

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6866346号
(P6866346)

(45) 発行日 令和3年4月28日(2021.4.28)

(24) 登録日 令和3年4月9日(2021.4.9)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8F 8/06 (2006.01)	CO8F 8/06
CO8F 230/04 (2006.01)	CO8F 230/04
CO8F 210/00 (2006.01)	CO8F 210/00
CO8F 4/6592 (2006.01)	CO8F 4/6592
CO8F 2/38 (2006.01)	CO8F 2/38

請求項の数 11 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2018-503233 (P2018-503233)
(86) (22) 出願日	平成28年7月22日 (2016.7.22)
(65) 公表番号	特表2018-521192 (P2018-521192A)
(43) 公表日	平成30年8月2日 (2018.8.2)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/067527
(87) 国際公開番号	W02017/013246
(87) 国際公開日	平成29年1月26日 (2017.1.26)
審査請求日	令和1年5月17日 (2019.5.17)
(31) 優先権主張番号	15177975.8
(32) 優先日	平成27年7月23日 (2015.7.23)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	508171804 サビック グローバル テクノロジーズ ペスローテン フェンノートシャップ オランダ国 4 6 1 2 ピーエックス・ベル ゲン・オプ・ゾーム、プラスティクスラ ン 1
(74) 代理人	100139723 弁理士 樋口 洋
(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 ピーオー ボックス 3 0 0 8 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一又は複数の懸垂官能基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】

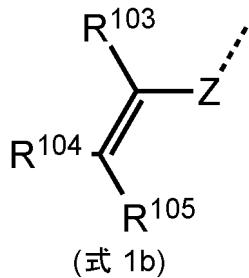
1 つ以上の懸垂極性官能基を有するポリオレフィンの調製方法において、

A) 触媒系の存在下で、少なくとも 1 つの第 1 のタイプのオレフィンモノマーと、式 1 a : $R^{100} (n-2) R^{101} M^n + R^{102}$ に従う典型金属ヒドロカルビル官能基を含む少なくとも 1 つの第 2 のタイプのオレフィンモノマーとを共重合して、ポリオレフィンを得ることを含む重合工程であって、

前記触媒系は、前記第 2 のタイプのオレフィンモノマーの典型金属ヒドロカルビル官能基との連鎖移動重合を引き起こさない金属触媒又は金属触媒前駆体を含み、前記金属触媒又は金属触媒前駆体は、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) であり；

前記式中、M はアルミニウム及び亜鉛から選択される典型金属であり；n は M の酸化状態であり；式 1 a の R^{100} 、 R^{101} 及び R^{102} は、該 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、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、ヒドロカルビル基 Q は、式 1 b に従い：

【化1】



[式中、ZはMに結合し、かつZはC1～C18ヒドロカルビレン基であり；R¹⁰⁵は10、任意選択で、Zとともに環状基を形成してよく；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]；

該重合工程に、ヒドロカルビル亜鉛を含む追加的な典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤がさらに含まれる；

重合工程、

B) 工程A)で得られた前記ポリオレフィンを、少なくとも1つの酸化剤と接触させて、1つ以上の懸垂酸化官能基を有するポリオレフィンを得ることを含む酸化工程であって、前記酸化剤は、CO、CO₂、CS₂、COS、R²NCO、R²NCS、R²NCN R³、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、R²、R³及びR⁴は各々独立して、H、SiR₃⁷、SnR₃⁷又はC1～C16ヒドロカルビルからなる群より選択され、R⁷はC1～C16ヒドロカルビルからなる群より選択される、酸化工程；及び

C) 工程B)で得られた前記ポリオレフィンを、少なくとも1つのクエンチ剤と接触させて、1つ以上の懸垂極性官能基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、N₂O、CO₂及びSO₃からなる群より選択されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

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、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

典型金属に結合した式1bに従う前記ヒドロカルビル基Qが、線形の-オレフィン基又は環状不飽和ヒドロカルビル基であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

前記少なくとも1つの第2のタイプ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、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

10

20

30

40

50

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、及びビス(3 - ブテン - 1 - イル) 亜鉛からなる群より選択される典型金属ヒドロカルビル官能基を含むことを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記触媒系が、MAO、DMAO、MMAO及びSMAOからなる群より選択される共触媒、或いは、アルミニウムアルキル及び/又はアルミニウムアルキルとフッ化アリールボラン又はフッ化アリールボレートとの組合せと組み合わせた、MAO、DMAO、MMAO及びSMAOからなる群より選択される共触媒をさらに含むことを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項7】

工程A)で用いられる前記少なくとも1つの第1のタイプ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-ペントадесен、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、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

工程A)で用いられる前記追加的な典型金属ヒドロカルビル連鎖移動剤がジエチル亜鉛である、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項9】

請求項1～8のいずれか一項に記載の方法によって得られる1つ以上の懸垂極性官能基を有するポリオレフィンであって、500～1,000,000g/molの数平均分子量(Mn)を有し、かつ1.1～10.0の多分散指数(D)を有し、該ポリオレフィンは少なくとも30%の官能基化度又は官能基化収率を有し、さらに該ポリオレフィンは次式： $P_0 1 - X Y_a Z^1_b Z^2_c R^1_d$ (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、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、ポリオレフィン。

30

【請求項10】

a、b及びdが1であり、cが0であり、XがCであり、Y及びZ¹がOであり、かつR¹がHであることを特徴とする、請求項9に記載のポリオレフィン。

【請求項11】

請求項1～8のいずれか一項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、1～25の炭素原子を含む、置換又は非置換のアルキル鎖、及び/又は架橋又は非架橋の置換及び/又は非置換の環状炭化水素を含む短鎖分岐を有することを特徴とする、ポリオレフィン。

40

【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1aに従う典型金属ヒドロカルビル官能基を有するオレフィンとの共重合による、一又は複数の懸垂官能基(pending functionalities)を有するポリオレフィンの調製方法に関する。本発明は、さらに、該方法によって得られる一又は複数の懸垂官能基を有するポリオレフィンにも関し、このようなポリオレフィンは、とりわけ、例えば好ましくは短い分岐及び官能基化(functionalized)分岐末端を有する分岐ポリオレフィンとみなすこともできる。

【背景技術】

【0002】

50

本発明は、一又は複数の懸垂官能基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・ナッタ又はメタロセン触媒を用いる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、主に線形の分子構造を有している。線形のポリオレフィンは多くの望ましい物理的特性を有しているが、それら、とりわけメタロセンを用いて調製された狭い分子量分布を有するものは、さまざまな溶融処理の欠点を示し、典型的には低い溶融強度を有する。この低い溶融強度は、それによって、溶融熱成形における局所的薄肉化、大部分のブロー成形における相対的な脆弱性、及び積層体の共押出における流動不安定性を生じることから、問題である。

10

【0004】

線形ポリオレフィンの欠点を克服する1つの方法は、分岐、すなわち、ポリオレフィン骨格から伸びるポリマー側鎖の提供によるものである。

【0005】

私たちの社会に普遍的に存在するにもかかわらず、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、それらの本質的に無極性の特性の結果として、幾つかの用途には適していない。この無極性の特性は、それらの有効性を制限しかねない、乏しい接着性、印刷適性及び相容性の原因となる。したがって、良好な接着性及び印刷適性を確実にするために、例えば極性基を有するポリオレフィンを調製することが、さらに望ましい。

【0006】

官能基化短鎖分岐を有するポリマーは、様々な方法を使用して調製することができる。最も一般的な方法は、例えばエチレン又はプロピレンなどのモノマーと、例えばヒドロキシル又はカルボン酸官能基などの求核性官能基を含むコモノマーとの共重合からなる。この手法の主な欠点は、求核性官能基が、典型的には、触媒を害するか、又は部分的に不活性させてしまうことである。あるいは、官能基化短鎖分岐を有するポリマーは、例えばボラン又は典型金属官能基などの求電子官能基を含有するコモノマーとのモノマーの共重合に続く、得られたポリマー中間体の酸化によっても調製することができる。

20

【0007】

したがって、従来技術では、環状オレフィンコポリマー(COC)は、酸素ガスを用いた酸化後に幾らかのヒドロキシル官能基化短鎖分岐を有する短鎖分岐環状オレフィンコポリマーを提供するために、例えば、ノルボルネンと-アルケニルアルミニウムコモノマーとを共重合することによって既に調製されている(非特許文献1参照)。

30

【0008】

しかしながら、COCは高価であり、かつそれらの処理は、とりわけ、非常に高い温度を必要とするため、容易ではない。さらには、酸素ガスの使用は、とりわけ、より大きな規模及び/又は高圧下では、危険であり、したがって、その使用は困難でありうる。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Shiono et al., *Macromol. Chem. Phys.*, 2013, 214, 2239-2244

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、容易に処理可能でありかつ好ましくは例えばPP又はPEなどとブレンドすることができる、1つ以上の懸垂官能基を有するポリオレフィンを大規模で調製するためには用いることができる、容易で、触媒相容性で、比較的安価でかつ安全な方法を対象とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

第1の態様において、本発明は、1つ以上の懸垂極性官能基を有するポリオレフィンの

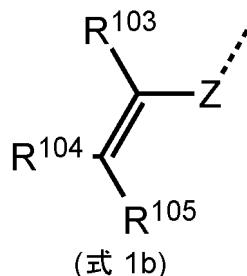
50

調製方法に関し、該方法は、

A) 触媒系を使用して、好ましくは、例えばエチレン又はプロピレンから選択される、少なくとも1つの第1のタイプのオレフィンモノマーと、式1a: $R^{100} (n-2) R^{101} M^n R^{102}$ に従う典型金属ヒドロカルビル官能基を含む少なくとも1つの第2のタイプのオレフィンモノマーとを共重合して、ポリオレフィンを得ることを含む、重合工程であって、前記触媒系が、第2のタイプのオレフィンモノマーの典型金属ヒドロカルビル官能基との連鎖移動重合を引き起こさない、IUPAC元素周期表の第3族～第10族に由来する金属を含む触媒又は触媒前駆体を含み、

式中、Mは典型金属であり；nは、Mの酸化状態であり；式1aの R^{100} 、 R^{101} 及び R^{102} は、該 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、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、ヒドロカルビル基Qは式1bに従う：

【化1】



[式中、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、任意選択でZとともに環状基を形成し； 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]；

重合工程を含み、かつ、

B) 工程A)で得られたポリオレフィンを少なくとも1つの酸化剤と接触させて、1つ以上の懸垂酸化官能基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/又は

C) 工程B)で得られたポリオレフィンを少なくとも1つのクエンチ剤と接触させて、1つ以上の懸垂極性官能基を有するポリオレフィンを得る工程

のうちの少なくとも一方の工程を含む。

【0012】

1つ以上の懸垂極性官能基を有するポリオレフィンは、好ましくは、例えば、エチレン又はプロピレンと、典型金属ヒドロカルビル官能基を含むオレフィンモノマーとでできた骨格を有するポリオレフィンであります。典型金属ヒドロカルビル官能基を含む第2のタイプのオレフィンモノマーは、したがって、例えば、オレフィンと典型金属ヒドロカルビル官能基とを連結する、置換及び/又は非置換のアルキル鎖、及び/又は、架橋又は非架橋の置換及び/又は非置換の環状炭化水素などのスペーサを含みうる。典型金属ヒドロカルビル官能基を含む第2のタイプのオレフィンモノマーは、したがって、例えば、反応性環状オレフィン、とりわけ例えば典型金属ヒドロカルビル官能基を含むノルボルネン誘導体が第2のタイプのオレフィンモノマーとして用いられる場合に、スペーサとして架橋又は非架橋の置換及び/又は非置換の環状炭化水素を含みうる。第2のタイプのオレフィンモノマー及び/又は対応するスペーサは、したがって、骨格に沿って短い分岐を生じうる。各ポリオレフィンの分岐又は短鎖分岐は、したがって、好ましくは、例えば、ポリオレフィン骨格又は主鎖内に導入された官能(function)を少なくとも1つの極性官能に連結する、例えば、好ましくは1～25の炭素原子、さらに好適には2～20の炭素原子、さらに好適には3～17、さらに好適には4～10の炭素原子を含む、置換及び/又は非置換のアルキル鎖、及び/又は、架橋又は非架橋の、置換及び/又は非置換の、環状炭化水素を含みうる。主鎖又は骨格は、したがって、第1のタイプのオレフィンモノマーと第2のタイプのオレフィンモノマーとの共重合に由来するC-C結合を含むポリマー鎖であります。

10

20

30

40

50

る。他方では、短鎖又は短鎖分岐は、第2のタイプのオレフィンモノマーのオレフィンとその典型金属ヒドロカルビル官能基との間のスペーサに対応しうる。主鎖又は骨格は、よって、好ましくは、C-C結合を含むポリマー鎖で構成することができ、第2のタイプのオレフィンモノマーの他の短鎖は、それに対するペンドントとみなすことができる。さらには、第2のタイプのオレフィンモノマーの短鎖は、よって、骨格に対する分岐、とりわけ短鎖分岐を表しているとみなすことができる。本発明において、主鎖及び短鎖分岐の両方を、工程A)でともに得ることができる。

【0013】

すでに説明したように、本発明は、特に、例えば、第2のタイプのオレフィンモノマーのオレフィンと典型金属ヒドロカルビル官能基との間のスペーサ、とりわけ、例えば置換及び/又は非置換のアルキル鎖、及び/又は、架橋及び/又は非架橋の置換及び/又は非置換の環状炭化水素などに対応しうる、短い分岐を扱う。第2のタイプのオレフィンモノマーのオレフィンが骨格又は主鎖に取り込まれると、スペーサ及び典型金属ヒドロカルビル官能基は、例えば、これらのモノマーのスペーサの末端において、骨格又は主鎖から懸垂された、ぶら下がる短い分岐を形成しうる。短い分岐は、したがって、短鎖分岐が、炭素原子、モノマー単位、及び/又は、平均分子量(Mn又はMw)に関して、骨格の長さの20%未満に相当する長さを有しうることを意味しうる、主鎖の長さよりも短い長さを有する側鎖でありうる。短鎖分岐はまた、好ましくは、例えば、長鎖分岐の骨格内に<100の炭素原子も含みうる。短鎖分岐はまた、好ましくは、例えば、好ましくは分岐を含めたエンタングルメント現象が生じるのを避けるために十分に短くてもよい。

10

20

【0014】

懸垂極性官能基とは、好ましくは、炭素及び水素とは異なる少なくとも1つのヘテロ原子を含む官能基を意味しうる。このようなヘテロ原子は、したがって、好ましくは、炭素及び/又は水素よりも電気陰性でありうる。極性官能基は、とりわけ例えば、ヒドロキシル、カルボン酸、又はハロゲン官能基を含みうる。

【0015】

ヘテロ原子は、好ましくは、例えばIUPAC元素周期表の第14族、第15族、又は第16族から選択することができ、本明細書で用いられる場合、例えば、とりわけ、Si、Ge、Sn[第14族]、N、P、As、Sb、Bi[第15族]、O、S、Se、Te[第16族]又はハロゲンから選択されるヘテロ原子を意味しうる。

30

【0016】

本明細書で用いられるヒドロカルビルとは、水素及び/又は炭素原子を含む置換基を意味しうる；それは、例えば、ヒドリドであるか、あるいは、例えば、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、線形、分岐、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；例えば単環式又は多環式の芳香族置換基などの芳香族置換基又はアリール、並びに、それらの組合せ、例えばアルキル置換されたアリール及びアリール置換されたアルキルなどでありうる。それは、1つ以上の非ヒドロカルビル、ヘテロ原子含有置換基、又はヘテロ原子で置換されていてもよい。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、それは、特に明記しない限り、置換されたヒドロカルビルも意味しうる。用語「ヒドロカルビル」には、すべての水素原子がフッ素原子によって置換されたパーフルオロ化ヒドロカルビルも含まれる。ヒドロカルビルは、さらには、例えば、化合物上の基(ヒドロカルビル基)として存在していてもよく、あるいは、金属上の配位子(ヒドロカルビル配位子)として存在していてもよい。

40

【0017】

本明細書で用いられるアルキルとは、単一の炭素-炭素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、直鎖状であっても分岐していてもよく、非置換であっても置換されていてもよい。アリール置換基も含まれうる。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。

【0018】

50

本明細書で用いられるアリールとは、芳香環から誘導された置換基を意味する。アリール基は、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、芳香環上の1つ以上の水素原子がヒドロカルビル基で置換されている、置換アリール基も含まれる。

【0019】

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しうる。

【0020】

ある実施形態において、式1a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とすることができます、R^{1 0 0}、R^{1 0 1}及びR^{1 0 2}の残りの基は、各々C1～C10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、R^{1 0 0}、R^{1 0 1}及びR^{1 0 2}の残りの基は、C1～C10ヒドロカルビル基、好ましくは、C1～C4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。例えば、「C1～C4」又は「C1～C16」といった表現、及び同様の式は、本明細書では、例えば、それぞれ、1～4又は1～16の炭素原子である、炭素原子の数に関する範囲のことを指しうる。10

【0021】

ある実施形態において、典型金属ヒドロカルビル官能基を含む第2のタイプの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。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示しうる。20

【0022】

ある実施形態において、工程A)で用いられる触媒又は触媒前駆体は、IUPAC元素周期表の第3族～第10族、さらに好ましくは、第3族～第8族、第3族～第6族に由来する金属を含んでよく、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、例えば、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から選択される金属を含む。30

【0023】

ある実施形態において、該触媒は、とりわけ、例えば、チタンアルコキシとマグネシウムアルコキシとの反応、及び、それに続く、反応生成物と、アルミニウムアルキルハライドとの反応によって得られる、例えばチタン-マグネシウム及びアルミニウムをベースとしたチーグラー・ナッタ触媒のような、チーグラー・ナッタ触媒、或いは、とりわけ例えば、メタロセン、ハーフメタロセン又はポストメタロセン、及び/又はシングルサイト触媒でありうる、第4族金属をベースとした触媒でありうる。40

【0024】

ある実施形態において、触媒前駆体は、例えば、C_s-、C₁-又はC₂-対称性の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、インデニルで置換されたジルコニウム又はハフニウム・ジハライド、さらに好ましくは、架橋されたビス-インデニルジルコニウム又はハフニウム・ジハライド、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)、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50

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。

【0025】

ある実施形態において、該触媒前駆体は、例えば、所謂ハーフメタロセン、又は拘束幾何学形状触媒であってよく、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。

【0026】

ある実施形態において、該触媒は、例えば、所謂ポストメタロセンであってよく、好ましくは、[Et₂NC(N(2,6-iPr₂-C₆H₃)]TiCl₃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。

【0027】

例えば、酸素、オゾン、若しくは、空気又は合成空気、又は酸素と他の気体との混合物などの酸素含有ガス混合物を、工程B)における酸化剤として使用することができる。

【0028】

さらには、少なくとも1つの安全な酸化剤を、例えば工程B)における酸化剤又は安全な酸化剤として使用することができる。

【0029】

ある実施形態において、工程B)で用いられる本発明に従う少なくとも安全な酸化剤は、例えば、好ましくは、CO、CO₂、CS₂、COS、N₂O及びSO₃又はR²NC₂O、R²NCS、R²NCNR³、CH₂=C(R²)C(=O)OR³、CH₂=C(R₂)(C=O)N(R³)R⁴、CH₂=C(R²)P(=O)(OR³)OR⁴、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からなる群より選択することができ、好ましくは、N₂O、CO₂及びSO₃又はそれらの少なくとも2種類以上の混合物から選択され、さらに一層好ましくは、CO₂である。本発明の意味における安全な酸化剤は、したがって、例えば、少なくとも1つの酸素又は硫黄が、酸素又は硫黄よりも、少なくとも1つの他の原子の方に結合する化合物、及び/又は、少なくとも1つの窒素-炭素CN二重又は三重結合を含む化合物でありうる。本発明に従う安全な酸化剤を使用することによって、酸化剤の使用に関連するプロセスリスク(とりわけ、例えば火災及び爆発のリスク)を低減可能にし、それによって、反応のスケールアップ及び/又は高圧の使用を容易に可能にする。2種類以上の酸化剤の使用により、例えば、少なくとも2つ以上の異なる極性官能基を有するポリマーをもたらすことができる。

【0030】

本発明者らは、したがって、驚くべきことに、安全な酸化剤の使用により、酸素ガス又は酸素含有ガス混合物を用いた場合に得られうる収率と同等かそれ以上の酸化及び/又は官能基化の収率がもたらされたことを示すことができた。例えば、酸化収率は、したがって、官能基化収率又は官能基化度又は官能基化のパーセンテージとすることことができ、よって、これら3つの表現は、同義的に用いられうる。酸化及び/又は官能基化収率は、したがって、好ましくは、例えば、少なくとも>30%又は>50%、好適には>60%、さらに好適には>70%又はさらに一層好適には>80%でありうる。

【0031】

第2の態様では、本発明は、例えば、最大で0.1モル%、最大で1モル%、最大で3モル%、最大で5モル%、10モル%、及び/又は、少なくとも0.001モル%、少なくとも10モル%、少なくとも15モル%、25モル%、好ましくは、少なくとも30モル%の極性官能基含量を有するポリオレフィンに関する。

【0032】

10

20

30

40

50

工程 C) の間に、クエンチ剤を用いて、好ましくは、例えばヒドロキシル官能などの極性官能を分岐において得ることができる。

【 0 0 3 3 】

ある実施形態において、試薬はプロトン性試薬である。好適な実施形態では、プロトン性薬剤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。

【 0 0 3 4 】

特定の実施形態において、加水分解の代わりに、他のタイプのクエンチ工程を行うことも可能である。よって、該工程は、好ましくは、非プロトン性の金属置換クエンチ剤を使用して行われる。

【 0 0 3 5 】

本発明は、以下に、より詳細に説明される。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 6 】

本発明のキーは、オレフィンモノマー、好ましくは、エチレン又はプロピレンと、少なくとも 1 つの第 2 のタイプのオレフィンモノマー、好ましくは、典型金属ヒドロカルビル官能基を含む - オレフィンとの共重合である。

【 0 0 3 7 】

これは、例えば、追加の酸化工程を経る、懸垂極性官能基を有するポリオレフィンの調製に用いることができる。

【 0 0 3 8 】

よって、本発明において所望される最終生成物は、例えば末端に、好ましくは極性官能を有する、一又は複数の好ましくは短い分岐を有するポリオレフィンであるといえる。工程 A) で得られるコポリマーは、したがって、酸化することができ、及び / 又は、任意選択で、その後にクエンチ処理して、所望の最終生成物を生成することができる。

【 0 0 3 9 】

本発明は、コモノマーとして、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又はアルケン含有亜鉛ヒドロカルビルでありうる。

【 0 0 4 0 】

工程 A) :

本発明に従う方法における最初の工程は、第 2 のタイプのオレフィンモノマーの典型金属ヒドロカルビル官能基との連鎖移動重合を引き起こさない金属触媒、任意選択で共触媒、任意選択でスカベンジャ、及び任意選択で 1 種類以上の連鎖移動剤及び / 又は可逆的連鎖移動剤 (chain shuttling agents) を用いた、少なくとも 1 つの第 1 のタイプのオレフィンモノマー、好ましくは - オレフィンと、少なくとも 1 つの第 2 のタイプのオレフィンモノマー、好ましくは典型金属ヒドロカルビル官能基を含む - オレフィンとを重合することによる、一又は複数の典型金属官能基化分岐を有するポリオレフィンの調製である。ある実施形態において、該典型金属ヒドロカルビル官能基又は対応する官能基は、例えば、アルケニル含有アルミニウムヒドロカルビル又は対応する官能基でありうる。

【 0 0 4 1 】

第 2 のタイプのオレフィンモノマーは、例えば、反応性求電子金属末端基でありうる、典型金属ヒドロカルビル官能基を含みうる。結果として得られるポリオレフィンは、好ましくは例えば分岐の末端に、少なくとも反応性求電子金属官能基を含む一又は複数の分岐を有しうる。言い換れば、生成物は、その典型金属を有する分岐の少なくとも 1 つにおいて官能基化された分岐ポリオレフィンである。

【 0 0 4 2 】

本明細書で用いられる「典型金属」とは、典型族、すなわち、周期表の第 1 族、第 2 族、及び第 13 族 ~ 第 15 族の元素又は亜鉛である金属のことを指す / 意味しうる。言い換れば、I U P A C 元素周期表の

* 第 1 族 : リチウム (L i) 、ナトリウム (N a) 、及びカリウム (K)

10

20

30

40

50

- * 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)

の金属であり、

典型金属はまた、本発明の文脈では、亜鉛 (Zn) も含む。

【0043】

工程A)に従う重合反応の間に、典型金属ヒドロカルビル官能基を含む少なくとも1つのオレフィン（例えば、1つ以上のヒドロカルビル及び/又はヒドリド基と、少なくとも1つのアルケニル基とを有する典型金属原子である）が用いられる。工程A)で得られる生成物は、よって、一又は複数の典型金属-官能基化分岐を有するポリオレフィンである（その典型金属を有する分岐の少なくとも1つにおいて官能基化された分岐ポリオレフィンである）。これは、工程A)の主生成物と考えられ、本発明に従う方法における中間生成物である。

【0044】

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と、任意選択で、ii) 共触媒、iii) スカベンジャー、及び/又は、iv) 任意選択で1つ以上の連鎖移動剤及び/又は可逆的連鎖移動剤のうちの1つ以上とを含む。

【0045】

本発明によれば、触媒は、好ましくは、第2のタイプのオレフィンモノマーの典型金属ヒドロカルビル官能基との、相互作用、とりわけ被毒及び/又は連鎖移動重合を引き起こさないように選択されうる。相互作用及び/又は連鎖移動重合を引き起こさない触媒は、したがって、好ましくは、例えば、NMRによって検出可能な相互作用生成物、及び/又は、NMRによって検出可能な連鎖移動生成物をもたらさない触媒でありうる。このようにしてなされる選択の例は、このような触媒が、アルミニウムヒドロカルビル官能基との連鎖移動重合を引き起こさないことが知られていることから、例えばフェノキシ-イミンをベースとしたZr又はTi触媒など、金属としてジルコニウム (Zr) 又はチタン (Ti) を含む触媒と、第2のタイプのオレフィンモノマーのための金属としてアルミニウム (Al) を含む典型金属ヒドロカルビル官能基との選択でありうる。これは、第2のタイプのオレフィンモノマーの典型金属ヒドロカルビル官能基が、好ましくは、反応条件下及び/又は本発明に従って用いられる触媒の存在下では不活性でありうることを意味し、好ましくは、触媒活性に悪影響を与えない、及び/又は、連鎖移動プロセスを引き起こさないであろうことを意味する。本発明の意味では、被毒とは、それによって、例えば、触媒活性を、少なくとも50%、好ましくは少なくとも25%、さらに好適には少なくとも20%、さらに一層好適には少なくとも15%、さらに一層好適には少なくとも10%、さらに一層好適には少なくとも5%、さらに一層好適には少なくとも3%、さらに一層好適には少なくとも1%、さらに一層好適には少なくとも0.5%、低下させうる被毒でありうる。さらには、本発明の意味での連鎖移動重合とは、それによって、例えば、本発明の方法に従う重合によって生成されるポリマー材料の少なくとも50%、好ましくは少なくとも25%、さらに好適には少なくとも20%、さらに一層好適には少なくとも15%、さらに一層好適には少なくとも10%、さらに一層好適には少なくとも5%、さらに一層好適には少なくとも3%、さらに一層好適には少なくとも1%、さらに一層好適には少なくとも0.5%を占める、連鎖移動重合でありうる。

【0046】

これにより、好ましくは、第2のタイプのオレフィンモノマーの典型金属ヒドロカルビル官能基が関与する連鎖移動重合なしに、触媒を用いて、両方のコモノマーのオレフィンを重合することにより、短鎖分岐を有するポリマーの形成が可能になりうる。これにより、骨格と懸垂典型金属ヒドロカルビル官能基との間に、とりわけ、例えばアルキル基など

10

20

30

40

50

のスペーサが存在しうる、懸垂典型金属ヒドロカルビル官能基を有するポリマー骨格をもたらすことができる。

【0047】

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であって、活性部位を形成する少なくとも1つの金属中心を含む触媒を意味しうる。本発明の文脈において「金属触媒」とは、金属が遷移金属である「遷移金属触媒」と同じである。

【0048】

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を意味しうる。

【0049】

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しうる。

【0050】

本明細書で用いられるハーフメタロセンとは、例えば、典型的には金属活性部位に結合した1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しうる。

【0051】

本明細書で用いられるポストメタロセンとは、とりわけ、例えば、置換されたシクロペンタジエニル(Cp)配位子を含まないが、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みうる、金属触媒を意味しうる。

【0052】

本明細書で用いられる遷移金属とは、IUPAC元素周期表の第3族～第10族のいずれかに由来する金属、若しくは、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族金属を意味しうる。

【0053】

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得る化合物を意味しうる。

【0054】

ある実施形態において、共触媒は、例えば、おそらくは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、及び/又は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ールボラン又はフッ化アリールボレートとの組合せと組み合わせた、MAO、DMAO、MMAO、及びSMAOからなる群より選択することができる。

【0055】

ある実施形態において、スカベンジャは、例えば、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、MAO、DMAO、MMAO、SMAOからなる群より選択されうる。

【0056】

本明細書で用いられるスカベンジャとは、重合プロセスの前又は間に反応媒体から不純物を除去する化合物を意味しうる。共触媒は、したがって、例えばスカベンジャとしても機能する。

【0057】

工程A)における使用に適したオレフィン

適切なモノマーの例としては、線形又は分岐した-オレフィンが挙げられる。該オレフィンは、好ましくは、2～30の炭素原子、さらに好ましくは、2～20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

10

20

30

40

50

デセン、1-シクロヘキセン、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、上述のモノマーの置換類似体もまた、用いることができる。加えて、芳香族モノマーを本発明に従って用いることができる。2つ以上のオレフィンの組合せを使用することも可能である。

【0058】

典型金属ヒドロカルビル官能基

本発明は、典型金属ヒドロカルビル官能基を含む少なくとも1つのオレフィンモノマーを使用する。本発明は、例えば、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/又はホウ素、及び/又はガリウム、ヒドロカルビル/ヒドリド連鎖移動剤など、他の典型金属連鎖移動剤と組み合わせて使用することもできる。

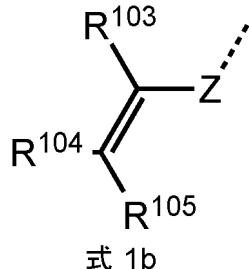
【0059】

本発明に用いられる典型族ヒドロカルビル官能基を含むオレフィンモノマーは、式1aに従う構造を有する：



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は、該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、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る。ここで、ヒドロカルビル基Qは、式1bに従う：

【化2】

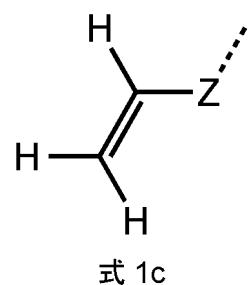


式中、ZはMに結合し、かつ、C1~C18ヒドロカルビル基であり；R¹⁰⁵は、任意選択で、Zとともに環状基を形成し；R¹⁰³及びR¹⁰⁴及びR¹⁰⁵は、各々独立して、水素又はヒドロカルビルから選択される。

【0060】

ある実施形態において、ヒドロカルビル基Qは-オレフィンであり、ここで、Zは典型金属に結合しており、かつ、ZはC1~C18ヒドロカルビルスペーサ基であり、R¹⁰³、R¹⁰⁴及びR¹⁰⁵は、各々水素であり、該ヒドロカルビル基Qは、式1cに従う：

【化3】



【0061】

10

20

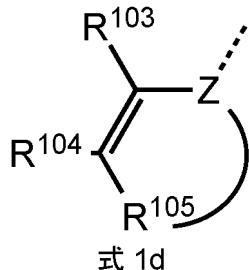
30

40

50

ある実施形態において、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ており、かつ、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～C18ヒドロカルビルであり、該R¹⁰⁵基は、Zととも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】



10

【0062】

ある実施形態において、該ヒドロカルビル基Qは、式1cに従う-オレフィン、又は、式1dに従う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。

【0063】

Zは、1～18の炭素原子、好ましくは、2～8の炭素原子、さらに好ましくは4～7の炭素原子、さらに一層好ましくは5又は6の炭素原子からなる、分岐又は非分岐ヒドロカルビルスペーサ基である。Zは、任意選択で、水素、炭素、ヘテロ原子で置換される。

20

【0064】

ある実施形態において、ヒドロカルビル基Qは、式1cに従う-オレフィンである。該-オレフィンは、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、オクテニル、ノネニル、又はデセニルなど、例えば20以下の炭素原子、好ましくは10以下の炭素原子など、30以下の炭素原子を有しており、分岐していないても分岐していてもよい。

【0065】

好適な実施形態では、該-オレフィンは、式1eに従う非分岐-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官能基は、-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、典型金属を含む-オレフィンである。

30

【化5】



式1e

【0066】

好適な実施形態では、ヒドロカルビル基Qは、式1eに従う-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-ブテン-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。

40

【0067】

ある実施形態において、ヒドロカルビル基Qは、式1dに従う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の間に位置し、R¹⁰⁵は、Zとともに少なくとも1つの環を形成する。R¹⁰⁵は、Zとともに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。

【0068】

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

50

鉛又はマグネシウム又はカルシウムのとき、酸化状態は +2 であり、式は $R^{100}MR^1$
 01 である。

【0069】

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のとき、酸化状態は +3 であり、式は $R^{100}R^{101}MR^{102}$ である。

【0070】

好適な実施形態では、典型金属ヒドロカルビル官能基を含む少なくとも 1 つのオレフィンは、例えば、エチル (7-オクテン-1-イル) 亜鉛又はビス (7-オクテン-1-イル) 亜鉛でありうる。

【0071】

好適な実施形態では、少なくとも 1 つの典型金属ヒドロカルビル官能基を含むオレフィンは、例えば、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 (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) アルミニウム及び / 又はトリス (3-ブテン-1-イル) アルミニウムの群からの 1 つ以上から選択されうる。

【0072】

ある実施形態において、典型金属ヒドロカルビル官能基を含む少なくとも 1 つのオレフィンと、別の - オレフィンモノマーとの共重合は、例えば、連鎖移動剤の存在下で行うこともできる。

【0073】

連鎖移動剤の非限定的な例として、例えば、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などの典型金属ヒドロカルビル又はヒドリド連鎖移動剤が用いられる。

【0074】

工程 A) における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、次の成分のうちの少なくとも 1 つ又は少なくとも 2 つを含む :

i) IUPAC 元素周期表の第 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 ; 及び、任意選択で、

i i) 共触媒、

i i i) スカベンジャー、

i v) 連鎖移動剤及び / 又は可逆的連鎖移動剤のうちの少なくとも 1 つ以上。

【0075】

適切な触媒及び / 又は触媒前駆体は、任意選択で、適切な共触媒及びスカベンジャーとともに、このセクションで論じられる。

【0076】

工程 A) のための触媒は、共触媒なしに用いることができるが、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。

【0077】

本発明において、触媒は、したがって、好ましくは、第 2 のタイプのオレフィンモノマーの典型金属ヒドロカルビル官能基との連鎖移動重合を引き起こさないように選択されうる。

【0078】

よって、本発明に従うこのような選択の例は、このような触媒が、第 2 のタイプのオレフィンモノマーのこの典型金属ヒドロカルビル官能基との連鎖移動重合を引き起こさないことが知られていることから、例えば、金属としてジルコニウム (Zr) を含む触媒、及び、金属としてアルミニウム (Al) を含む典型金属ヒドロカルビル官能基でありうる。

10

20

30

40

50

【0079】

したがって、これは、触媒を使用するが、第2のタイプのオレフィンモノマーの典型金属ヒドロカルビル官能基が関与する連鎖移動重合なしに、両方のコモノマーのオレフィンを重合することによって、短鎖分岐を有するポリマーの形成を可能にする。これにより、好ましくは、骨格と懸垂典型金属ヒドロカルビル官能基との間に、とりわけ、例えばアルキル基のようなスペーサが存在しうる、懸垂典型金属ヒドロカルビル官能基を有するポリマー骨格がもたらされうる。

【0080】

触媒は、しかしながら、例えば水素又はシランなどの連鎖移動剤との連鎖移動重合を引き起こす場合がある。

10

【0081】

例えば重合プロセスの前及び間に反応媒体から不純物を除去するために用いることができる、1つ以上のスカベンジャーは、例えば、とりわけ例えばトリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、MAO、DMAO、MMAO、SMAOからなる群より選択することができる。

【0082】

工程A)に適した金属触媒及び/又は触媒前駆体

以下のセクションにおいて、本発明に従う金属触媒の調製に用いられる金属触媒又は金属触媒前駆体の幾つかの例が特定される。本発明の工程A)における使用に適した金属触媒は、工程A)における使用の前に金属触媒前駆体と共に触媒との反応、又は、インサイチュでの反応のいずれかによって得られうる。

20

【0083】

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、好ましくは、Y、Sm、Ti、Zr、Hf、V、Cr、Fe、Co、Ni、Pdから選択される金属中心を有する。

【0084】

金属触媒又は金属触媒前駆体は、例えば、 $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ 、 $Me_2Si(2-Me-4-Ph-Ind)_2ZrCl_2$ 、 $(C_5Me_5)_2Sm(THF)_2$ 、 $[o-ビス(2-インデニル)ベンゼン]ジルコニウムジクロリド$ 又は $[Me_2Si(C_5Me_4)N(tBu)]TiCl_2$ でありうる。THFはテトラヒドロフランである。

30

【0085】

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 $(C_5R^{8-4})R^9(C_1_3R^{8-8})ML^{1-n}$ に従う C_s 又は C_1 対称化合物であってもよく、式中、 C_5R^{8-4} は、非置換又は置換シクロペニタジエニルであり、 $C_1_3R^{1-1}_8$ は、非置換のフルオレニル基又は置換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_s -対称メタロセンを生成する。

【0086】

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、次のものが挙げられる：ビス（シクロペニタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチル-シクロペニタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（n-プロピル-シクロペニタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（n-ブチル-シクロペニタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1,3-ジメチル-シクロペニタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1,3-ジ-*t*-ブチル-シクロペニタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1,3-ジトリメチルシリル-シクロペニタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1,2,4-トリメチル-シクロペニタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1,2,3,4-テトラメチル-シクロペニタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ペンタメチルシクロペニタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

40

50

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(シクロペニタジエニル)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-シクロペニタジエニル)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-シクロペニタジエニル)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)(シクロペニタジエニル)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-シクロペニタジエニル)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-エチリデン(1-インデニル)(2,3,4,5-テトラメチル-1-シクロペニタジエニル)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]チオフェン-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(シクロペニタ-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(シクロペニタ-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-シクロペニタ-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-ベンズ-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-シクロペニタチエン-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-フェニルシクロペニタ[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-シクロペニタ-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-(シクロペニタジエニル)(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-(シクロペニタジエニル)(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-(シクロペニタジエニル)(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-(シクロペニタジエニル)(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-(シクロペニタジエニル)(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-(シクロペニタジエニル)(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-(シクロペニタジエニル)(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

10

20

30

40

50

ペントジエニル) (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 - シクロペントジエニル) (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 - シクロペントジエニル) (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 - シクロペントジエニル) (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 - シクロペントジエニル) (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 - シクロペントジエニル) (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 - シクロペントジエニル) (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 - シクロペントジエニル) (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 - シクロペントジエニル) (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 - シクロペントジエニル) (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 - シクロペントジエニル) (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 - シクロペントジエニル) (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 - シクロペントジエニル) (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 - t - ブチル - 1 - シクロペントジエニル) (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 - シクロペントジエニル) (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 - シクロペントジエニル) (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 - シクロペントジエニル) (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 - t - ブチル - シクロペントジエニル) (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 - シクロペントジエニル) (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 - アダマンチルシクロペントジエニル) (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 - アダマンチルシクロペントジエニル) (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。
10
20
30
40

【0087】

本発明における使用に適したチタニウム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：シクロペントジエニル (P, P, P - トリ - t - ブチルホスフィンイミダート) チタニウムジクロリド、ペントフルオロフェニルシクロペントジエニル (P, P, P - トリ - t - ブチルホスフィンイミダート) チタニウムジクロリド、ペントメチルシクロペントジエニル (P, P, P - トリ - t - ブチルホスフィンイミダート) チタニウムジクロリド、1, 2, 3, 4 - テトラフェニル - シクロペントジエニル (P, P, P - トリ - t - ブチルホスフィンイミダート) チタニウムジクロリド、シクロペントジエニル (P, P, P - トリシクロヘキシルホスフィンイミダート) チタニウムジクロリド、ペントフルオロフェニルシクロペントジエニル (P, P, P - トリシクロヘキシルホスフィンイミダート) チタニウムジクロリド、ペントメチルシクロペントジエニル (P, P, P - トリシクロヘキシルホスフィンイミダート) チタニウムジクロリド、1, 2, 3, 4 - テトラフェニル - シクロペントジエニル (P, P, P - トリシクロヘキシルホスフィンイミダート) チタニウムジクロリド、ペントメチルシクロペントジエニル (P, P - ジシクロヘキシル - P - (フェニルメチル) ホスフィンイミダート) チタニウムジクロリド、シクロペントジエニル (2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ) チタニ
50

ウムジクロリド、ペント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) チタニウムジクロリド、ペント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) チタニウムジクロリド、1, 2, 3 - トリメチル - シクロペンタジエニル (2, 6 - ビス (1 - メチルエチル) フェノラト) チタニウムジクロリド、[(3a, 4, 5, 6, 6a -) - 2, 3, 4, 5, 6 - ペンタメチル - 3aH - シクロペンタ [b] チエン - 3a - イル] (2, 6 - ビス (1 - メチルエチル) フェノラト) チタニウムジクロリド、ペントメチルシクロペンタジエニル (N, N' - ビス (1 - メチルエチル) エタンイミドアミダート) チタニウムジクロリド、ペント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ドアミダート) チタニウムジクロリド、ペント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ドアミダート) チタニウムジクロリド、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) チタニウムジクロリド、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) チタニウムジクロリド、ペント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) チタニウムジクロリド、ペントフルオロフェニル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) チタニウムジクロリド、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) チタニウムジクロリド、ペント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) チタニウムジクロリド、ペントフルオロフェニル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) チタニウムジクロリド、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ドアミダート) チタニウムジクロリド、ペント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ドアミダート) チタニウムジクロリド、ペント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ドアミダート) チタニウムジクロリド、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ドアミダート) チタニウムジクロリド、ペントフルオロフェニル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ドアミダート) チタニウムジクロリド、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ドアミダート) チタニウムジクロリド、ペント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ドアミダート) チタニウムジクロリド、ペント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ドアミダート) チタニウムジクロリド、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) チタニウムジクロリド、ペント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) チタニウムジクロリド、ペントメチ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) チタニウムジクロリド、ペント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) チタニウムジクロリド、ペント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。

【0088】

本発明における使用に適しているであろうスカンジウム触媒の例の非限定的なリストは次の通りである：(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)シランスカンジウムビス(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)シランスカンジウムビス(トリメチル)メチル、(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)シランスカンジウムビス(トリメチルシリル)メチル、(N-sec-ドデシルアミド)(ジメチル)(フルオレニル)シランスカンジウムヒドリドトリフェニルホスフイン、(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)シランスカンジウムビス(トリメチルシリル)メチル。他の例は、L¹が、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、スカンジウムメチル、スカンジウムベンジル、スカンジウムアリル、スカンジウム(2-N,N-ジメチルアミノ)ベンジルであり；及び／又は、金属が、3価のイットリウム又はサマリウムである、直上のリストに列挙された触媒であり；他の例は、L¹が、クロリド、プロミド、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、金属が、3価のチタン又は3価のクロムである、直上のリストに列挙された金属触媒前駆体である。
10

【0089】

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)シランチタニウムジクロリド、(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)シランチタニウムジクロリド、(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)シランチタニウムジクロリド、(N-sec-ドデシルアミド)(ジメチル)(フルオレニル)シランチタニウムジクロリド、(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)シランチタニウムジクロリド、(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)シランチタニウムジクロリド、(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)シランチタニウムジクロリド、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)シランチタニウムジクロリド、(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)シランチタニウムジクロリド。他の例は、L¹が、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-ジイルであり；及び／又は、金属が、ジルコニウム又はハフニウムである、直上のリストに列挙された金属触媒前駆体である。
20
30

【0090】

適切な金属触媒前駆体は、国際公開第9319104号に記載されるものなど、3価の遷移金属であってもよい(例えば、特に、13頁15行目の実施例1を参照)。

【0091】

適切な金属触媒前駆体は、国際公開第9613529号(例えば、特に20頁10~13行目の実施例III参照)に記載される[C₅Me₄CH₂CH₂N(n-Bu)₂]TiCl₂又は国際公開第9742232号及び国際公開第9742236号(例えば、特に、26頁、14行目の実施例1)に記載される[C₅H(iPr)₃CH₂CH₂NMe₂]TiCl₂などの3価の遷移金属であってもよい。
40

【0092】

ある実施形態において、金属触媒前駆体は、[C₅H₄CH₂CH₂NMe₂]TiCl₂である。

【0093】

ある実施形態において、金属触媒又は金属触媒前駆体はまた、[C₅Me₄CH₂CH₂NMe₂]TiCl₂、[C₅H₄CH₂CH₂NiPr₂]TiCl₂、[C₅Me₄CH₂CH₂NiPr₂]TiCl₂、[C₅H₄C₉H₆N]TiCl₂、[C₅H₄CH₂CH₂NMe₂]CrCl₂、[C₅Me₄CH₂CH₂NMe₂]CrCl₂
50

; [C₅H₄CH₂CH₂NiPr₂]CrCl₂、[C₅Me₄CH₂CH₂NiPr₂]CrCl₂ 又は [C₅H₄C₉H₆N]CrCl₂ であってもよい。

【0094】

本発明に従う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ニウムジクロリド、(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ニウムジクロリド、(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ニウムジクロリド、(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ニウムジクロリド、(ビロリジニル)エチル-テトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムジクロリド、(N,N-ジメチルアミノ)エチル-フルオレニルチタニウムジクロリド、(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ニウムジクロリド、(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ニウムジクロリド、(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ニウムジクロリド、(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ニウムジクロリド。他の例は、L¹が、プロミド、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あり、及び/又は、金属が、3価のチタン又は3価のクロムである、直上のリストに列挙された触媒である。

10

20

【0095】

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であってもよい。

【0096】

好適な実施形態では、金属触媒又は金属触媒前駆体は、[HN(C₂CH₂N-2,4,6-Me₃-C₆H₂)₂]Hf(C₂Ph)₂、すなわち、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でありうる。

【0097】

別の好適な実施形態では、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。

30

【0098】

好適な実施形態では、金属触媒又は金属触媒前駆体は、[2,6-iPr₂C₆H₃N_C(2-iPr-C₆H₄)-2-(6-C₅H₆)]HfMe₂--[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。

【0099】

40

本発明に従う金属触媒前駆体の他の非限定的な例は次の通りである：[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)(-, -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]ハフニウムジメチル、[N-(2,6-ジ(1-メチルエチル)フェニル)アミド](フェナ

50

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、 [N - [2 , 6 - ビス (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 - ビス (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 - ビス (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] ジルコニウムジクロリド、 [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] ビス (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) などの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。
10

【 0 1 0 0 】

好適な実施形態では、触媒前駆体は、 [2 - (2 , 4 , 6 - i Pr ₃ - C ₆ H ₂) - 6 - (2 , 4 , 6 - i Pr ₃ - C ₆ H ₂) - C ₅ H ₃ N] Ti (C H ₂ Ph) ₃ 又は [Et ₂ NC (N - 2 , 6 - i Pr ₂ - C ₆ H ₃) ₂] Ti Cl ₃ である。

【 0 1 0 1 】

本発明に従う金属触媒前駆体の他の非限定的な例は次の通りである： { 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} チタニウムトリクロリド、 { 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} チタニウムトリクロリド、 { 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} チタニウムトリクロリド、 { N ' , N " - ビス [2 , 6 - ジ (メチル) フェニル] - sec - プチル - アミニジナト (aminidinato) } チタニウムトリクロリド、 { 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} チタニウムジクロリド・ 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} チタニウムジクロリド・ THF 錯体、 { N , N ' - ビス (トリメチルシリル) ベンズアミジナト} バナジウムジクロリド・ THF 錯体。
30

【 0 1 0 2 】

本発明に従う金属触媒前駆体の非限定的な例は次の通りである： 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) ニッケルジプロミド、 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) ニッケルジプロミド、 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) ニッケルジプロミド、 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) ニッケルジプロミド、 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) ニッケルジプロミド、 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 - アミンニッケルジプロミド。他の例は、プロミドが、ク
40

ロリド、ヒドリド、メチル、ベンジルで置換されてもよく、及び／又は、金属がパラジウムでありうる、直上のリストに列挙された触媒である。

【0103】

好適な実施形態では、触媒前駆体は、例えば、[C₅H₃N{CMe=N(2,6-iPr₂C₆H₃)₂}₂]FeCl₂、[2,4-(t-Bu)₂, -6-(CH=N_C₆F₅)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]チタニウムジクロリドでありうる。本発明に従う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]チタニウムジクロリド、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]チタニウムジクロリド、ビス[2-(1,1-ジメチルエチル)-6-[（1-ナフタレンイルイミノ）メチル]フェノラト]チタニウムジクロリド、ビス[3-[（フェニルイミノ）メチル][1,1'-ビフェニル]-2-フェノラト]チタニウムジクロリド、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]チタニウムジクロリド、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]チタニウムジクロリド、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]チタニウムジクロリド、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'-ビフェニル]-4-フェノラト]チタニウムジクロリド、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]チタニウムジクロリド、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]チタニウムジクロリド、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]チタニウムジクロリド、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]チタニウムジクロリド、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]チタニウムジクロリド、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]チタニウムジクロリド、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]チタニウムジクロリド。他の例は、ジクロリドが、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-ジイルで置換されてもよく；及び／又は、金属がジルコニウム又はハフニウムである、直上のリストに列挙された金属触媒前駆体である。言い換えれば、直上のリストに列挙されたチタニウムジクロリド金属触媒前駆体のハフニウムジクロリド、ジルコニウムジクロリド、チタンジメチル、ジルコニウムジメチル、ハフニウムジメチル、チタンジベンジル、ジルコニウムジベンジル、ハフニウムジベンジル、チタンジフェニル、ジルコニウムジフェニル、ハフニウムジフェニル、チタン1,4-ジメチル-2-ブテン-1,4-ジイル、ジルコニウム1,4-ジメチル-2-ブテン-1,4-ジイル、チタン2,3-ジメチル-2-ブテン-1,4-ジイル、ジルコニウム2,3-ジメチル-2-ブテン-1,4-ジイル又はハフニウム2,3-ジメチル-2-ブテン-1,4-ジイル、チタン2,3-ジメチル-2-ブテン-1,4-ジイル又はハフニウム2,3-ジメチル-2-ブテン-1,4-ジイル变形体；[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фин)、[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фин)、[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фин)、[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фин)、[2-[2,6-ビス(1-メチルエチル)フェニル]イミノ-N]メチル]-2-オラト-O]ニッケルフェニル(トリフェニルホスфин)、

10

20

30

40

50

チル)フェニル]イミノ- N]メチル] - 4 - メトキシフェノラト- O]ニッケルフェニル(トリフェニルホスфин)、[2 - [[2, 6 - ビス(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фин)、[2, 4 - ジヨード- 6 - [[3, 3", 5, 5" - テトラキス(トリフルオロメチル)[1, 1': 3', 1" - ターフェニル] - 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 - ジヨード- 6 - [[3, 3", 5, 5" - テトラキス(トリフルオロメチル)[1, 1': 3', 1" - ターフェニル] - 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)ビス[ベンゼンスルホナト]]] - ジナトリウムである。 10

【0104】

好適な実施形態では、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]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 - [[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[3.3.1.1³.⁷]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、ビス(フェニルメチル)が、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 - ジイルで置換されていてもよく；及び／又は、金属が、ジルコニウム又はハフニウムである、直上のリストに列挙された金属触媒前駆体である。 20

【0105】

好適な実施形態では、金属触媒又は金属触媒前駆体は、例えば、[[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でありうる。 40

【0106】

好適な実施形態では、国際公開第00/43426号、同第2004/081064号、米国特許出願公開第2014/0039138号、同第2014/0039139号、及び同第2014/0039140号の各明細書に報告される錯体が、本発明の方法のための金属触媒前駆体としての用途に適している。

【0107】

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る。この共触媒の機能は、金 50

属触媒前駆体を活性化することである。共触媒は、例えば、おそらくは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、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ールボラン又はフッ化アリールボレート（すなわち、 $B(R')$ 、ここで、それぞれ、 R' はフッ化アリールであり、 y は3又は4である）との組合せと組み合わせた、MAO、DMAO、MMAO、及びSMAOからなる群より選択することができる。フッ化ボランの例は、 $B(C_6F_5)_3$ であり、フッ化ボレートの例は、 $[X]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ （例えば $X = Ph_3C$ 、 $C_6H_5N(H)Me_2$ ）である。

【0108】

10

本明細書で用いられるメチルアルミニノキサン又はMAOとは、触媒オレフィン重合のための共触媒としての役目を果たす、トリメチルアルミニウムの部分加水分解から誘導された化合物を意味しうる。

【0109】

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

【0110】

20

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

【0111】

本明細書で用いられる修飾メチルアルミニノキサン又はMMAOとは、修飾メチルアルミニノキサン、すなわち、トリメチルアルミニウムに、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を加えた部分加水分解の後に得られる生成物を意味しうる。

【0112】

本明細書で用いられるフッ化アリールボレ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（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（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しうる。

【0113】

30

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、IUPAC元素周期表の第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、さらに好ましくはアルミニノキサンであり、該アルミニノキサンは、トリアルキルアルミニウム化合物と水とを反応させて、該アルミニノキサンを部分加水分解することによって生成される。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）、メチルアルミニノキサン（MAO）を形成することができる。MAOは、アルミニウム原子上にメチル基を有する酸化アルミニウム骨格を有する、一般式（ $Al(CH_3)_{3-n}O_0.5n$ ） x ・（ $AlMe_3$ ） y を有する。

【0114】

40

MAOは、概して、かなりの量の遊離トリメチルアルミニウム（TMA）を含んでおり、これはMAOを乾燥することによって除去することができ、所謂枯渇したMAO又はDMAOをもたらしうる。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成されうる。

【0115】

MAOを乾燥させる代わりに、遊離トリメチルアルミニウムを除去することが望ましい場合には、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）を加えることができる。

【0116】

各ヒドロカルビル又はハロゲン化ヒドロカルビル基に1～10の炭素を有する、C1～30ヒドロカルビル置換された第13族化合物、とりわけ、トリ（ヒドロカルビル）アル

50

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、より特にはトリアルキルアルミニウム化合物を加えることによって修飾された、アルキルアルミニノキサンなど、中性ルイス酸修飾ポリマー又はオリゴマー性アルミニノキサンも用いることができる。

【0117】

ポリマー又はオリゴマー性アルミニ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) アルミニウムで修飾されたメチルアルミニノキサンであり、概して、修飾メチルアルミニノキサン又はMMAOと称される。本発明において、MAO、DMAO、SMAO及びMMAOはすべて、共触媒として用いることができる。

【0118】

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、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によって、あるいは、T. J. Marks et al., Chem. Rev. 2000, (100), 1391に例示されるように、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で、触媒的に活性化させることもできる。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、好ましくはTIBAである。本明細書における使用に適したカチオン形成剤は、(i) C1～30ヒドロカルビル置換された第13族化合物、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内に1～10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) 誘導体などの中性ルイス酸、さらに好ましくは、パーフルオロ化トリ (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) ボラン、(ii) [C]⁺ [A]⁻ 型の非ポリマー性、相容性、非配位のイオン形成化合物 (式中、「C」は、アンモニウム、ホスホニウム、オキソニウム、カルボニウム、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、例えはボレートである) を含む。

【0119】

アニオン [「A」] の非限定的な例は、C1～30ヒドロカルビル置換されたホウ酸塩化合物など、ホウ酸塩化合物であり、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内に1～10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) ボレートである。

【0120】

例えは、共触媒又は触媒のための他の担体として、SMAOを使用する、担持された触媒もまた用いられる。担体材料は無機材料でありうる。適切な担体としては、固体及び微粒子状の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、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、アルミニケイ酸塩、ホウケイ酸塩、粘土、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0121】

担持された触媒の調製は、当技術分野で知られた方法を使用して行うことができ、例えは、i) 金属触媒前駆体は、担持されたMAOと反応して、担持された触媒を生成することができる；ii) MAOは、金属触媒前駆体と反応し、得られた混合物にシリカを加えて、担持された触媒を形成することができる；iii) 担体上に固定された金属触媒前駆体は、可溶性MAOと反応することができる。

【0122】

オレフィンと、典型金属ヒドロカルビル官能基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。

【0123】

オレフィンの共重合は、例えは、ポリマーの融点未満において気相中で行うことができる。共重合は、ポリマーの融点未満において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を上回る温度で、溶液中で行うこともできる。

10

20

30

40

50

【0124】

元素周期表の第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、例えば連続(多重)CSR又は(多重)ループリアクタ内における溶液又はスラリー中に、流動床又は機械的攪拌床を有するリアクタ内における気相中で、若しくは、これらの異なるリアクタを組み合わせて、エチレン又はプロピレンなどの1つ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。

【0125】

スラリー相重合は、典型的には、50～125の範囲の温度、及び1～40バールの範囲の圧力で行われる。

【0126】

本発明はまた、溶液重合法で行うこともできる。典型的には、溶液法では、モノマー及びポリマーを不活性溶媒に溶解させる。

10

【0127】

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し、したがって、分子量分布のより良好な制御をもたらす。

【0128】

工程B)酸化

本発明に従う方法の第2の工程は、工程B)とすることができる、これは、工程A)で得られたポリオレフィンを、少なくとも1つの酸化剤又は安全な酸化剤と接触させて、1つ以上の懸垂された極性及び/又は求核性官能基を有するポリオレフィンを得る工程に関する。工程B)は、しかしながら、とりわけ、例えばハロゲン又はハロゲン含有化合物がクエンチ剤として用いられる場合には、随意的であってよい。

20

【0129】

典型的には、官能基化は、酸化工程と、それに続く、酸化されたポリオレフィン鎖から典型金属を放出するための、その後のクエンチ工程(これは、例えば、水中での加水分解工程によるものであります)からなる。このようにして、とりわけ、例えばアルコール官能又はカルボン酸官能などの懸垂極性官能基及び/又は分岐末端基官能を有する分岐ポリオレフィンを得ることができる。

【0130】

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-官能基化酸化分岐を有するポリオレフィンから典型金属を除去して、末端基官能及び/又は懸垂官能を得るための薬剤を意味しうる。

30

【0131】

工程B)における安全な酸化剤としては、例えば、次のもの: CO、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、カルボジイミド、R²C(=O)R³、C₁C(=O)OR²及びSO₃を用いることができ、好ましくは、N₂O、CO₂及びSO₃である。

【0132】

40

ある実施形態において、本発明に用いられる酸化剤又は安全な酸化剤は、乾燥させてもよい。本発明に従う乾燥した安全な酸化剤には、したがって、好ましくは、100ppm未満の水を含めることができ、好ましくは50ppm未満の水、さらに好適には20ppm未満の水、さらに一層好適には10ppm未満の水、さらに一層好適には5ppm未満の水、さらに一層好適には3ppm未満の水が含まれうる。これは、とりわけ安全な酸化剤を使用するときに、酸化收率の向上に寄与しうる。

【0133】

本発明によれば、コモノマーの含量は、例えば、得られたポリマーの0.01モル%～70モル%、好ましくは0.05モル%～30モル%、好ましくは0.06モル%～20モル%、好ましくは0.07モル%～15モル%、好ましくは0.08モル%～10モル

50

%、好ましくは、0.09モル%～8モル%、好ましくは、0.1モル%～7モル%、さらに好適には0.5モル%～5モル%、さらに好適には1モル%～4モル%、さらに好適には2モル%～3モル%、及び／又は、少なくとも0.001モル%、さらに好適には少なくとも0.01モル%、好ましくは0.1モル%、さらに好適には0.5モル%、さらに好適には少なくとも1モル%、好適には少なくとも10モル%、さらに好適には少なくとも15モル%、さらに好適には少なくとも20モル%、さらに好適には少なくとも30モル%、さらに好適には少なくとも40モル%、さらに好適には少なくとも50モル%、さらに好適には少なくとも60モル%に相当しうる。

【0134】

同様に、極性官能基の含量は、例えば、得られたポリマーの0.01モル%～60モル%、好ましくは0.05モル%～25モル%、好ましくは0.07モル%～15モル%、好ましくは0.08モル%～8モル%、好ましくは0.01モル%～7モル%、好ましくは0.1モル%～5モル%、さらに好適には0.5モル%～4.5モル%、さらに好適には1モル%～4モル%、さらに好適には2モル%～3モル%、さらに好適には1.5モル%～2.5モル%、及び／又は、少なくとも0.001モル%、さらに好適には少なくとも0.01モル%、好ましくは0.1モル%、さらに好適には0.5モル%、さらに好適には少なくとも1モル%、好適には少なくとも10モル%、さらに好適には少なくとも15モル%、さらに好適には少なくとも20モル%、さらに好適には少なくとも30モル%、さらに好適には少なくとも40モル%、さらに好適には少なくとも50モル%、さらに好適には少なくとも60モル%に相当しうる。

【0135】

比較的低含量の極性官能及び／又はコモノマーを有するポリマーは、したがって、より極性の高い材料との相容性の改善に依然として寄与しつつ、例えば、ポリオレフィンとの良好な混和性をもたらすことを確実にするように用いることができる。他方では、比較的高含量の極性官能基及び／又はコモノマーは、例えば、極性材料、他の材料及び／又はパリア特性との相容性の改善に寄与しうる。

【0136】

COに関しては、クエンチ処理後に、例えば、アルデヒド又はケトンで官能基化された分岐ポリオレフィン($\text{P}_0\text{l}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ 又は $\text{P}_0\text{l}-\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$)を得ることができる。

【0137】

R^2NC に関しては、クエンチ処理後に、例えば、 $\text{P}_0\text{l}-\text{C}(=\text{N}\text{R}^2)\text{H}$ 又は $\text{P}_0\text{l}-\text{C}(=\text{N}\text{R}^2)\text{R}^1$ のいずれかを得ることができる。

【0138】

CO_2 に関しては、クエンチ処理後に、例えば、酸又はエステルで官能基化された分岐ポリオレフィン($\text{P}_0\text{l}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 又は $\text{P}_0\text{l}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^1$)のいずれかを得ることができる。

【0139】

CS_2 に関しては、クエンチ処理後に、例えば、 $\text{P}_0\text{l}-\text{C}(=\text{S})\text{SH}$ 又は $\text{P}_0\text{l}-\text{C}(=\text{S})\text{SR}^1$ のいずれかを得ることができる。

【0140】

COS に関しては、クエンチ処理後に、例えば、 $\text{P}_0\text{l}-\text{C}(=\text{O})\text{SH}$ 、 $\text{P}_0\text{l}-\text{C}(=\text{S})\text{OH}$ 、 $\text{P}_0\text{l}-\text{C}(=\text{O})\text{SR}^1$ 又は $\text{P}_0\text{l}-\text{C}(=\text{S})\text{OR}^1$ のいずれかを得ることができる。

【0141】

R^2NCO に関しては、クエンチ処理後に、例えば、アミド又はイミノで官能基化された分岐ポリオレフィン($\text{P}_0\text{l}-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^2\text{H}$ 、 $\text{P}_0\text{l}-\text{C}(=\text{NR}^2)\text{OH}$ 、 $\text{P}_0\text{l}-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^2\text{R}^1$ 又は $\text{P}_0\text{l}-\text{C}(=\text{NR}^2)\text{OR}^1$)を得ることができる。

【0142】

R^2NCS に関しては、クエンチ処理後に、例えば、チオイミド酸、チオアミド又はチ

10

20

30

40

50

オアミダート(エステル)で官能基化された分岐ポリオレフィン($\text{P o l - C} (= \text{S}) \text{N R}^2 \text{H}$ 、 $\text{P o l - C} (= \text{N R}^2) \text{S H}$ 、 $\text{P o l - C} (= \text{S}) \text{N R}^2 \text{R}^1$ 又は $\text{P o l - C} (= \text{N R}^2) \text{S R}^1$)を得ることができる。

【0143】

$\text{R}^2 \text{N C N R}^3$ に関しては、クエンチ処理後に、例えば、アミド官能基化分岐ポリオレフィン($\text{P o l - C} (= \text{N R}^2) \text{N R}^3 \text{R}^1$)を得ることができる。

【0144】

$\text{C H}_2 = \text{C R}^2 \text{C O O R}^3$ に関しては、クエンチ処理後に、例えば、ヘミアセタール又はアセタールで官能基化された分岐ポリオレフィン($\text{P o l - C H}_2 \text{C R}^2 = \text{C} (\text{O R}^3) \text{O H}$ 又は $\text{P o l - C H}_2 \text{C R}^2 = \text{C} (\text{O R}^3) \text{O R}^1$)のいずれかを得ることができる。

【0145】

$\text{C H}_2 = \text{C} (\text{R}^2) \text{C} (= \text{O}) \text{N R}^3 \text{R}^4$ に関しては、クエンチ処理後に、例えば、式 $\text{P o l - C H}_2 - \text{C} (\text{R}^2) = \text{C} (\text{N R}^3 \text{R}^4) \text{O R}^1$ の官能基化分岐ポリオレフィンを得ることができる。

【0146】

$\text{C H}_2 = \text{C} (\text{R}^2) \text{P} (= \text{O}) (\text{O R}^3) \text{O R}^4$ に関しては、クエンチ処理後に、例えば、式 $\text{P o l - C H}_2 - \text{C} (\text{R}^2) = \text{P} (\text{O R}^3) (\text{O R}^4) \text{O R}^1$ の官能基化分岐ポリオレフィンを得ることができる。

【0147】

$\text{N}_2 \text{O}$ に関しては、金属炭素結合が切断され、酸素が挿入されて、 P o l - O - M が形成される。クエンチ処理後、例えば、アルコール又はエーテルで官能基化された分岐ポリオレフィン(P o l - O H 又は P o l - O R^1)のいずれかを得ることができる。

【0148】

$\text{R}^2 \text{C N}$ に関しては、クエンチ処理後に、例えば、置換又は非置換イミンで官能基化された分岐ポリオレフィン($\text{P o l - C} (\text{R}^2) = \text{N R}^1$ 又は $\text{P o l - C} (\text{R}^2) = \text{N H}$)のいずれかを得ることができる。

【0149】

エポキシドに関しては、クエンチ処理後に、例えば、アルコール、エーテル、又はエステルで官能基化された分岐ポリオレフィン($\text{P o l - C} (\text{R}^2) \text{R}^3 \text{C} (\text{R}^4) \text{R}^5 \text{O H}$ 、 $\text{P o l - C} (\text{R}^2) \text{R}^3 \text{C} (\text{R}^4) \text{R}^5 \text{O R}^1$ 又は $\text{P o l - C} (\text{R}^2) \text{R}^3 \text{C} (\text{R}^4) \text{R}^5 \text{O C} (= \text{O}) \text{R}^1$)を得ることができる。

【0150】

アジリジンに関しては、クエンチ処理後に、例えば、アミン又はアミドで官能基化された分岐ポリオレフィン($\text{P o l - C} (\text{R}^2) \text{R}^3 \text{C} (\text{R}^4) \text{R}^5 \text{N R}^6 \text{H}$ 、 $\text{P o l - C} (\text{R}^2) \text{R}^3 \text{C} (\text{R}^4) \text{R}^5 \text{N R}^6 \text{R}^1$ 又は $\text{P o l - C} (\text{R}^2) \text{R}^3 \text{C} (\text{R}^4) \text{R}^5 \text{N R}^6 \text{C} (= \text{O}) \text{R}^1$)を得ることができる。

【0151】

環状無水物に関しては、クエンチ処理後に、例えば、無水物-酸又は無水物-エステルで官能基化された分岐ポリオレフィン($\text{P o l - C} (= \text{O}) - \text{R}^2 - \text{C} (= \text{O}) \text{O H}$ 又は $\text{P o l - C} (= \text{O}) - \text{R}^2 - \text{C} (= \text{O}) \text{O R}^1$)のいずれかを得ることができる。

【0152】

イミンに関しては、クエンチ処理後に、例えば、アミン官能基化分岐ポリオレフィン($\text{P o l - C R}^3 \text{R}^4 \text{N R}^2 \text{H}$ 又は $\text{P o l - C R}^3 \text{R}^4 \text{N R}^2 \text{R}^1$)を得ることができる。

【0153】

S O_3 に関しては、金属炭素結合が切断され、酸化剤が挿入されて、 $\text{P o l - S} (= \text{O})_2 \text{O - M}$ が形成される。クエンチ処理後、例えば、スルホン酸又はスルホン酸エステルで官能基化された分岐ポリオレフィン($\text{P o l - S} (= \text{O})_2 \text{O H}$ 又は $\text{P o l - S} (= \text{O})_2 \text{O R}^1$)のいずれかを得ることができる。

【0154】

10

20

30

40

50

ケトン又はアルデヒドに関しては、金属炭素結合が切断され、酸化剤が挿入されて、 $P_01-C(R^2)(R^3)O-M$ が形成される。クエンチ処理後に、例えば、アルコール、エーテル又はエステルで官能基化された分岐ポリオレフィン($P_01-CR^2R^3OH$ 、 $P_01-CR^2R^3OR^1$ 又は $P_01-CR^2R^3OC(=O)R^1$)を得ることができる。

【0155】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、各々独立して、 H 、 SiR_3^7 、 SnR_3^7 又は $C1-C16$ 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、ここで、 R^7 は、 $C1-C16$ ヒドロカルビルからなる群より選択される。

10

【0156】

ある実施形態において、酸化工程は、例えば、0.01~80バール、好ましくは1~20バール、さらに好適には2~10バールの圧力で行うことができる。ある実施形態では、酸化工程は、例えば、0~250の温度で行うことができる。

【0157】

ある実施形態において、酸化工程は、反応温度及び酸化剤に応じて、例えば0.5分~150分、好ましくは1分~120分、さらに好適には30分~60分の時間、行うことができる。

【0158】

工程C) クエンチ処理

20

工程C)の間に、クエンチ剤を用いて、分岐末端から典型金属を除去して、極性官能基を得ることができる。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官能基を得ることができる別の非プロトン性金属置換剤を使用して行うことができる。工程C)は、とりわけ、例えばエーテル又はチオエーテル官能が工程B)で導入される場合には、随意的であってよい。

【0159】

ある実施形態において、該クエンチ剤は加水分解剤であり、これは、例えば水又はアルコール、とりわけ、例えば(酸性)メタノール又はエタノールなどのプロトン性分子であり、好ましくは水である。

【0160】

30

ある実施形態において、該クエンチ剤は、例えば、フッ素、塩素、ヨウ素、臭素、又は、金属ハライドを放出するアルキルハライド、又は金属カルボン酸塩を放出するハロゲン含有無水物などのハロゲン含有剤であってもよい。このような事例では、工程B)は、例えば極性官能基としてハロゲン原子を得るために、随意的でありうる。典型的な例は、アルキルハライド及びアルキル無水物である。このようにして、極性官能基として極性ハロゲン原子を有するポリマーを得ることができる。本明細書で用いられるハロゲンとは、したがって、フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)又はヨウ素(I)を意味しうる。

【0161】

別の実施形態では、アルキルハライドなどのハロゲン含有剤は、極性のエステル又はエーテル官能基を得るために、工程B)の後に、クエンチ剤としても用いることもできる。

40

【0162】

これは、例えば、ハロゲン官能(例えば P_01-C1)、ケトン官能($P_01-C(=O)R$)、ケタミン官能($P_01-C(=NR^2)R^1$)、カルボン酸官能($P_01-COOH$)、チオール酸官能($P_01-C(=O)SH$)、チオン酸官能($P_01-C(=S)OH$)、ジチオ酸官能($P_01-C(=S)SH$)、アルコール官能(P_01-OH)、エーテル官能(P_01-OR^1)、アミン官能($P_01-N(R^2)R^1$)、チオール官能(P_01-SH)、アミジン官能($P_01-C(=NR^2)N(R^3)R^1$)、アミド官能($P_01-C(=O)N(R^2)R^1$)、エステル官能($P_01-C(=O)OR^1$)、チオエステル官能($P_01-C(=O)SR^1$)、ジチオエステル官能(P_01-

50

$C(=S)SR^1$ ）、ヘミアセタール（ $Pol - CH_2CR^2 = C(OR^3) - OH$ ）又はアセタール官能（ $Pol - CH_2CR^2 = C(OR^3) - OR^1$ ）などを含むがこれらに限定されない、多様な末端基官能を有する、ポリエチレン（PE、HDPE、LDPE、LLPDE）、ポリプロピレン（PP）、及び多くの他のものなど、ポリオレフィン（Pol）の調製方法をもたらす。

【0163】

本明細書で用いられる「Pol」とは、ポリオレフィンを意味する。

【0164】

本明細書で用いられる「LLDPE」とは、線形の低密度ポリエチレンを意味する。LDPE及びLLDPEは、したがって、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、とりわけ、例えばVLDPE及びMDPEも含みうる。

10

【0165】

ある実施形態において、一又は複数の末端官能基化短鎖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）を有しうる。

【0166】

本発明に従う一又は複数の末端官能基化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又はPDI）を有する。

【0167】

本発明に従う方法を使用して、一又は複数の官能基化短鎖分岐を有するポリオレフィンを得ることができる。

20

【0168】

本発明に従い調製された官能基化短鎖分岐を有する分岐ポリオレフィンを、例えば極性特性の導入に用いて、ポリオレフィンと極性ポリマーとのブレンド、又は異なるポリオレフィンとPEとのブレンドにおける界面相互作用を高めることができる。それらは、例えば、接着性などの特性を改善するために相容化剤として用いられる。それらは、ポリオレフィンフィルムのバリア特性（とりわけ酸素に対する）を改善するために用いられる。それらは、例えばデンプンなどの高極性ポリマーに対する、又はガラス又はタルカムなどの無機充填剤を含むポリオレフィン系複合材のため、相容化剤として用いられる。それらは、薬物送達デバイス又は無極性の材料/膜に用いられる。

30

【実施例】

【0169】

本発明は、単に本発明のある特定の実施形態のさらなる説明のために用いられる、以下の非限定的な例によってさらに例証される。

【0170】

概論

すべての操作を、不活性乾燥窒素雰囲気下で、標準的なシュレンク技術又はグローブボックス技術のいずれかを使用して行った。乾燥した無酸素トルエンを溶媒としてすべての重合に用いた。rac-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂（ジルコノセン錯体）は、ドイツ国コンスタンツ所在のM C A T G m b H社から購入した。メチルアルミニオキサン（MAO、トルエン中、30質量%溶液）は、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は、Sigma Aldrich社から購入した。DIBAOはジ（イソブチル）（7-オクテン-1-イル）アルミニウムであり、DEZはジエチル亜鉛（追加の可逆的連鎖移動剤）である。

40

【0171】

生成物の解析方法

生成物に幾つかの解析を行い、収量、官能基化のパーセンテージ、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を測定することにより決定した。官

50

能基化のパーセンテージは、溶媒として重水素化したテトラクロロエタン (TCE-d₂) を使用して 130 で行い、400 MHz の周波数で動作する Varian Mercury 分光計において 5 mm 試料管で記録した ¹H NMR によって決定した。

【0172】

サイズ排除クロマトグラフィ (SEC)

g / モル単位の分子量 (M_n) 及び多分散指数 (PDI) を、高速GPC (Freeslate 社製、米国サニーベール所在) を使用して 160 で実施した高温サイズ排除クロマトグラフィ (HT SEC) によって決定した。検出: IR4 (Polymer Char 社製、スペイン国バレンシア所在)。カラムセット: 3つの Polymer Laboratories 社製の 13 μm PLgel Ollexis、300 × 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 · 分⁻¹ の流速で使用した。使用前に、TCB を新たに蒸留した。狭いポリエチレン規格 (PSS 社製、ドイツ国マインツ所在) に関して、HT SEC 解析から分子量及び対応する PDI を計算した。

【0173】

本明細書で用いられる「HT SEC」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、ポリマーのサイズ及び多分散性の両方の尺度として用いることができる。

【0174】

本明細書で用いられる「多分散指数 (PDI)」とは、ポリマー分子のサイズ分布 (M_w / M_n) を示す値を意味する。PDI の測定方法を以下に説明する。M_n は数平均分子量であり、M_w は、重量平均分子量である。

【0175】

ジ(イソブチル)(オクタ-7-エン-1-イル)アルミニウムの合成

マグネチックスターーラーが備わった 200 mL のシュレンク管内で、60 で 6 時間、ジ(イソブチル)アルミニウムヒドリドを使用して、過剰の 1, 7 - オクタジエンをヒドロアルミニウム化することにより、ジ(イソブチル)(オクタ-7-エン-1-イル)アルミニウムを合成した。ヒドロアルミニウム化反応後に、残りの試薬 (例えば 1, 7 - オクタジエン) を真空吸引によって除去した。

【0176】

共重合手順

ステンレス鋼のブッヒ社製リアクタ (300 mL) 内で共重合を行った。重合前に、リアクタを 40 で真空乾燥し、二窒素で洗い流した。ペンタメチルヘプタン (70 mL)、MAO (Al : 触媒 760) 及び、典型金属ヒドロカルビル官能基を含む第 2 のタイプのオレフィンモノマーとして DIBAO (1.7 mmol) を加え、50 rpm で 30 分間、攪拌した。rac-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ (5.9 μmol) を触媒として使用した。DEZ の添加によって重合を開始した。次に、エチレンを用いて所望の圧力 (2 バール) までリアクタを加圧した。反応温度は 40 であった。反応時間は 15 分であった。反応の終わりに、エチレンの供給を停止し、残存するエチレンを排出した。

【表 1】

表 1

参照番号	化合物	MAO Al:触媒	DEZ: 触媒	化合物: 触媒	実収量 (kg/モル・時)	T _m (°C) ^c	M _n (kg/モル) (PDI) ^d
1	DIBAO	760	34	285	1822	126.7	9.8(5.8)

【0177】

酸化

10

20

30

40

50

重合の終わりに注入した CO_2 (8 バール) を使用して、酸化を 60 分間行い、その後、酸性メタノール中でのポリマーの沈殿を利用してクエンチ処理した。

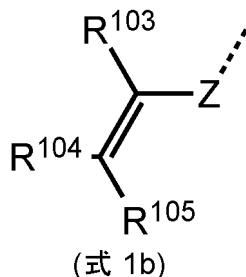
【0178】

COOH に対する官能基化収率は、84%であることが判明した。このような収率は、驚いたことに、 O_2 を使用して行った比較実験と比べて同様であるか、より優れている。他の実施形態

1. 1つ以上の懸垂極性官能基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のタイプのオレフィンモノマーと、式1a: $\text{R}^{100} (\text{n}-2) \text{R}^{101} \text{M}^n + \text{R}^{102}$ に従う典型金属ヒドロカルビル官能基を含む少なくとも1つの第2のタイプのオレフィンモノマーとを共重合して、ポリオレフィンを得ることを含む、重合工程であって；前記触媒系が、第2のタイプのオレフィンモノマーの典型金属ヒドロカルビル官能基との連鎖移動重合を引き起こさない、IUPAC元素周期表の第3族～第10族に由来する金属を含む触媒又は触媒前駆体を含み、さらに、式中、Mは典型金属であり；nはMの酸化状態であり；式1aの R^{100} 、 R^{101} 及び R^{102} は、該 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、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、ヒドロカルビル基Qは、式1bに従う：

【化6】



[式中、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、任意選択で、Zとともに環状基を形成してよく； 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]

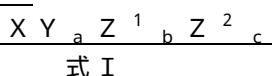
重合工程：

を含み、かつ、

B) 工程A)で得られた前記ポリオレフィンを、少なくとも1つの酸化剤と接触させて、1つ以上の懸垂酸化官能基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/又は

C) 工程B)で得られた前記ポリオレフィンを、少なくとも1つのクエンチ剤と接触させて、1つ以上の懸垂極性官能基を有するポリオレフィンを得る工程のうちの少なくとも一方を含む、方法。

2. 工程B)で用いられる前記酸化剤が、式Iに従う酸化剤であることを特徴とする、実施形態1に記載の方法：



[式中、aは1であり、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、炭素、ヒドロカルビル、又はヘテロ原子から独立して選択される]。

3. 工程B)で用いられる前記酸化剤が、 CO 、 CO_2 、 CS_2 、 COS 、 R^2NCO 、 R^2NCS 、 R^2NCNR^3 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^2)\text{C}(=\text{O})\text{OR}^3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}_2)(\text{C}=\text{O})\text{N}(\text{R}^3)\text{R}^4$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^2)\text{P}(=\text{O})(\text{OR}^3)\text{OR}^4$ 、 N_2O 、 R^2CN 、 R^2NC 、エポキシド、アジリジン、環状無水物、 $\text{R}^3\text{R}4\text{C}=\text{N}\text{R}^2$ 、 $\text{R}^2\text{C}(=\text{O})\text{R}^3$ 、 $\text{C}1\text{C}(=\text{O})\text{OR}^2$ 及び SO_3 からなる群より選択され、好ましくは、 N_2O 、 CO_2 及び SO_3 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

10

20

30

40

50

又は 2 に記載の方法。

4 . 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 であり、 R^{100} 、 R^{101} 及び R^{102} の残りの基が、各々 C 1 ~ C 4 ヒドロカルビル基であるか、あるいは、 R^{100} 、 R^{101} 及び R^{102} のうちの 2 つの基が、各々ヒドロカルビル基 Q であり、 R^{100} 、 R^{101} 及び R^{102} の残りの基が、C 1 ~ C 4 ヒドロカルビル基であるか、あるいは、 R^{100} 、 R^{101} 及び R^{102} 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 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

5 . 典型金属に結合した式 1 b に従う前記ヒドロカルビル基 Q が、線形の - 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、オクタ - 7 - エン - 1 - イル、5 - エチレンビシクロ [2.2.1] ヘプタ - 2 - 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 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

6 . オレフィンモノマーの少なくとも 1 つのタイプが、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、典型金属ヒドロカルビル官能基を含むことを特徴とする、実施形態 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

7 . 前記共触媒が、例えば、おそらくは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、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ールボラン又はフッ化アリールボレートとの組合せと組み合わせた、M A O、D M A O、M M A O 及び S M A O 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。

8 . 工程 A) で用いられる金属触媒又は金属触媒前駆体が、I U P A C 元素周期表の第 3 族 ~ 第 8 族の金属、さらに好ましくは、第 3 族 ~ 第 6 族の金属を含み、及び / 又は、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、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 から選択される金属を含むことを特徴とする、実施形態 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

9 . 前記金属触媒又は触媒前駆体が、C₅ - 、C₁ - 、又は C₂ - 対称性ジルコニウムメタロセン、好ましくは、インデニルで置換されたジルコニウムジハライド、さらに好ましくは、架橋されたビス - 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、r a c - 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 (r a c - M e₂ S i (I n d)₂ Z r C l₂) 又は r a c - 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 (r a c - M e₂ S i (2 - M e - 4 P h - I n d)₂ Z r C l₂) であることを特徴とする、実施形態 8 に記載の方法。

10 . 前記金属触媒又は金属触媒前駆体が、[M e₂ S i (C₅ M e₄) N (t B u)] T i C l₂、又は M e₂ S i (2 - M e - 4 - P h - I n d)₂ H f C l₂ であることを特徴とする、実施形態 8 に記載の方法。

11 . 工程 A) で用いられるオレフィンモノマーのうちの少なくとも 1 つのタイプが、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

10

20

30

40

50

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 ~ 10 のいずれかに記載の方法。

12. 1 つ以上の懸垂極性官能基を有し、500 ~ 1,000,000 g / モルの数平均分子量 (M_n) を有し、かつ 1.1 ~ 10.0 の多分散指数 (D) を有する、実施形態 1 ~ 11 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 % の官能基化度又は官能基化収率を有し、一又は複数の末端官能基化分岐を有する前記ポリオレフィンが、 $P_{01} - XY_aZ^1_bZ^2_cR^1_d$ (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、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、ポリオレフィン。
10

13. 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 ~ 11 のいずれかに記載の方法。

14. a、b 及び d が 1 であり、c が 0 であり、X が C であり、Y 及び Z¹ が 0 であり、かつ R¹ が H であることを特徴とする、実施形態 12 に記載のポリオレフィン。

15. 実施形態 1 ~ 11 及び 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、各短鎖分岐が、1 ~ 25 の炭素原子を含む、置換又は非置換のアルキル鎖、及び / 又は、架橋又は非架橋の、置換及び / 又は非置換の、環状炭化水素を含むことを特徴とする、ポリオレフィン。
20

フロントページの続き

- (72)発明者 デュシャトー, ロバート
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
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
ク インテレクチュアル プロパティー グループ
- (72)発明者 ツイデフェルト, 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
ク インテレクチュアル プロパティー グループ

審査官 佐藤 貴浩

- (56)参考文献 特開2003-246820(JP, A)
特開2005-307113(JP, A)
特開2004-083773(JP, A)
特開2005-320420(JP, A)
特開2007-261211(JP, A)
特開2007-262338(JP, A)
特表2003-518523(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 6/00 - 246/00
C08F 4/6592
C08F 2/00 - 2/60