとに独立して、プロピレン-1,3-ジイル基、ビス(アルキレン)シクロヘキサン-1,2-ジイル基、または各々最大20個の炭素を有する1~5個のアルキル、アリール、もしくはアラルキル置換基で置換された、それらの不活性に置換された誘導体であり、

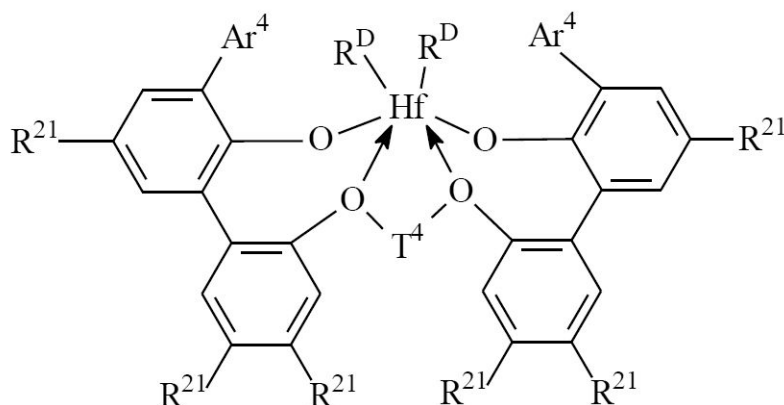
$R^{21}$ は、出現ごとに独立して、水素、ハロ、水素を含まない最大50個の原子のヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、アルコキシ、またはアミノであり、

$R^D$ は、出現ごとに独立して、ハロ、または水素を含まない最大20個の原子のヒドロカルビルもしくはトリヒドロカルビルシリル基であるか、あるいは2つの $R^D$ 基は、一

50

緒になって、水素を含まない最大40個の原子の二価ヒドロカルビレン、ヒドロカルバジイル、またはトリヒドロカルビルシリル基である、実施形態1~8のいずれかに記載の組成物。

10. 該式(III)の金属-配位子錯体は、以下の構造を有し、  
【化56】



10

、式中、

Ar<sup>4</sup>は、出現ごとに独立して、3,5-ジ(イソプロピル)フェニル、3,5-ジ(イソブチル)フェニル、ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル、またはアントラセン-5-イルであり、

20

R<sup>21</sup>は、出現ごとに独立して、水素、ハロ、水素を含まない最大50個の原子のヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、アルコキシ、またはアミノであり、

T<sup>4</sup>は、プロパン-1,3-ジイルまたはビス(メチレン)シクロヘキサン-1,2-ジイルであり、

R<sup>D</sup>は、出現ごとに独立して、ハロ、または水素を含まない最大20個の原子のヒドロカルビルもしくはトリヒドロカルビルシリル基であるか、あるいは2つのR<sup>D</sup>基は、一緒になって、水素を含まない最大40個の原子のヒドロカルビレン、ヒドロカルバジイル、またはヒドロカルビルシランジイル基である、実施形態1~9のいずれかに記載の組成物。

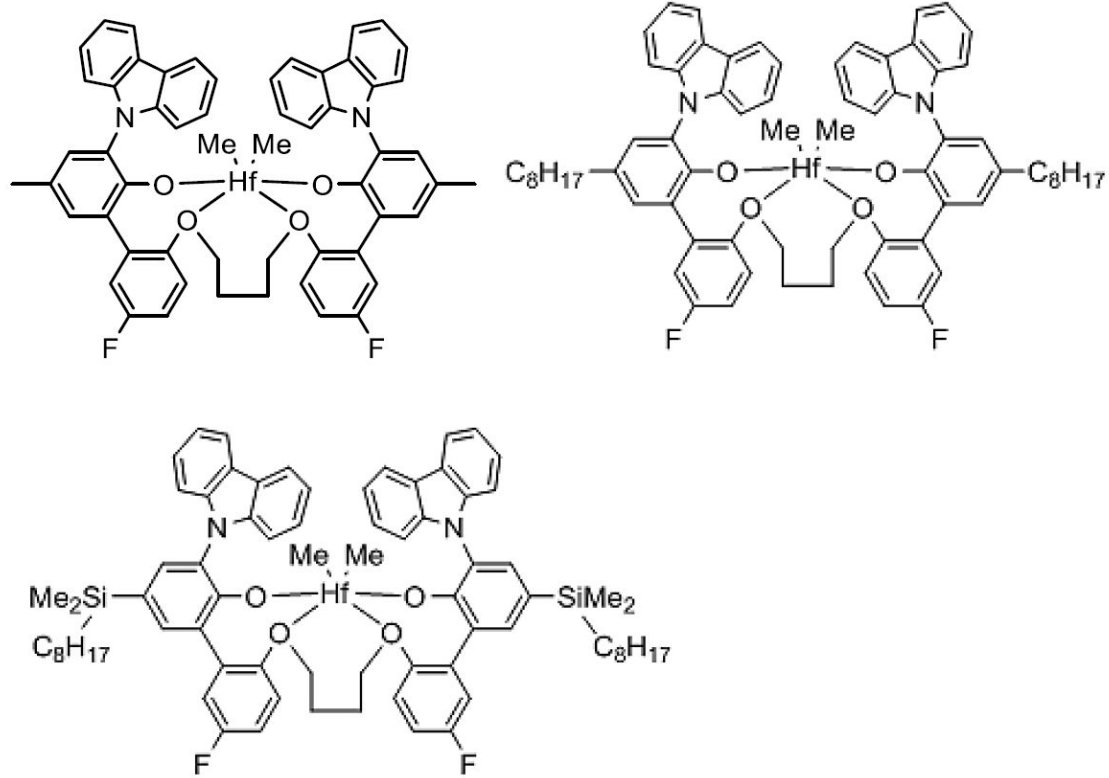
30

11. 該式(III)の金属-配位子錯体は、

40

50

## 【化 5 7】



10

20

からなる群から選択される、実施形態 8 ~ 10 のいずれかに記載の組成物。

12. チェーンシャトルリング剤が、1 ~ 12 個の炭素を有する少なくとも 1 つのヒドロカルビル置換基を含有する、アルミニウム、亜鉛、またはガリウム化合物である、実施形態 1 ~ 11 のいずれかに記載の組成物。

13. オレフィン重合触媒系であって、

(A) 第 1 のオレフィン重合プロ触媒と、

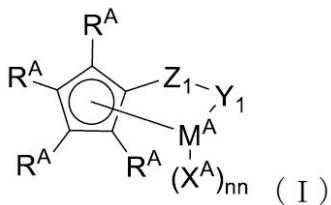
(B) 第 2 のオレフィン重合プロ触媒と、

(C) チェーンシャトルリング剤と、を含み、

第 2 のオレフィン重合プロ触媒は、式 (I) の金属 - 配位子錯体を含み、

30

## 【化 5 8】



式中、 $M^A$  は、III 族金属または +3 の形式酸化状態にあるランタニド金属であり、 $R^A$  は、出現ごとに独立して、 $(C_1 \sim C_{40})$  ヒドロカルビル、 $(C_1 \sim C_{40})$  ヘテロヒドロカルビル、 $Si(R^{B1})_3$ 、 $Ge(R^{B1})_3$ 、 $P(R^{B1})_2$ 、 $N(R^{B1})_2$ 、 $OR^{B1}$ 、 $SR^{B1}$ 、 $NO_2$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{B1}S(O)-$ 、 $R^{B1}S(O)_2-$ 、 $(R^{B1})_2C=N-$ 、 $R^{B1}C(O)O-$ 、 $R^{B1}OC(O)-$ 、 $R^{B1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{B1})_2NC(O)-$ 、ハロゲン原子、水素原子、およびそれらの任意の組み合わせからなる群から選択され、

40

任意選択で、2 つ以上の  $R^A$  基は、一緒に組み合わせさせて、1 つ以上の環構造となることができ、かかる環構造は、いずれの水素原子も除いて各環中に 3 ~ 50 個の原子を有し、

$nn$  は、1 または 2 の整数であり、

50

Z<sup>1</sup>は、 $[(R^{D1})_n G^1]_m$ であり、式中、 $m = 1, 2, 3$ 、または4であり、G<sup>1</sup>は、独立して、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、またはホウ素から選択され、G<sup>1</sup>が炭素、ケイ素、またはゲルマニウムであるとき、 $n = 2$ であり、G<sup>1</sup>がホウ素であるとき、 $n = 1$ であり、

Y<sup>1</sup>は、M<sup>A</sup>およびZ<sup>1</sup>に結合し、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{E1}-$ 、および $-PR^{E1}-$ からなる群から選択され、

各R<sup>B1</sup>、R<sup>D1</sup>、またはR<sup>E1</sup>は、独立して、 $(C_1 \sim C_{30})$ ヒドロカルビルまたは $(C_1 \sim C_{30})$ ヘテロヒドロカルビルであり、

各X<sup>A</sup>は、独立して、モノアニオン性または中性であり、 $n > 0$ であり、各X<sup>A</sup>は、独立して、 $(C_1 \sim C_{40})$ 炭化水素、 $(C_1 \sim C_{40})$ ヘテロ炭化水素 $(C_1 \sim C_{40})$ ヒドロカルビル、 $(C_1 \sim C_{40})$ ヘテロヒドロカルビル、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^{C1})_2$ 、 $N(R^{C1})_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $CN$ 、 $CF_3$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、ハロゲン原子、または水素原子であり、

各R<sup>C1</sup>は、独立して、 $(C_1 \sim C_{30})$ ヒドロカルビルまたは $(C_1 \sim C_{30})$ ヘテロヒドロカルビルであり、

ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、 $Si(R^{C1})_3$ 、 $Ge(R^{C1})_3$ 、 $P(R^{C1})_2$ 、 $N(R^{C1})_2$ 、 $OR^{C1}$ 、 $SR^{C1}$ 、 $R^{C1}S(O)-$ 、 $R^{C1}S(O)_2-$ 、 $(R^{C1})_2C=N-$ 、 $R^{C1}C(O)O-$ 、 $R^{C1}OC(O)-$ 、 $R^{C1}C(O)N(R)-$ 、 $(R^{C1})_2NC(O)-$ 、ヒドロカルビレン、およびヘテロヒドロカルビレン基の各々は、独立して、置換されていないか、または1つ以上のR<sup>S</sup>置換基で置換されており、

各R<sup>S</sup>は、独立して、ハロゲン原子、ポリフルオロ置換、ペルフルオロ置換、非置換 $(C_1 \sim C_{18})$ アルキル、 $F_3C-$ 、 $FCH_2O-$ 、 $F_2HCO-$ 、 $F_3CO-$ 、 $R_3Si-$ 、 $R_3Ge-$ 、 $RO-$ 、 $RS-$ 、 $RS(O)-$ 、 $RS(O)_2-$ 、 $R_2P-$ 、 $R_2N-$ 、 $R_2C=N-$ 、 $NC$ 、 $RC(O)O-$ 、 $ROC(O)-$ 、 $RC(O)N(R)-$ 、または $R_2NC(O)-$ であるか、あるいはR<sup>S</sup>のうちの2つは、一緒になって、非置換 $(C_1 \sim C_{18})$ アルキレンを形成し、各Rが、独立して、非置換 $(C_1 \sim C_{18})$ アルキルであり、

任意選択で、R<sup>C1</sup>またはR<sup>S</sup>は、M<sup>A</sup>との追加の相互作用を有し得る、オレフィン重合触媒系。

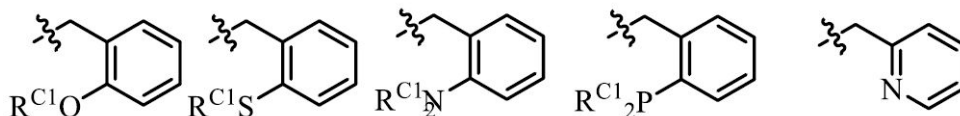
14. (D) 活性化剤をさらに含む、実施形態13に記載の触媒系。

15. X<sup>A</sup>は、 $(C_1 \sim C_{40})$ ヒドロカルビル、 $(C_1 \sim C_{40})$ ヘテロヒドロカルビル、 $Si(R^{C1})_3$ 、またはヒドريد基である、実施形態13または14に記載の触媒系。

16. X<sup>A</sup>は、置換されたベンジルまたは置換されたヘテロアリールベンジルである、実施形態13~15のいずれかに記載の触媒系。

17. X<sup>A</sup>は、

【化59】



からなる群から選択される、実施形態13~16のいずれかに記載の触媒系。

18. 式(I)の構造は、

10

20

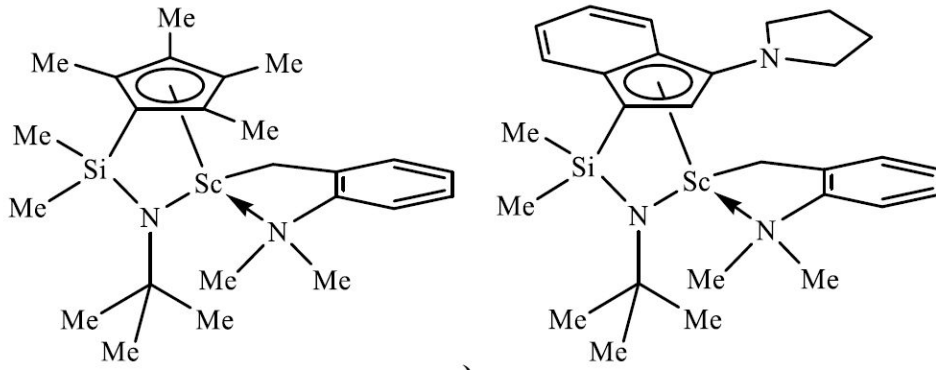
30

40

50

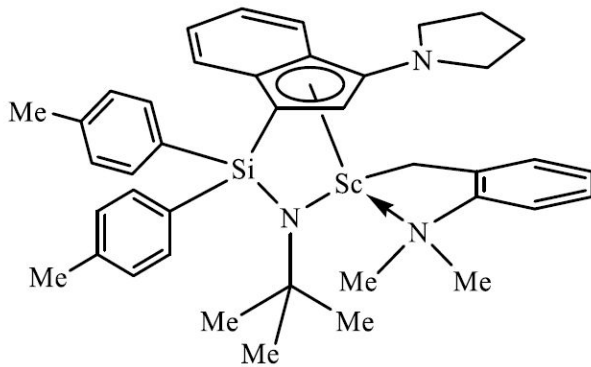


## 【化60】



10

、および



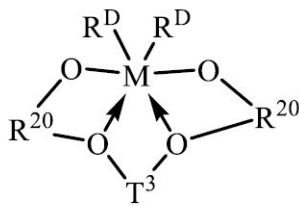
20

のうちの1つ以上を含む、実施形態13～17のいずれかに記載の触媒系。

19. 第1のオレフィン重合プロ触媒(A)および第2のオレフィン重合プロ触媒(B)は、重合条件下での比( $r_{1A}/r_{1B}$ )が0.5以下であるように、それぞれの反応性比 $r_{1A}$ および $r_{1B}$ を有する、実施形態13～18のいずれかに記載の触媒系。

20. 第1のオレフィン重合プロ触媒(A)は、式(III)の金属-配位子錯体を含み、

## 【化61】



(III)

30

、式中、

Mは、ジルコニウムまたはハフニウムであり、

$R^{20}$ は、出現ごとに独立して、水素を含まない5～20個の原子を含有する二価の芳香族基または不活性に置換された芳香族基であり、

40

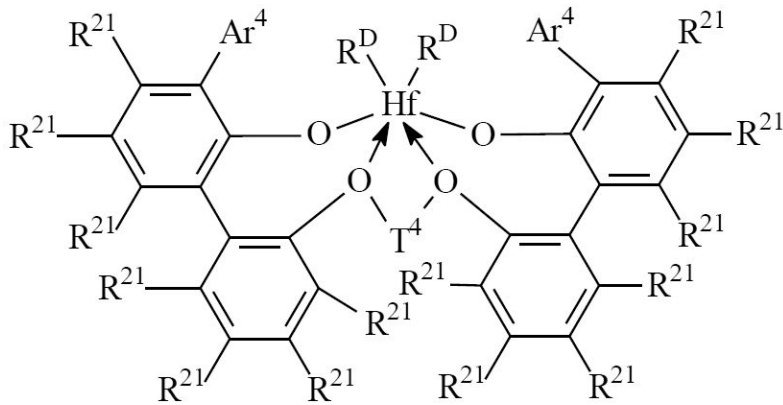
$T^3$ は、水素を含まない3～20個の原子を有する二価の炭化水素もしくはシラン基、またはそれらの不活性に置換された誘導体であり、

$R^D$ は、出現ごとに独立して、水素を含まない1～20個の原子の一価配位子基であるか、または2つの $R^D$ 基は、一緒になって、水素を含まない1～20個の原子の二価配位子基である、実施形態13～19のいずれかに記載の触媒系。

21. 該式(III)の金属-配位子錯体は、以下の構造を有し、

50

## 【化 6 2】



10

、式中、

$Ar^4$ は、出現ごとに独立して、 $C_6 \sim 20$ アリールまたはその不活性に置換された誘導体、特に、3,5-ジ(イソプロピル)フェニル、3,5-ジ(イソブチル)フェニル、ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル、ナフチル、アントラセン-5-イル、1,2,3,4,6,7,8,9-オクタヒドロアントラセン-5-イルであり、

$T^4$ は、出現ごとに独立して、プロピレン-1,3-ジイル基、ビス(アルキレン)シクロヘキサン-1,2-ジイル基、または各々最大20個の炭素を有する1~5個のアルキル、アリール、もしくはアラルキル置換基で置換された、それらの不活性に置換された誘導体であり、

20

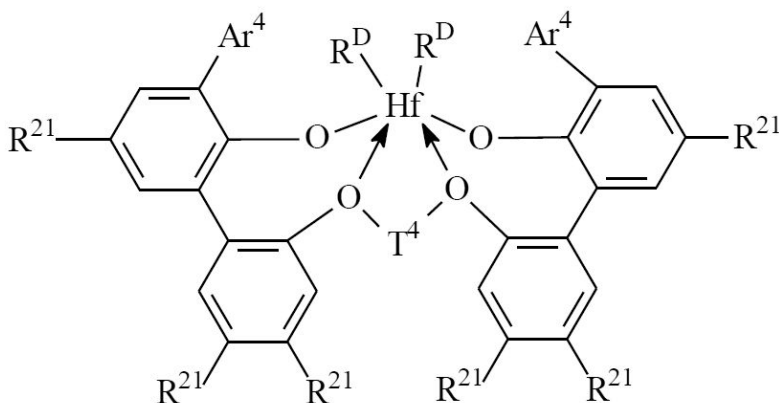
$R^{21}$ は、出現ごとに独立して、水素、ハロ、水素を含まない最大50個の原子のヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、アルコキシ、またはアミノであり、

$R^D$ は、出現ごとに独立して、ハロ、または水素を含まない最大20個の原子のヒドロカルビルもしくはトリヒドロカルビルシリル基であるか、あるいは2つの $R^D$ 基は、一緒になって、水素を含まない最大40個の原子の二価ヒドロカルビレン、ヒドロカルバジイル、またはトリヒドロカルビルシリル基である、実施形態20に記載の触媒系。

30

22. 該式(I I I)の金属-配位子錯体は、以下の構造を有し、

## 【化 6 3】



40

、式中、

$Ar^4$ は、出現ごとに独立して、3,5-ジ(イソプロピル)フェニル、3,5-ジ(イソブチル)フェニル、ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル、またはアントラセン-5-イルであり、

$R^{21}$ は、出現ごとに独立して、水素、ハロ、水素を含まない最大50個の原子のヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、

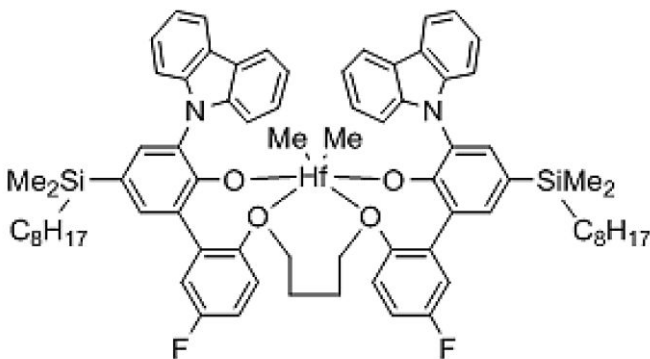
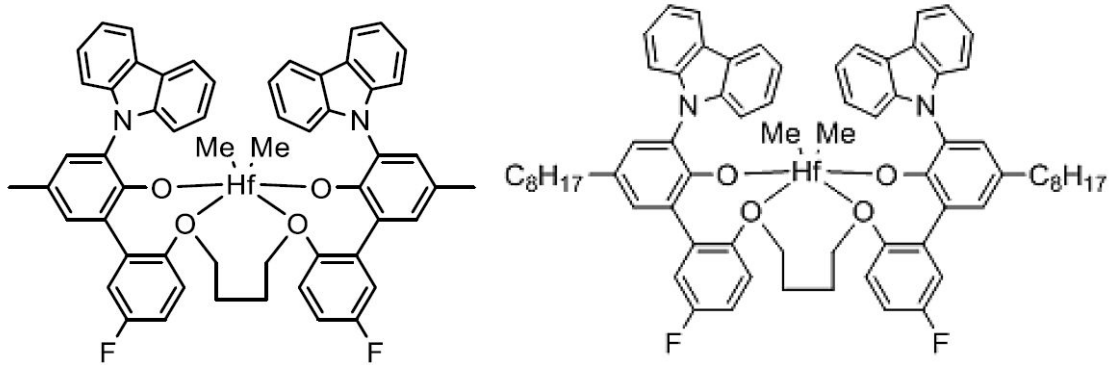
50

アルコキシ、またはアミノであり、

T<sup>4</sup>は、プロパン - 1, 3 - ジイルまたはビス(メチレン)シクロヘキサン - 1, 2 - ジイルであり、

R<sup>D</sup>は、出現ごとに独立して、ハロ、または水素を含まない最大20個の原子のヒドロカルビルもしくはトリヒドロカルビルシリル基であるか、あるいは2つのR<sup>D</sup>基は、一緒になって、水素を含まない最大40個の原子のヒドロカルビレン、ヒドロカルバジイル、またはヒドロカルビルシランジイル基である、実施形態20および21のいずれかに記載の触媒系。

23. 該式(III)の金属-配位子錯体は、  
【化64】



からなる群から選択される、実施形態20~22のいずれかに記載の触媒系。

24. チェーンシャットリング剤は、1~12個の炭素を有する少なくとも1つのヒドロカルビル置換基を含有する、アルミニウム、亜鉛、またはガリウム化合物である、実施形態13~23のいずれかに記載の触媒系。

25. 1つ以上の付加重合性モノマーを、付加重合条件で、実施形態1~12のいずれかに記載の組成物または実施形態13~24に記載のオレフィン重合触媒系と接触させることを含む、マルチブロックコポリマーを調製するためのプロセス。

26. エチレンおよびエチレン以外の少なくとも1つの共重合性モノマーを、付加重合条件下で、実施形態1~12のいずれかに記載の組成物または実施形態13~24に記載のオレフィン重合触媒系と接触させることを含む、マルチブロックコポリマーを調製するためのプロセス。

27. エチレンおよびC3~8アルファオレフィン、付加重合条件下で、実施形態1~12のいずれかに記載の組成物または実施形態13~24に記載のオレフィン重合触媒系と接触させることを含む、マルチブロックコポリマーを調製するためのプロセス。

28. プロセスは連続溶液プロセスである、実施形態25~27のいずれかに記載のプロセス。

29. プロセスは、125 を超える温度で実行され、30,000 g ポリマー / g 金属を超える組み合わせた触媒効率を備える、実施形態28に記載のプロセス。

10

20

30

40

50

30. マルチブロックコポリマーは、重合形態で、1つ以上の付加重合性モノマーを含み、該コポリマーは、モノマー含有量、結晶化度、立体規則性、均質性、密度、融点、またはガラス転移温度が異なる2つ以上のセグメントまたはブロックを中に含有する、実施形態25～29のいずれかに記載のプロセスによって調製される、マルチブロックコポリマー。

31. マルチブロックコポリマーは、重合形態で、エチレンおよび1つ以上の共重合性モノマーを含み、該コポリマーは、モノマー含有量、結晶化度、立体規則性、均質性、密度、融点、またはガラス転移温度が異なる2つ以上のセグメントまたはブロックを中に含有する、実施形態30に記載のマルチブロックコポリマー。

32. コポリマーは、4.0未満の分子量分布  $M_w / M_n$  を備える、実施形態30または31に記載のマルチブロックコポリマー。

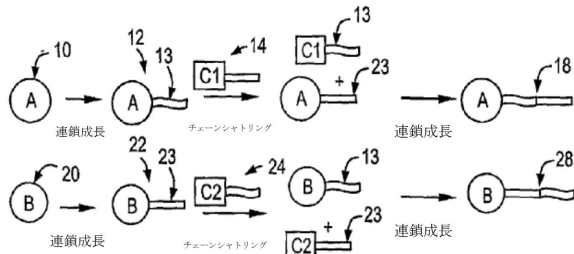
33. コポリマーは、  
2.5 (ASTM D 1238 (190 / 2.16 kg)) 未満のメルトインデックスを備える、実施形態30～32のいずれかに記載のマルチブロックコポリマー。

34. 実施形態30～33のいずれかに記載のマルチブロックコポリマーの官能化誘導体。

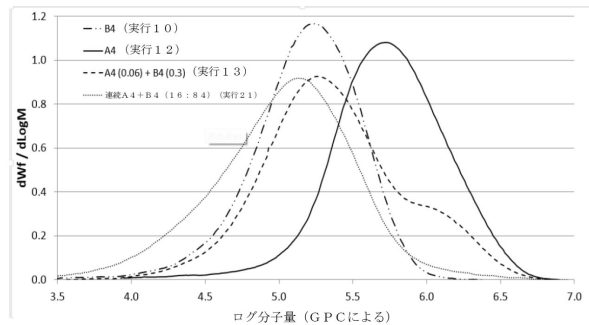
35. 実施形態30～33のいずれかに記載のマルチブロックコポリマーであって、フィルム形態にあるマルチブロックコポリマー、少なくとも1つの多層フィルムの層、少なくとも1つの積層物品、発泡物品、繊維、不織布、射出成型物品、ブロー成型物品、回転成型物品、または接着剤の層を含む、マルチブロックコポリマー。

【図面】

【図1】



【図2】



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド, ビルディング 1 7 7 6  
 (72)発明者 セネカル、トッド ディ .  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド, ビルディング 1 7 7 6  
 (72)発明者 アリオラ、ダニエル ジェイ .  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド, ビルディング 1 7 7 6  
 (72)発明者 クリスチャンソン、マシュー ディー .  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド, ビルディング 1 7 7 6  
 (72)発明者 ルーフ、ゴードン, アール .  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド, ビルディング 1 7 1 0  
 (72)発明者 デヴォール、デイビッド, ディー .  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド, ビルディング 1 7 7 6  
 (72)発明者 デイヴィス、アンナ, ヴィ .  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4 ミッドランド, ダウセンター 2 0 4 0
- 審査官 堀内 建吾
- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 6 / 1 9 6 2 9 3 ( W O , A 1 )  
 特表 2 0 0 7 - 5 2 9 6 1 5 ( J P , A )  
 特表 2 0 0 7 - 5 2 9 6 1 6 ( J P , A )  
 特表 2 0 0 7 - 5 2 9 6 1 7 ( J P , A )  
 特表 2 0 0 8 - 5 3 3 2 7 6 ( J P , A )
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)  
 C 0 8 F 4 / 5 4  
 C 0 8 F 4 / 6 4  
 C 0 8 F 2 9 7 / 0 8