

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7115852号

(P7115852)

(45)発行日 令和4年8月9日(2022.8.9)

(24)登録日 令和4年8月1日(2022.8.1)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 210/02 (2006.01)

C 0 8 F 210/02

C 0 8 F 2/38 (2006.01)

C 0 8 F 2/38

C 0 8 F 4/76 (2006.01)

C 0 8 F 4/76

C 0 8 F 216/04 (2006.01)

C 0 8 F 216/04

請求項の数 6 (全53頁)

(21)出願番号	特願2017-533759(P2017-533759)	(73)特許権者	508171804
(86)(22)出願日	平成27年12月23日(2015.12.23)		サビック グローバル テクノロジーズ
(65)公表番号	特表2018-500430(P2018-500430 A)		ベスローテン フェンノートシャップ
(43)公表日	平成30年1月11日(2018.1.11)		オランダ国 4 6 1 2 ピーエックス・ベルゲン・オブ・ゾーム, プラスティクス
(86)国際出願番号	PCT/EP2015/081207		ローン 1
(87)国際公開番号	WO2016/102694	(74)代理人	100139723
(87)国際公開日	平成28年6月30日(2016.6.30)		弁理士 樋口 洋
審査請求日	平成30年10月10日(2018.10.10)	(72)発明者	デュシャトー, ロバート
審査番号	不服2020-5959(P2020-5959/J1)		オランダ国 6 1 6 0 ヘーアー ヘレーン
審査請求日	令和2年5月1日(2020.5.1)		ピーオー ボックス 3 0 0 8 ケアオブ
(31)優先権主張番号	14200124.7		サビック インテレクチュアル プロパティ
(32)優先日	平成26年12月23日(2014.12.23)		グループ
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(72)発明者	ボウヤーイ, ミロウド
			オランダ国 6 1 6 0 ヘーアー ヘレーン
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンの調製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンの調製方法において、

A) 触媒系を使用して、少なくとも1つの第1の種類のオレフィンモノマーと、典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤官能性を含む少なくとも1つの第2の種類のオレフィンモノマーとを共重合して、一又は複数の典型金属末端官能化された分岐を有するポリオレフィンを得ることを含む、重合工程であって、

前記少なくとも1つの第1の種類のオレフィンモノマーが、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - ノネン、1 - デセン、1 - ウンデセン、1 - ドデセン、1 - トリデセン、1 - テトラデセン、1 - ペンタデセン、1 - ヘキサデセン、1 - ヘプタデセン、1 - オクタデセン、1 - シクロペンテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、エチリデン - ノルボルネン、及びビニリデン - ノルボルネン、並びにそれらの1つ以上の組合せからなる群より選択され、

前記典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤を含む少なくとも1つの第2の種類のオレフィンモノマーが、ビス(イソブチル)(5 - エチレン - イル - 2 - ノルボルネン)アルミニウム、ジ(イソブチル)(7 - オクテン - 1 - イル)アルミニウム、ジ(イソブチル)(5 - ヘキセン - 1 - イル)アルミニウム、ジ(イソブチル)(3 - ブテン - 1 - イル)アルミニウム、エチル(5 - エチレン - イル - 2 - ノルボルネン)亜鉛、エチル(7 - オクテン - 1 - イル)亜鉛、エチル(5 - ヘキセン - 1 - イル)亜鉛、及びエチル(3 - ブ

10

20

テン - 1 - イル) 亜鉛からなる群より選択され、

前記触媒系が、

i) C_5 -、 C_1 -、又は C_2 - 対称ジルコニウムメタロセンである金属触媒又は金属触媒前駆体、

ii) 任意選択で共触媒、及び

iii) ヒドロカルビル亜鉛を含む追加的な連鎖移動剤及び/又は鎖シャトリング剤であって、前記ヒドロカルビル亜鉛は R_2Zn で表され、ここで R は独立して、非置換アルキル及びアリアル置換アルキルから選択される、追加的な連鎖移動剤及び/又は鎖シャトリング剤

を含む、重合工程；

10

B) 工程 A) で得られた一又は複数の典型金属末端官能化された分岐を有するポリオレフィンを、酸化剤と接触させて、一又は複数の典型金属末端官能化され酸化された分岐を有するポリオレフィンを得ることを含む、酸化工程；及び

C) 工程 B) で得られた一又は複数の典型金属末端官能化され酸化された分岐を有するポリオレフィンを、クエンチ剤と接触させて、前記酸化された分岐末端から前記典型金属を取り除き、一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンを得る工程を含む方法。

【請求項 2】

工程 B) で用いられる前記酸化剤が、フッ素、塩素、ヨウ素、臭素、 O_2 、 CO 、 O_3 、 CO_2 、 CS_2 、 COS 、 R^2NCO 、 R^2NCS 、 R^2NCNR^3 、 $CH_2=C(R^2)C(=O)OR^3$ 、 $CH_2=C(R^2)(C=O)N(R^3)R^4$ 、 $CH_2=C(R^2)P(=O)(OR^3)OR^4$ 、 N_2O 、 R^2CN 、 R^2NC 、エポキシド、アジリジン、環状無水物、 $R^3R^4C=NR^2$ 、 $R^2C(=O)R^3$ 、 $C_1C(=O)OR^2$ 及び SO_3 からなる群より選択され、ここで、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、各々独立して、 H 、 SiR^7_3 、 SnR^7_3 及び $C_1 \sim C_{16}$ ヒドロカルビルからなる群より選択され、 R^7 は、独立して、ヒドリド、ハライド、及び $C_1 \sim C_{16}$ ヒドロカルビルからなる群より選択される、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 3】

工程 A) で用いられる前記追加的な連鎖移動剤がジエチル亜鉛である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

30

【請求項 4】

前記典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤を含む少なくとも 1 つの第 2 の種類のオレフィンモノマーが、ビス(イソブチル)(5-エチレン-イル-2-ノルボルネン)アルミニウム、及びジ(イソブチル)(7-オクテン-1-イル)アルミニウムからなる群より選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記共触媒が、 MAO 、 $DMAO$ 、 $MMAO$ 、 $SMAO$ 及びフッ化アリアルボラン又はフッ化アリアルボラートからなる群より選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

40

前記金属触媒前駆体が、 rac -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($rac-Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$) 又は rac -ジメチルシリルビス-(2-メチル-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロリド($rac-Me_2Si(2-Me-4-Ph-Ind)_2ZrCl_2$) である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィンモノマーと式 1 a に従った典型金属(main group metal) ヒドロカルビル連鎖移動剤との共重合を経る、末端官能化された分岐を有するポリオレフィン

50

の調製方法に関する。本発明は、さらには、該方法によって得られる、末端官能化された分岐を有する分岐ポリオレフィンにも関する。

【背景技術】

【0002】

本発明は、末端官能化された分岐を有するポリオレフィンの調製、中間生成物、及びこれらの生成物を得るための方法に関する。

【0003】

チーグラール・ナッタ又はメタロセン触媒を用いた標準的な手順を使用して調製された市販のポリエチレン及びポリプロピレンは、主に直鎖状の分子構造を有する。直鎖状ポリオレフィンは多くの望ましい物理的特性を有するが、それらは、さまざまな溶融加工における短所を示し、特にメタロセンでは、典型的には低い溶融強度を有する、狭い分子量分布を有するものが調製された。低い溶融強度は、溶融熱成形における局所的な薄肉化、大部分のブロー成形における相対的脆弱性、及び積層体の共押出における流動不安定性を引き起こすことから、問題である。

【0004】

直鎖状ポリオレフィンの短所を克服するための1つの方法は、分岐化、すなわち、ポリオレフィン骨格から延びるポリマー側鎖の提供によるものである。

【0005】

先行技術において、連鎖移動の概念に基づいた方法を含めた、分岐ポリオレフィンを調製するためのさまざまな方法が開発されてきた。

【0006】

それらが我々の社会において普遍的な存在であるにもかかわらず、ポリエチレン及びポリプロピレンなどのポリオレフィンは、固有の非極性の特性の結果として、幾つかの用途に適していない。この非極性の特性は、有効性を制限しかねない、接着性、プリント適性、及び相容性の乏しさの原因となる。したがって、末端官能化された分岐を有するポリオレフィンが、良好な接着性及びプリント適性も示すように、例えば極性の末端基を有する、末端官能化された分岐を有するポリオレフィンを調製することは、さらに望ましい。

【0007】

先行技術において、官能化された分岐を有するポリオレフィンを調製するためのさまざまな方法が開発されてきた。方法の1つは、オレフィンと、保護化されたヘテロ原子含有官能化されたオレフィンモノマーとの共重合を必要とし、加水分解後に、官能化された短鎖分岐を有する短鎖分岐ポリオレフィンがもたらされる。あるいは、オレフィンとアルミニウム含有オレフィン性モノマーとの共重合を行い、それを酸素で酸化した後に、官能化された短鎖分岐を有する短鎖分岐ポリオレフィンがもたらされる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、末端官能化された分岐を有する分岐ポリオレフィンの調製のための改善された方法を対象とする。

【0009】

「分岐を有するポリオレフィン」とは、一又は複数の分岐を有するポリオレフィンを意味する。

【0010】

一又は複数の典型金属末端官能化された分岐を有するポリオレフィンの調製のための方法を提供することが本発明の目的である。

【0011】

一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンの調製のための方法を提供することが本発明の目的である。

【0012】

さらには、一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンを提供すること

10

20

30

40

50

が本発明の目的である。

【 0 0 1 3 】

これらの目的の 1 つ以上は、本発明に従った触媒系によって得られる。

【 0 0 1 4 】

これらの目的の 1 つ以上は、本発明に従った方法によって得られる。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 5 】

本発明は、連鎖移動重合を使用して、一又は複数の典型金属末端官能化された分岐を有するポリオレフィン（すなわち、典型金属末端化されたヒドロカルビル鎖成長生成物）を調製し、その後の酸化反応及びクエンチ工程によって、好ましくは鎖末端に極性官能を有する、一又は複数の末端官能化された分岐を有する分岐ポリオレフィンを提供する、新しい発明的方法に関する。

【 0 0 1 6 】

第 1 の態様では、本発明は、一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンの調製方法に関し、該方法は、

A) 触媒系を使用して、少なくとも 1 つの第 1 の種類のオレフィンモノマーと、式 1 a : $R^{100} (n - 2) R^{101} M^n + R^{102}$ に従った典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤官能性を含む少なくとも 1 つの第 2 の種類のオレフィンモノマーとを共重合して、一又は複数の典型金属末端官能化された分岐を有するポリオレフィンを得ることを含む、重合工程であって、該触媒系が、

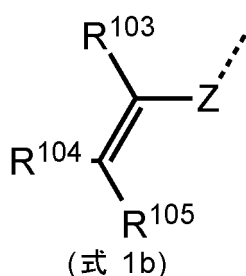
i) 元素の IUPAC 周期表の第 3 族 ~ 第 10 族に由来する金属を含む金属触媒又は触媒前駆体、

ii) 必要に応じて、共触媒、及び

iii) 必要に応じて、追加的な連鎖移動及び/又は鎖シャットリング剤

を含み、

式中、M は典型金属であり；n は M の酸化状態であり； R^{100} 、 R^{101} 及び R^{102} のうちの少なくとも 1 つがヒドロカルビル基 Q であることを条件として、式 1 a の R^{100} 、 R^{101} 及び R^{102} は、各々独立して、ヒドリド、C1 ~ C18 ヒドロカルビル基、又はヒドロカルビル基 Q からなる群より選択され、ここで、ヒドロカルビル基 Q は、式 1 b :



に従い、

ここで、Z は M に結合し、かつ、Z は C1 ~ C18 ヒドロカルビル基であり； R^{105} は、必要に応じて、Z と共に環状基を形成し； R^{103} 及び R^{104} 及び R^{105} は、各々独立して、水素又はヒドロカルビル基から選択される、重合工程；

B) 工程 A) で得られた一又は複数の典型金属末端官能化された分岐を有する該ポリオレフィンを酸化剤と接触させて、一又は複数の典型金属末端官能化され酸化された分岐を有するポリオレフィンを得ることを含む、酸化工程；及び

C) 工程 B) で得られた一又は複数の典型金属末端官能化され酸化された分岐を有する該ポリオレフィンをクエンチ剤と接触させて、酸化された分岐末端から典型金属を取り除き、一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンを得る工程

を含む。

【 0 0 1 7 】

連鎖移動剤官能性は、鎖シャトリング剤官能性でもありうる。

【 0 0 1 8 】

ある実施形態では、式 1 a の R 1 0 0、R 1 0 1 及び R 1 0 2 のうちの少なくとも 1 つはヒドロカルビル基 Q であり、かつ、R 1 0 0、R 1 0 1 及び R 1 0 2 のうちの残りの基は、各々 C 1 ~ C 1 0 ヒドロカルビル基であるか、あるいは、R 1 0 0、R 1 0 1 及び R 1 0 2 のうちの 2 つの基は、各々ヒドロカルビル基 Q であり、かつ、R 1 0 0、R 1 0 1 及び R 1 0 2 のうち残りの基は、C 1 ~ C 1 0 ヒドロカルビル基、好ましくは C 1 ~ C 4 ヒドロカルビル基であるか、あるいは、R 1 0 0、R 1 0 1 及び R 1 0 2 のすべてがヒドロカルビル基 Q である。

10

【 0 0 1 9 】

ある実施形態では、式 1 b に従ったヒドロカルビル基 Q は、直鎖状 - オレフィン基又は環状不飽和ヒドロカルビル基であり、好ましくは、例えば、オクタ - 7 - エン - 1 - イル、5 - アルキレンビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプタ - 2 - エン又は 5 - アルキレン - 2 - ノルボルネンである。環状不飽和ヒドロカルビル基は、したがって、例えば高い反応性をもたらす。

【 0 0 2 0 】

ある実施形態では、典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤を含むオレフィンモノマーは、ビス (イソブチル) (5 - エチレン - イル - 2 - ノルボルネン) アルミニウム、ジ (イソブチル) (7 - オクテン - 1 - イル) アルミニウム、ジ (イソブチル) (5 - ヘキセン - 1 - イル) アルミニウム、ジ (イソブチル) (3 - ブテン - 1 - イル) アルミニウム、トリス (5 - エチレン - イル - 2 - ノルボルネン) アルミニウム、トリス (7 - オクテン - 1 - イル) アルミニウム、トリス (5 - ヘキセン - 1 - イル) アルミニウム、トリス (3 - ブテン - 1 - イル) アルミニウム、エチル (5 - エチレン - イル - 2 - ノルボルネン) 亜鉛、エチル (7 - オクテン - 1 - イル) 亜鉛、エチル (5 - ヘキセン - 1 - イル) 亜鉛、エチル (3 - ブテン - 1 - イル) 亜鉛、ビス (5 - エチレン - イル - 2 - ノルボルネン) 亜鉛、ビス (7 - オクテン - 1 - イル) 亜鉛、ビス (5 - ヘキセン - 1 - イル) 亜鉛、又はビス (3 - ブテン - 1 - イル) 亜鉛からなる群より選択されうる。

20

【 0 0 2 1 】

ある実施形態では、共触媒は、M A O、D M A O、M M A O、S M A O 及びフッ化アリアルボラン又はフッ化アリアルボラートからなる群より選択される。

30

【 0 0 2 2 】

ある実施形態では、工程 A) で用いられる金属触媒又は金属触媒前駆体は、元素の I U P A C 周期表の第 3 族 ~ 第 8 族、さらに好ましくは第 3 族 ~ 第 6 族に由来する金属を含み、及び / 又は、工程 A) で用いられる金属触媒又は金属触媒前駆体は、T i、Z r、H f、V、C r、F e、C o、N i、P d からなる群より選択される金属、好ましくは、T i、Z r 又は H f を含む。

【 0 0 2 3 】

ある実施形態では、該金属触媒は、メタロセン又はポストメタロセンでありうる、第 4 族シングルサイト触媒である。

40

【 0 0 2 4 】

ある実施形態では、該触媒前駆体は C_s -、C₁ - 又は C₂ - 対称ジルコニウムメタロセンであり、好ましくはインデニル置換ジルコニウムジハライドであり、さらに好ましくは架橋ビス - インデニルジルコニウムジハライドであり、さらに一層好ましくは、rac - 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 (rac - Me₂Si (Ind)₂ZrCl₂) 又は rac - ジメチルシリルビス - (2 - メチル - 4 - フェニル - インデニル) ジルコニウムジクロリド (rac - Me₂Si (2 - Me - 4 - Ph - Ind)₂ZrCl₂) である。

【 0 0 2 5 】

50

ある実施形態では、該金属触媒前駆体は、 $[Me_2Si(C_5Me_4)N(tBu)]TiCl_2$ である。

【0026】

ある実施形態では、該金属触媒前駆体は、 $[N-(2,6-ジ(1-メチルエチル)フェニル)アミド](2-イソプロピルフェニル)(-ナフタレン-2-ジイル(6-ピリジン-2-ジイル)メタン)]$ ハフニウムジメチルである。

【0027】

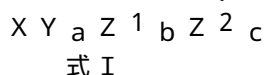
ある実施形態では、工程A)で用いられる触媒系はさらに、ヒドロカルビルアルミニウム、ヒドロカルビルマグネシウム、ヒドロカルビル亜鉛、ヒドロカルビルガリウム、ヒドロカルビルホウ素、ヒドロカルビルカルシウム、アルミニウムヒドリド、マグネシウムヒドリド、亜鉛ヒドリド、ガリウムヒドリド、ホウ素ヒドリド、カルシウムヒドリド及びそれらの組合せからなる群より選択される、追加的な典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤又は典型金属ヒドロカルビル鎖シャトリング剤を含む。追加的な典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤は、鎖シャトリング剤でもありうる。

【0028】

ある実施形態では、工程A)で用いられる少なくとも1つのオレフィンモノマーは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-シクロペンテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、エチリデン-ノルボルネン、及びビニリデン-ノルボルネン、並びにそれらの1つ以上の組合せからなる群より選択される。

【0029】

ある実施形態では、工程B)の試薬は、式I：



に従った酸化剤であり、

ここで、a、b及びcは、各々独立して、0又は1であり、かつ、X、Y、 Z^1 及び Z^2 は、各々独立して、炭素、ヒドロカルビル、ヘテロ原子、及びハロゲンから選択される。

【0030】

ある実施形態では、酸化剤は、aが1であり、bが0であり、cが0のとき、すなわち、式がXYの場合、以下のことを条件として、式Iに従った構造を有する：

- XがYと同じとき、X及びYは、O(図1の式I-A)及びCl、Br、I、及びF(図1の式I-H)からなる群より選択される；及び
- XがYとは異なるとき：- XがCのとき、Yは、O又は NR^2 である(図1の式I-B)。

【0031】

ある実施形態では、酸化剤は、aが1であり、bが1であり、cが0であり、かつ、Y及び Z^1 が各々Xに結合するとき、すなわち、式が XYZ^1 の場合(図1の式I-C)、以下のことを条件として、式Iに従った構造を有する：

- XがCのとき、Yは、S、O又は NR^2 であり、かつ、 Z^1 は、O、S又は NR^3 であり；
- Xが CH_2 のとき；Yは CR^2 であり、かつ、 Z^1 は、 $COOR^3$ 、 $C(=O)NR^3R^4$ 又は $P(=O)(OR^3)OR^4$ である；
- X及び Z^1 がYに結合し、かつ、XがOのとき、YはOであり、かつ、 Z^1 はOであるか、あるいは、YはNであり、かつ、 Z^1 はNである。

【0032】

ある実施形態では、酸化剤は、aが1であり、bが1であり、cが0であり、かつ、Y及び Z^1 が各々Xに結合するとき、すなわち、式が XYZ^1 の場合(図1の式I-D)、以下のことを条件として、式Iに従った構造を有する：

- XがCのとき、YはR²であり、かつ、Z¹はNである。

【0033】

ある実施形態では、酸化剤は、aが1であり、bが1であり、cが0であり、かつ、X、Y及びZ¹が環状構造を形成する場合(図1の式I-E)、以下のことを条件として、式Iに従った構造を有する：

- XがC=Oのとき、YはR²であり、かつ、Z¹はC(=O)Oである；
- XがC(R²)(R³)のとき、YはC(R⁴)(R⁵)であり、かつ、Z¹はO又はNR⁶である。

【0034】

ある実施形態では、酸化剤は、aが1であり、bが1であり、cが1であり、かつ、Y、Z¹及びZ²が各々Xに結合するとき、すなわち、式がX(Y)(Z¹)(Z²)の場合(図1の式I-F)、以下のことを条件として、式Iに従った構造を有する：

- XがCであり、かつ、YがOのとき、Z¹はR²であり、かつ、Z²はR³である；
- XがCであり、かつ、YがNR²のとき、Z¹はR³であり、かつ、Z²はR⁴である；
- XがCであり、かつ、YがOのとき、Z¹はOR²であり、かつ、Z²はC¹である。

【0035】

ある実施形態では、酸化剤は、aが1であり、bが1であり、cが1であり、かつ、Y、Z¹及びZ²が各々、二重結合によってXに結合するとき、すなわち、式がX(Y)(Z¹)(Z²)の場合(図1の式I-G)、以下のことを条件として、式Iに従った構造を有する：

- XがSのとき、Y、Z¹及びZ²は、各々、Oである；

ここで、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は、各々独立して、H、SiR⁷₃、SnR⁷₃及びC¹～C¹⁶ヒドロカルビルからなる群より選択され、好ましくはC¹～C⁴ヒドロカルビルであり、R⁷は、独立して、ヒドリド、ハライド、及びC¹～C¹⁶ヒドロカルビルからなる群より選択される。

【0036】

ある実施形態では、工程B)で用いられる酸化剤は、フッ素、塩素、ヨウ素、臭素、O₂、CO、O₃、CO₂、CS₂、COS、R²NCO、R²NCS、R²NCNR³、CH₂=C(R²)C(=O)OR³、CH₂=C(R²)(C=O)N(R³)R⁴、CH₂=C(R²)P(=O)(OR³)OR⁴、N₂O、R²CN、R²NC、エポキシド、アジリジン、環状無水物、R³R⁴C=NR²、R²C(=O)R³、C¹C(=O)OR²及びSO₃からなる群より選択され、好ましくはO₂、O₃、N₂O、CO₂及びSO₃からなる群より選択され、さらに一層好ましくはO₂及びCO₂からなる群より選択される。

【0037】

第2の態様では、本発明は、一又は複数の末端官能化された分岐を有し、500～1,000,000g/molの数平均分子量(M_n)を有し、かつ、1.1～10.0の多分散指数(D)を有するポリオレフィンに関し、ここで、該ポリオレフィンは、少なくとも30%の官能化度を有し、一又は複数の末端官能化された分岐を有する該ポリオレフィンは、Pol-XY_aZ¹_bZ²_cR¹_d(式I.I)に従い、式中、a、b、c及びdは、各々独立して、0又は1であり、かつ、X、Y、Z¹、Z²は、各々独立して、炭素、ヒドロカルビル、ヘテロ原子、及びハロゲンから選択され、R¹は、ヒドリド又はヒドロカルビルである。

【0038】

ある実施形態では、該ポリオレフィンは、Pol-XY_aZ¹_bZ²_cR¹_d(式I.I)に従い、ここで、a、b及びdは1であり、cは0であり、かつ、XはCであり、Y及びZ¹はOであり、R¹はHである。

【0039】

10

20

30

40

50

ある実施形態では、一又は複数の末端官能化された分岐を有する該ポリオレフィン、
a が 0 であり、b が 0 であり、c が 0 であり、かつ、d が 1 のとき、すなわち、ポリオレ
フィンが式 $\text{Pol} - \text{X R}^1$ を有する場合、X が O 又は S であることを条件として、 $\text{Pol} - \text{X Y a Z}^1 \text{ b Z}^2 \text{ c R}^1 \text{ d}$ (式 I . I) に従う。

【0040】

ある実施形態では、一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィン、a
が 1 であり、b が 0 であり、c が 0 であり、かつ、d が 1 のとき、すなわち、ポリオレ
フィンが式 $\text{Pol} - \text{X Y R}^1$ を有する場合、X が C のとき、Y が NR^2 又は O であることを
条件として、式 I . I に従う。

【0041】

ある実施形態では、一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィン、a
が 1 であり、b が 1 であり、c が 0 であり、かつ、d が 1 のとき、すなわち、ポリオレ
フィンが式 $\text{Pol} - \text{X Y Z}^1 \text{ R}^1$ を有する場合、以下のことを条件として、式 I . I に従う：

X が C であり、かつ、Y が O、S 又は NR^2 のとき、 Z^1 は、O 又は S である；

X が C であり、かつ、Y が R^2 のとき、 Z^1 は N である；

X が C であり、かつ、Y が ($= \text{NR}^2$) のとき、 Z^1 は NR^3 である；

X が $\text{C}(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ のとき、Y は $\text{C}(\text{R}^4)(\text{R}^5)$ であり、かつ、 Z^1 は O 又は
 NR^6 である；

X が CH_2 のとき、Y は $\text{C}(\text{R}^2)$ であり、かつ、 Z^1 は $\text{C}(\text{OR}^3)$ O 又は $\text{C}(\text{NR}^3 \text{ R}^4)$ O 又は $\text{P}(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)$ O である；

X が $\text{C} = \text{O}$ のとき、Y は R^2 であり、かつ、 Z^1 は COO である。

【0042】

ある実施形態では、一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィン、a
が 1 であり、b が 1 であり、c が 1 であり、かつ、d が 1 のとき、すなわち、ポリオレ
フィンが式 $\text{Pol} - \text{X Y Z}^1 \text{ Z}^2 \text{ R}^1$ を有する場合、以下のことを条件として、式 I . I に
従う：

X が S のとき、Y は OZ^1 であり、かつ、 Z^2 は O である；

X が C のとき、Y は O であり、かつ、 Z^1 は R^2 であり、かつ、 Z^2 は R^3 である；

X が C のとき、Y は NR^2 であり、かつ、 Z^1 は R^3 であり、かつ、 Z^2 は R^4 である。

【0043】

ある実施形態では、一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィン、a
が 1 であり、b が 1 であり、c が 0 であり、かつ、d が 0 のとき、すなわち、ポリオレ
フィンが式 $\text{Pol} - \text{X Y Z}^1$ を有する場合、X が C のとき、Y は O であり、かつ、 Z^1 は O
 R^2 であることを条件として、式 I . I に従う。

【0044】

ある実施形態では、一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィン、a
が 0 であり、b が 0 であり、c が 0 であり、かつ、d が 0 のとき、すなわち、ポリオレ
フィンが式 $\text{Pol} - \text{X}$ を有する場合、以下のことを条件として、式 I . I に従う：X は、C
1、Br、F 又は I である。

【0045】

ある実施形態では、一又は複数の官能化された分岐を有するポリオレフィン、a 及び
b が各々 1 であり、c が 0 であり、かつ、d が 1 のとき、X が C であり、Y が O であり、
かつ Z^1 が O であり、かつ、 R^1 が H であることを条件として、式 I . I に従う。

【0046】

ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、各々独立して、H、 SiR^7_3 、 SnR^7_3 及び C 1 ~ C 16 ヒドロカルビルからなる群より選択され、好ましくは C 1 ~ C 4 ヒドロカルビルであり、 R^7 は、C 1 ~ C 16 ヒドロカルビル、ヒドリド、ハライド及びシリルヒドロカルビルからなる群より選択される。

【0047】

工程 C) の間に、クエンチ剤を使用して、酸化された分岐末端から典型金属を取り除き

10

20

30

40

50

、好ましくは鎖末端に極性官能を有する、分岐したポリマーを得る。

【0048】

ある実施形態では、試薬はプロトン性試薬である。好ましい実施形態では、プロトン性試薬は水又はアルコール、若しくはそれらの混合物であり、好ましくは水である。

【0049】

特定の実施形態では、ポリマー鎖から典型金属を取り外すために、加水分解の代わりに、別のタイプのクエンチ工程を行うことが可能である。よって、該工程は、好ましくは、非プロトン性の金属置換剤を使用して行われる。

【0050】

ある実施形態では、該クエンチ剤は、典型的には、金属 - ハライドを放出するハロゲン含有剤、又は金属 - カルボキシレートを放出する無水物である。典型的な例は、アルキルハライド及び無水物である。

【0051】

好ましくは、本発明に従って用いられる典型金属は、例えば、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ベリリウム (Be)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ホウ素 (B)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、インジウム (In)、ゲルマニウム (Ge)、及びスズ (Sn)、アンチモン (Sb)、及びビスマス (Bi) 及び/又は亜鉛 (Zn) から選択することができ、好ましくは、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ベリリウム (Be)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、インジウム (In)、ゲルマニウム (Ge)、及びスズ (Sn)、アンチモン (Sb)、及びビスマス (Bi) 及び/又は亜鉛 (Zn) から選択することができ、さらに好ましくは、アルミニウム (Al) 及び/又は亜鉛 (Zn) 及び/又はマグネシウム (Mg) から選択することができる。

【0052】

好ましくは、触媒の典型金属に対するモル比は、例えば、 < 10 、 $5 \sim 45$ 、好ましくは $15 \sim 35$ 、 > 40 、 $50 \sim 90$ であってよく、好ましくは $60 \sim 80$ 、 > 100 でありうる。これは、生成ポリマーの構造に影響を及ぼしうる。

【0053】

本発明に従って得られた、好ましくは鎖末端に極性官能を有する、分岐したポリマーは、特に、例えば、長鎖分岐 (LCB) を有する分岐ポリマー及び/又は多分岐ポリマーでありうる。よって、本発明はまた、例えば、長鎖分岐 (LCB) を有するポリマー及び/又は多分岐ポリマーを得るための対応する方法の使用にも関する。

【0054】

本発明を、以下にさらに詳細に説明する。

【0055】

定義

以下の定義は、記載される主題を明確にするために、本明細書及び特許請求の範囲において用いられる。以下に挙げられていない他の用語もまた、概ね、当技術分野で受け入れられた意味を有することが意図されている。

【0056】

本明細書で用いられる「鎖末端官能化ポリオレフィン」又は「末端基官能化ポリオレフィン」とは、ポリマー主鎖の末端の一端又は両端に官能基を有するポリオレフィンを意味する。

【0057】

本明細書で用いられる「主鎖」とは、線状ポリマー鎖を意味し、他のすべての鎖は、そのペンダントであるとみなされうる。主鎖は、好ましくは、他の鎖/側鎖がそれから開始して得られうる、ポリマー鎖である。よって、主鎖は、工程 A) において得られる。

【0058】

本明細書で用いられる「側鎖」又は「分岐」又は「ポリマー分岐」又は「ポリマー側鎖

10

20

30

40

50

」とは、ポリマー主鎖からの派生物を意味する。これらの用語は、相互に交換可能に用いることができる。この派生物は、オリゴマー又はポリマー性であってよく、ポリマー主鎖と比較して、性質が同様であっても異なってもよい。したがって、「側鎖」又は「分岐」又は「ポリマー分岐」又は「ポリマー側鎖」は、少なくとも2種類の異なるモノマーを含むランダム又はブロック共重合体であってもよい。「側鎖」は、主鎖から開始して、特に典型金属連鎖移動剤官能性を含むモノマーから開始して、得られうる。「側鎖」は、したがって、工程A)において主鎖とともに得ることができる。

【0059】

本明細書で用いられる「長鎖分岐」とは、主鎖の長さに似た長さを有する側鎖を意味し、これは、長鎖分岐が、モノマー単位及び/又は平均分子量(M_n 又は M_w)の観点から、骨格の長さの少なくとも20%に対応する長さを有しうることを意味しうる。長鎖分岐はまた、好ましくは例えば、該長鎖分岐の骨格内に100個超の炭素原子を含みうる。長鎖分岐はまた、好ましくは分岐を含む、好ましくは例えば、絡まり現象が生じるのに十分な長さでありうる。

10

【0060】

本発明の意味で「多分岐ポリマー」とは、ポリマーの主鎖から出る各分岐もまた、少なくとも1つ、少なくとも2つ及び/又はそれ以上の分岐を有することを意味しうる。

【0061】

本明細書で用いられる「ー又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィン」又は「末端基が官能化された分岐ポリオレフィン」とは、ポリマー側鎖の末端に官能基を有する分岐ポリオレフィンを意味する。

20

【0062】

本明細書で用いられる「オレフィンモノマー」又は「オレフィン」とは、ポリオレフィンのビルディングブロックとして用いることができる、炭素-炭素二重結合を有する炭化水素化合物を意味する。

【0063】

本明細書で用いられる「ーオレフィン」とは、ー位に二重結合を有するオレフィンを意味する。

【0064】

本明細書で用いられる「ポリオレフィン」とは、オレフィンモノマーの重合によって得られるポリマーを意味する。

30

【0065】

本明細書で用いられる「ポリマー鎖」とは、少なくとも500 g/molの数平均分子量(M_n)を有する鎖を意味する。

【0066】

本明細書で用いられる「共重合体」とは、2種類以上のモノマーに由来するポリマーを意味する。

【0067】

本明細書で用いられる「ー又は複数の典型金属末端官能化された分岐を有するポリオレフィン」とは、連鎖移動重合によって得られる1つ以上の分岐を有するポリオレフィンを配位子として含む、1つ以上の典型金属を意味する。これは、M-Polで表すことができる。これは、例えば、Al-末端化又はAl-末端化された分岐ポリオレフィン、又はZn-末端化又はZn-末端化された分岐ポリオレフィンでありうる。

40

【0068】

本明細書で用いられる「典型金属ヒドロカルビル分岐成長生成物」とは、連鎖移動重合によって得られるヒドロカルビル鎖(この場合はポリオレフィン)を配位子として含む典型金属を意味する。該ヒドロカルビル鎖はポリオレフィン鎖である。言い換えれば、「典型金属ヒドロカルビル分岐成長生成物」は、その鎖末端のうちの少なくとも一端に典型金属を有してよく、「典型金属-末端化ポリオレフィン」及び「典型金属-官能化されたポリオレフィン」に対する同義語とみなすことができる。

50

【 0 0 6 9 】

本明細書で用いられる「一又は複数の典型金属末端官能化され酸化された分岐を有するポリオレフィン」とは、その一又は複数の分岐が酸化された、典型金属末端官能を含む、一又は複数の分岐を有するポリオレフィンを意味する。このポリオレフィンは、 $M - O_x - Pol$ で表すことができ、ここで、Mは典型金属であり、 O_x は、O、S又はNから選択されるヘテロ原子、又は、例えば、限定はしないが、以下のフラグメントを含むヘテロ原子であり：

- $- O -$
- $- C(=O) -$
- $- C(=NR^2) -$ 10
- $- C(=O)O -$
- $- C(=S)S -$
- $- C(=O)S -$
- $- C(=S)O -$
- $- C(=O)NR^2 -$
- $- C(=NR^2)O -$
- $- C(=S)NR^2 -$
- $- C(=NR^2)S -$
- $- CH_2 - C(R^2) = C(OR^3)O -$
- $- CH_2 - C(R^2) = C(NR^3R^4)O -$ 20
- $- CH_2 - C(R^2) = P(OR^3)(OR^4)O -$
- $- C(=NR^3)NR^2 -$
- $- C(=NR^2)NR^3 -$
- $- C(R^2) = N -$
- $- C(R^2)(R^3)C(R^4)(R^5)O -$
- $- C(R^2)(R^3)C(R^4)(R^5)NR^6 -$
- $- C(=O) - R^2 - C(=O)O -$
- $- C(R^3R^4) - N(R^2) -$
- $- S(=O)_2O -$
- $- C(R^2)(R^3)O -$ 30

ここで、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、各々独立して、水素、 SiR^7_3 、 SnR^7_3 又は $C_1 \sim C_{16}$ ヒドロカルビルから選択され、好ましくは、水素又は $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビルから選択され；各 R^7 は、該 R^7 の少なくとも1つが $C_1 \sim C_{16}$ ヒドロカルビルであることを条件として、ヒドリド、ハライド又は $C_1 \sim C_{16}$ ヒドロカルビルから独立して選択される。

【 0 0 7 0 】

本明細書で用いられる「一又は複数の酸化された分岐末端を有するポリオレフィン」とは、その一又は複数の分岐が酸化された、一又は複数の分岐を有するポリオレフィンを意味する。このポリオレフィンは、 $Pol - (O_x - R^1)_n$ で表すことができ、ここで、 R^1 は、水素、若しくは、 SiR^7_3 、 SnR^7_3 又は $C_1 \sim C_{16}$ ヒドロカルビルであり、Mは典型金属であり、 O_x は、O、S又はNから選択されるヘテロ原子、又は、例えば、限定はしないが、以下のフラグメントを含むヘテロ原子であり、nは、典型金属末端官能化され酸化された分岐の数であり：

- $- O -$
- $- C(=O) -$
- $- C(=NR^2) -$
- $- C(=O)O -$
- $- C(=S)S -$
- $- C(=O)S -$
- $- C(=S)O -$ 50

- ・ - C (= O) N R ² -
- ・ - C (= N R ²) O -
- ・ - C (= S) N R ² -
- ・ - C (= N R ²) S -
- ・ - C H ₂ - C (R ²) = C (O R ³) O -
- ・ - C H ₂ - C (R ²) = C (N R ³ R ⁴) O -
- ・ - C H ₂ - C (R ²) = P (O R ³) (O R ⁴) O -
- ・ - C (= N R ³) N R ² -
- ・ - C (= N R ²) N R ³ -
- ・ - C (R ²) = N -
- ・ - C (R ²) (R ³) C (R ⁴) (R ⁵) O -
- ・ - C (R ²) (R ³) C (R ⁴) (R ⁵) N R ⁶ -
- ・ - C (= O) - R ² - C (= O) O -
- ・ - C (R ³ R ⁴) - N (R ²) -
- ・ - S (= O) ₂ O -
- ・ - C (R ²) (R ³) O -

10

ここで、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、各々独立して、水素若しくはS i R⁷₃、S n R⁷₃又はC₁～C₁₆ヒドロカルビルから選択され、好ましくは水素又はC₁～C₁₆ヒドロカルビルから選択され；各R⁷は、ヒドリド、ハライド又はC₁～C₁₆ヒドロカルビルから独立して選択される。

20

【0071】

本明細書で用いられる「共重合」とは、少なくとも2種類の異なるモノマーが用いられる、共重合体を生成するための方法を意味する。

【0072】

本明細書で用いられる「P o l」とは、ポリオレフィンを意味する。

【0073】

本明細書で用いられる「P E」とは、ポリエチレンを意味する。

【0074】

本明細書で用いられる「L D P E」とは、低密度ポリエチレンを意味し、本明細書で用いられる「L L D P E」とは、直鎖状低密度ポリエチレンを意味する。したがって、L D P E及びL L D P Eは、例えば0.85～0.95 kg / m³の密度を有するポリエチレンを包含し、よって、特に例えばV L D P E及びM D P Eを含みうる。

30

【0075】

本明細書で用いられる「H D P E」とは、高密度ポリエチレンを意味する。

【0076】

本明細書で用いられる「a P P」とは、アタクチックポリプロピレンを意味する。

【0077】

本明細書で用いられる「i P P」とは、アイソタクチックポリプロピレンを意味する。

【0078】

本明細書で用いられる「s P P」とは、シンジオタクチックポリプロピレンを意味する。

40

【0079】

本明細書で用いられる「P 4 M 1 P」とは、ポリ - 4 - メチル - 1 - ペンテンを意味する。

【0080】

本明細書で用いられる「H T S E C」とは、高温サイズ排除クロマトグラフィを意味する。サイズ排除クロマトグラフィは、ポリマーのサイズと多分散性の両方の尺度として用いることができる。

【0081】

本明細書で用いられる「多分散指数 (D)」とは、ポリマー分子のサイズ分布を示す値 (M_w / M_n) を意味する。Dの測定方法は、以下に説明される。M_nは数平均分子量で

50

あり、 M_w は重量平均分子量である。

【0082】

本明細書で用いられる「連鎖移動剤」とは、ヒドロカルビル及び／又はヒドロカルビル鎖を活性触媒と可逆的又は不可逆的に交換可能な化合物を意味する。それは、弱い化学結合を伴った少なくとも1つの配位子を含む金属化合物である。

【0083】

本明細書で用いられる「連鎖移動重合」とは、その反応によって、成長ポリマー鎖が連鎖移動剤である別の分子へと移動する、重合反応を意味する。このプロセスの間に、ヒドロカルビル基が活性触媒へと戻るように移動する。このプロセスは可逆的であっても不可逆的であってもよい。可逆的な場合、連鎖移動剤は、制御されたりビング様の系を生成しうる。

10

【0084】

本明細書で用いられる「典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤」又は「連鎖移動剤」とは、ヒドロカルビル及び／又はヒドロカルビル鎖を活性触媒又は他の連鎖移動剤と可逆的又は不可逆的に交換可能な化合物を意味する。それは、弱い化学結合を伴った少なくとも1つの配位子を有する金属化合物であってよく、好ましくは、少なくとも1つのヒドロカルビルを配位子として有する典型金属をベースとした連鎖移動剤でありうる。

【0085】

本明細書で用いられる「典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤官能性」又は「連鎖移動剤官能性」とは、ヒドロカルビル及び／又はヒドロカルビル鎖を、活性触媒又は他の連鎖移動剤と可逆的又は不可逆的に交換可能なオレフィンモノマーの官能性を意味する。それは、弱い化学結合を伴った少なくとも1つの配位子を有する金属化合物を含む官能性であってよく、好ましくは、少なくとも1つのヒドロカルビルを配位子として有する典型金属をベースとした連鎖移動剤でありうる。連鎖移動剤を含むオレフィン又はオレフィンモノマーについて述べる場合には、対応する官能性を意味しうる。

20

【0086】

本明細書で用いられる「鎖シャットリング剤」とは、ヒドロカルビル及び／又はヒドロカルビル鎖を触媒又は他の連鎖移動剤と可逆的に交換可能な化合物を意味する。それは、弱い化学結合を伴った少なくとも1つの配位子を含む金属化合物である。よって、鎖シャットリング剤は連鎖移動剤でありうる。

30

【0087】

本明細書で用いられる「ヒドロカルビル連鎖移動剤」とは、少なくとも1つのヒドロカルビルを配位子として有する連鎖移動剤を意味する。

【0088】

本明細書で用いられる「追加的な連鎖移動剤」とは、別の連鎖移動剤に加えて、及び／又は連鎖移動剤官能性を含むオレフィンモノマーに加えて存在する、連鎖移動剤を意味する。

【0089】

本明細書で用いられる「触媒系」とは、金属触媒又は金属触媒前駆体、共触媒、1種類以上の連鎖移動剤、場合によって1種類以上の他の成分等からなる群より選択される、少なくとも2種類の成分の組合せを意味する。触媒系は、常に、金属触媒又は金属触媒前駆体を含む。

40

【0090】

本明細書で用いられる「触媒」とは、触媒反応をもたらす種を意味する。

【0091】

本明細書で用いられる「金属触媒」とは、触媒反応をもたらす触媒を意味し、該触媒は、活性部位を形成する少なくとも1つの金属中心を含む。本発明の文脈において、「金属触媒」は、金属が遷移金属である「遷移金属触媒」と同じである。

【0092】

本明細書で用いられる「触媒前駆体」とは、活性化されると活性触媒を形成する化合物

50

を意味する。

【0093】

本明細書で用いられる「シングルサイト触媒」とは、1種類の単独の触媒活性部位からなる金属触媒を意味する。

【0094】

本明細書で用いられる「メタロセン」とは、典型的には、金属活性部位に結合した2つの置換されたシクロペンタジエニル(Cp)配位子からなる、金属触媒又は触媒前駆体を意味する。

【0095】

本明細書で用いられる「ポストメタロセン」とは、置換されたシクロペンタジエニル(Cp)配位子ではない、典型的にはヘテロ原子を介して、金属活性部位に結合した、1つ以上のアニオンを含む金属触媒を意味する。

10

【0096】

本明細書で用いられる「遷移金属」とは、元素のIUPAC周期表の第3族～第10族のいずれか、又は、言い換えれば、第3族金属、第4族金属、第5族金属、第6族金属、第7族金属、第8族金属、第9族金属又は第10族金属のいずれかに由来する金属を意味する。

【0097】

本明細書で用いられる「第3族金属」とは、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタン(La)及び他のランタニド類(Ce~Lu)、並びに、アクチニウム(Ac)及び他のアクチニド類(Th~Lr)である、元素のIUPAC周期表の第3族から選択される金属を意味する。

20

【0098】

本明細書で用いられる「第4族金属」とは、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)及びハフニウム(Hf)である、元素のIUPAC周期表の第4族から選択される金属を意味する。

【0099】

本明細書で用いられる「第5族金属」とは、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)及びタングステン(Ta)である、元素のIUPAC周期表の第5族から選択される金属を意味する。

【0100】

本明細書で用いられる「第6族金属」とは、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)及びタングステン(W)である、元素の周期表の第6族から選択される金属を意味する

30

【0101】

本明細書で用いられる「第7族金属」とは、マンガン(Mn)、テクネチウム(Tc)及びレニウム(Re)である、元素の周期表の第7族から選択される金属を意味する。

【0102】

本明細書で用いられる「第8族金属」とは、鉄(Fe)、ルテニウム(Ru)及びオスミウム(Os)である、元素の周期表の第8族から選択される金属を意味する。

【0103】

本明細書で用いられる「第9族金属」とは、コバルト(Co)、ロジウム(Rh)及びイリジウム(Ir)である、元素の周期表の第9族から選択される金属を意味する。

40

【0104】

本明細書で用いられる「第10族金属」とは、ニッケル(Ni)、パラジウム(Pd)及び白金(Pt)である、元素の周期表の第10族から選択される金属を意味する。

【0105】

本明細書で用いられる「共触媒」とは、触媒前駆体を活性化して活性触媒をもたらす化合物を意味する。

【0106】

本明細書で用いられる「ルイス塩基配位子」とは、金属触媒又は金属触媒前駆体の遷移金属に配位することができる基を意味する。

50

【 0 1 0 7 】

本明細書で用いられる「典型金属」又は「典型元素 (main group)」とは、周期表の第 1 族、第 2 族、及び第 13 族～15 族の元素である金属を指す / 意味する。言い換えれば、次の金属：

* 第 1 族：リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、及びカリウム (K)

* 第 2 族：ベリリウム (Be)、マグネシウム (Mg)、及びカルシウム (Ca)

* 第 13 族：ホウ素 (B)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、及びインジウム (In)

* 第 14 族：ゲルマニウム (Ge)、及びスズ (Sn)

* 第 15 族：アンチモン (Sb)、及びビスマス (Bi)

を意味し、

典型金属はまた、本発明の文脈では、元素の IUPAC 周期表の亜鉛 (Zn) も含む。

【 0 1 0 8 】

本明細書で用いられる「酸化剤」とは、連鎖移動剤の典型金属中心と典型金属末端官能化された分岐のヒドロカルビル鎖との間の結合を酸化するのに適した薬剤又は試薬を意味する。

【 0 1 0 9 】

本明細書で用いられる「メチルアルミノキサン」又は「MAO」とは、触媒的オレフィン重合のための共触媒としての役割を果たす、トリメチルアルミニウムの部分加水分解に由来する化合物を意味する。

【 0 1 1 0 】

本明細書で用いられる「担持されたメチルアルミノキサン」又は「SMAO」とは、固体担体に結合したメチルアルミノキサンを意味する。

【 0 1 1 1 】

本明細書で用いられる「空乏化メチルアルミノキサン」又は「DMAO」とは、そこから遊離トリメチルアルミニウムが取り除かれたメチルアルミノキサンを意味する。

【 0 1 1 2 】

本明細書で用いられる「修飾メチルアルミノキサン」又は「MMAO」とは、修飾メチルアルミノキサン、すなわち、トリメチルアルミニウムと、それに加えて、トリ(イソブチル)アルミニウム又はトリ-n-オクチルアルミニウムなどの別のトリアルキルアルミニウムとの部分加水分解後に得られる生成物を意味する。

【 0 1 1 3 】

本明細書で用いられる「フッ化アリールボラート又はフッ化アリールボラン」とは、3 つ又は 4 つのフッ素化された (好ましくはパーフルオロ化された) アリール配位子を有するホウ酸塩化合物、又は、3 つのフッ素化された (好ましくはパーフルオロ化された) アリール配位子を有するボラン化合物を意味する。

【 0 1 1 4 】

本明細書で用いられる「ハライド」とは、フッ化物 (F⁻)、塩化物 (Cl⁻)、臭化物 (Br⁻) 又はヨウ化物 (I⁻) の群より選択されるイオンを意味する。

【 0 1 1 5 】

本明細書で用いられる「ハロゲン」とは、フッ素 (F)、塩素 (Cl)、臭素 (Br) 又はヨウ素 (I) の群より選択される原子を意味する。

【 0 1 1 6 】

本明細書で用いられる「ヘテロ原子」とは、炭素又は水素以外の原子を意味する。ヘテロ原子にはハライドも含まれる。

【 0 1 1 7 】

本明細書で用いられる「元素の IUPAC 周期表の第 14 族、第 15 族又は第 16 族から選択されるヘテロ原子」とは、Si、Ge、Sn [第 14 族]、N、P、As、Sb、Bi [第 15 族]、O、S、Se、Te [第 16 族] から選択されるヘテロ原子を意味す

10

20

30

40

50

る。

【0118】

本明細書で用いられる「ヒドロカルビル」とは、水素及び炭素原子を含む置換基を意味する；それは、アルキル、アルケニル、アルカジエニル及びアルキニルなどの直鎖状、分岐鎖状又は環状の飽和又は不飽和の脂肪族置換基；シクロアルキル、シクロアルカジエニル、シクロアルケニルなどの脂環式置換基；単環式又は多環式芳香族置換基などの芳香族置換基、並びにそれらの組合せ、例えばアルキル置換アリール及びアリール置換アルキルなどである。それは、1つ以上のヒドロカルビルではないヘテロ原子含有置換基で置換されてもよい。したがって、本明細書において「ヒドロカルビル」が用いられる場合には、そうでないことが明記されない限り、それは「置換ヒドロカルビル」であってもよい。用語「ヒドロカルビル」には、水素原子がすべてフッ素原子によって置換された、パーフルオロ化されたヒドロカルビルも含まれる。ヒドロカルビルは、化合物上の基（ヒドロカルビル基）として存在してもよく、あるいは、金属上の配位子（ヒドロカルビル配位子）として存在してもよい。

10

【0119】

本明細書で用いられる「ヒドロカルビル鎖」とは、本発明の工程A)に従った重合反応のヒドロカルビル生成物を意味する。それは、例えば2～20のオレフィン単位を有するオリゴマー性ポリオレフィン鎖であるか、あるいは、例えば20を超えるオレフィン単位からなるポリオレフィン鎖であってもよい。「ヒドロカルビル鎖」と「ヒドロカルビル」は同義語として用いられないことに留意されたい。

20

【0120】

本明細書で用いられる「アルキル」とは、炭素-炭素単結合のみを有する、炭素及び水素原子からなる基を意味する。アルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状であってもよく、非置換であっても置換されていてよい。アルキル基にはアリール置換基も含まれる。アルキル基は、例えば、酸素(O)、窒素(N)、リン(P)、ケイ素(Si)、スズ(Sn)又は硫黄(S)あるいはハロゲン(すなわちF、Cl、Br、I)などの1つ以上のヘテロ原子を含んでいても含んでいなくてもよい。

【0121】

本明細書で用いられる「アリール」とは、芳香族環に由来する置換基を意味する。アリール基は、例えば、酸素(O)、窒素(N)、リン(P)、ケイ素(Si)、スズ(Sn)又は硫黄(S)などの1つ以上のヘテロ原子を含んでいても含んでいなくてもよい。アリール基には、芳香族環上の1つ以上の水素原子がヒドロカルビル基によって置換されている、置換アリール基も包含される。

30

【0122】

本明細書で用いられる「アルコキシド」又は「アルコキシ」とは、脂肪族アルコールの脱プロトン化によって得られる置換基を意味する。それは、酸素原子に結合したアルキル基で構成される。

【0123】

本明細書で用いられる「アリールオキシド」又は「アリールオキシ」又は「フェノキシド」とは、芳香族アルコールの脱プロトン化によって得られる置換基を意味する。それは、酸素原子に結合したアリール基で構成される。

40

【0124】

本明細書で用いられる「シリル基」とは、1～20個のケイ素原子を含む、直鎖状、分岐鎖状又は環状の置換基を意味する。上記シリル基は、Si-Si単結合又は二重結合で構成される。

【0125】

本明細書で用いられる「ヒドリド」とは、金属に結合した水素アニオンを意味する。

【0126】

本明細書で用いられる「クエンチ剤」とは、一又は複数の典型金属末端官能化され酸化された分岐を有するポリオレフィンから典型金属を取り除いて、一又は複数の典型金属末

50

端官能化され酸化された分岐を有するポリオレフィンを得る薬剤を意味する。

【 0 1 2 7 】

例えば、「C 1 ~ C 1 6」などの表現及び同様の式は、本明細書では例えば 1 ~ 1 6 個の炭素原子など、炭素原子の数に関する範囲のことを意味しうる。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 2 8 】

【図 1】本発明の式 I に従った酸化剤の構造

【発明を実施するための形態】

【 0 1 2 9 】

本発明のキーは、オレフィンモノマー、好ましくは - オレフィンと、典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤官能性を含む、少なくとも 1 種類のオレフィンモノマー、好ましくは - オレフィンとの共重合である。得られる典型金属ヒドロカルビル成長生成物、又は、言い換えれば、本発明の一又は複数の典型金属末端官能化された分岐を有するポリオレフィン（例えば亜鉛 - P E、又は A l - P P）は、幾つかの方法に使用することができる。それは、例えば、酸化工程を介して、末端官能化された分岐を有する分岐ポリオレフィンの調製に用いられうる。

【 0 1 3 0 】

よって、本発明において望ましい最終生成物は、好ましくは鎖末端に極性官能を有する、一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンであるといえる。ポリオレフィンのための中間生成物は、いわゆる鎖成長生成物であり、より詳細には、本発明によれば、典型金属ヒドロカルビル分岐成長生成物である。言い換えれば、典型金属 - 末端化ポリマーである。該典型金属は該ポリマー鎖を安定化する。この中間生成物は、所望の最終生成物を生成するために、酸化され、その後クエンチ処理されなければならない。

【 0 1 3 1 】

本発明は、中間体種の調製方法、該中間体種、該中間体種を使用する最終生成物の調製方法、及び該最終生成物に関する。これらはすべて、連鎖移動剤を含むオレフィンを使用する同一の概念によって連結された、同一発明の異なる態様である。

【 0 1 3 2 】

本発明は、連鎖移動剤としてオレフィン含有典型金属ヒドロカルビルを使用する。言い換えれば、オレフィン含有典型金属ヒドロカルビルは、例えば、アルケン含有アルミニウムヒドロカルビル、アルケン含有亜鉛ヒドロカルビル又はアルケン含有ホウ素ヒドロカルビルでありうる。

【 0 1 3 3 】

工程 A) :

本発明に従った方法における第 1 の工程は、少なくとも 1 つの第 1 の種類のオレフィンモノマー、好ましくは - オレフィンと、典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤官能性を含む、少なくとも 1 つの第 2 の種類のオレフィンモノマー、好ましくは - オレフィンとを、金属触媒、必要に応じて共触媒、及び必要に応じて 1 つ以上の追加的な連鎖移動剤及び / 又は鎖シャットリング剤を用いて、重合することによる、一又は複数の典型金属末端官能化された分岐を有するポリオレフィンの調製である。ある実施形態では、該典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤は、例えば、アルケニル含有アルミニウムヒドロカルビル連鎖移動剤でありうる。

【 0 1 3 4 】

第 2 の種類のオレフィンモノマーは、例えば反応性の求電子性金属末端基でありうる、典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤官能性を含みうる。得られるポリオレフィンは、反応性の求電子性金属末端基を有する一又は複数の典型金属末端官能化された分岐を有しうる。言い換えれば、該典型金属ヒドロカルビル鎖成長生成物は、その分岐末端のうちの少なくとも 1 つが典型金属で官能化された、分岐ポリオレフィンである。

【 0 1 3 5 】

連鎖移動重合は、特殊なタイプの重合反応である。ポリマー鎖は、触媒活性部位におい

10

20

30

40

50

て成長する。該成長したポリマー鎖は、次に、触媒活性部位から別の分子へと移動する、すなわち、いわゆる連鎖移動剤である。

【0136】

メタロセンを含めたさまざまな触媒を使用する、アルミニウムアルキルへの連鎖移動が報告されているが、この連鎖移動は、概して、プロセスの効率及びポリマー分子量の制御の欠如に関連した幾つかの欠点を有する。アルミニウムへの連鎖移動について開示がなされている文献の例としては、以下の刊行物がある：Kretschmer, W. P. et al, Chem. Eur. J. 2006, (12), 8969; Obenau, J. et al, Eur. J. Inorg. Chem. 2014, 1446; Saito, J. et al, Macromolecules 2005, (38), 4955; Fan, G. et al, J. Mol. Catal. A: Chem. 2005 (236), 246; Rouholahnejad, F. et al, Organometallics 2010, (29), 294; Lieber, S. et al, Macromolecules 2000, (33), 9192; Kuhlman, R. L. et al, Macromolecules 2008, (41), 4090; 及びNaga, N. et al, Polymer 1998, (39), 5059。

10

【0137】

亜鉛アルキルへの連鎖移動が報告されている。亜鉛への連鎖移動について開示がなされている文献の例としては、Britovsek, G. J. P. et al, J. Am. Chem. Soc. 2004, (126), 10701; Britovsek, G. J. P. et al, Angew. Chem. Int. Ed. 2002, (41), 489; Ring, J. O. et al, Macromol. Chem. Phys. 2007, (208), 896; Arriola, D. et al, Science 2006, (312), 714; Zhang, W. et al, J. Am. Chem. Soc. 2008, (130), 442の刊行物、及び国際公開第2003/014046号がある。

20

【0138】

ポリプロピレンの調製における亜鉛の存在下でのアルミニウムへの連鎖移動は、Wei, J. et al, Angew. Chem. Int. Ed., 2010, (49), 1768に開示されている。

【0139】

ホウ素への連鎖移動は、メタロセンを含めたさまざまな触媒を使用する、エチレン及びプロピレン重合について知られている。ホウ素への連鎖移動について開示がなされている文献の例としては、Xu, G. et al, J. Am. Chem. Soc. 1999, (121), 6763; Chung, T. C. et al, Macromolecules 2001, (34), 8040; Lin, W. et al, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2010, (48), 3534; Y. Lu, Y. Hu, Z. M. Wang, E. Manias, T. C. Chung, J. Polym. Sci. Part A 2002, (40), 3416; G. Xu, T. C. Chung, Macromolecules 1999, (32), 8689の刊行物がある。ボラン末端官能化ポリマーの不利な点は、B - C結合の反応性が比較的低いことであり、ポリマーを官能化するために厳しい酸化条件 ($H_2O_2 / NaOH$) を必要とする。

30

【0140】

工程A)における重合/共重合は、好ましくは例えば、連鎖移動重合によって行われる。

【0141】

工程A)に従った重合反応の間に、典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤(例えば、1つ以上のヒドロカルビル及び/又はヒドリド基及び少なくとも1つのアルケニル基を有する典型金属原子である)を含む少なくとも1つのオレフィンが用いられる。工程A)で得られた生成物は、よって、一又は複数の典型金属末端官能化された分岐を有するポリオレフィンである(少なくともその分岐末端が典型金属で官能化された分岐ポリオレフィンである)。これは、本発明に従った方法における中間生成物である、工程A)の主生成物と考えられる。

40

【0142】

工程A)で用いられる触媒系は、i)第3族~第10族、好ましくは第3族~第8族、さらに好ましくは第3族~第6族の金属触媒又は金属触媒前駆体; ii)必要に応じて、共触媒、及びiii)必要に応じて、1つ以上の追加的な連鎖移動剤及び/又は鎖シャトル剤を含む。これらの各々は、以下に別個に論じられる。

【0143】

50

工程 A) での使用に適したオレフィン

適切なモノマーの例としては、直鎖又は分岐の α -オレフィンが挙げられる。該オレフィン、好ましくは、2 ~ 30 個の炭素原子、さらに好ましくは、2 ~ 20 個の炭素原子を有する。好ましくは、次のうちの1つ以上が用いられる：エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、エチリデン-ノルボルネン、及びビニリデン-ノルボルネン、並びにそれらの1つ以上の組合せ。加えて、一方はエチレン及び/又はプロピレン、他方は1種類以上の他のオレフィンの組合せも可能である。例えば1つ以上のハロゲンで置換されたなど、上述のモノマーの置換類似体も用いられうる。加えて、芳香族モノマーが本発明に従って用いられうる。エチレンと α -オレフィンとの組合せなど、2種類以上のオレフィンの組合せを使用して、LLDPE-ブロックを達成することも可能である。

10

【0144】

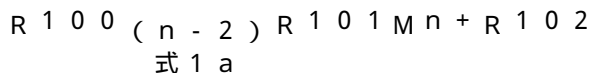
連鎖移動剤

本発明は、典型元素ヒドロカルビル連鎖移動剤を含む、少なくとも1つのオレフィン-モノマーを使用する。本発明はまた、該モノマーを、例えば、亜鉛及び/又はマグネシウム及び/又はカルシウム及び/又はガリウムのヒドロカルビル/ヒドリド連鎖移動剤などの他の典型金属連鎖移動剤と組み合わせて使用してもよい。

20

【0145】

本発明で用いられる典型元素ヒドロカルビル連鎖移動剤を含むオレフィンモノマーは、式1a：

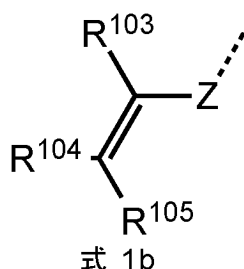


に従った構造を有し、

ここで、Mは典型金属であり；nはMの酸化状態であり； R^{100} 、 R^{101} 及び R^{102} のうちの少なくとも1つがヒドロカルビル基Qであることを条件として、 R^{100} 、 R^{101} 及び R^{102} は、各々独立して、ヒドリド、 $C_1 \sim C_{18}$ ヒドロカルビル基、又はヒドロカルビル基Qからなる群より選択される。ここで、ヒドロカルビル基Qは、式1b：

30

【化2】



40

に従い、

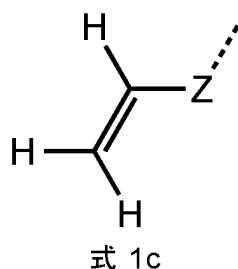
ここで、ZはMに結合し、かつ、 $C_1 \sim C_{18}$ ヒドロカルビル基であり； R^{105} は、必要に応じて、Zと共に環状基を形成し； R^{103} 、 R^{104} 及び R^{105} は、各々独立して、水素又はヒドロカルビルから選択される。

【0146】

ある実施形態では、ヒドロカルビル基Qは α -オレフィンであり、ここで、Zは典型金属に結合し、該Zは $C_1 \sim C_{18}$ ヒドロカルビル・スペーサ基であり、 R^{103} 、 R^{104} 及び R^{105} は、各々水素であり、該ヒドロカルビル基Qは、式1cに従う：

50

【化 3】

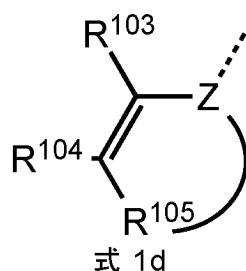


10

【0147】

ある実施形態では、ヒドロカルビル基Qはアルケンであり、ここで、Zは典型金属に結合し、該ZはC1～C18ヒドロカルビル・スペーサ基であり、R¹⁰³及びR¹⁰⁴は、独立して、水素又はヒドロカルビルであり、R¹⁰⁵はC1～18ヒドロカルビルであり、該R¹⁰⁵基はZと共に環状構造を形成し、該ヒドロカルビル基Qは、式1dに従う：

【化 4】



20

【0148】

ある実施形態では、該ヒドロカルビル基Qは、式1cに従った - オレフィン、又は式1dに従った不飽和環状ヒドロカルビル基でありうる。好ましくは、ヒドロカルビル基Qは、 - オレフィン、又は不飽和環状ヒドロカルビル基である。

【0149】

Zは、1～18個の炭素原子、好ましくは2～8個の炭素原子、さらに好ましくは4～7個の炭素原子、さらに一層好ましくは5又は6個の炭素原子からなる分岐又は非分岐のヒドロカルビル・スペーサ基である。Zは、必要に応じて、水素、炭素、ヘテロ原子又はハライドで置換される。

30

【0150】

ある実施形態では、ヒドロカルビル基Qは、式1cに従った - オレフィンである。該 - オレフィンは、例えば20を含めたそれ以下の個数の炭素原子、好ましくは10を含めたそれ以下の個数の炭素原子など、30を含めたそれ以下の個数の炭素原子を有し、例えば、エテニル、プロペニル、ブテニル、ヘプテニル、ヘキセニル、ペンテニル (septenyl)、オクテニル、ノネニル又はデセニルなどであり、分岐していなくても分岐していてもよい。

40

【0151】

好ましい実施形態では、該 - オレフィンは、式1eに従った、分岐していない - オレフィンである。言い換えれば、アルミニウムヒドロカルビル連鎖移動剤は、 - オレフィンを有する少なくとも1つのヒドロカルビル鎖 (すなわちヒドロカルビル基Q) を含む。該ヒドロカルビル基Qは、 - オレフィン含有典型金属である。

50

【化 5】



式 1e

【0152】

好ましい実施形態では、ヒドロカルビル基 Q は、式 1 e に従った - オレフィンであり、ここで、n は 1 ~ 5 である。言い換えれば、ヒドロカルビル基 Q は、3 - プテン - 1 - イル、4 - ペンテン - 1 - イル、5 - ヘキセン - 1 - イル、6 - ヘプテン - 1 - イル又は 7 - オクテン - 1 - イルである。

10

【0153】

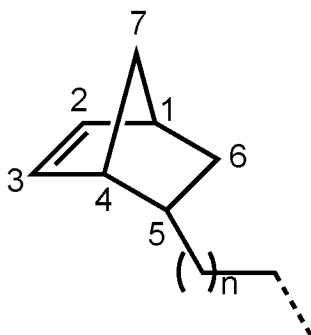
ある実施形態では、ヒドロカルビル基 Q は、式 1 d に従った不飽和環状ヒドロカルビル基である。該環状オレフィンにおいて、アルケンは、置換基 R¹⁰⁵ と Z との間に位置し、R¹⁰⁵ は、Z と共に少なくとも 1 つの環を形成する。R¹⁰⁵ は、Z との 1 つ以上の結合を形成して環状基を形成する、C¹ ~ C¹⁸ ヒドロカルビルでありうる。

【0154】

好ましい実施形態では、ヒドロカルビル基 Q は、ノルボルネン基を含む。ノルボルネン基 (式 1 f) の IUPAC 番号付けによれば、R¹⁰⁵ は、1、6 及び 7 位に炭素を提供し、Z は、4 位及び 5 位に炭素を提供し、かつ、5 位の炭素に置換基を提供する。本発明に用いられうる適切なノルボルネン基は、例えば、5 - エチレンビスクロ [2.2.1] ヘプタ - 2 - エン、5 - プロピレンビスクロ [2.2.1] ヘプタ - 2 - エンでありうるが、これらに限定されない。

20

【化 6】



式 1f

30

【0155】

典型金属の周囲の R 基の数は金属の酸化状態に応じて決まる。例えば、典型金属が亜鉛又はマグネシウム又はカルシウムるとき、酸化状態は + 2 であり、式は、R¹⁰⁰ M R¹⁰¹ である。

40

【0156】

例えば、典型金属がアルミニウム又はホウ素又はガリウムるとき、酸化状態は + 3 であり、式は、R¹⁰⁰ R¹⁰¹ M R¹⁰² である。

【0157】

好ましい実施形態では、典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤を含む少なくとも 1 つのオレフィンは、例えば、エチル (5 - エチレン - 2 - ノルボルネン) 亜鉛、エチル (7 - オクテン - 1 - イル) 亜鉛、ビス (5 - エチレン - 2 - ノルボルネン) 亜鉛、又はビス (7 - オクテン - 1 - イル) 亜鉛でありうる。

【0158】

好ましい実施形態では、少なくとも 1 つの典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤を含むオ

50

レフィン、例えばビス(イソブチル)(5-エチレン-イル-2-ノルボルネン)アルミニウム、ジ(イソブチル)(7-オクテン-1-イル)アルミニウム、ジ(イソブチル)(5-ヘキセン-1-イル)アルミニウム、ジ(イソブチル)(3-ブテン-1-イル)アルミニウム、トリス(5-エチレン-イル-2-ノルボルネン)アルミニウム、トリス(7-オクテン-1-イル)アルミニウム、トリス(5-ヘキセン-1-イル)アルミニウム、又はトリス(3-ブテン-1-イル)アルミニウムでありうる。

【0159】

典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤を含む少なくとも1つのオレフィンと、 α -オレフィンモノマーとの共重合は、追加的な及び/又は他の連鎖移動剤の存在下で行われうる。先行技術から、幾つかの異なる連鎖移動剤を使用する連鎖移動反応が知られている。

10

【0160】

そのようなものとして、アルミニウムアルキル、亜鉛アルキル、及びホウ素アルキル、並びにホウ素ヒドリドへの連鎖移動が報告されている。本発明は、例えば、典型金属ヒドロカルビル及び/又は典型金属ヒドリドを、連鎖移動剤として使用することができる。

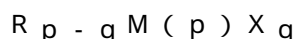
【0161】

典型金属ヒドロカルビル又はヒドリドの非限定的な例として、例えば以下のものが用いられうる：アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ガリウム、又はホウ素から選択される典型金属に結合した、1つ以上のヒドロカルビル又はヒドリド基。これらの幾つかの具体例を以下に特定する。

【0162】

典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤を含む、少なくとも1つのオレフィンモノマーと組み合わせて使用されうる追加的な連鎖移動剤は、次の一般式を有する、上記特定される群より選択されうる：

20



ここで、Mは典型金属であり、Rは、ヒドリド又はヒドロカルビル基であり、pは金属の酸化状態であり、Xは、ヘテロ原子又はヘテロ原子結合配位子であり、qは、0 ~ p - 1の整数である。少なくとも1つのヒドロカルビル又はヒドリド基が存在しなければならない。好ましくは、少なくとも1つのR基はアルキルである。

【0163】

Rがアルキルの場合には、この基は、例えば20を含めたそれ以下の個数の炭素原子、好ましくは10を含めたそれ以下の個数の炭素原子など、30を含めたそれ以下の個数の炭素原子を含み、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘプチル、ヘキシル、ペンチル(septyl)、オクチル、ノニル又はデシルなどであり、分岐していなくても分岐していてもよい。

30

【0164】

Rがアルケニルの場合には、この基は、例えば20を含めたそれ以下の個数の炭素原子、好ましくは10を含めたそれ以下の個数の炭素原子など、30を含めたそれ以下の個数の炭素原子を含み、例えば、エテニル、プロペニル、ブテニル、ヘプテニル、ヘキセニル、ペンテニル(septenyl)、オクテニル、ノネニル又はデセニルなどであり、分岐していなくても分岐していてもよい。

40

【0165】

Rがアルキニルの場合には、この基は、例えば20を含めたそれ以下の個数の炭素原子、好ましくは10を含めたそれ以下の個数の炭素原子など、30を含めたそれ以下の個数の炭素原子を含み、例えば、ビニル、プロピニル、ブチニル、ヘプチニル、ヘキシニル、ペンチニル(septynyl)、オクチニル、ノニニル又はデシニルであり、分岐していなくても分岐していてもよい。

【0166】

Rがアリールの場合、それは、単環式又は二環式の基、若しくは、3つ以上の環を有する基から選択されうる。これらの環は、一緒に縮合されるか又はスペーサによって連結されていてよい。アリール基は、任意の環位置において、ヒドロカルビル又はヘテロ原子

50

含有基で置換される場合がある。アリール部分 R の例としては、フェニル、1 - ナフチル、2 - ナフチル、ジヒドロナフチル、テトラヒドロナフチル、ビフェニル、アントリル、フェナントリル、ビフェニレニル、アセナフテニル、アセナフチレニル、トリル、キシリル、メシチル、2 - メトキシ - フェニル、2, 6 - ジメトキシ - フェニル、2 - N, N - ジメチルアミノメチル - フェニル、2 - N, N - ジメチルアミノ - フェニルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0167】

R がアリール - 置換されたアルキルのとき、この基は、任意の環位置においてヒドロカルビルで置換されてもよいアリールを含むアルキルからなる。非限定的な例は次の通りである：ベンジル、1 - フェニルエチル、2 - フェニルエチル、ジフェニルメチル、3 - フェニルプロピル、及び 2 - フェニルプロピル、o - メトキシ - フェニル - メチル、o - N, N - ジメチルアミノ - フェニル - メチル。

【0168】

ある実施形態では、例えば環状又はオリゴマー性典型金属ヒドロカルビル又はアルコキシヒドロカルビル又はアミドヒドロカルビル基などのヒドロカルビルジイル基を含む典型金属ヒドロカルビルは、トリブロック共重合体の調製に用いることができる、テレケリックポリマーブロックを得るために用いられうる。このような環状又はオリゴマー性の連鎖移動剤の例は、Makio et al. J. Am. Chem. SOC. 2013, (135), 8177-8180 及び国際公開第 2011/014533 号に例証される、 $\text{EtZn}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{Et})(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{Zn}]_n\text{Et}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$)、 $\text{iBu}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_6\text{OAl iBu}_2$ 、 $\text{iBu}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_2\text{OAl iBu}_2$ 、 $\text{Al}[(\text{CH}_2)_2\text{OAl iBu}_2]_3$ 、 $\text{iBu}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Me})\text{Al iBu}_2$ 、 $\text{iBu}_2\text{Al}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{Me})\text{Al iBu}_2$ 、 $\text{Al}[(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{Me})\text{Al iBu}_2]_3$ である。

【0169】

$\text{R}_p - \text{qM}(\text{p})\text{X}_q$ のヘテロ原子含有配位子 X は、次からなる群より選択されうる：ハライド、オキシド ($-\text{O}-$)、カルボキシレート ($-\text{O}_2\text{CR}^{40}$)、アルコキシド ($-\text{OR}^{40}$ ；すなわち O - アルキル)、アリールオキシド ($-\text{OAr}$)、チオラート ($-\text{SR}^{40}$)、アミド ($-\text{NR}^{40}\text{R}^{41}$)、ホスフィド ($-\text{PR}^{40}\text{R}^{41}$)、メルカプタナート ($-\text{SAr}$)、シロキシド ($-\text{OSiR}^{40}\text{R}^{41}\text{R}^{42}$)、スタンナート ($-\text{OSnR}^{40}\text{R}^{41}\text{R}^{42}$)。ここで、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} は、各々独立して、ヒドロカルビルである。

【0170】

ある実施形態では、追加的な典型金属連鎖移動剤は、例えば、トリアルキルホウ素、ジアルキルホウ素ハライド、ジアルキルホウ素ヒドリド、ジアリールホウ素ヒドリド、ジアルキルホウ素アルコキシド、ジアルキルホウ素アリールオキシド、ジアルキルホウ素アミド、ジアルキルホウ素チオラート、ジアルキルホウ素カルボキシレート、ジアルキルホウ素ホスフィド、ジアルキルホウ素メルカプタナート、ジアルキルホウ素シロキシド、ジアルキルホウ素スタンナート、アルキルホウ素ジアルコキシド、アルキルホウ素ジアリールオキシド、アルキルホウ素ジカルボキシレート、アルキルホウ素ジホスフィド、アルキルホウ素ジメルカプタナート、アルキルホウ素ジシロキシド、アルキルホウ素ジスタンナート、ホウ素ヒドリドジアルコキシド、ホウ素ヒドリドジアリールオキシド、ホウ素ヒドリドジアミド、ホウ素ヒドリドジカルボキシレート、ホウ素ヒドリドジホスフィド、ホウ素ヒドリドジメルカプタナート、ホウ素ヒドリドジシロキシド、ホウ素ヒドリドジスタンナート、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、ジアルキルアルミニウムヒドリド、ジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジアルキルアルミニウムアリールオキシド、ジアルキルアルミニウムアミド、ジアルキルアルミニウムチオラート、ジアルキルアルミニウムカルボキシレート、ジアルキルアルミニウムホスフィド、ジアルキルアルミニウムメルカプタナート、ジアルキルアルミニウムシロキシド、ジアルキルアルミニウムスタンナート、アルキルアルミニウムジアルコキシド、アルキルアルミニウムジア

10

20

30

40

50

リールオキシド、アルキルアルミニウムジカルボキシレート、アルキルアルミニウムジホスフィド、アルキルアルミニウムジメルカプタナート、アルキルアルミニウムジシロキシド、アルキルアルミニウムジホスフィド、アルキルアルミニウムジメルカプタナート、アルキルアルミニウムジシロキシド、アルミニウムヒドリドジカルボキシレート、アルミニウムヒドリドジホスフィド、アルミニウムヒドリドジメルカプタナート、アルミニウムヒドリドジシロキシド、アルミニウムヒドリドジスタナート、トリアルキルガリウム、ジアルキルガリウムハライド、ジアルキルガリウムヒドリド、ジアルキルガリウムアルコキシド、ジアルキルガリウムアリアルオキシド、ジアルキルガリウムアミド、ジアルキルガリウムチオラート、ジアルキルガリウムカルボキシレート、ジアルキルガリウムホスフィド、ジアルキルガリウムメルカプタナート、ジアルキルガリウムシロキシド、ジアルキルガリウムスタナート、ジアルキルマグネシウム、ジアリアルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライド、アルキルマグネシウムヒドリド、アルキルマグネシウムアルコキシド、アルキルマグネシウムアリアルオキシド、アルキルマグネシウムアミド、アルキルマグネシウムチオラート、アルキルマグネシウムカルボキシレート、アルキルマグネシウムホスフィド、アルキルマグネシウムメルカプタナート、アルキルマグネシウムシロキシド、アルキルマグネシウムスタナート、ジアルキルカルシウム、アルキルカルシウムハライド、アルキルカルシウムヒドリド、アルキルカルシウムアルコキシド、アルキルカルシウムアリアルオキシド、アルキルカルシウムアミド、アルキルカルシウムチオラート、アルキルカルシウムカルボキシレート、アルキルカルシウムホスフィド、アルキルカルシウムメルカプタナート、アルキルカルシウムチオラート、アルキルカルシウムカルボキシレート、アルキルカルシウムホスフィド、アルキルカルシウムメルカプタナート、アルキル亜鉛アルコキシド、アルキル亜鉛アリアルオキシド、アルキル亜鉛アミド、アルキル亜鉛チオラート、アルキル亜鉛カルボキシレート、アルキル亜鉛ホスフィド、アルキル亜鉛メルカプタナート、アルキル亜鉛シロキシド、アルキル亜鉛スタナート、及びそれらの1つ以上の組合せからなる群、好ましくは、トリメチルアルミニウム (TMA)、トリエチルアルミニウム (TEA)、トリイソブチルアルミニウム (TIBA)、ジ (イソブチル) アルミニウムヒドリド (DIBALH)、ジ (n - ブチル) マグネシウム (DBM)、n - ブチル (エチル) マグネシウム、ベンジルカルシウム 2, 6 - ジ (t - ブチル) - 4 - メチル - フェノキシド、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛 (DEZ)、トリメチルガリウム、トリエチルガリウム、トリイソブチルガリウム、トリエチルホウ素、9 - ボラビシクロ (3, 3, 1) ノナン、カテコールボラン、及びジボラン、並びにそれらの1つ以上の組合せからなる群より選択されうる。

【0171】

典型金属、特に例えばアルミニウムのヒドロカルビルは、少なくとも1つの典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤官能性又は別の典型金属、特に例えば亜鉛のヒドロカルビル連鎖移動剤官能性を含む、少なくとも1つのオレフィンと共に、追加的な連鎖移動剤及び/又は鎖シャットリング剤として用いられうる。例えば、連鎖移動剤としてのマグネシウムヒドロカルビルとアルミニウムヒドロカルビルとの組合せを使用して、三成分系 (TM + Al + Zn、ここで、TMは触媒の遷移金属である) が形成される。そうすることによって、可逆的な移動反応を生じうる。

【0172】

例えば、ヒドロカルビル亜鉛、ヒドロカルビルガリウム、ヒドロカルビルホウ素又はヒドロカルビルカルシウムが用いられうる。

【0173】

工程A)での使用に適した触媒系

工程A)における使用のための触媒系は、以下の成分を含む：

i) 元素のIUPAC周期表の第3族～第10族に由来する金属を含む、金属触媒又は金属触媒前駆体、

ii) 必要に応じて、共触媒、及び

iii) 必要に応じて、追加的な連鎖移動及び/又は鎖シャットリング剤。

【0174】

適切な連鎖移動剤は、上述の通りである。適切な触媒及び／又は触媒前駆体は、必要に応じた適切な共触媒とともに、このセクションで述べられている。工程A)の触媒は、好ましくは、例えば共触媒なしに用いられうる。一方、工程A)の触媒前駆体は、好ましくは、実際の活性触媒を得るために共触媒とともに用いられうる。

【0175】

工程A)のための触媒は、共触媒なしで 사용할ことができ、工程A)のための触媒前駆体は、実際の活性触媒を得るために共触媒を必要とする。

【0176】

工程A)に適した金属触媒及び／又は触媒前駆体

10

以下のセクションにおいて、本発明に従った金属触媒の調製に用いられうる、幾つかの金属触媒又は金属触媒前駆体が特定される。本発明の工程A)での使用に適した金属触媒は、工程A)での使用前又はインサイチュでの反応のいずれかによる、金属触媒前駆体と共触媒との反応によって得られうる。

【0177】

本発明によれば、金属触媒は、第3族金属、第4族金属、第5族金属、第6族金属、第7族金属、第8族金属、第9族金属、又は第10族金属から選択される金属中心を有し、好ましくはY、Sm、Ti、Zr、Hf、V、Cr、Fe、Co、Ni、Pdである。

【0178】

本発明に従った金属触媒又は金属触媒前駆体は、例えば、シングルサイト触媒又はチーグラー・ナッタ触媒でありうる。

20

【0179】

本明細書で用いられるチーグラー・ナッタ触媒とは、金属又は半金属化合物（例えば、マグネシウム化合物又はシリカ化合物）上に担持された、チタンハライド、クロムハライド、ハフニウムハライド、ジルコニウムハライド、及びバナジウムハライドから選択された遷移金属ハライドを含む、遷移金属含有固体触媒化合物を意味する。このような触媒型の概要は、例えば、T. Pullukat and R. Hoff in Catal. Rev. - Sci. Eng. 41, vol. 3 and 4, 389-438, 1999に記載されている。このような前駆触媒の調製は、例えば、国際公開第96/32427号に開示されている。米国特許出願公開第2009/0048399号、同第2014/0350200号、国際公開第96/32427号、同第01/23441号、同第2007/134851号、米国特許第4978648号、欧州特許出願公開第1283222号、米国特許第5556820号；同第4414132号；同第5106806号及び同第5077357号に報告されているチーグラー・ナッタ触媒もまた、本発明における金属触媒前駆体としての使用に適しているであろう。

30

【0180】

金属触媒又は金属触媒前駆体は、例えば、C_s-、C₁-又はC₂-対称ジルコニウム又はハフニウムメタロセンであってよく、好ましくは、インデニル置換ジルコニウム又はハフニウムジハライドであり、さらに好ましくは、架橋ビス-インデニルジルコニウム又はハフニウムジハライドであり、さらに一層好ましくはrac-ジメチルシリルビス-インデニルジルコニウム又はハフニウムジクロリド（それぞれ、rac-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂及びrac-Me₂Si(Ind)₂HfCl₂）、若しくはrac-ジメチルシリルビス-（2-メチル-4-フェニル-インデニル）ジルコニウム又はハフニウムジクロリド（それぞれ、rac-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂及びrac-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂HfCl₂）でありうる。

40

【0181】

本発明によれば、該触媒前駆体は、例えば、いわゆるハーフメタロセン、又は幾何拘束型の触媒であってよく、さらに一層好ましくは、C₅Me₅[(C₆H₁₁)₃P=N]TiCl₂、[Me₂Si(C₅Me₄)N(tBu)]TiCl₂、[C₅Me₄(CH₂CH₂NMe₂)]TiCl₂でありうる。

50

【 0 1 8 2 】

本発明によれば、該触媒は、例えば、いわゆるポストメタロセンであってよく、好ましくは $[Et_2NC(N(2,6-iPr_2-C_6H_3))]TiCl_3$ 又は $[N-(2,6-ジ(1-メチルエチル)フェニル)アミド](2-イソプロピルフェニル)(-ナフタレン-2-ジイル(6-ピリジン-2-ジイル)メタン)]$ ハフニウムジメチルでありうる。

【 0 1 8 3 】

金属触媒又は金属触媒前駆体はまた、例えば、好ましくは、式 $(C_5R^8)_4R^9(C_{13}R^8)_8ML^1_n$ に従った C_5 又は C_{13} 対称化合物であってよく、ここで、 $C_5R^8_4$ は、非置換又は置換されたシクロペンタジエニルであり、 $C_{13}R^8_{11}$ は、非置換のフルオレニル基又は置換されたフルオレニル基であり、架橋 R^9 基は、 $-Si(Me)_2-$ 、 $-Si(Ph)_2-$ 、 $-C(Me)_2-$ 又は $-C(Ph)_2-$ からなる群より選択され、それによって、 C_1 -及び C_5 -対称メタロセンを生じる。

【 0 1 8 4 】

本発明における使用に適したジルコノセンジクロリド金属触媒前駆体の非限定的な例としては、以下のものが挙げられる：ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチル-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-プロピル-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、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、ビス(1,3-ジメチル-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1,3-ジ-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、ビス(1,3-ジトリメチルシリル-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1,2,4-トリメチル-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1,2,3,4-テトラメチル-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(2-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラヒドロフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル-ビス(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(3-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(3-トリメチルシリル-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル-ビス(テトラヒドロフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル-(1-インデニル)(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-(1-インデニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル-(1-インデニル)(オクタヒドロフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス(2-メチル-3-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、rac-ジメチルシリル-ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス(4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-1,1,2,2-テトラメチルシラニレン-ビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-1,1,2,2-テトラメチルシラニレン-ビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-エチリデン(1-インデニル)(2,3,4,5-テトラメチル-1-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、rac-[1-(9-フルオレニル)-2-(2-メチルベンゾ[b]インデノ[4,5-d]チオフエン-1-イル)エタン]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-フェナントレン-3-イリデン)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-フェナントレン-1-イリデン)ジ

10

20

30

40

50

ルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(2-メチル-シクロペンタ-フェナントレン-1-イリデン)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(2-メチル-3-ペンズ-インデン-3-イリデン)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル-ビス[(3a, 4, 5, 6, 6a)-2, 5-ジメチル-3-(2-メチルフェニル)-6H-シクロペンタチエン-6-イリデン]ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル-(2, 5-ジメチル-1-フェニルシクロペンタ[b]ピロール-4(1H)-イリデン)(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(2-メチル-1-シクロペンタ-フェナントレン-1-イル)ジルコニウムジクロリド、[o-ビス(4-フェニル-2-インデニル)ベンゼン]ジルコニウムジクロリド、[o-ビス(5-フェニル-2-インデニル)ベンゼン]ジルコニウムジクロリド、[o-ビス(2-インデニル)ベンゼン]ジルコニウムジクロリド、[o-ビス(1-メチル-2-インデニル)ベンゼン]ジルコニウムジクロリド、[2, 2'-(1, 2-フェニルジイル)-1, 1'-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、[2, 2'-(1, 2-フェニルジイル)-1, 1'-(1, 2-エタンジイル)-ビス(インデニル)]ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル-(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリル-(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン-(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン-(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン-(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン-(シクロペンタジエニル)(オクタヒドロフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン-(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-t-ブチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン-(シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-t-ブチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン-(3-メチル-1-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン-(3-メチル-1-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン-(3-シクロヘキシル-1-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン-(3-シクロヘキシル-1-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン-(3-t-ブチル-1-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン-(3-t-ブチル-1-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン-(3-アダマンチル-1-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン-(3-アダマンチル-1-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン-(3-メチル-1-シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-t-ブチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン-(3-メチル-1-シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-t-ブチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン-(3-シクロヘキシル-1-シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-t-ブチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン-(3-シクロヘキシル-1-シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-t-ブチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン-(3-t-ブチル-1-シクロペンタジエニル)(2, 7-ジ-t-ブチル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン-(3-メチル-シクロペンタジエニル)(オクタヒドロ-オクタメチル-ジベンゾ-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン-(3-メチル-シクロペンタジエニル)(オクタヒドロ-オクタメチル-ジベンゾ-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン-(3-シクロヘキシル-シクロペンタジエニル)(オクタヒドロ-オクタメチル-ジベンゾ-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン-(3-シクロヘキシル-シクロペンタジエニル)(オクタヒドロ-オクタメチル-ジベンゾ-フルオレニル)ジルコニウムジ

10

20

30

40

50

クロリド、ジメチルメチレン - (3 - t - ブチル - シクロペンタジエニル) (オクタヒドロ - オクタメチル - ジベンゾ - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン - (3 - t - ブチル - シクロペンタジエニル) (オクタヒドロ - オクタメチル - ジベンゾ - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルメチレン - (3 - アデマンチル - シクロペンタジエニル) (オクタヒドロ - オクタメチル - ジベンゾ - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン - (3 - アデマンチル - シクロペンタジエニル) (オクタヒドロ - オクタメチル - ジベンゾ - フルオレニル) ジルコニウムジクロリド。

【 0 1 8 5 】

好ましい実施形態では、金属触媒又は金属触媒前駆体は、例えば、次のものでありうる：
 [[2 , 2 ' - [[[2 - (ジメチルアミノ - N) エチル] イミノ - N] ビス (メチレン)] ビス [4 , 6 - ビス (1 , 1 - ジメチルエチル) フェノラト - O]] ジルコニウムジベンジル、(フェニルメチル) [[2 , 2 ' - [(プロピルイミノ - N) ビス (メチレン)] ビス [4 , 6 - ビス (1 , 1 - ジメチルエチル) フェノラト - O]] ジルコニウムジベンジル又は (フェニルメチル) [[2 , 2 ' - [[(2 - ピリジニル - N) メチル] イミノ - N] ビス (メチレン)] ビス [4 , 6 - ビス (1 , 1 - ジメチルエチル) フェノラト - O]] ジルコニウムジベンジル。

【 0 1 8 6 】

好ましい実施形態では、国際公開第 0 0 / 4 3 4 2 6 号及び同第 2 0 0 4 / 0 8 1 0 6 4 号、並びに、米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 0 3 9 1 3 8 号、同第 2 0 1 4 / 0 0 3 9 1 3 9 号、及び同第 2 0 1 4 / 0 0 3 9 1 4 0 号の各明細書に報告されている錯体が、本発明の方法のための金属触媒前駆体としての使用に適している。

【 0 1 8 7 】

上に列挙されたものに類似しているが、Zr が Hf で置き換えられた化合物、いわゆるハフノセンもまた、本発明に従った触媒前駆体として用いられうる。

【 0 1 8 8 】

本発明における使用のための金属触媒又は金属触媒前駆体は、ポストメタロセン触媒又は触媒前駆体に由来するものであってもよい。

【 0 1 8 9 】

好ましい実施形態では、金属触媒又は金属触媒前駆体は、次のものでありうる：
 [H N (C H 2 C H 2 N - 2 , 4 , 6 - M e 3 - C 6 H 2) 2] H f (C H 2 P h) 2 又はビス [N , N ' - (2 , 4 , 6 - トリメチルフェニル) アミド) エチレンジアミン] ハフニウムジベンジル。

【 0 1 9 0 】

別の好ましい実施形態では、金属触媒又は金属触媒前駆体は、2, 6 - ジイソプロピルフェニル - N - (2 - メチル - 3 - (オクチルイミノ) ブタン - 2) ハフニウムトリメチル、2, 4, 6 - トリメチルフェニル - N - (2 - メチル - 3 - (オクチルイミノ) ブタン - 2) ハフニウムトリメチルでありうる。

【 0 1 9 1 】

好ましい実施形態では、金属触媒又は金属触媒前駆体は、[2 , 6 - i P r 2 C 6 H 3 N C (2 - i P r - C 6 H 4) - 2 - (6 - C 5 H 6)] H f M e 2、すなわち、[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でありうる。

【 0 1 9 2 】

本発明に従った金属触媒前駆体の他の非限定的な例は、次のものである：
 [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) (,

10

20

30

40

50

- 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、[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) 、[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。他の非限定的な例としては、以下のようなピリジルジアミド金属ジクロリド錯体のファミリが挙げられる：[N - [2 , 6 - ピス (1 - メチルエチル) フェニル] - 6 - [2 - [フェニル (フェニルアミノ - N) メチル] フェニル] - 2 - ピリジンメタンアミナト (2 -) - N 1 , N 2] ハフニウムジクロリド、[N - [2 , 6 - ピス (1 - メチルエチル) フェニル] - 6 - [2 - [(フェニルアミノ - N) メチル] - 1 - ナフタレニル] - 2 - ピリジンメタンアミナト (2 -) - N 1 , N 2] ハフニウムジクロリド、[N - [2 , 6 - ピス (1 - メチルエチル) フェニル] - - [2 - (1 - メチルエチル) フェニル] - 6 - [2 - [(フェニルアミノ - N) メチル] フェニル] - 2 - ピリジンメタンアミナト (2 -) - N 1 , N 2] ハフニウムジクロリド、[N - (2 , 6 - ジエチルフェニル) - 6 - [2 - [フェニル (フェニルアミノ - N) メチル] - 1 - ナフタレニル] - 2 - ピリジンメタンアミナト (2 -) - N 1 , N 2] ジルコニウムジクロリド、[4 - メチル - 2 - [[2 - フェニル - 1 - (2 - ピリジニル - N) エチル] アミノ - N] フェノラト (2 -) - O] ピス (フェニルメチル) ハフニウムビス (フェニルメチル) 、[2 - (1 , 1 - ジメチルエチル) - 4 - メチル - 6 - [[2 - フェニル - 1 - (2 - ピリジニル - N) エチル] アミノ - N] フェノラト (2 -) - O] ハフニウムビス (フェニルメチル) 、[2 - (1 , 1 - ジメチルエチル) - 4 - メチル - 6 - [[フェニル (2 - ピリジニル - N) メチル] アミノ - N] フェノラト (2 -) - O] ハフニウムビス (フェニルメチル) 。

【 0 1 9 3 】

本発明における使用に適したチタンジクロリド金属触媒前駆体の非限定的な例としては、次のものが挙げられる：シクロペンタジエニル (P , P , P - トリ - t - ブチルホスフィンイミダト) チタンジクロリド、ペンタフルオロフェニルシクロペンタジエニル (P , P , P - トリ - t - ブチルホスフィンイミダト) チタンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (P , P , P - トリ - t - ブチルホスフィンイミダト) チタンジクロリド、1 , 2 , 3 , 4 - テトラフェニル - シクロペンタジエニル (P , P , P - トリ - t - ブチルホスフィンイミダト) チタンジクロリド、シクロペンタジエニル (P , P , P - トリシクロヘキシルホスフィンイミダト) チタンジクロリド、ペンタフルオロフェニルシクロペンタジエニル (P , P , P - トリシクロヘキシルホスフィンイミダト) チタンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (P , P , P - トリシクロヘキシルホスフィンイミダト) チタンジクロリド、1 , 2 , 3 , 4 - テトラフェニル - シクロペンタジエニル (P , P , P - トリシクロヘキシルホスフィンイミダト) チタンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (P , P - ジシクロヘキシル - P - (フェニルメチル) ホスフィンイミダト) チタンジクロリド、シクロペンタジエニル (2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ) チタンジクロリド、ペンタフルオロフェニルシクロペンタジエニル (2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ) チタンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ) チタンジクロリド、1 , 2 , 3 - トリメチル - シクロペンタジエニル (2 , 6 - ピス (1 - メチルエチル) フェノラト) チタンジクロリド、[(3 a , 4 , 5 , 6 , 6 a -) - 2 , 3 , 4 , 5 , 6 - ペンタメチル - 3 a H - シクロペンタ [b] チエン - 3 a - イル] (2 , 6 - ピス (1 - メチルエチル) フェノラト) チタンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (N , N ' - ピス (1 - メチルエチル) エタンイミダミダト) チタンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (N , N ' - ジシクロヘキシルベンゼンカルボキシミダミダト) チ

10

20

30

40

50

タンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (N, N' - ビス (1 - メチルエチル) ベンゼンカルボキシミダミダト) チタンジクロリド、シクロペンタジエニル (1, 3 - ビス (1, 1 - ジメチルエチル) - 2 - イミダゾリジンイミナト) チタンジクロリド、シクロペンタジエニル (1, 3 - ジシクロヘキシル - 2 - イミダゾリジンイミナト) チタンジクロリド、シクロペンタジエニル (1, 3 - ビス [2, 6 - ビス (1 - メチルエチル) フェニル] - 2 - イミダゾリジンイミナト) チタンジクロリド、ペンタフルオロフェニルシクロペンタジエニル (1, 3 - ビス (1, 1 - ジメチルエチル) - 2 - イミダゾリジンイミナト) チタンジクロリド、ペンタフルオロフェニルシクロペンタジエニル (1, 3 - ビス [2, 6 - ビス (1 - メチルエチル) フェニル] - 2 - イミダゾリジンイミナト) チタンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (ジ - t - ブチルケチミノ) チタンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 3 - ペンタンイミナト) チタンジクロリド、[(3 a, 4, 5, 6, 6 a -) - 2, 4, 5, 6 - テトラメチル - 3 a H - シクロペンタ [b] チエン - 3 a - イル] (2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 3 - ペンタンイミナト) チタンジクロリド、シクロペンタジエニル (N, N - ビス (1 - メチルエチル) ベンゼンカルボキシミダミダト) チタンジクロリド、ペンタフルオロフェニルシクロペンタジエニル (N, N - ビス (1 - メチルエチル) ベンゼンカルボキシミダミダト) チタンジクロリド、シクロペンタジエニル (2, 6 - ジフルオロ - N, N - ビス (1 - メチルエチル) ベンゼンカルボキシミダミダト) チタンジクロリド、ペンタフルオロフェニルシクロペンタジエニル (N, N - ジシクロヘキシル - 2, 6 - ジフルオロベンゼンカルボキシミダミダト) チタンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (N, N - ジシクロヘキシル - 2, 6 - ジフルオロベンゼンカルボキシミダミダト) チタンジクロリド、シクロペンタジエニル (N, N, N', N' - テトラメチルグアニジナト) チタンジクロリド、ペンタフルオロフェニルシクロペンタジエニル (N, N, N', N' - テトラメチルグアニジナト) チタンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル (1 - (イミノ) フェニルメチル) ピペリジナト) チタンジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルクロムジクロリドテトラヒドロフラン錯体。

【0194】

本発明における使用に適したチタン (IV) ジクロリド金属触媒の非限定的な例は、次のものである：(N - t - ブチルアミド) (ジメチル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、(N - フェニルアミド) (ジメチル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、(N - sec - ブチルアミド) (ジメチル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、(N - sec - ドデシルアミド) (ジメチル) (フルオレニル) 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) シランチタンジクロリド、(P - t - ブチルホスホ) (ジメチル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド。他の例は、直上のリストに列挙された金属触媒前駆体であって、ここで、Ln は、ジメチル、ジベンジル、ジフェニル、1, 4 - ジフェニ

10

20

30

40

50

ル - 2 - ブテン - 1 , 4 - ジイル、1 , 4 - ジメチル - 2 - ブテン - 1 , 4 - ジイル又は 2 , 3 - ジメチル - 2 - ブテン - 1 , 4 - ジイルである。

【0195】

適切な金属触媒前駆体は、国際公開第93/19104号に記載されるような三価の遷移金属でありうる（例えば、特に、第13頁、第15行目の実施例1を参照）。

【0196】

適切な金属触媒前駆体は、国際公開第96/13529号に記載される $[C_5Me_4CH_2CH_2N(n-Bu)_2]TiCl_2$ （例えば、特に、第20頁、第10～13行目の実施例IIIを参照）、又は、国際公開第97/142232号及び国際公開第97/42236号に記載される $[C_5H(iPr)_3CH_2CH_2NMe_2]TiCl_2$ （例えば、特に、第26頁、第14行目の実施例1を参照）のような三価の遷移金属でありうる。

10

【0197】

ある実施形態では、金属触媒前駆体は、 $[C_5H_4CH_2CH_2NMe_2]TiCl_2$ である。

【0198】

ある実施形態では、金属触媒又は金属触媒前駆体は、 $[C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2]TiCl_2$ 、 $[C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2]TiCl_2$ 、 $[C_5Me_4CH_2CH_2NiPr_2]TiCl_2$ 、 $[C_5H_4C_9H_6N]TiCl_2$ 、 $[C_5H_4CH_2CH_2NMe_2]CrCl_2$ 、 $[C_5Me_4CH_2CH_2NMe_2]CrCl_2$ 、 $[C_5H_4CH_2CH_2NiPr_2]CrCl_2$ 、 $[C_5Me_4CH_2CH_2NiPr_2]CrCl_2$ 又は $[C_5H_4C_9H_6N]CrCl_2$ であってもよい。

20

【0199】

本発明に従った適切であろう金属触媒前駆体の例の非限定的なリストは、次の通りである：(N, N - ジメチルアミノ)メチル - テトラメチルシクロペンタジエニルチタンジクロリド、(N, N - ジメチルアミノ)エチル - テトラメチルシクロペンタジエニルチタンジクロリド、(N, N - ジメチルアミノ)プロピル - テトラメチルシクロペンタジエニルチタンジクロリド、(N, N - ジブチルアミノ)エチル - テトラメチルシクロペンタジエニルチタンジクロリド、(ピロリジニル)エチル - テトラメチルシクロペンタジエニルチタンジクロリド、(N, N - ジメチルアミノ)エチル - フルオレニルチタンジクロリド、(ビス(1 - メチル - エチル)ホスフィノ)エチル - テトラメチルシクロペンタジエニルチタンジクロリド、(ビス(2 - メチル - プロピル)ホスフィノ)エチル - テトラメチルシクロペンタジエニルチタンジクロリド、(ジフェニルホスフィノ)エチル - テトラメチルシクロペンタジエニルチタンジクロリド、(ジフェニルホスフィノ)メチルジメチルシリル - テトラメチルシクロペンタジエニルチタンジクロリド。他の例は、直上のリストに列挙された触媒であって、ここで、クロリドは、ブロミド、ヒドリド、メチル、ベンジル、フェニル、アリル、(2 - N, N - ジメチルアミノメチル)フェニル、(2 - N, N - ジメチルアミノ)ベンジル、2, 6 - ジメトキシフェニル、ペンタフルオロフェニルで置き換えることができ、及び/又は、金属は、三価のチタン又は三価のクロムである。

30

【0200】

好ましい実施形態では、触媒前駆体は、 $[2 - (2, 4, 6 - iPr_3 - C_6H_2) - 6 - (2, 4, 6 - iPr_3 - C_6H_2) - C_5H_3N]Ti(CH_2Ph)_3$ 又は $[Et_2NC(N - 2, 6 - iPr_2 - C_6H_3)_2]TiCl_3$ である。

40

【0201】

本発明に従った金属触媒前駆体の他の非限定的な例は、次のものである：{N', N'' - ビス[2, 6 - ジ(1 - メチルエチル)フェニル] - N, N - ジエチルグアニジナト}チタントリクロリド、{N', N'' - ビス[2, 6 - ジ(1 - メチルエチル)フェニル] - N - メチル - N - シクロヘキシルグアニジナト}チタントリクロリド、{N', N'' - ビス[2, 6 - ジ(1 - メチルエチル)フェニル] - N, N - ペンタメチレングアニジナト}チタントリクロリド、{N', N'' - ビス[2, 6 - ジ(メチル)フェニル] - sec - ブチル

50

- アミニジナト (aminidinato) } チタントリクロリド、{ N - トリメチルシリル, N' - (N'', N'' - ジメチルアミノメチル) ベンズアミジナト } チタンジクロリド THF 錯体、{ N - トリメチルシリル, N' - (N'', N'' - ジメチルアミノメチル) ベンズアミジナト } バナジウムジクロリド THF 錯体、{ N, N' - ビス (トリメチルシリル) ベンズアミジナト } チタンジクロリド THF 錯体、{ N, N' - ビス (トリメチルシリル) ベンズアミジナト } バナジウムジクロリド THF 錯体。

【0202】

好ましい実施形態では、触媒前駆体は、例えば、次のものでありうる：[C₅H₃N{CMe=N(2, 6-iPr₂C₆H₃)}₂]FeCl₂、[2, 4-(t-Bu)₂, -6-(CH=NC₆F₅)C₆H₂O]₂TiCl₂ 又はビス[2-(1, 1-ジメチルエチル)-6-[(ペンタフルオロフェニルイミノ)メチル]フェノラト]チタンジクロリド。本発明に従った金属触媒前駆体の他の非限定的な例は、例えば、次のものでありうる：ビス[2-[(2-ピリジニルイミノ)メチル]フェノラト]チタンジクロリド、ビス[2-(1, 1-ジメチルエチル)-6-[(フェニルイミノ)メチル]フェノラト]チタンジクロリド、ビス[2-(1, 1-ジメチルエチル)-6-[(1-ナフタレニルイミノ)メチル]フェノラト]チタンジクロリド、ビス[3-[(フェニルイミノ)メチル][1, 1'-ピフェニル]-2-フェノラト]チタンジクロリド、ビス[2-(1, 1-ジメチルエチル)-4-メトキシ-6-[(フェニルイミノ)メチル]フェノラト]チタンジクロリド、ビス[2, 4-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)-6-[(フェニルイミノ)メチル]フェノラト]チタンジクロリド、ビス[2, 4-ビス(1, 1-ジメチルプロピル)-6-[(フェニルイミノ)メチル]フェノラト]チタンジクロリド、ビス[3-(1, 1-ジメチルエチル)-5-[(フェニルイミノ)メチル][1, 1'-ピフェニル]-4-フェノラト]チタンジクロリド、ビス[2-[(シクロヘキシルイミノ)メチル]-6-(1, 1-ジメチルエチル)フェノラト]チタンジクロリド、ビス[2-(1, 1-ジメチルエチル)-6-[[[2-(1-メチルエチル)フェニル]イミノ]メチル]フェノラト]チタンジクロリド、ビス[2-(1, 1-ジメチルエチル)-6-[(ペンタフルオロフェニルイミノ)エチル]フェノラト]チタンジクロリド、ビス[2-(1, 1-ジメチルエチル)-6-[(ペンタフルオロフェニルイミノ)プロピル]フェノラト]チタンジクロリド、ビス[2, 4-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-6-[[1-(フェニルイミノ)エチル]フェノラト]チタンジクロリド、ビス[2, 4-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-6-[[1-(フェニルイミノ)プロピル]フェノラト]チタンジクロリド、ビス[2, 4-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-6-[[フェニル(フェニルイミノ)メチル]フェノラト]チタンジクロリド。他の例は、直上のリストに列挙された金属触媒前駆体であって、ここで、ジクロリドは、ジメチル、ジベンジル、ジフェニル、1, 4-ジフェニル-2-ブテン-1, 4-ジイル、1, 4-ジメチル-2-ブテン-1, 4-ジイル又は2, 3-ジメチル-2-ブテン-1, 4-ジイルで置き換えることができ；及び/又は、金属は、ジルコニウム又はハフニウムでありうる。

【0203】

好ましい実施形態では、触媒前駆体は、次のものでありうる：[2-[[[2-[[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-2-(ヒドロキシ- O)フェニル]メチル]アミノ-N]エチル]メチルアミノ-N]メチル]-4, 6-ビス(1, 1-ジメチルエチル)フェノラト(2-)-O]チタンビス(フェニルメチル)、[2, 4-ジクロロ-6-[[[2-[[[3, 5-ジクロロ-2-(ヒドロキシ- O)フェニル]メチル]アミノ-N]エチル]メチルアミノ-N]メチル]フェノラト(2-)-O]チタンビス(フェニルメチル)、[2-[[[1-[[2-(ヒドロキシ- O)-3, 5-ジヨードフェニル]メチル]-2-ピロリジニル-N]メチル]アミノ-N]メチル]-4-メチル-6-トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカ-1-イルフェノラト(2-)-O]チタンビス(フェニルメチル)、[2-[[[2-[[[2-(ヒドロキシ- O)-3, 5-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェニル]メチル]メチルアミノ-N]メチル]フェニル]メチルアミノ-N]メチル]-4,

6 - ビス (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) フェノラト (2 -) - O] チタンビス (フェニルメチル) 、 [2 , 4 - ジクロロ - 6 - [[[2 - [[[3 , 5 - ジクロロ - 2 - (ヒドロキシ - O) フェニル] メチル] アミノ - N] メチル] フェニル] アミノ - N] メチル] フェノラト (2 -) - O] チタンビス (フェニルメチル) 。他の例は、直上のリストに列挙された金属触媒前駆体であって、ここで、ビス (フェニルメチル) は、ジクロリド、ジメチル、ジフェニル、1 , 4 - ジフェニル - 2 - ブテン - 1 , 4 - ジイル、1 , 4 - ジメチル - 2 - ブテン - 1 , 4 - ジイル又は 2 , 3 - ジメチル - 2 - ブテン - 1 , 4 - ジイルで置き換えることができ ; 及び / 又は、金属は、ジルコニウム又はハフニウムでありうる。

【 0 2 0 4 】

本発明に従った適切であろうクロム触媒の例の非限定的なリストは、以下の通りである : (N - t - ブチルアミド) (ジメチル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) シランクロムビス (トリメチルシリル) メチル、(N - フェニルアミド) (ジメチル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) シランクロムビス (トリメチル) メチル、(N - s e c - ブチルアミド) (ジメチル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) シランクロムビス (トリメチルシリル) メチル、(N - s e c - ドデシルアミド) (ジメチル) (フルオレニル) シランクロムヒドリドトリフェニルホスフィン、(P - t - ブチルホスホ) (ジメチル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) シランクロムビス (トリメチルシリル) メチル。他の例は、直上のリストに列挙された触媒であって、ここで、L 1 は、ヒドリド、メチル、ベンジル、フェニル、アリル、(2 - N , N - ジメチルアミノメチル) フェニル、(2 - N , N - ジメチルアミノ) ベンジルであり ; 言い換えれば、クロムメチル、クロムベンジル、クロムアリル、クロム (2 - N , N - ジメチルアミノ) ベンジルであり ; 及び / 又は、金属は、三価のイットリウム又はサマリウムであり ; 他の例は、直上のリストに列挙された金属触媒前駆体であって、ここで、L n は、クロリド、ブロミド、ヒドリド、メチル、ベンジル、フェニル、アリル、(2 - N , N - ジメチルアミノメチル) フェニル、(2 - N , N - ジメチルアミノ) ベンジルであり、及び / 又は、金属は、三価のチタン又は三価のクロムである。

【 0 2 0 5 】

本発明に従った金属触媒前駆体の非限定的な例は、次のものである : N , N ' - 1 , 2 - アセナフチレンジイリデンビス (2 , 6 - ビス (1 - メチルエチル) ベンゼンアミン) ニッケルジブロミド、N , N ' - 1 , 2 - エタンジイリデンビス (2 , 6 - ジメチルベンゼンアミン) ニッケルジブロミド、N , N ' - 1 , 2 - エタンジイリデンビス (2 , 6 - ビス (1 - メチル - エチル) ベンゼンアミン) ニッケルジブロミド、N , N ' - 1 , 2 - アセナフチレンジイリデンビス (2 , 6 - ジメチルベンゼンアミン) ニッケルジブロミド、N , N ' - 1 , 2 - アセナフチレンジイリデンビス (2 , 6 - ビス (1 - メチルエチル) ベンゼンアミン) ニッケルジブロミド、N , N ' - 1 , 2 - アセナフチレンジイリデンビス (1 , 1 ' - ビフェニル) - 2 - アミンニッケルジブロミド。他の例は、直上のリストに列挙された触媒であって、ここで、ブロミドは、クロリド、ヒドリド、メチル、ベンジルで置き換えることができ、及び / 又は、金属は、パラジウムでありうる。

【 0 2 0 6 】

本発明に従った金属触媒前駆体のさらなる非限定的な例は、次のものである : [2 - [[[2 , 6 - ビス (1 - メチルエチル) フェニル] イミノ - N] メチル] - 6 - (1 , 1 - ジメチルエチル) フェノラト - O] ニッケルフェニル (トリフェニルホスフィン) 、 [2 - [[[2 , 6 - ビス (1 - メチルエチル) フェニル] イミノ - N] メチル] - 6 - (1 , 1 - ジメチルエチル) フェノラト - O] ニッケルフェニル (トリフェニルホスフィン) 、 [2 - [[[2 , 6 - ビス (1 - メチルエチル) フェニル] イミノ - N] メチル] フェノラト - O] ニッケルフェニル (トリフェニルホスフィン) - 、 [3 - [[[2 , 6 - ビス (1 - メチルエチル) フェニル] イミノ - N] メチル] [1 , 1 ' - ビフェニル] - 2 - オラト - O] ニッケルフェニル (トリフェニルホスフィン) - 、 [2 - [[[2 , 6 - ビス (1 - メチルエチル) フェニル] イミノ - N] メチル] - 4 - メ

10

20

30

40

50

トキシフェノラト - O] ニッケルフェニル (トリフェニルホスフィン)、[2 - [[[2, 6 - ピス (1 - メチルエチル) フェニル] イミノ - N] メチル] - 4 - ニトロフェノラト - O] ニッケルフェニル (トリフェニルホスフィン)、[2, 4 - ジョード - 6 - [[[3, 3 ", 5, 5 " - テトラキス (トリフルオロメチル) [1, 1 ' : 3 ', 1 " - テルフェニル] - 2 ' - イル] イミノ - N] メチル] フェノラト - O] ニッケルメチル [[3, 3 ', 3 " - (ホスフィニジン - P) トリス [ベンゼンスルホナト]]] トリナトリウム; [2, 4 - ジョード - 6 - [[[3, 3 ", 5, 5 " - テトラキス (トリフルオロメチル) [1, 1 ' : 3 ', 1 " - テルフェニル] - 2 ' - イル] イミノ - N] メチル] フェノラト - O] ニッケルメチル [[3, 3 ' - (フェニルホスフィニデン - P) ピス [ベンゼンスルホナト]]] - ジナトリウム。

10

【 0 2 0 7 】

工程 A) に適した共触媒

共触媒は、金属触媒前駆体が適用される場合に用いられうる。この共触媒の機能は、金属触媒前駆体を活性化することである。共触媒は、例として、例えばトリイソブチルアルミニウムなどのアルミニウムアルキルと組み合わせる可能性がある、例えばアルミニウムアルキル及びアルミニウムアルキルハライド、例えば、トリエチルアルミニウム (TEA) 又はジエチルアルミニウムクロリド (DEAC)、MAO、DMAO、MMAO、SMAO などからなる群より選択されてよく、及び / 又は、例えばトリイソブチルアルミニウムなどのアルミニウムアルキルと、フッ化アリアルボラン又はフッ化アリアルボラート (すなわち、 $B(R')_y$ 、ここで、それぞれ、 R' はフッ化アリアルであり、 y は 3 又は 4 である) との組合せなどであってもよい。フッ化ボランの例は $B(C_6F_5)_3$ であり、フッ化ボラートの例は、 $[X]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ (例えば $X = Ph_3C, C_6H_5N(H)Me_2$) である。

20

【 0 2 0 8 】

本明細書で用いられるメチルアルミノキサン又は MAO とは、触媒的オレフィン重合のための共触媒として働く、トリメチルアルミニウムの部分加水分解に由来する化合物を意味しうる。

【 0 2 0 9 】

本明細書で用いられる担持されたメチルアルミノキサン又は SMAO とは、固体担体に結合したメチルアルミノキサンを意味しうる。

30

【 0 2 1 0 】

本明細書で用いられる空乏化メチルアルミノキサン又は DMAO とは、遊離トリメチルアルミニウムが除去されたメチルアルミノキサンを意味しうる。

【 0 2 1 1 】

本明細書で用いられる修飾メチルアルミノキサン又は MMAO とは、トリメチルアルミニウムと、それに加えてトリ (イソブチル) アルミニウム又はトリ - n - オクチルアルミニウムなどの別のトリアルキルアルミニウムとの部分加水分解後に得られる生成物を意味しうる。

【 0 2 1 2 】

本明細書で用いられるフッ化アリアルボラート又はフッ化アリアルボランとは、3 つまたは 4 つのフッ素化 (好ましくはペルフルオロ化) されたアリアル配位子を有するホウ酸塩化合物、又は 3 つのフッ素化 (好ましくはペルフルオロ化) されたアリアル配位子を有するボラン化合物を意味しうる。

40

【 0 2 1 3 】

例えば、共触媒は、有機金属化合物でありうる。有機金属化合物の金属は、元素の IUPAC 周期表の第 1 族、第 2 族、第 12 族、又は第 13 族から選択されうる。好ましくは、共触媒は有機アルミニウム化合物であり、さらに好ましくはアルミノキサンであり、該アルミノキサンは、トリアルキルアルミニウム化合物と、アルミノキサンを部分的に加水分解する水との反応により生成される。例えば、トリメチルアルミニウムは、水と反応して (部分加水分解)、メチルアルミノキサン (MAO) を形成しうる。MAO は、アルミ

50

ニウム原子上にメチル基を有するアルミニウムオキシド骨格を有する、一般式 $(Al(CH_3)_{3-n}O_{0.5n})_x \cdot (AlMe_3)_y$ を有する。

【0214】

MAOは、概して、多量の遊離トリメチルアルミニウム(TMA)を含み、これは、MAOを乾燥することによって除去することができ、いわゆる空乏化したMAO又はDMAOを与える。担持されたMAO(SMAO)も使用することができ、これは、無機担体材料、典型的にはシリカをMAOで処理することによって生じうる。

【0215】

MAOを乾燥する代わりに、遊離トリメチルアルミニウムの除去が望ましい場合には、該遊離トリメチルアルミニウムと反応する、ブチルヒドロキシトルエン(BHT、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール)などのバルキーフェノールを添加してもよい。

【0216】

C1~30のヒドロカルビル置換された第13族化合物の付加によって修飾されたアルキルアルミノキサンなど、中性のルイス酸修飾ポリマー性又はオリゴマー性アルミノキサンも使用することができ、とりわけ各ヒドロカルビル又はハロゲン化ヒドロカルビル基中に1~10個の炭素を有する、トリ(ヒドロカルビル)アルミニウム-又はトリ(ヒドロカルビル)ホウ素化合物、又はそれらのハロゲン化(パーハロゲン化を含む)誘導体、特にトリアルキルアルミニウム化合物が用いられうる。

【0217】

ポリマー性又はオリゴマー性のアルミノキサンの他の例は、トリ(イソブチル)アルミニウム-又はトリ(*n*-オクチル)アルミニウム-修飾メチルアルミノキサンであり、概して、修飾メチルアルミノキサン、又はMMAOと称される。本発明において、MAO、DMAO、SMAO及びMMAOは、すべて、共触媒として用いられうる。

【0218】

加えて、ある特定の実施形態については、金属触媒前駆体はまた、T. J. Marks et al., Chem. Rev. 2000, (100), 1391に例示されるように、ともに共触媒を形成するアルキル化剤とカチオン形成剤との組合せ、又は触媒前駆体がすでにアルキル化されている場合にはカチオン形成剤のみによっても、触媒的に活性にされうる。適切なアルキル化剤はトリアルキルアルミニウム化合物であり、好ましくはTIBAである。本明細書での使用に適したカチオン形成剤は、(i) C1~30のヒドロカルビル置換された第13族化合物などの中性のルイス酸、好ましくは、各ヒドロカルビル又はハロゲン化ヒドロカルビル基中に1~10個の炭素を有する、トリ(ヒドロカルビル)ホウ素化合物及びそれらのハロゲン化(パーハロゲン化を含む)誘導体、さらに好ましくは、パーフルオロ化されたトリ(アリール)ホウ素化合物、最も好ましくは、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素と、(ii) $[C]^+[A]^-$ 型[ここで、「C」は、アンモニウム、ホスホニウム、オキソニウム、シリリウム又はスルホニウム基などのカチオン基であり、 $[A]^-$ は、アニオン、とりわけ例えば、ボラートである]の非ポリマー性、相容性、かつ非配位性のイオン形成化合物とを含む。

【0219】

アニオン $[A]^-$ の非限定的な例は、ホウ酸塩化合物、例えばC1~30のヒドロカルビル置換されたホウ酸塩化合物などであり、好ましくは、各ヒドロカルビル又はハロゲン化ヒドロカルビル基中に1~10個の炭素を有する、テトラ(ヒドロカルビル)ホウ素化合物及びそれらのハロゲン化(パーハロゲン化を含む)誘導体であり、さらに好ましくは、パーフルオロ化されたテトラ(アリール)ホウ素化合物であり、最も好ましくは、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートである。

【0220】

例えば共触媒としてSMAOを使用する、担持触媒もまた用いられうる。担体材料は無機材料でありうる。適切な担体としては、固体かつ微粒子化された高表面積の金属酸化物、半金属酸化物、又はそれらの混合物が挙げられる。例としては以下のものが挙げられる：タルク、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、酸化スズ、アルミノ

10

20

30

40

50

ケイ酸塩、ホウケイ酸塩、粘土、及びそれらの混合物。

【0221】

担持触媒の調製は、当技術分野で知られた方法を使用して行うことができ、例えば、i) 金属触媒前駆体を担持MAOと反応させて担持触媒を生成できる；ii) MAOを金属触媒前駆体と反応させて、結果的に得られた混合物をシリカに加えて担持触媒を形成できる；iii) 担体上に固定化された金属触媒前駆体を可溶性のMAOと反応させることができるなどである。

【0222】

工程A)に適した捕捉剤

捕捉剤は、重合リアクタ内、及び/又は、供給される溶媒及び/又はモノマー内に存在する不純物と反応させるために、必要に応じて触媒系に加えられうる。この捕捉剤は、オレフィン重合プロセスの間の触媒の被毒を防止する。捕捉剤は、共触媒と同一であって差し支えないが、アルミニウムヒドロカルビル（例えばトリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、MAO、MMAO、SMAO）、亜鉛ヒドロカルビル（例えばジエチル亜鉛）又はマグネシウムヒドロカルビル（例えばジブチルマグネシウム）からなる群より独立して選択されてもよい。

【0223】

工程A)は、好ましくは不活性雰囲気下で行われる。工程A)は、好ましくは例えば連鎖移動重合を使用して行われうる。

【0224】

オレフィンと連鎖移動剤官能性を含むオレフィンとの共重合

工程A)は、好ましくは不活性雰囲気下で行われる。工程A)は、好ましくは例えば連鎖移動重合を使用して行われうる。

【0225】

オレフィンの共重合は、例えば、ポリマーの融点未満で、気相中で行われうる。共重合はまた、ポリマーの融点未満で、スラリー相中で行うこともできる。さらには、共重合は、ポリマー生成物の融点より高い温度で、溶液中で行うことができる。

【0226】

元素の周期表の第3族～第10族に属する遷移金属の化合物をベースとした触媒の存在下で、連続（マルチ）CSTR又は（マルチ）ループリアクタ内で溶液中又はスラリー中で、流動床又は機械攪拌床を備えたリアクタ内で気相中で、又はこれらの異なるリアクタの組合せで、例えば、エチレン又はプロピレンなどの1種類以上のオレフィンを連続的に重合することが知られている。

【0227】

気相プロセスについては、ポリマー粒子は、オレフィンを含むガス状の反応混合物内に流動状態及び/又は攪拌状態で保持される。流動床又は機械攪拌床を構成するポリマーが、リアクタから連続的に又は断続的に取り出されるとともに、触媒がリアクタ内に連続的に又は断続的に導入される。重合反応の熱は、リアクタ内へと再循環させる前に、熱伝達手段を通過するガス状の反応混合物によって本質的に除去される。加えて、熱の除去を促進するために、液体流が気相リアクタ内に導入されてもよい。

【0228】

オレフィンのスラリー相重合は非常によく知られており、該重合では、オレフィンモノマーと必要に応じてオレフィンコモノマーとが、触媒の存在下、希釈剤中で重合され、該希釈剤中に固体ポリマー生成物が懸濁され、輸送される。多モードの生成物の生産が望まれる場合には、典型的には、2つ以上のリアクタがこのような重合に用いられ、ここで、第1のリアクタ内で製造されたポリマーが第2のリアクタに移され、そこで、第1のポリマーとは異なる特性を有する第2のポリマーが、第1のポリマーの存在下で製造される。しかしながら、単一モード/多モードのスイングプラントを作り出すため、又は個別には経済的に存立可能な規模を欠きうる2つの小さいリアクタの順応性を高めるために、単一モードのポリマーを製造する2つのリアクタを連結することもまた望ましいであろう。ス

10

20

30

40

50

ラリーリアクタを気相リアクタと組み合わせてもよい。

【0229】

スラリー相重合は、典型的には、50～125 の範囲の温度及び0.1～4 MPa (1～40 バール) の範囲の圧力下で行われる。用いられる触媒は、本発明に従ったものなど、典型的にはオレフィン重合に用いられる任意の触媒でありうる。ポリマー及び希釈剤、並びに大抵の場合には触媒系の成分、オレフィンモノマー及びコモノマーも含む、生成物のスラリーは、ポリマーとともに取り出される流体の量を最小限にするために、必要に応じて液体サイクロン又は沈降脚などの濃縮装置を使用して、各リアクタから断続的に又は連続的に排出されうる。

【0230】

本発明はまた、溶液重合法でも行われうる。典型的には、溶液法では、モノマー及びポリマーは、不活性溶媒中に溶解される。

【0231】

溶液重合は、スラリー法に対して幾つかの利点を有する。重合は、均一系シングルサイト触媒を使用して、均一相内で起こることから、分子量分布及びプロセス変数は、より容易に制御される。典型的には150 を超える高い重合温度もまた、高い反応率を生じさせる。溶液法は、主に、液体スラリー法又は気相法によっては製造が困難な比較的低分子量及び/又は低密度の樹脂の生成に用いられる。溶液法は、低密度生成物の生産に非常によく適合しているが、より高分子量の樹脂については、Choi and Ray, JMS Review Macromolecular Chemical Physics C25(1), 1-55, pg. 10 (1985)に論じられるように、リアクタ内の過剰な粘度に起因して、はるかに満足度が低いと考えられる。

【0232】

気相法又はスラリー法とは異なり、溶液法では、通常、ポリマーの固体又は粉末は形成されない。典型的には、反応温度及び反応圧力は、溶液中でポリマーを維持するために、気相法又はスラリー法のものよりも高くなる。溶液法は、ポリマーを形成されたままの状態では溶解する不活性溶媒を使用する傾向にあり、その後に溶媒が分離され、ポリマーがペレット化される。溶液法は、使用する触媒組成物、圧力、温度、及びコモノマーを変動させることによって、広範囲の製品特性を得ることができるという点において、用途が広いと考えられる。

【0233】

溶液法には比較的小さいリアクタが用いられることから、滞留時間は短く、等級の切り替えを迅速にできる。例えば、リアクタにおいて最大5 MPa (50 バール) までの圧力かつ最高250 までの温度で動作する連続した2つのリアクタを用いることができる。新しい及び再循環されたオレフィンモノマーは、最大で5.5 MPa (55 バール) まで圧縮され、供給ポンプによって重合リアクタ内に圧送される。反応は断熱的であり、リアクタ出口において最高約250 に維持される。単一のリアクタを使用することもできるが、複数のリアクタは、より狭い滞留時間分布をもたらす、したがって、分子量分布のより良好な制御をもたらす。

【0234】

工程B) 酸化

本発明に従った方法の第2の工程である工程B) は、工程A) で得られた典型金属ヒドロカルビル分岐成長生成物 (一又は複数の典型金属末端官能化された分岐を有するポリオレフィンである) を酸化剤と接触させて、末端官能化された分岐を有する分岐ポリオレフィン (一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンである) を得る工程に関する。

【0235】

この官能化 (すなわち、酸化) 工程では、本発明に従った中間生成物、すなわち、一又は複数の典型金属末端官能化された分岐を有するポリオレフィンは、適切な薬剤を用いたインサイチュ官能化によって、一又は複数の末端官能化された分岐を有する対応するポリオレフィンへと変換することができる。

10

20

30

40

50

【 0 2 3 6 】

典型的には、官能化は、酸化工程（例えば O_2 又は CO_2 ）と、それに続いて、酸化されたポリオレフィン鎖から典型金属を放出する、その後のクエンチ工程（これは、例えば、水による加水分解工程でありうる）からなる。このような方法で、カルボン酸官能基などの分岐末端基官能を有する分岐ポリオレフィン（ $Pol-OH$ 、 $Pol-COOH$ ）が得られうる。

【 0 2 3 7 】

よって、本発明において望ましい最終生成物は、一又は複数の分岐末端に表 2 に示される末端基のいずれか 1 つを有する分岐ポリオレフィンであるといえる。

【 0 2 3 8 】

本発明に従った触媒系を使用して、少なくとも 1 つの末端官能化を有する、少なくとも 10 %、少なくとも 20 %、少なくとも 30 %の官能化度のポリオレフィンを得ることができ、好ましくは少なくとも 40 %、又はさらには少なくとも 50 %、又は少なくとも 60 %、又は少なくとも 70 %、さらに好ましくは少なくとも 80 %、さらに一層好ましくは少なくとも 90 %、最も好ましくは少なくとも 95 %でありうる。

【 0 2 3 9 】

酸化剤は、一又は複数の典型金属末端官能化された分岐を有するポリオレフィンの典型金属炭素結合（すなわち、ポリメリル基）と反応する。

【 0 2 4 0 】

反応条件に応じて、さまざまな酸化剤が好まれることがあることに留意されたい。

【 0 2 4 1 】

酸化工程において、一又は複数の典型金属末端官能化された分岐を有するポリオレフィンは、式 $XY_aZ^1_bZ^2_c$ の酸化剤を使用することによって、一又は複数の典型金属末端官能化され酸化された分岐を有するポリオレフィンである、対応する酸化種（例えば： $Pol-X-M$ 又は $Pol-XY_aZ^1_b-M$ 又は $Pol-XY_aZ^1_bZ^2_c-M$ ）へと変換される。このようにして得られた生成物は、その後のさらなる工程において、加水分解され、又はクエンチ剤で処理されて、例えば $Pol-X$ 、 $Pol-XR^1$ 、 $Pol-XYZ^1R^1$ 、 $Pol-XYZ^1Z^2R^1$ などの一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンである、末端官能化された分岐を有する、金属を含まない、対応するポリオレフィンを生成する（表 2 参照）。

【 0 2 4 2 】

上述のように、酸化剤として、式 $I:XY_aZ^1_bZ^2_c$ に従った化合物が用いられてよく、ここで、 a 、 b 、及び c は、0 又は 1 でありうる。表 1 は、本発明に従った可能な酸化剤の概要を示しており、該表に開示される幾つかの実施形態が以下に論じられる。

【 0 2 4 3 】

工程 B) における酸化剤として、例えば、フッ素、塩素、ヨウ素、臭素、 O_2 、 CO 、 O_3 、 CO_2 、 CS_2 、 COS 、 R^2NCO 、 R^2NCS 、 R^2NCNR^3 、 $CH_2=C(R^2)C(=O)OR^3$ 、 $CH_2=C(R^2)(C=O)N(R^3)R^4$ 、 $CH_2=C(R^2)P(=O)(OR^3)OR^4$ 、 N_2O 、 R^2CN 、 R^2NC 、エポキシド、アジリジン、環状無水物、 $R^3R^4C=NR^2$ 、 $R^2C(=O)R^3$ 、 $ClC(=O)OR^2$ 及び SO_3 が用いられてよく、好ましくは O_2 、 O_3 、 N_2O 、 CO_2 及び SO_3 であり、さらに一層好ましくは O_2 及び CO_2 である。

【 0 2 4 4 】

ある実施形態では、 $XY_aZ^1_bZ^2_c$ 酸化剤において、 a が 1 であり、かつ、 b 及び c が 0 のとき、酸化剤は XY であり、ここで、 Y は、単結合（図 1 の式 I - H）、二重（図 1 の式 I - A）又は三重結合（図 1 の式 I - B）を介して X に結合する。このタイプの酸化剤の例は、それぞれ、 F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、及び I_2 、 O_2 、並びに CO である。

【 0 2 4 5 】

ある実施形態では、 $XY_aZ^1_bZ^2_c$ 酸化剤において、 a 及び b が 1 であり、かつ、 c が 0 のとき、酸化剤は XYZ^1 であり、ここで、 Y 及び Z^1 のいずれも二重結合を介し

10

20

30

40

50

てXに結合するか、又は、二重結合によって、XはYに結合し、かつ、Z¹はYに結合する（図1の式I - C）か、又は、Yは、単結合を介してXに結合し、かつ、Z¹は三重結合を介してXに結合する（図1の式I - D）か、又は、X及びY及びZ¹は、X及びY及びZの間の単結合によって環状構造を形成する（図1の式I - E）。これらの酸化剤の例は、CS₂、COS、R²NC¹O、R²NCN¹R³、R²NC¹S、CH₂=C(R²)C(=O)OR³、N₂O、R²CN、R²NC、エポキシド、アジリジン、及び環状無水物である。

【0246】

ある実施形態では、a、b及びcが1のとき、酸化剤はXYZ¹Z²であり、ここで、Y、Z¹及びZ²は、各々、二重結合を介してXに結合する（図1の式I - G）か、又は、Yは、二重結合を介してXに結合し、かつ、Z¹及びZ²は、独立して、単結合を介してXに結合する（図1の式I - F）。該酸化剤の例は、R³R⁴C=NR²、R²C(=O)R³、及びSO₃である。

10

【0247】

ある実施形態では、一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンにおいて、X、Y、Z¹又はZ²は、該分岐に結合し、好ましくはX又はYが該分岐に結合し、さらに一層好ましくはXが該分岐に結合する。

【0248】

20

30

40

50

【表 1】

表1. 酸化剤

XY _a Z ¹ _b Z ² _c		Pol-XY _a Z ¹ _b Z ² _c M					酸化剤	典型金属酸化された分岐成長生成物
式酸化剤	a b c	X	Y	Z ¹	Z ²			
I-A	1 0 0	O	O	-	-		O ₂	Pol-O-M
I-B	1 0 0	C	NR ²	-	-		R ² NC	Pol-C(=NR ²)-M
I-B	1 0 0	C	O	-	-		CO	Pol-C(=O)-M
I-C	1 1 0	O	O	O	-		O ₃	Pol-O-M
I-C	1 1 0	O	N	N	-		N ₂ O	Pol-O-M
I-C	1 1 0	C	O	O	-		CO ₂	Pol-C(=O)O-M
I-C	1 1 0	C	S	S	-		CS ₂	Pol-C(=S)S-M
I-C	1 1 0	C	O	S	-		COS	Pol-C(=S)O-M 又は Pol-C(=O)S-M
I-C	1 1 0	C	NR ²	O	-		R ² NCO	Pol-C(=O)N(R ²)-M 又は Pol-C(=NR ²)O-M
I-C	1 1 0	C	NR ²	S	-		R ² NCS	Pol-C(=S)N(R ²)-M 又は Pol-C(=NR ²)S-M
I-C	1 1 0	CH ₂	CR ²	COOR ³	-		CH ₂ =C(R ²)C(=O)OR ³	Pol-CH ₂ -C(R ²)=C(OR ³)O-M
I-C	1 1 0	CH ₂	CR ²	C(=O)NR ³ R ⁴	-		CH ₂ =C(R ²)C(=O)NR ³ R ⁴	Pol-CH ₂ -C(R ²)=C(NR ³ R ⁴)O-M
I-C	1 1 0	CH ₂	CR ²	P(=O)(OR ³)OR ⁴	-		CH ₂ =C(R ²)P(=O)(OR ³)OR ⁴	Pol-CH ₂ -C(R ²)=P(OR ³)(OR ⁴)O-M
I-C	1 1 0	C	NR ²	NR ³	-		R ² N =C=NR ³	Pol-C(=NR ²)NR ³ -M 又は Pol-C(=NR ²)NR ³ -M
I-D	1 1 0	C	R ²	N	-		R ² CN	Pol-C(R ²)=N-M
I-E	1 1 0	C(R ²)R ³	C(R ⁴)R ⁵	O	-		エポキシド	Pol-C(R ²)R ³ C(R ⁴)R ⁵ O-M
I-E	1 1 0	C(R ²)R ³	C(R ⁴)R ⁵	NR ⁶	-		アジリジン	Pol-C(R ²)R ³ C(R ⁴)R ⁵ NR ⁶ -M
							環状無水物:	
I-E	1 1 0	C=O	R ²	C(=O)O	-		-C(=O)R ² C(=O)O-	Pol-C(=O)-R ² -C(=O)O-M
I-F	1 1 1	C	NR ²	R ³	R ⁴		R ³ R ⁴ C=NR ²	Pol-C(R ³ R ⁴)-N(R ²)-M
I-F	1 1 1	C	O	R ²	R ³		R ² C(=O)R ³	Pol-C(R ²)(R ³)O-M
I-F	1 1 1	C	O	OR ²	Cl		ClC(=O)OR ²	Pol-C(=O)OR ² + M-Cl
I-G	1 1 1	S	O	O	O		SO ₃	Pol-S(=O) ₂ O-M
I-H	1 0 0	F/Cl/Br/I	F/Cl/Br/I	-	-		F ₂ /Cl ₂ /Br ₂ /I ₂	Pol-F/Cl/Br/I + M-F/Cl/Br/I

【 0 2 4 9 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2: 末端官能化された分岐を有するポリオレフィン

$XY_aZ^1_bZ^2_c$	$Pol-XY_aZ^1_bZ^2_cR^1_d$					生成物への導入 (X/Y/Z)
式酸化剤	末端官能化された分岐を有するポリ オレフィン	a	b	C	d	
I-A	$Pol-OR^1$	0	0	0	1	X
I-B	$Pol-C(=NR^2)R^1$	1	1	0	1	XY
I-B	$Pol-C(=O)R^1$	1	0	0	1	X&Y
I-C (O ₃)	$Pol-OR^1$	0	0	0	1	X
I-C (N ₂ O)	$Pol-OR^1$	0	0	0	1	X
I-C	$Pol-C(=O)OR^1$	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-C	$Pol-C(=S)SR^1$	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-C	$Pol-C(=S)OR^1$ 又は $Pol-C(=O)SR^1$	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-C	$Pol-C(=O)N(R^2)R^1$ 又は $Pol-C(=NR^2)OR^1$	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-C	$Pol-C(=S)N(R^2)R^1$ 又は $Pol-C(=NR^2)SR^1$	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-C	$Pol-CH_2-C(R^2)=C(OR^3)OR^1$	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-C	$Pol-CH_2-C(R^2)=C(NR^3R^4)OR^1$	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-C	$Pol-CH_2-C(R^2)=P(OR^3)(OR^4)OR^1$	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-C	$Pol-C(=NR^2)NR^3R^1$ 又は $Pol-C(=NR^3)NR^2R^1$	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-D	$Pol-C(R^2)=NR^1$	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-E	$Pol-C(R^2)R^3C(R^4)R^5OR^1$	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-E	$Pol-C(R^2)R^3C(R^4)R^5NR^6R^1$	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-E	$Pol-C(=O)-R^2-C(=O)OR^1$	1	1	0	1	X&Y&Z ¹
I-F	$Pol-C(R^3R^4)-N(R^2)R^1$	1	1	1	1	X&Y&Z ¹ Z ²
I-G	$Pol-S(=O)_2OR^1$	1	1	1	1	X&Y&Z ¹ Z ²
I-F	$Pol-C(R^2)(R^3)OR^1$	1	1	1	1	X&Y&Z ¹ Z ²
I-F	$Pol-C(=O)OR^2$	1	1	0	0	X&Y&Z ¹
I-H	$Pol-F/Cl/Br/I$	0	0	0	0	X

【0250】

表1に特定される酸化剤について、ここにさらに詳細に述べる。

【0251】

例えば、C1₂又は別のハロゲンに関しては、M-Pol種における金属炭素結合が開裂し、Pol-C1及びM-C1結合が酸化工程の間に直接形成される。得られる生成物は式Pol-Xを有し、ここで、XはI、Br、F又はClである。理論に縛られることは望まないが、ハロゲン（例えばC1₂）が用いられる場合、酸化された分岐は形成されない。代わりに、金属がポリマー鎖から切り離され、最終生成物が直接形成される。

【0252】

O₂に関しては、金属炭素結合が開裂し、O₂が挿入されて、過酸化物が形成される。この最初に形成された過酸化物は、金属アルコキシドへと分解する：M-Pol M-O-O-Pol M-O-Pol。ワークアップ後、クエンチ処理方法に応じて、アルコール、エーテル又はエステル官能化された分岐ポリオレフィン（Pol-OH、Pol-OR¹又はPol-OC(=O)R¹）が得られる。

【0253】

10

20

30

40

50

COに関しては、金属炭素結合が開裂し、COが挿入されて、 $\text{Pol}-\text{C}(=\text{O})-\text{M}$ が形成される。ワークアップ後、クエンチ処理方法に応じて、アルデヒド又はケトン官能化された分岐ポリオレフィン($\text{Pol}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ 又は $\text{Pol}-\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$)が得られる。

【0254】

R^2NC に関しては、金属炭素結合が開裂し、 R^2NC が挿入されて、 $\text{Pol}-\text{C}(=\text{NR}^2)-\text{M}$ が形成される。ワークアップ後、クエンチ処理方法に応じて、($\text{Pol}-\text{C}(=\text{NR}^2)\text{H}$ 又は $\text{Pol}-\text{C}(=\text{NR}^2)\text{R}^1$)が得られる。O₃に関しては、金属炭素結合が開裂し、Oが挿入されて、 $\text{M}-\text{O}-\text{Pol}$ が形成される。ワークアップ後、クエンチ処理方法に応じて、アルコール、エーテル又はエステル官能化された分岐ポリオレフィン($\text{Pol}-\text{OH}$ 、 $\text{Pol}-\text{OR}^1$ 又は $\text{Pol}-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^1$)が得られる。

10

【0255】

CO₂に関しては、酸化剤が $\text{M}-\text{Pol}$ の金属炭素結合に挿入されて、対応する $\text{Pol}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{M}$ 官能性を生じる。ワークアップ後、クエンチ処理方法に応じて、酸又はエステル官能化された分岐ポリオレフィン($\text{Pol}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 又は $\text{Pol}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^1$)が得られる。

【0256】

CS₂に関しては、酸化剤が $\text{M}-\text{Pol}$ の金属炭素結合に挿入されて、対応する $\text{Pol}-\text{C}(=\text{S})\text{S}-\text{M}$ 官能性を生じる。ワークアップ後、クエンチ処理方法に応じて、チオエステル官能化された分岐ポリオレフィン($\text{Pol}-\text{C}(=\text{S})\text{SH}$ 又は $\text{Pol}-\text{C}(=\text{S})\text{SR}^1$)が得られる。

20

【0257】

COSに関しては、酸化剤が $\text{M}-\text{Pol}$ の金属炭素結合に挿入されて、対応する $\text{Pol}-\text{C}(=\text{S})\text{O}-\text{M}$ 又は $\text{Pol}-\text{C}(=\text{O})\text{S}-\text{M}$ 官能性を生じる。ワークアップ後、該ワークアップ方法に応じて、チオール/酸素-酸又はチオール/酸素-エステルで官能化された分岐ポリオレフィン($\text{Pol}-\text{C}(=\text{O})\text{SH}$ 及び $\text{Pol}-\text{C}(=\text{S})\text{OH}$ 又は $\text{Pol}-\text{C}(=\text{O})\text{SR}^1$ 及び $\text{Pol}-\text{C}(=\text{S})\text{OR}^1$)が得られる。

【0258】

R^2NCO に関しては、酸化剤が $\text{M}-\text{Pol}$ の金属炭素結合に挿入されて、対応する $\text{Pol}-\text{C}(=\text{NR}^2)\text{O}-\text{M}$ 又は $\text{Pol}-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^2-\text{M}$ 官能性を生じる。クエンチ処理後、ワークアップ方法に応じて、アミド又はイミノ官能化された分岐ポリオレフィン($\text{Pol}-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^2\text{H}$ 、 $\text{Pol}-\text{C}(=\text{NR}^2)\text{OH}$ 、 $\text{Pol}-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^2\text{R}^1$ 及び $\text{Pol}-\text{C}(=\text{NR}^2)\text{OR}^1$)が得られる。

30

【0259】

R^2NCS に関しては、酸化剤が $\text{M}-\text{Pol}$ の金属炭素結合に挿入されて、対応する $\text{Pol}-\text{C}(=\text{NR}^2)\text{S}-\text{M}$ 又は $\text{Pol}-\text{C}(=\text{S})\text{NR}^2-\text{M}$ 官能性を生じる。ワークアップ後、チオイミド酸(thiomidic acid)、チオアミド又はチオアミダート(エステル)官能化された分岐ポリオレフィン(例えば、 $\text{Pol}-\text{C}(=\text{S})\text{NR}^2\text{H}$ 、 $\text{Pol}-\text{C}(=\text{NR}^2)\text{SH}$ 、 $\text{Pol}-\text{C}(=\text{S})\text{NR}^2\text{R}^1$ 及び $\text{Pol}-\text{C}(=\text{NR}^2)\text{SR}^1$)が、ワークアップ方法に応じて、得られる。

40

【0260】

R^2NCNR^3 に関しては、酸化剤が $\text{M}-\text{Pol}$ の金属炭素結合に挿入されて、対応する $\text{Pol}-\text{C}(=\text{NR}^2)\text{NR}^3-\text{M}$ 又は $\text{Pol}-\text{C}(=\text{NR}^3)\text{NR}^2-\text{M}$ 官能性を生じる。ワークアップ後、アミド官能化された分岐ポリオレフィン($\text{Pol}-\text{C}(=\text{NR}^2)\text{NR}^3\text{R}^1$)が得られる。

【0261】

$\text{CH}_2=\text{CR}^2\text{COOR}^3$ に関しては、金属炭素結合が開裂し、酸化剤が挿入されて、 $\text{Pol}-\text{CH}_2\text{CR}^2=\text{C}(\text{OR}^3)\text{O}-\text{M}$ が形成される。クエンチ処理後、該クエンチ処理方法に応じて、ヘミアセタール又はアセタール官能化された分岐ポリオレフィン($\text{Pol}-\text{CH}_2\text{CR}^2=\text{C}(\text{OR}^3)\text{OH}$ 又は $\text{Pol}-\text{CH}_2\text{CR}^2=\text{C}(\text{OR}^3)\text{OR}^1$)

50

）が得られる。

【0262】

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^2) \text{C}(=\text{O}) \text{NR}^3 \text{R}^4$ に関しては、金属炭素結合が開裂し、酸化剤が挿入されて、 $\text{Pol} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{R}^2) = \text{C}(\text{NR}^3 \text{R}^4) \text{O} - \text{M}$ が形成される。クエンチ処理後、式 $\text{Pol} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{R}^2) = \text{C}(\text{NR}^3 \text{R}^4) \text{OR}^1$ の官能化された分岐ポリオレフィンが得られる。

【0263】

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^2) \text{P}(=\text{O})(\text{OR}^3) \text{OR}^4$ に関しては、金属炭素結合が開裂し、酸化剤が挿入されて、 $\text{Pol} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{R}^2) = \text{P}(\text{OR}^3)(\text{OR}^4) \text{O} - \text{M}$ が形成される。クエンチ処理後、式 $\text{Pol} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{R}^2) = \text{P}(\text{OR}^3)(\text{OR}^4) \text{OR}^1$ の官能化された分岐ポリオレフィンが得られる。

10

【0264】

N_2O に関しては、金属炭素結合が開裂し、酸素が挿入されて、 $\text{Pol} - \text{O} - \text{M}$ が形成される。クエンチ処理後、該クエンチ処理方法に応じて、アルコール又はエーテル官能化された分岐ポリオレフィン ($\text{Pol} - \text{OH}$ 又は $\text{Pol} - \text{OR}^1$) が得られる。

【0265】

$\text{R}^2 \text{CN}$ に関しては、金属炭素結合が開裂し、酸化剤が挿入されて、 $\text{Pol} - \text{C}(\text{R}^2) = \text{N} - \text{M}$ が形成される。クエンチ処理後、該クエンチ処理方法に応じて、置換又は非置換イミン官能化された分岐ポリオレフィン ($\text{Pol} - \text{C}(\text{R}^2) = \text{NR}^1$ 又は $\text{Pol} - \text{C}(\text{R}^2) = \text{NH}$) が得られる。

20

【0266】

エポキシドに関しては、金属炭素結合が開裂し、酸化剤が挿入されて、 $\text{Pol} - \text{C}(\text{R}^2) \text{R}^3 \text{C}(\text{R}^4) \text{R}^5 \text{O} - \text{M}$ が形成される。クエンチ処理後、該クエンチ処理方法に応じて、アルコール、エーテル又はエステル官能化された分岐ポリオレフィン ($\text{Pol} - \text{C}(\text{R}^2) \text{R}^3 \text{C}(\text{R}^4) \text{R}^5 \text{OH}$ 、 $\text{Pol} - \text{C}(\text{R}^2) \text{R}^3 \text{C}(\text{R}^4) \text{R}^5 \text{OR}^1$ 又は $\text{Pol} - \text{C}(\text{R}^2) \text{R}^3 \text{C}(\text{R}^4) \text{R}^5 \text{OC}(=\text{O}) \text{R}^1$) が得られる。

【0267】

アジリジンに関しては、金属炭素結合が開裂し、酸化剤が挿入されて、 $\text{Pol} - \text{C}(\text{R}^2) \text{R}^3 \text{C}(\text{R}^4) \text{R}^5 \text{NR}^6 - \text{M}$ が形成される。クエンチ処理後、該クエンチ処理方法に応じて、アミン又はアミド官能化された分岐ポリオレフィン ($\text{Pol} - \text{C}(\text{R}^2) \text{R}^3 \text{C}(\text{R}^4) \text{R}^5 \text{NR}^6 \text{H}$ 、 $\text{Pol} - \text{C}(\text{R}^2) \text{R}^3 \text{C}(\text{R}^4) \text{R}^5 \text{NR}^6 \text{R}^1$ 又は $\text{Pol} - \text{C}(\text{R}^2) \text{R}^3 \text{C}(\text{R}^4) \text{R}^5 \text{NR}^6 \text{C}(=\text{O}) \text{R}^1$) が得られる。

30

【0268】

環状無水物に関しては、金属炭素結合が開裂し、酸化剤が挿入されて、 $\text{Pol} - \text{C}(=\text{O}) - \text{R}^2 - \text{C}(=\text{O}) \text{O} - \text{M}$ が形成される。クエンチ処理後、該クエンチ処理方法に応じて、酸無水物又はエステル無水物官能化された分岐ポリオレフィン ($\text{Pol} - \text{C}(=\text{O}) - \text{R}^2 - \text{C}(=\text{O}) \text{OH}$ 又は $\text{Pol} - \text{C}(=\text{O}) - \text{R}^2 - \text{C}(=\text{O}) \text{OR}^1$) が得られる。

【0269】

イミンに関しては、金属炭素結合が開裂し、酸化剤が挿入されて、 $\text{Pol} - \text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4) - \text{N}(\text{R}^2) - \text{M}$ が形成される。ワークアップ後、該ワークアップ方法に応じて、アミン官能化された分岐ポリオレフィン ($\text{Pol} - \text{CR}^3 \text{R}^4 \text{NR}^2 \text{H}$ 又は $\text{Pol} - \text{CR}^3 \text{R}^4 \text{NR}^2 \text{R}^1$) が得られる。

40

【0270】

SO_3 に関しては、金属炭素結合が開裂し、酸化剤が挿入されて、 $\text{Pol} - \text{S}(=\text{O})_2 \text{O} - \text{M}$ が形成される。クエンチ処理後、該クエンチ処理方法に応じて、スルホン酸又はスルホン酸エステル官能化された分岐ポリオレフィン ($\text{Pol} - \text{S}(=\text{O})_2 \text{OH}$ 又は $\text{Pol} - \text{S}(=\text{O})_2 \text{OR}^1$) が得られる。

【0271】

ケトン又はアルデヒドに関しては、金属炭素結合が開裂し、酸化剤が挿入されて、 Po

50

1 - C (R ²) (R ³) O - M が形成される。クエンチ処理後、該クエンチ処理方法に応じて、アルコール、エーテル又はエステル官能化された分岐ポリオレフィン (P o l - C R ² R ³ O H 、 P o l - C R ² R ³ O R ¹ 又は P o l - C R ² R ³ O C (= O) R ¹) が得られる。

【 0 2 7 2 】

ハロゲン含有有機剤に関しては、例えば、金属炭素結合が開裂し、P o l - C (= O) O R ² 及び M - H a l が形成される。理論に縛られることは望まないが、C l C (= O) O R などのハロゲン含有有機剤が用いられる場合、酸化された分岐は形成されない。代わりに、金属がポリマー鎖から切り離され、最終生成物が酸化プロセスの間に直接形成される。

10

【 0 2 7 3 】

R ¹、R ²、R ³、R ⁴、R ⁵、R ⁶ は、各々独立して、H、S i R ³ ⁷、S n R ³ ⁷ 又は C 1 ~ C 1 6 ヒドロカルビルからなる群より選択され、好ましくは C 1 ~ C 4 ヒドロカルビルであり、R ⁷ は、C 1 ~ C 1 6 ヒドロカルビルからなる群より選択される。

【 0 2 7 4 】

酸化工程 B) の反応条件は、例えば、用いられるポリオレフィンの種類、及び用いられる酸化剤の種類に基づいて、当業者によって決定されうる。

【 0 2 7 5 】

ある実施形態では、酸化工程は、0 . 1 ~ 8 M P a (1 及び 8 0 バール) の圧力で行われる。ある実施形態では、酸化工程は、0 ~ 2 5 0 の温度で行われる。

20

【 0 2 7 6 】

ある実施形態では、酸化工程は、反応温度及び酸化剤に応じて、0 . 5 分 ~ 1 5 0 分、さらに好ましくは 1 分 ~ 1 2 0 分の間の所定の時間、行われる。

【 0 2 7 7 】

反応条件に応じて、さまざまな酸化剤が好まれることがあることに留意されたい。

【 0 2 7 8 】

工程 C) の間に、クエンチ剤を用いて、酸化された分岐末端から典型金属を取り除き、分岐したポリマーを得る。該クエンチ工程は、好ましくは、加水分解剤又は、例えば金属を除去して極性の官能性を得ることができる、別の非プロトン性の金属 - 置換剤を使用し行われうる。

30

【 0 2 7 9 】

ある実施形態では、該クエンチ剤は、プロトン性分子である加水分解剤であり、例えば水又はアルコール、特に、例えば、(酸性) メタノール又はエタノールなどであり、好ましくは水である。

【 0 2 8 0 】

ある実施形態では、該クエンチ剤は、典型的には、金属 - ハライドを放出するハロゲン含有剤、又は金属 - カルボキシレートを放出する無水物である。典型的な例は、アルキルハライド及び無水物である。

【 0 2 8 1 】

これは、ポリオレフィン (P o l) の調製方法をもたらし、例えば、ポリエチレン (P E 、 H D P E 、 L D P E 、 L L P D E)、ポリプロピレン (P P) 及び、限定はしないが、ハロゲン官能 (例えば P o l - C l)、ケトン官能 (P o l - C (= O) R)、ケタミン官能 (P o l - C (= N R ²) R ¹)、カルボン酸官能 (P o l - C O O H)、チオール酸官能 (P o l - C (= O) S H)、チオン酸官能 (P o l - C (= S) O H)、ジチオ酸官能 (P o l - C (= S) S H)、アルコール官能 (P o l - O H)、エーテル官能 (P o l - O R ¹)、アミン官能 (P o l - N (R ²) R ¹)、チオール官能 (P o l - S H)、アミジン官能 (P o l - C (= N R ²) N (R ³) R ¹)、アミド官能 (P o l - C (= O) N (R ²) R ¹)、エステル官能 (P o l - C (= O) O R ¹)、チオエステル官能 (P o l - C (= O) S R ¹)、ジチオエステル官能 (P o l - C (= S) S R ¹)、ヘミアセタール (P o l - C H ₂ C R ² = C (O R ³) - O H) 又はアセタール官能

40

50

($\text{Pol} - \text{CH}_2\text{CR}^2 = \text{C}(\text{OR}^3) - \text{OR}^1$) などを含む、多様な末端基官能を有する多くの他のものが挙げられる。

【0282】

本発明に従った触媒系を使用して、少なくとも30%の官能化度のポリオレフィンを得ることができ、好ましくは少なくとも40%、又はさらには少なくとも50%、又は少なくとも60%又は少なくとも70%、さらに好ましくは少なくとも80%、さらに一層好ましくは少なくとも90%、最も好ましくは少なくとも95%でありうる。

【0283】

ある実施形態では、一又は複数の末端官能化された分岐を有する分岐ポリオレフィンは、500 ~ 1,000, 000 g/mol、好ましくは1000 ~ 200,000 g/molの数平均分子量(M_n)を有する。

10

【0284】

本発明に従った一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンは、好ましくは、1.1 ~ 10.0、さらに好ましくは1.1 ~ 5.0、さらになお好ましくは1.1 ~ 4.0、さらに一層好ましくは1.5 ~ 2.5の多分散指数(D)を有する。

【0285】

本発明に従った方法を使用して、一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンが得られうる。

【0286】

本発明に従った一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンは、次式を有する：

20

$$\text{Pol} - \text{XY}_a\text{Z}^1\text{bZ}^2\text{cR}^1\text{d} \quad (\text{式I.I})$$

【0287】

ある実施形態では、aが0であり、bが0であり、cが0であり、dが1のとき、ポリオレフィンは、式 $\text{Pol} - \text{XR}^1$ を有し、Xは、O及びSからなる群より選択される。

【0288】

ある実施形態では、aが1であり、bが0であり、cが0であり、dが1のとき、ポリオレフィンは、式 $\text{Pol} - \text{XYR}^1$ を有し、XがCのとき、Yは、 NR^2 及びOからなる群より選択される。

【0289】

30

ある実施形態では、aが1であり、bが1であり、cが0であり、かつdが1のとき、ポリオレフィンは、式 $\text{Pol} - \text{XYZ}^1\text{R}^1$ を有し、XがCのとき、Yは、O、S、 NR^2 からなる群より選択され、 Z^1 は、O及びSからなる群より選択される。

【0290】

ある実施形態では、aが1であり、bが1であり、cが0であり、かつdが1のとき、ポリオレフィンは、式 $\text{Pol} - \text{XYZ}^1\text{R}^1$ に従い、XがCのとき、Yは R^2 であり、 Z^1 はNである。

【0291】

ある実施形態では、aが1であり、bが1であり、cが0であり、かつdが1のとき、ポリオレフィンは、式 $\text{Pol} - \text{XYZ}^1\text{R}^1$ に従い、Xが $\text{C}(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ のとき、Yは $\text{C}(\text{R}^4)(\text{R}^5)$ であり、 Z^1 は、O及び NR^6 からなる群より選択される。

40

【0292】

ある実施形態では、aが1であり、bが1であり、cが0であり、かつdが1のとき、ポリオレフィンは、式 $\text{Pol} - \text{XYZ}^1\text{R}^1$ に従い、Xが CH_2 のとき、Yは $\text{C}(\text{R}^2)$ であり、 Z^1 は、 $\text{C}(\text{OR}^3)\text{O}$ 、 $\text{C}(\text{NR}^3\text{R}^4)\text{O}$ 及び $\text{P}(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)\text{O}$ からなる群より選択される。

【0293】

ある実施形態では、aが1であり、bが1であり、cが0であり、かつdが1のとき、式は $\text{Pol} - \text{XYZ}^1\text{R}^1$ であり、Xが $\text{C}=\text{O}$ のとき、Yは R^2 であり、 Z^1 は COO である。

50

【 0 2 9 4 】

ある実施形態では、 a が 1 であり、 b が 1 であり、 c が 0 であり、かつ d が 1 のとき、式は $P o 1 - X Y Z^1 R^1$ であり、 X が C のとき、 Y は $(= N R^2)$ であり、 Z^1 は $N R^3$ である。

【 0 2 9 5 】

ある実施形態では、 a が 1 であり、 b が 1 であり、 c が 1 であり、かつ d が 1 のとき、式は $P o 1 - X Y Z^1 Z^2 R^1$ であり、 X が S のとき、 Y は O であり、 Z^1 及び Z^2 は O である。

【 0 2 9 6 】

ある実施形態では、 a が 1 であり、 b が 1 であり、 c が 1 であり、かつ d が 1 のとき、式は $P o 1 - X Y Z^1 Z^2 R^1$ であり、 X が C のとき、 Y は O であり、 Z^1 は R^2 であり、 Z^2 は R^3 である。

10

【 0 2 9 7 】

ある実施形態では、 a が 1 であり、 b が 1 であり、 c が 1 であり、かつ d が 1 のとき、式は $P o 1 - X Y Z^1 Z^2 R^1$ であり、 X が C のとき、 Y は $N R^2$ であり、 Z^1 は R^3 であり、 Z^2 は R^4 である。

【 0 2 9 8 】

ある実施形態では、 a が 1 であり、 b が 1 であり、 c が 0 であり、かつ d が 0 のとき、式は $P o 1 - X Y Z^1$ であり、 X が C のとき、 Y は O であり、 Z^1 は $O R^2$ である。

【 0 2 9 9 】

ある実施形態では、 a が 0 であり、 b が 0 であり、 c が 0 であり、かつ d が 0 のとき、式は $P o 1 - X$ であり、 X は、 $C 1$ 、 $B r$ 、 F 及び I からなる群より選択される。

20

【 0 3 0 0 】

末端官能化された分岐を有するポリオレフィン、ポリオレフィンブロックで構成されてよく、該ブロックは、直鎖又は分岐鎖（分岐及び短鎖分岐の両方）状の、アタクチック又はアイソタクチックであってよく、ポリ - α - オレフィンの場合には、好ましくはアイソタクチックポリオレフィンであり、ここで、アイソタクチックポリオレフィンは、好ましくはアイソタクチックポリプロピレンである。

【 0 3 0 1 】

本発明の利点は、連続した態様で、例えば一連の連結したリアクタ内での簡便な方法を用いて、末端官能化された分岐を有する分岐ポリオレフィンを得ることができることである。

30

【 0 3 0 2 】

本発明に従って調製される末端官能化された分岐を有する分岐ポリオレフィンは、例えば、極性を導入して、ポリオレフィンと極性のポリマーとのブレンド又はさまざまなポリオレフィンと $P E$ とのブレンドにおける界面相互作用を高めるために用いられうる。それらは、例えば、接着性などの特性を改善するための相容化剤として用いられうる。それらは、ポリオレフィンフィルムの遮断性（特に酸素に対する）を改善するために用いられうる。それらは、例えばデンブンの高極性のポリマー又はポリオレフィン系複合材料とガラス又はタルカムなどの無機充填剤との相容化剤として用いられうる。それらは、薬物送達装置又は無孔材料／膜に用いられうる。

40

【 0 3 0 3 】

本発明の別の利点は、連鎖移動反応の使用によって、オレフィン重合法の工程 A) の間の β - H 転移又は脱離が効果的に遮断されることである。 β - H 転移は、金属中心に結合した α - 水素を含むポリメリル基が対応するマクロ分子のアルケン及び対応する金属結合ヒドリドに変換される反応である。モノマーへの β - H 転移は、金属中心に結合した α - 水素を含むポリメリル基がマクロ分子アルケンに変換され、かつ、ヒドリドが金属に配位したオレフィンに移され、それによって、該金属中心に結合した別のアルキル基を形成する反応である。あるいは、 β - アルキル転移又は脱離もまた知られている。この場合、ポリメリルは、 α - 炭素上にアルキル基（

50

典型的にはメチル)を有していなければならない。 - アルキル転移又は脱離は、典型的には、アリル鎖末端を含む不飽和マクロ分子と新しい金属アルキルとを生じる。これらは、末端官能化されていないポリオレフィンを生じることから、望ましくないプロセスである。

【実施例】

【0304】

本発明は、本発明のある特定の実施形態をさらに説明するために用いられるにすぎない、以下の非限定的な例によってさらに例証される。

【0305】

総論

不活性乾燥窒素雰囲気下、標準的なシュレンク又はグローブボックス技術のいずれかを使用して、すべての操作を行った。乾燥した、酸素を含まないトルエンを、すべての重合のための溶媒として用いた。rac-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂(ジルコノセン錯体)を、ドイツ国コンスタンツ所在のMCAT GmbH社から購入した。メチルアルミノキサン(MAO、トルエン中、30質量%溶液)をChemtura社から購入した。ジエチル亜鉛(ヘキサン中、1.0M溶液)、トリ(イソブチル)アルミニウム(ヘキサン中、1.0M溶液)、テトラクロロエタン-d₂をSigma Aldrich社から購入した。ODIBAは、ジ(イソブチル)(7-オクテン-1-イル)アルミニウムであり、NDIBAは、ビス(イソブチル)(5-エチレン-イル-2-ノルボルネン)アルミニウムであり、DEZはジエチル亜鉛(追加的な鎖シャットリング剤)であり、TIBAは、トリ(イソブチル)アルミニウム(追加的な連鎖移動剤)である。

【0306】

生成物の分析方法

反応終結後、生成物をリアクタから取り出し、酸性エタノール(5~10%濃塩酸を含む)で繰り返し洗浄することによって精製し、減圧下、60℃で18時間、乾燥させた。

【0307】

生成物について幾つかの分析を行い、収量、官能化の割合、分子量、及び多分散指数(D)を決定した。収量は、得られた粉末の重量によって決定した。官能化の割合は、重水素化テトラクロロエタン(TCE-d₂)を溶媒として使用して130℃で行われた¹H NMRによって決定した。kg/mol単位の分子量(M_n及びM_w)及びDの両方を、HT SECによって決定した。高温サイズ排除クロマトグラフィを、高速GPC(Freeslate社、米国サニーベール所在)を使用して160℃で行った。検出:IR4(Polymer Char社、スペイン国バレンシア所在)。カラムセット:3つのPolymer Laboratories 13µm PLgel Olexis、300×7.5mm。1,2,4-トリクロロベンゼン(TCB)を溶離液として、1mL・分⁻¹の流量で使用した。TCBは使用前に新たに蒸留した。分子量及び対応するDを、狭いポリエチレン標準物質(D=1.5、PSS社、ドイツ国マインツ所在)に対するHT SEC解析から算出した。

【0308】

¹H NMR特徴づけ

¹H NMR解析を、重水素化テトラクロロエタン(TCE-d₂)を溶媒として使用して120~130℃で行い、400MHzの周波数で動作する、Varian Mercury分光計の5mmチューブに記録した。化学シフトは、テトラメチルシランに対してppm単位で報告され、残留溶媒を参照して決定された。

【0309】

異種核間多結合相関スペクトル(HMBC)を、磁場勾配パルスを用いて記録した。¹H及び¹³C軸についてのスペクトル窓は、それぞれ、6075.3及び21367.4Hzであった。データを2560×210の行列で収集し、1K×1Kの行列で処理した。スペクトルを、収集時間0.211秒、遅延時間1.4秒、及び144×210のインクリメントに等しいスキャン数で記録した。

【0310】

固体状態の $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 交差分極マジック角スピニング(CP/MAS)NMR及び $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ 分極移動による低感度核の感度増大法(INEPT)の実験を、2.5 mmの外径を有するロータの二重共鳴H-Xプローブを用いるBruker AVANCE-III 500分光計において行った。これらの実験には、25.0 kHzのMAS周波数、 ^1H 及び ^{13}C NMRについての2.5 μs の $\pi/2$ パルス、2.0ミリ秒のCP接触時間及び取得の間のTPPMデカップリングを使用した。CP条件を、L-アラニンを使用して事前に最適化した。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ INEPTスペクトルを、150 Hzの $^1\text{J}_{\text{CH}}$ と仮定して、 $1/3 \text{ J}_{\text{CH}}$ 又は $1/6 \text{ J}_{\text{CH}}$ のいずれかのJ-展開期で、リフォーカスしたINEPTシーケンスを使用して記録した、すなわち、 $1/3 \text{ J}_{\text{CH}}$ のJ-展開時間では、CH及びCH₃基からの信号は正であるのに対し、CH₂のものは負である。2D ^1H - ^1H 二重量子/単一量子(DQ-SQ)相関実験及びDQビルドアップ実験を、2.5 mmの固体状態のMAS二重共鳴プローブを使用して、Bruker AVANCE-III 700分光計において行った。これらの実験には25.0 kHzのスピニング周波数を用いた。DQ励起及び再転換を、広帯域バック・トゥ・バック(BaBa)シーケンスを使用して行った。外部標準として固体アダマンタンを使用して、TMSに対する ^1H 及び ^{13}C の化学シフトを報告した。

10

【0311】

サイズ排除クロマトグラフィ(SEC)

g/mol単位の分子量(M_n 及び M_w)及びDを、高速GPC(Freeslate社、米国サニーベール所在)を使用して160で行われた、高温サイズ排除クロマトグラフィによって決定した。検出:IR4(PolymerChar社、スペイン国バレンシア所在)。カラムセット:3つのPolymer Laboratories 13 μm PLgel Olexis、300 \times 7.5 mm。1, 2, 4-トリクロロベンゼン(TCB)を溶離液として、1 mL \cdot 分⁻¹の流量で使用した。TCBは使用前に新たに蒸留した。分子量及び対応するDを、狭いポリエチレン標準物質(PSS社、ドイツ国マインツ所在)に対するHT SEC解析から算出した。共重合体のHT SECを、連続した3つのPLgel Olexis(300 \times 7.5 mm、Polymer Laboratories社)カラムを備えたPolymer Laboratories PLXT-20 Rapid GPC Polymer Analysis System(屈折率検出器および粘度検出器)において、160で行った。TCBを溶離液として、1 mL \cdot 分⁻¹の流量で使用した。分子量(M_n 及び M_w)を、ポリエチレン標準物質(Polymer Laboratories社)に対して算出した。Polymer Laboratories PLXT-220ロボット試料取り扱いシステム(robotic sample handling system)を、オートサンプラとして使用した。

20

30

【0312】

示差走査熱量測定(DSC)

溶融(T_m)及び結晶化(T_c)温度、並びに転移のエンタルピーを、TA Instruments社のDSC Q100を使用する示差走査熱量測定(DSC)によって測定した。10 \cdot 分⁻¹の加熱及び冷却速度で、-60 から160 まで測定を行った。2番目の加熱及び冷却曲線から転移を推定した。

40

【0313】

不活性乾燥窒素雰囲気下、標準的なシュレンク又はグローブボックス技術のいずれかを使用して、すべての操作を行った。乾燥した、酸素を含まないトルエンを、すべての重合のための溶媒として用いた。トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート([Ph₃C][B(C₆F₅)₄])及びジ(イソブチル)アルミニウムヒドリドをSigma Aldrich社から購入した。1, 7-オクタジエン及び5-ビニル-2-ノルボルネンをSigma Aldrich社から購入し、不活性雰囲気下、4 のモレキュラーシーブを用いて乾燥させた。メチルアルミノキサン(MAO、トルエン中、30質量%溶液)をChemtura社から購入した。トリ(イソブチル)ア

50

ルミニウム（ヘキサン中、1.0 M 溶液）を Sigma Aldrich 社から購入した。
rac-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂を、ドイツ国コンスタンツ所在の MCAT GmbH 社から購入した。

【0314】

ジ（イソブチル）（オクタ-7-エン-1-イル）アルミニウム及びビス（イソブチル）（5-エチレン-イル-2-ノルボルネン）アルミニウムの合成

ジ（イソブチル）（オクタ-7-エン-1-イル）アルミニウム及びビス（イソブチル）（5-エチレン-イル-2-ノルボルネン）アルミニウム（（2-（ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2-イル）エチル）ジ（イソブチル）アルミニウム）を、マグネチックスターラーを備えた 200 mL のシュレンク管内において 60 ° で 6 時間、ジ（イソブチル）アルミニウムヒドリドを使用する、過剰の 1, 7-オクタジエン及び 5-ビニル-2-ノルボルネンのヒドロアルミネーションによって合成した。ヒドロアルミネーション反応後の残留試薬（1, 7-オクタジエン及び 5-ビニル-2-ノルボルネン）を排出（evacuation）によって除去した。

10

【0315】

共重合手順

ステンレス鋼の Buchi リアクタ（300 mL）内で共重合反応を行った。重合の前に、リアクタを、真空下、40 ° で乾燥させて、二窒素（dinitrogen）を流した。トルエン（70 mL）及び、トルエン中、ODIBA 又は NDIBA（連鎖移動剤官能性を含む、第2の種類のオレフィンモノマー）の溶液（20 mL、Al/Zr 285）を加え、50 rpm で 30 分間、撹拌した。DEZ（1.0 mL、ヘキサン中、1.0 M 溶液、Al/Zr 50 当量）、ジルコノセン錯体及び必要に応じて MAO 又は TIBA を添加することによって、重合を開始した。溶液を、所定の量の力エチレン（第1の種類のオレフィンモノマー）で飽和させた。次に、リアクタを、エチレンを用いて所望の圧力（0.2 MPa（2 バール））まで加圧し、該圧力を所定の時間（5 分間）維持した。反応の終わりに、エチレンの供給を停止し、残留エチレンを放出した。酸性メタノールでクエンチ処理する前に、混合物を、60 ° で 2.0 時間、合成空気と接触させた。沈降粉末を濾過し、60 ° で 18 時間、減圧下で乾燥させた。

20

他の実施形態

1. 一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンの調製方法であって、
A) 触媒系を使用して、少なくとも1つの第1の種類のオレフィンモノマーと、式 1 a
: R¹⁰⁰(n-2)R¹⁰¹M_n+R¹⁰²に従った典型金属ヒドロカルビル連鎖移動
剤官能性を含む、少なくとも1つの第2の種類のオレフィンモノマーとを共重合して、一
又は複数の典型金属末端官能化された分岐を有するポリオレフィンを得ることを含む、重
合工程において、前記触媒系が、

30

i) 元素の IUPAC 周期表の第3族～第10族に由来する金属を含む金属触媒又は触媒前駆体、

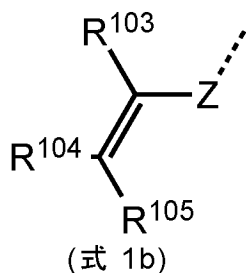
ii) 必要に応じて、共触媒、及び

iii) 必要に応じて、追加的な連鎖移動及び/又は鎖シャットリング剤
を含み、

40

式中、Mは典型金属であり；nはMの酸化状態であり；R¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²
のうちの少なくとも1つがヒドロカルビル基Qであることを条件として、式1aのR¹⁰⁰
、R¹⁰¹及びR¹⁰²は、各々独立して、ヒドリド、C1～C18ヒドロカルビル基
、又はヒドロカルビル基Qからなる群より選択され、ここで、ヒドロカルビル基Qは、式
1b：

【化 7】



10

に従い、

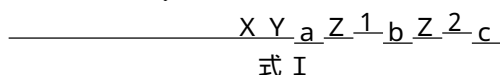
ここで、ZはMに結合し、かつ、ZはC1～C18ヒドロカルビル基であり；R105は、必要に応じて、Zと共に環状基を形成し；R103及びR104及びR105は、各々独立して、水素又はヒドロカルビル基から選択される、重合工程；

B) 工程A) で得られた一又は複数の典型金属末端官能化された分岐を有する前記ポリオレフィンを、酸化剤と接触させて、一又は複数の典型金属末端官能化され酸化された分岐を有するポリオレフィンを得ることを含む、酸化工程；及び

C) 工程B) で得られた一又は複数の典型金属末端官能化され酸化された分岐を有する前記ポリオレフィンを、クエンチ剤と接触させて、前記酸化された分岐末端から前記典型金属を取り除き、一又は複数の末端官能化された分岐を有するポリオレフィンを得る工程を含む、方法。

20

2. 工程B) で用いられる前記酸化剤が、式I：



に従った酸化剤であり、ここで、aは1であり、b及びcは、各々独立して、0又は1であり、X、Y、Z₁及びZ₂は、炭素、ヒドロカルビル、ヘテロ原子及びハロゲンから独立して選択されることを特徴とする、実施形態1に記載の方法。

3. 工程B) で用いられる前記酸化剤が、フッ素、塩素、ヨウ素、臭素、O₂、CO、O₃、CO₂、CS₂、COS、R²NCNCO、R²NCNS、R²NCNCR³、CH₂=C(R²)C(=O)OR³、CH₂=C(R₂)(C=O)N(R³)R⁴、CH₂=C(R²)P(=O)(OR³)OR⁴、N₂O、R²CN、R²NC、エポキシド、アジリジン、環状無水物、R³R⁴C=NR²、R²C(=O)R³、C₁C(=O)OR²及びSO₃からなる群より選択され、好ましくは、O₂、O₃、N₂O、CO₂及びSO₃からなる群より選択され、さらに一層好ましくはO₂であることを特徴とする、実施形態1又は2に記載の方法。

30

4. 工程A) で用いられる追加的な典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤が、ヒドロカルビルアルミニウム、ヒドロカルビルマグネシウム、ヒドロカルビル亜鉛、ヒドロカルビルガリウム、ヒドロカルビルホウ素、ヒドロカルビルカルシウム及びそれらの1つ以上の組合せからなる群より選択されることを特徴とする、実施形態1～3のいずれかに記載の方法。

5. R¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²のうちの少なくとも1つがヒドロカルビル基Qであり、かつ、R¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²のうちの残りの基が各々C1～C4ヒドロカルビル基であるか、あるいは、R¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²のうちの2つの基が各々ヒドロカルビル基Qであり、かつ、R¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²のうちの残りの基がC1～C4ヒドロカルビル基であるか、あるいは、R¹⁰⁰、R¹⁰¹及びR¹⁰²のすべてがヒドロカルビル基Qであることを特徴とする、実施形態1～4のいずれかに記載の方法。

40

6. 典型金属に付加する式1bに従った前記ヒドロカルビル基Qが、直鎖状 - オレフィン基又は環状不飽和ヒドロカルビル基であり、好ましくは、ブタ - 3 - エン - 1 - イル、ペンタ - 4 - エン - 1 - イル、ヘキサ - 5 - エン - 1 - イル、ヘプタ - 6 - エン - 1 - イル又はオクタ - 7 - エン - 1 - イル、5 - エチレンビスクロ[2, 2, 1]ヘプタ - 2 -

50

エン又は5-プロピレンビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エンであることを特徴とする、実施形態1～5のいずれかに記載の方法。

7. 典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤を含む、少なくとも1種類のオレフィンモノマーが、好ましくは、ビス(イソブチル)(5-エチレン-イル-2-ノルボルネン)アルミニウム、ジ(イソブチル)(7-オクテン-1-イル)アルミニウム、ジ(イソブチル)(5-ヘキセン-1-イル)アルミニウム、ジ(イソブチル)(3-ブテン-1-イル)アルミニウム、トリス(5-エチレン-イル-2-ノルボルネン)アルミニウム、トリス(7-オクテン-1-イル)アルミニウム、トリス(5-ヘキセン-1-イル)アルミニウム、又はトリス(3-ブテン-1-イル)アルミニウム、エチル(5-エチレン-イル-2-ノルボルネン)亜鉛、エチル(7-オクテン-1-イル)亜鉛、エチル(5-ヘキセン-1-イル)亜鉛、エチル(3-ブテン-1-イル)亜鉛、ビス(5-エチレン-イル-2-ノルボルネン)亜鉛、ビス(7-オクテン-1-イル)亜鉛、ビス(5-ヘキセン-1-イル)亜鉛、又はビス(3-ブテン-1-イル)亜鉛からなる群より選択されることを特徴とする、実施形態1～6のいずれかに記載の方法。

10

8. 共触媒が、MAO、DMAO、MMAO、SMAO及びフッ化アリールボラン又はフッ化アリールボラートからなる群より選択されることを特徴とする、実施形態1～7のいずれかに記載の方法。

9. 工程A)で用いられる前記金属触媒又は金属触媒前駆体が、元素のIUPAC周期表の第3族～第8族、さらに好ましくは第3族～第6族に由来する金属を含み、及び/又は、工程A)で用いられる金属触媒又は金属触媒前駆体が、Ti、Zr、Hf、V、Cr、Fe、Co、Ni、Pdからなる群より選択される金属、好ましくは、Ti、Zr又はHfを含むことを特徴とする、実施形態1～8のいずれかに記載の方法。

20

10. 前記金属触媒前駆体が、 C_s- 、 C_1- 、又は C_2- 対称ジルコニウムメタロセン、好ましくはインデニル置換ジルコニウムジハライド、さらに好ましくは架橋ビス-インデニルジルコニウムジハライド、さらに一層好ましくはrac-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($rac-Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$)又はrac-ジメチルシリルビス-(2-メチル-4-フェニル-インデニル)ジルコニウムジクロリド($rac-Me_2Si(2-Me-4Ph-Ind)_2ZrCl_2$)であることを特徴とする、実施形態9に記載の方法。

11. 前記金属触媒前駆体が式XIVに従い、好ましくは $[Me_2Si(C_5Me_4)N(tBu)]TiCl_2$ であることを特徴とする、実施形態9に記載の方法。

30

12. 工程A)で用いられる前記触媒系が、ヒドロカルビルアルミニウム、ヒドロカルビルマグネシウム、ヒドロカルビル亜鉛、ヒドロカルビルガリウム、ヒドロカルビルホウ素、ヒドロカルビルカルシウム、アルミニウムヒドリド、マグネシウムヒドリド、亜鉛ヒドリド、ガリウムヒドリド、ホウ素ヒドリド、カルシウムヒドリド及びそれらの組合せからなる群より選択される、追加的な典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤又は典型金属ヒドロカルビル鎖シャトル剤をさらに含むことを特徴とする、実施形態1～11のいずれかに記載の方法。

13. 工程A)で用いられる前記少なくとも1種類のオレフィンモノマーが、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-シクロペンテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、エチリデン-ノルボルネン、及びビニリデン-ノルボルネン、並びにそれらの1つ以上の組合せからなる群より選択されることを特徴とする、実施形態1～12のいずれかに記載の方法。

40

14. 一又は複数の末端官能化された分岐を有し、 $500 \sim 1,000,000$ g/molの数平均分子量(M_n)を有し、かつ、 $1.1 \sim 10.0$ の多分散指数(D)を有する、実施形態1～13のいずれかに記載の方法によって得られるポリオレフィンであって、該ポリオレフィンが少なくとも30%の官能化度を有し、一又は複数の末端官能化され


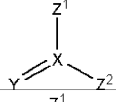
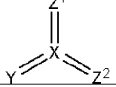
50

た分岐を有する前記ポリオレフィンが、 $\text{Pol-X Y}_a \text{Z}^1_b \text{Z}^2_c \text{R}^1_d$ (式 I . I) に従い、ここで、 a 、 b 、 c 及び d は、各々独立して、0 又は 1 であり、 X 、 Y 、 Z^1 、 Z^2 は、各々独立して、炭素、ヒドロカルビル、ヘテロ原子及びハロゲンから選択され、 R^1 は、ヒドリド又はヒドロカルビルである、ポリオレフィン。

1 5 . a 、 b 及び d が 1 であり、 c が 0 であり、かつ、 X が C であり、 Y 及び Z^1 が O であり、 R^1 が H であることを特徴とする、実施形態 1 4 に記載のポリオレフィン。

【 図 面 】

【 図 1 】

構造	式
I-A	$\text{X}=\text{Y}$
I-B	$\text{X}\equiv\text{Y}$
I-C	$\text{Y}=\text{X}=\text{Z}^1$
I-D	$\text{Y}-\text{X}\equiv\text{Z}^1$
I-E	
I-F	
I-G	

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- ピーオー ボックス 3008 ケアオブ サビック インテレクチュアル プロパティー グループ
(72)発明者 ヤシンスカ - ワルツ , リディア
オランダ国 6160 ヘーアー ヘレーン ピーオー ボックス 3008 ケアオブ サビック イン
テレクチュアル プロパティー グループ
(72)発明者 ゾイデフェルト , マーティン アレクサンダー
オランダ国 6160 ヘーアー ヘレーン ピーオー ボックス 3008 ケアオブ サビック イン
テレクチュアル プロパティー グループ
- 合議体
審判長 杉江 渉
審判官 福井 悟
審判官 橋本 栄和
- (56)参考文献 特開2005 - 307113 (JP, A)
特開2004 - 83773 (JP, A)
特開2007 - 262338 (JP, A)
特開2001 - 278928 (JP, A)
国際公開第2013 / 182290 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08F210/00
C08F2/00
C08F4/00