

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-511910

(P2014-511910A)

(43) 公表日 平成26年5月19日(2014.5.19)

(5) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 210/14 (2006.01)	CO8F 210/14	4J100
CO8F 210/06 (2006.01)	CO8F 210/06	4J128
CO8F 4/6592 (2006.01)	CO8F 4/6592	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 96 頁)

(21) 出願番号	特願2014-501091 (P2014-501091)	(71) 出願人	509004675 エクソンモービル ケミカル パテンツ インコーポレイテッド アメリカ合衆国 テキサス州 77520 -2101 ベイタウン ベイウエイ ド ライヴ 5200
(86) (22) 出願日	平成24年3月5日 (2012.3.5)	(74) 代理人	100092093 弁理士 辻居 幸一
(85) 翻訳文提出日	平成25年9月24日 (2013.9.24)	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 禎男
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/027682	(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤
(87) 国際公開番号	W02012/134717	(74) 代理人	100093300 弁理士 浅井 賢治
(87) 国際公開日	平成24年10月4日 (2012.10.4)		
(31) 優先権主張番号	13/072, 249		
(32) 優先日	平成23年3月25日 (2011.3.25)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	11167059.2		
(32) 優先日	平成23年5月23日 (2011.5.23)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

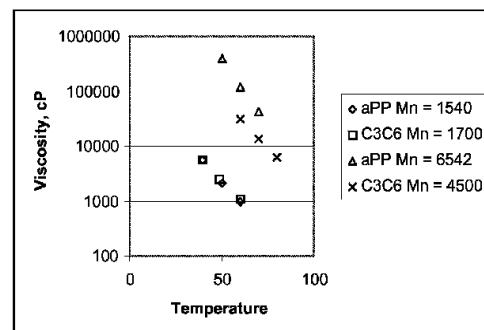
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニル末端高級オレフィンコポリマーおよびその生成方法

(57) 【要約】

本発明は、300 g/mol以上のMn (¹H NMRによって測定)を有し、(i)約20~99.9mol%の少なくとも1つのC₅-C₄₀高級オレフィンモノマー、および(ii)約0.1~約80mol%のプロピレンを含み、アリル鎖末端を少なくとも40%有するビニル末端高級オレフィンコポリマーに関する。このコポリマーはまた、イソブチル鎖末端対アリル鎖末端の比が0.7:1未満であってよく、かつ/またはアリル鎖末端対ピニリデン鎖末端の比が2:1超であってよい。

Figure 1: Viscosity of Higher Olefin Vinyl Terminated Polymers As a Function Of Temperature



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

300 g/mol 以上の Mn (^1H NMR によって測定) を有し、
(i) 約 20 ~ 約 99.9 mol% の少なくとも 1 つの $\text{C}_5 - \text{C}_{40}$ 高級オレフィン、および

(ii) 約 0.1 ~ 約 80 mol% のプロピレン

を含み、アリル鎖末端を少なくとも 40% 有する、高級オレフィンコポリマー。

【請求項 2】

イソブチル鎖末端対アリル鎖末端の比が、0.7 : 1 未満である、請求項 1 に記載の高級オレフィンコポリマー。

10

【請求項 3】

アリル鎖末端対ビニリデン鎖末端の比が、2 : 1 超である、請求項 1 または 2 に記載の高級オレフィンコポリマー。

【請求項 4】

$\text{C}_5 - \text{C}_{40}$ 高級オレフィンが、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロドデセン、7 - オキサノルボルネン、7 - オキサノルボルナジエン、その置換誘導体、およびその異性体から選択される、請求項 1、2 または 3 に記載の高級オレフィンコポリマー。

20

【請求項 5】

60 で 1000 cP を超える粘度を有する、請求項 1 から 4 までのいずれかに記載の高級オレフィンコポリマー。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれかに記載の高級オレフィンコポリマーを含む、組成物。

【請求項 7】

300 g/mol 以上の Mn (^1H NMR によって測定) を有し、

(i) 約 80 ~ 約 99.9 mol% の少なくとも 1 つの C_4 オレフィン、

(ii) 約 0.1 ~ 約 20 mol% のプロピレン

を含み、アリル鎖末端を少なくとも 40% 有する、高級オレフィンコポリマー。

【請求項 8】

イソブチル鎖末端対アリル鎖末端の比が、0.7 : 1 未満である、請求項 7 に記載の高級オレフィンコポリマー。

30

【請求項 9】

アリル鎖末端対ビニリデン鎖末端の比が、2 : 1 超である、請求項 7 または 8 に記載の高級オレフィンコポリマー。

【請求項 10】

^1H NMR によって測定して、鎖 1 個当たり 1 個の不飽和を仮定して、少なくとも 36 個の炭素原子を有するオレフィンを、コポリマー組成物の重量に対して少なくとも 50 重量% 含む、請求項 7、8 または 9 に記載の高級オレフィンコポリマー。

【請求項 11】

請求項 7 から 10 までのいずれかに記載の高級オレフィンコポリマーを含む、組成物。

40

【請求項 12】

(i) 約 20 ~ 約 99.9 mol% の少なくとも 1 つの $\text{C}_5 - \text{C}_{40}$ 高級オレフィンと、

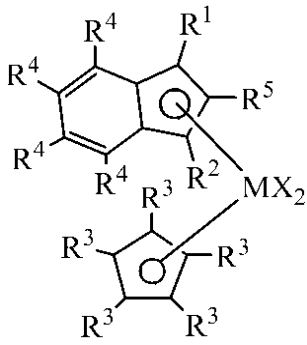
(ii) 約 0.1 ~ 約 80 mol% のプロピレンと

を接触させることを含む、高級オレフィンコポリマーを生成する方法であって、

接触が、活性化剤、および次式の少なくとも 1 つによって表される少なくとも 1 つのメタロセン化合物を含む触媒系の存在下で起こる、方法。

(i)

【化 1】

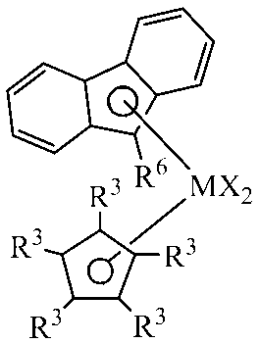


10

式 I

または (i i)

【化 2】

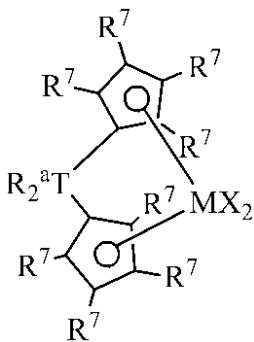


20

式 I I

または (i i i)

【化 3】

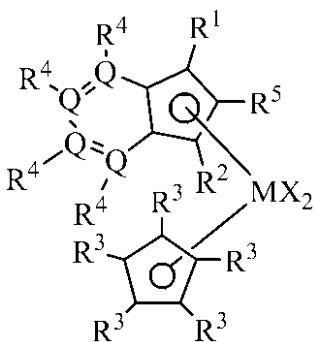


30

式 I I I

または (i v)

【化 4】



40

式 I V

[式中、

M は、ハフニウムまたはジルコニウムであり、

各 X は、独立に、1 ~ 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、ア

50

ミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルおよびその組合せからなる群から選択され（2個のXは、縮合環または環系の一部を形成していてもよい）、

各Qは、独立に、炭素またはヘテロ原子であり、

各R¹は、独立に、C₁-C₈アルキル基であり、R¹は、R²と同じでも異なってもよく、

各R²は、独立に、C₁-C₈アルキル基であり、

各R³は、独立に、水素であり、または1~8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビル基であり、ただし、少なくとも3個のR³基は、水素ではなく、

各R⁴は、独立に、水素、または置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、もしくはヘテロ原子含有基であり、

R⁵は、水素またはC₁-C₈アルキル基であり、

R⁶は、水素またはC₁-C₈アルキル基であり、

各R⁷は、独立に、水素またはC₁-C₈アルキル基であり、ただし、少なくとも7個のR⁷基は、水素ではなく、

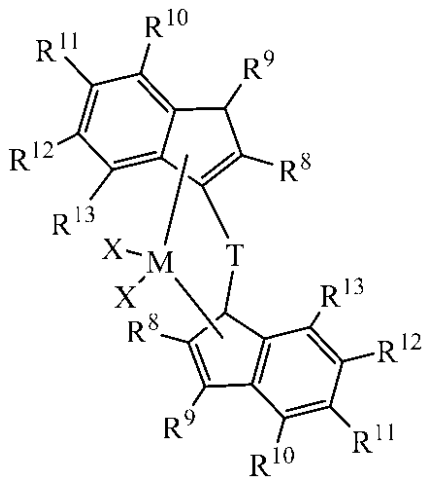
R₂^aTは、架橋基であり、Tは、C、SiまたはGeであり、

各R^aは、独立に、水素、ハロゲンまたはC₁-C₂₀ヒドロカルビルであり、

2個のR^aは、芳香族の、部分的に飽和の、または飽和の環式または縮合環系を含む環式構造を形成していてもよく、ただしさらに、任意の2個の隣接するR基は、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよい]、

または(v)

【化5】



式V

[式中、

Mは、ハフニウムまたはジルコニウムであり、

各Xは、独立に、1~20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン化物、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルおよびその組合せからなる群から選択され（2個のXは、縮合環または環系の一部を形成していてもよい）、

各R⁸は、独立に、C₁-C₁₀アルキル基であり、

各R⁹は、独立に、C₁-C₁₀アルキル基であり、

各R¹⁰は、水素であり、

各R¹¹、R¹²およびR¹³は、独立に、水素、または置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、もしくはヘテロ原子含有基であり、

Tは、式R₂^aJによって表される架橋基であり、Jは、C、SiまたはGeであり、

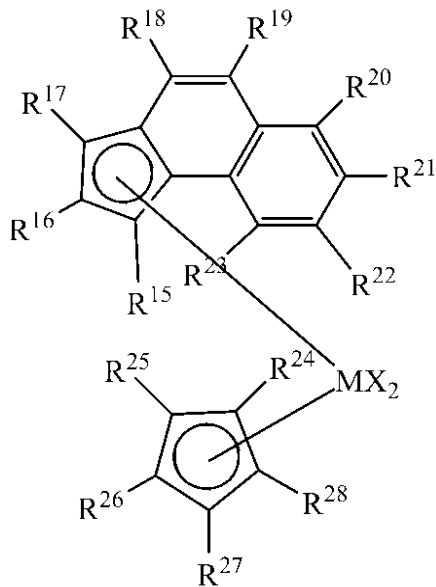
各R^aは、独立に、水素、ハロゲンまたはC₁-C₂₀ヒドロカルビルであり、

2 個の R^a は、芳香族の、部分的に飽和の、または飽和の環式または縮合環系を含む環式構造を形成していてもよく、ただしさらに、任意の 2 個の隣接する R 基は、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよく、

ただしさらに、隣接する R^{11} 、 R^{12} および R^{13} 基のいずれかは、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよい]、

または (v i)

【化 6】



10

20

式 V I

[式中、

M は、ハフニウムまたはジルコニウムであり、

各 X は、独立に、1 ~ 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルまたはその組合せからなる群から選択され、

各 R^{15} および R^{17} は、独立に、 $C_1 - C_8$ アルキル基であり、

各 R^{16} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} は、独立に、水素であり、または 1 ~ 8 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビル基である]

30

40

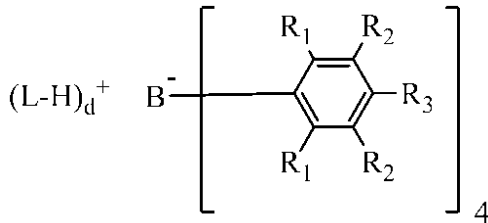
【請求項 1 3】

$C_5 - C_{40}$ 高級オレフィンが、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロドデセン、7 - オキサノルボルネン、7 - オキサノルボルナジエン、その置換誘導体、およびその異性体から選択される、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

活性化剤が、次式によって表される嵩高活性化剤である、請求項 1 2 または 1 3 に記載の方法。

【化 7】



[式中、

各 R_1 は、独立に、ハロゲン化物であり、

各 R_2 は、独立に、ハロゲン化物、 $C_6 - C_{20}$ 置換芳香族ヒドロカルビル基、または式 - O - Si - R_a (式中、 R_a は、 $C_1 - C_{20}$ ヒドロカルビルまたはヒドロカルビルシリル基である) のシロキシ基であり、

各 R_3 は、ハロゲン化物、 $C_6 - C_{20}$ 置換芳香族ヒドロカルビル基、または式 - O - Si - R_a (式中、 R_a は、 $C_1 - C_{20}$ ヒドロカルビルまたはヒドロカルビルシリル基である) のシロキシ基であり、好ましくはフッ化物または C_6 全フッ素置換芳香族ヒドロカルビル基であり、

L は、中性ルイス塩基であり、

H は、水素であり、

(L - H)⁺ は、ブレンステッド酸であり、

d は、1、2 または 3 であり、

アニオンは、1020 g / mol を超える分子量を有し、

B 原子上の置換基の少なくとも 3 個は、それぞれ、250 立方 Å を超える、あるいは 300 立方 Å を超える、あるいは 500 立方 Å を超える分子体積を有する]

【請求項 15】

活性化剤が、トリメチルアンモニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリ(t-ブチル)アンモニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、ジメチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、ジエチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、N,N-ジメチル-(2,4,6-トリメチルアニリニウム)テトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トロピリウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリエチルシリリウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリ(t-ブチル)アンモニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、ジメチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、ジエチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、N,N-ジメチル-(2,4,6-トリメチルアニリニウム)テトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トロピリウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリエチルシリリウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、[4-t-ブチル-PhNMe₂H][(C₆F₃(C₆F₅)₂)₄B] (式中、Ph はフェニルであり、Me はメチルである) の少なくとも 1 つ

10

20

30

40

50

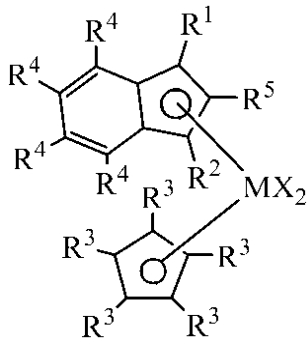
である、請求項 1 2 または 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 6】

(i) 約 8 0 ~ 約 9 9 . 9 m o l % の少なくとも 1 つの C₄ オレフィンと、
 (i i) 約 0 . 1 ~ 約 2 0 m o l % のプロピレンと
 を接触させることを含む、高級オレフィンコポリマーを生成する方法であって、
 その接触が、活性化剤、および次式の少なくとも 1 つによって表される少なくとも 1 つの
 メタロセン化合物を含む触媒系の存在下で起こる、方法。

(i)

【化 8】



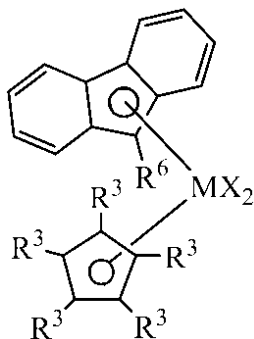
10

式 I

または (i i)

20

【化 9】

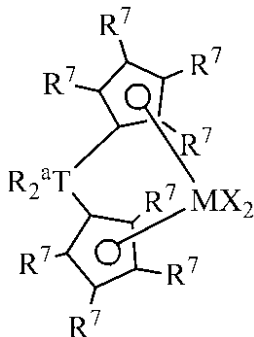


30

式 I I

または (i i i)

【化 1 0】

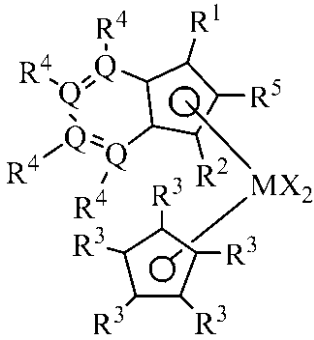


40

式 I I I

または (i v)

【化 1 1】



10

式 I V

[式中、

M は、ハフニウムまたはジルコニウムであり、

各 X は、独立に、1 ~ 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルおよびその組合せからなる群から選択され（2 個の X は、縮合環または環系の一部を形成していてもよい）、

各 Q は、独立に、炭素またはヘテロ原子であり、

各 R¹ は、独立に、C₁ - C₈ アルキル基であり、R¹ は、R² と同じでも異なってもよく、

20

各 R² は、独立に、C₁ - C₈ アルキル基であり、

各 R³ は、独立に、水素であり、または 1 ~ 8 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビル基であり、ただし、少なくとも 3 個の R³ 基は、水素ではなく、

各 R⁴ は、独立に、水素、または置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、もしくはヘテロ原子含有基であり、

R⁵ は、水素または C₁ - C₈ アルキル基であり、R⁶ は、水素または C₁ - C₈ アルキル基であり、

各 R⁷ は、独立に、水素または C₁ - C₈ アルキル基であり、ただし、少なくとも 7 個の R⁷ 基は、水素ではなく、

R₂^a T は、架橋基であり、T は、C、Si または Ge であり、

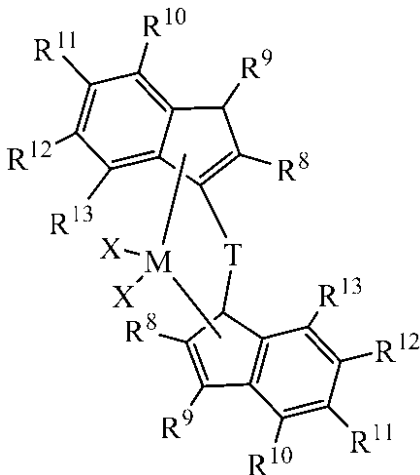
30

各 R^a は、独立に、水素、ハロゲンまたは C₁ - C₂₀ ヒドロカルビルであり、

2 個の R^a は、芳香族の、部分的に飽和の、または飽和の環式または縮合環系を含む環式構造を形成していてもよく、ただしさらに、任意の 2 個の隣接する R 基は、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、その環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよい）、

または (v)

【化 1 2】



40

50

式 V

[式中、

M は、ハフニウムまたはジルコニウムであり、

各 X は、独立に、1 ~ 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン化物、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルおよびその組合せからなる群から選択され (2 個の X は、縮合環または環系の一部を形成していてもよい)、

各 R⁸ は、独立に、C₁ - C₁₀ アルキル基であり、各 R⁹ は、独立に、C₁ - C₁₀ アルキル基であり、各 R¹⁰ は、水素であり、

各 R¹¹、R¹² および R¹³ は、独立に、水素、または置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、もしくはヘテロ原子含有基であり、

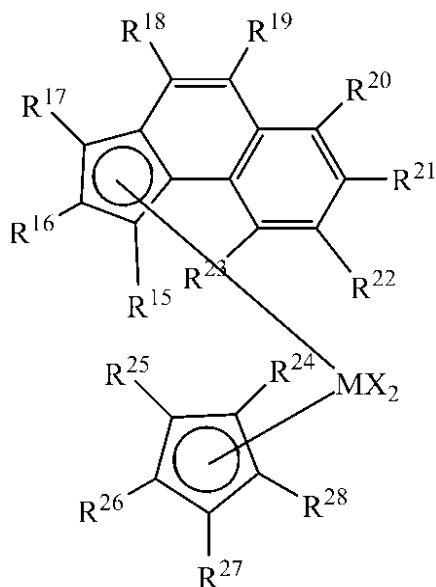
T は、式 R₂^aJ によって表される架橋基であり、J は、C、Si または Ge であり、各 R^a は、独立に、水素、ハロゲンまたは C₁ - C₂₀ ヒドロカルビルであり、

2 個の R^a は、芳香族の、部分的に飽和の、または飽和の環式または縮合環系を含む環式構造を形成していてもよく、ただしさらに、任意の 2 個の隣接する R 基は、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、その環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよく、

ただしさらに、隣接する R¹¹、R¹² および R¹³ 基のいずれかは、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、その環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよい]、

または (v i)

【化 13】



式 V I

[式中、

M は、ハフニウムまたはジルコニウムであり、

各 X は、独立に、1 ~ 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルまたはその組合せからなる群から選択され、

各 R¹⁵ および R¹⁷ は、独立に、C₁ - C₈ アルキル基であり、

各 R¹⁶、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷ および R²⁸ は、独立に、水素であり、または 1 ~ 8 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビル基である]

【請求項 17】

10

20

30

40

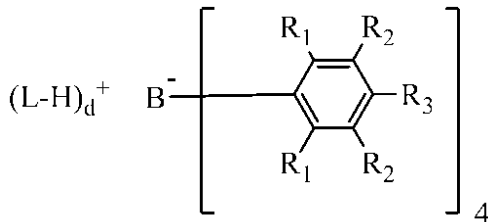
50

C₄オレフィンが、1-ブテンを含む混合ブテンストリームである、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

活性化剤が、次式によって表される嵩高活性化剤である、請求項16または17に記載の方法。

【化14】



10

[式中、

各R₁は、独立に、ハロゲン化物であり、

各R₂は、独立に、ハロゲン化物、C₆-C₂₀置換芳香族ヒドロカルビル基、または式-O-Si-R_a(式中、R_aは、C₁-C₂₀ヒドロカルビルまたはヒドロカルビルシリル基である)のシロキシ基であり、

各R₃は、ハロゲン化物、C₆-C₂₀置換芳香族ヒドロカルビル基、または式-O-Si-R_a(式中、R_aは、C₁-C₂₀ヒドロカルビルまたはヒドロカルビルシリル基である)のシロキシ基であり、

20

Lは、中性ルイス塩基であり、

Hは、水素であり、

(L-H)⁺は、ブレンステッド酸であり、

dは、1、2または3であり、

アニオンは、1020g/molを超える分子量を有し、

B原子上の置換基の少なくとも3個は、それぞれ、250立方Åを超える、あるいは300立方Åを超える、あるいは500立方Åを超える分子体積を有する]

【請求項19】

活性化剤が、トリメチルアンモニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、
 トリエチルアンモニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリ(t-ブチル)アンモニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、
 , -ジメチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、
 , -ジエチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、N,N-ジメチル-(2,4,6-トリメチルアニリニウム)テトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トロピリウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリエチルシリリウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(パーフルオロピフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(パーフルオロピフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(パーフルオロピフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(パーフルオロピフェニル)ボレート、トリ(t-ブチル)アンモニウムテトラキス(パーフルオロピフェニル)ボレート、
 , -ジメチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロピフェニル)ボレート、
 , -ジエチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロピフェニル)ボレート、N,N-ジメチル-(2,4,6-トリメチルアニリニウム)テトラキス(パーフルオロピフェニル)ボレート、トロピリウムテトラキス(パーフルオロピフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(パーフルオロピフェニル)ボレート、トリフェニルホ

30

40

50

スホニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリエチルシリリウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、 $[4-t\text{-ブチル-PhNMe}_2\text{H}][(\text{C}_6\text{F}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_4\text{B}]$ (式中、Phはフェニルであり、Meはメチルである)の少なくとも1つである、請求項16または17に記載の方法。

【請求項20】

請求項1から5までのいずれかに記載のコポリマーの、潤滑剤としての使用。

【請求項21】

請求項7から10までのいずれかに記載のコポリマーの、潤滑剤としての使用。

【請求項22】

請求項12から15までのいずれかに記載の方法による生成物の、潤滑剤としての使用。

【請求項23】

請求項16から19までのいずれかに記載の方法による生成物の、潤滑剤としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明者：Donna J. Crowther、Matthew W. Holtcamp、John R. Hagadorn、Charles J. Ruff、George RodriguezおよびPatrick Brant

優先権の主張

本願は、2011年3月25日出願の米国特許出願第13/072,249号および2011年5月23日出願の欧州特許出願第11167059.2号の利益および優先権を主張するものである。

【0002】

本発明は、オレフィンの共重合に関し、特にビニル末端コポリマーを生成することに関する。

【背景技術】

【0003】

アルファ-オレフィン、特に約6~約20個の炭素原子を含有するアルファ-オレフィンは、洗浄剤または他のタイプの市販製品の製造における中間体として使用されている。また、このようなアルファ-オレフィンは、特に線状低密度ポリエチレンのコモノマーとして使用されている。商業用に製造されているアルファ-オレフィンは、一般に、エチレンをオリゴマー化することによって生成される。ビニル末端ポリエチレンなどのより長い鎖長のアルファ-オレフィンも公知であり、官能化後の構成成分として、またはマクロモノマーとして有用な場合もある。

また、一般には重合反応における枝分かれとして使用するために、アリル末端を有する、エチレンまたはプロピレンの低分子量の固体および液体が生成されている。例えば、Ruhlhoff, SaschaおよびKaminsky ("Synthesis and Characterization of Defined Branched Poly(propylene)s with Different Microstructures by Copolymerization of Propylene and Linear Ethylene Oligomers ($C_n=26-28$) with Metallocenes/MAO Catalysts", *Macromolecules*, 16, 2006, pp. 1450-1460)、ならびにKaneyoshi, Hiromu et al. ("Synthesis of Block and Graft Copolymers with Linear Polyethylene Segments by Combination of Degenerative Transfer Coordination Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization", *Macromolecules*, 38, 2005, pp. 5425-5435)を参照されたい。

さらに、米国特許第4,814,540号は、2~10の低い重合度を有するアリル性ビニル末端プロピレンホモオリゴマーを生成するための、水素を伴うまたは伴わない、トルエンまたはヘキサン中メチルアルモキサンを伴うビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、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およびビス(テトラメチルn-ブチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジク

10

20

30

40

50

ロリドを開示している。これらのオリゴマーは、 M_n が高くなく、アリル性ビニル不飽和を少なくとも93%も有してはいない。同様に、これらのオリゴマーは、モノマーを有しておらず、大過剰のアルモキサン(モル比 600のAl/M; $M = Zr, Hf$)を用いても、低い生産性で生成される。さらに、60重量%以上(溶媒+プロピレンに基づく)の溶媒が、これらの例のすべてに存在する。

【0004】

Teuben et al. (J. Mol. Catal., 62, 1990, pp. 277-287)は、 $[Cp^*_2MMe(THT)] + [BPh_4]$ ($M = Zr$ および Hf 、 Cp^* = ペンタメチルシクロペンタジエニル、 Me = メチル、 Ph = フェニル、 THT = テトラヒドロチオフェン)を使用して、プロピレンオリゴマーを生成することを開示している。 $M = Zr$ では、最大 C_{24} のオリゴマー(数平均分子量(M_n)は336)を有する広範な生成物分布が、室温で得られた。一方、 $M = Hf$ では、二量体4-メチル-1-ペンテンおよび三量体4,6-ジメチル-1-ヘプテンだけが形成された。主な停止機構は、重水素標識研究によって実証されている通り、ベータ-メチルが成長鎖から金属中心に戻ることであり得ると思われる。

【0005】

X. Yang et al. (Angew. Chem. Intl. Ed. Engl., 31, 1992, pg. 1375)は、反応が低い活性を示す低温で生成された非晶質の低分子量ポリプロピレン、および 1H NMRによってすべての不飽和に対して90%のアリル性ビニルを有する生成物を開示している。その後、Resconi et al. (J. Am. Chem. Soc., 114, 1992, pp. 1025-1032)は、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムおよびビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムを使用してプロピレンを重合し、得られたベータ-メチルを停止させることにより、「主にアリル末端およびイソ-ブチル末端」鎖を有するオリゴマーおよび低分子量ポリマーを得ることを開示している。米国特許第4,814,540号の場合と同様に、生成されたオリゴマーは、アリル鎖末端を少なくとも93%も有してはならず、また約500~約20,000 g/molの M_n (1H NMRによって測定)も有しておらず、触媒は生産性が低い(1~12, 620 g/mmoleメタロセン/時間、生成物中、>3000 wppmのAl)。

同様に、SmallおよびBrookhart, (Macromolecules, 32, 1999, pg. 2322)は、低温重合においてピリジルビスアミド(pyridylbisamido)鉄触媒を使用して、優勢なまたは排他的な2,1鎖の成長、ベータ-水素化物の脱離による連鎖停止、および多量のビニル末端基を明らかに有する低分子量の非晶質プロピレン材料を生成することを開示している。

【0006】

Weng et al. (Macromol Rapid Comm. 2000, 21, pp. 1103-1107)は、トルエン中、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およびメチルアルモキサンを約120 で使用して生成した、最大約81パーセントのビニル末端を有する材料を開示している。この材料は、約12,300の M_n (1H NMRで測定)および約143 の融点を有する。

Macromolecules, 33, 2000, pp. 8541-8548は、ビニル末端ポリエチレンを再度組み込むことによって生成される、枝分かれブロックのエチレン-ブテンポリマーの調製を開示しており、前記枝分かれブロックポリマーは、メチルアルモキサンで活性化された Cp_2ZrCl_2 と($C_5M_e_4SiMe_2NC_{12}H_{23}$) $TiCl_2$ の組合せによって生成される。

Moscardi et al. (Organometallics, 20, 2001, pg. 1918)は、プロピレンのバッチ重合においてrac-ジメチルシリルメチレンビス(3-t-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリドとメチルアルモキサンを使用して、「アリル末端基が、任意の[プロペン]において他のいずれの末端基よりも常に優先する」材料を生成することを開示している。これらの反応では、形態制御は制限され、鎖末端のおよそ60%がアリル性である。

Coates et al. (Macromolecules, 38, 2005, pg. 6259)は、修飾メチルアルモキサン(MMAO; Al/Tiモル比=200)で活性化されたビス(フェノキシミン)チタンジクロリド($(PHI)_2TiCl_2$)を用いて、バッチ重合を-20 ~ +20 で4

10

20

30

40

50

時間実施し、約100%がアリル末端基である低分子量シンジオタクチックポリプロピレン ($[rrrr] = 0.46 \sim 0.93$) を調製することを開示している。これらの重合では、プロピレンをトルエンに溶解して、1.65 Mトルエン溶液を生成した。触媒生産性は、非常に低かった ($0.95 \sim 1.14 \text{ g/mmole Ti/時間}$)。

【0007】

特開2005-336092号公報は、 H_2SO_4 で処理したモンモリロナイト、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウムなどの材料を使用して、ビニル末端プロピレンポリマーを製造することを開示しており、この場合、液体プロピレンは、トルエン中の触媒スラリーに供給される。この方法は、非晶質材料の量が少なく、実質的にアイソタクチックなマクロモノマーを生成する。

【0008】

Rose et al. (Macromolecules, 41, 2008, pp. 559-567) は、イソ-ブチル鎖末端の量が少ないポリ(エチレン-*c o*-プロピレン)マクロモノマーを開示している。これらは、セミバッチ重合で、修飾メチルアルモキサン(MMAO; Al/Tiモル比の範囲150~292)で活性化されたビス(フェノキシミン)チタンジクロリド($(\text{PHI})_2\text{TiCl}_2$)を用いて生成された(30 psiのプロピレンをトルエンに0 で30分間かけて添加し、その後、エチレンガスを32 psiの超過圧力で約0 において重合時間2.3~4時間にわたって流して、 M_n 約4,800~23,300を有するE-Pコポリマーを生成した)。報告されている4つの共重合では、おおむね以下の等式に従って、エチレンの組込みが増大するにつれて、アリル性鎖末端は減少した。

アリル性鎖末端(%) (すべての不飽和の) = -0.95 (組み込まれたエチレン(mol%)) + 100

例えば、29 mol%のエチレンを含有するE-Pコポリマーでは、65% (すべての不飽和と比較して)のアリルが報告された。これは、達成された中で最高のアリル母集団である。エチレンが64 mol%組み込まれる場合、不飽和のわずか42%がアリル性である。これらの重合生産性は、 $0.78 \times 10^2 \text{ g/mmole Ti/時間} \sim 4.62 \times 10^2 \text{ g/mmole Ti/時間}$ の範囲であった。

【0009】

この研究以前に、Zhuらは、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ およびMMAOで活性化された拘束幾何構造のメタロセン触媒 [$\text{C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{N-tert-ブチル})\text{TiMe}_2$] を用いて、ごく少量の(約38%)ビニル末端を有するエチレン-プロピレンコポリマーが生成されたことを報告している(Macromolecules, 35, 2002, pp. 10062-10070およびMacromolecules Rap. Commun., 24, 2003, pp. 311-315)。

JaniakおよびBlankは、オレフィンのオリゴマー化に関する様々な研究を概説している(Macromol. Symp., 236, 2006, pp. 14-22)。

【0010】

しかし、アリル末端高級オレフィンコポリマーを生成するための高級オレフィンの重合は、知られていない。したがって、広範な分子量および高い触媒活性を有するアリル末端高級オレフィンコポリマーを、特に高収量で生成する新しい触媒が必要である。さらに、広範な分子量にわたって制御され、多量に存在するアリル終端を有し(40%以上)、商業的な温度で生成することができ、商業的な速度($5,000 \text{ g/mmole/時間}$ 以上の生産性)で生成することができる高級オレフィンコポリマーのマクロモノマーが必要である。さらに、官能化することができ、かつ添加剤適用において使用でき、またはポリ(マクロモノマー)の合成のためのマクロモノマーとして使用できる、アリル終端を有する高級オレフィンコポリマー反応性材料が必要である。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、 300 g/mole 以上の M_n ($^1\text{H NMR}$ によって測定)を有し、(i) 約20~99.9 mol%の少なくとも1つの $\text{C}_5 - \text{C}_{40}$ 高級オレフィン、および(ii)

10

20

30

40

50

) 約 0.1 ~ 約 80 mol % のプロピレンを含み、アリル鎖末端を少なくとも 40 % 有する、高級オレフィンコポリマーに関する。

本発明は、300 g/mol 以上 (好ましくは 300 ~ 60,000 g/mol) の M_n (1H NMR によって測定) を有し、(i) 約 80 ~ 99.9 mol % の少なくとも 1 つの C_4 オレフィン、および (ii) 約 0.1 ~ 20 mol % のプロピレンを含み、アリル鎖末端を少なくとも 40 % 有する、高級オレフィンコポリマーに関する。

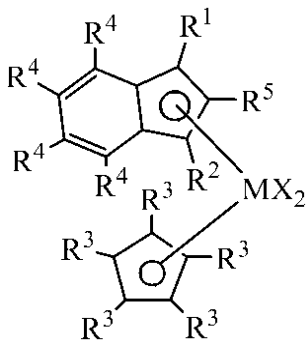
本発明はまた、(i) 20 ~ 99.9 mol % の少なくとも 1 つの $C_5 - C_{40}$ 高級オレフィンと、(ii) 0.1 ~ 80 mol % のプロピレンとを重合条件下で接触させることを含む、高級オレフィンコポリマーを生成する方法であって、その接触が、活性化剤、および次式の少なくとも 1 つによって表される少なくとも 1 つのメタロセン化合物を含む触媒系の存在下で起こる方法に関する。

10

(i)

【0012】

【化1】



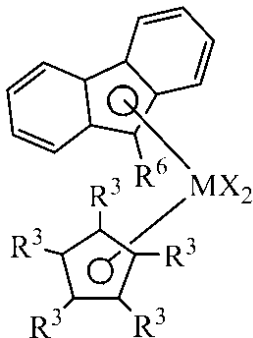
20

式 I

または (ii)

【0013】

【化2】



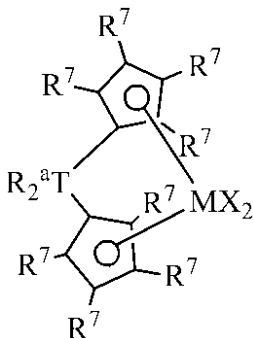
30

式 II

または (iii)

【0014】

【化3】



40

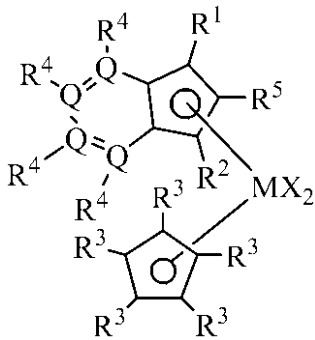
式 III

50

または (i v)

【 0 0 1 5 】

【 化 4 】



10

式 I V

【 0 0 1 6 】

[式中、M は、ハフニウムまたはジルコニウムであり、各 X は、独立に、1 ~ 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルおよびその組合せからなる群から選択され (2 個の X は、縮合環または環系の一部を形成していてもよい)、各 Q は、独立に、炭素またはヘテロ原子であり、各 R¹ は、独立に、C₁ - C₈ アルキル基であり、R¹ は、R² と同じでも異なってもよく、各 R² は、独立に、C₁ - C₈ アルキル基であり、各 R³ は、独立に、水素であり、または 1 ~ 8 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビル基であり、ただし、少なくとも 3 個の R³ 基は、水素ではなく、各 R⁴ は、独立に、水素、または置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、もしくはヘテロ原子含有基であり、R⁵ は、水素または C₁ - C₈ アルキル基であり、R⁶ は、水素または C₁ - C₈ アルキル基であり、各 R⁷ は、独立に、水素または C₁ - C₈ アルキル基であり、ただし、少なくとも 7 個の R⁷ 基は、水素ではなく、R₂^aT は、架橋基であり、T は、第 14 族の元素 (好ましくは C、Si または Ge、好ましくは Si) であり、各 R^a は、独立に、水素、ハロゲンまたは C₁ - C₂₀ ヒドロカルビルであり、2 個の R^a は、芳香族の、部分的に飽和の、または飽和の環式または縮合環系を含む環式構造を形成していてもよく、ただしさらに、任意の 2 個の隣接する R 基は、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、その環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよい]、

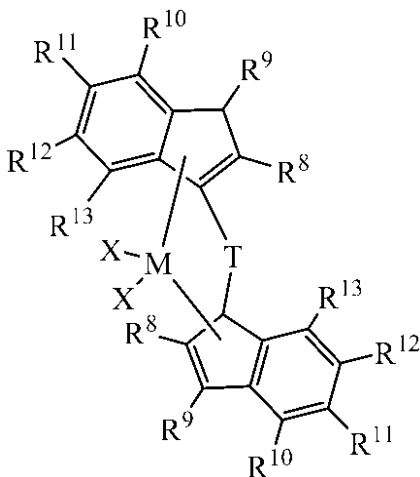
20

30

または (v)

【 0 0 1 7 】

【 化 5 】



40

式 V

【 0 0 1 8 】

50

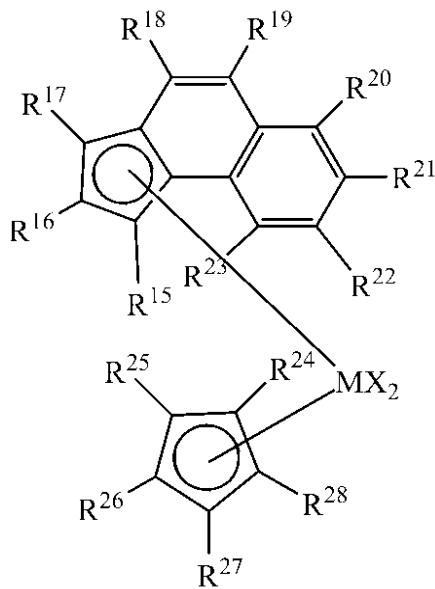
[式中、Mは、ハフニウムまたはジルコニウムであり、各Xは、独立に、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン化物、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルおよびその組合せからなる群から選択され(2個のXは、縮合環または環系の一部を形成していてもよい)、各R⁸は、独立に、C₁-C₁₀アルキル基であり、各R⁹は、独立に、C₁-C₁₀アルキル基であり、各R¹⁰は、水素であり、各R¹¹、R¹²およびR¹³は、独立に、水素、または置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、もしくはヘテロ原子含有基であり、Tは、架橋基であり、ただしさらに、隣接するR¹¹、R¹²およびR¹³基のいずれかは、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、その環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよい]、

10

または(vi)

【0019】

【化6】



20

式VI

30

[式中、Mは、ハフニウムまたはジルコニウムであり、各Xは、独立に、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルまたはその組合せからなる群から選択され、各R¹⁵およびR¹⁷は、独立に、C₁-C₈アルキル基であり、各R¹⁶、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷およびR²⁸は、独立に、水素であり、または1～8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビル基である]

【0020】

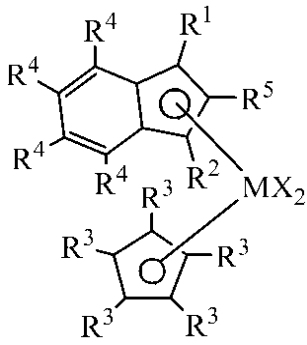
本発明はまた、(i) 80～99.9mol%の少なくとも1つのC₄オレフィンと、(ii) 0.1～20mol%のプロピレンとを重合条件下で接触させることを含む、高級オレフィンコポリマーを生成する方法であって、その接触が、活性化剤、および次式の少なくとも1つによって表される少なくとも1つのメタロセン化合物を含む触媒系の存在下で起こる方法に関する。

40

(i)

【0021】

【化7】



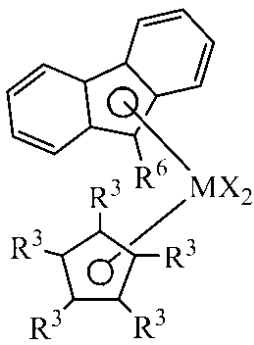
10

式 I

または (i i)

【 0 0 2 2 】

【化8】



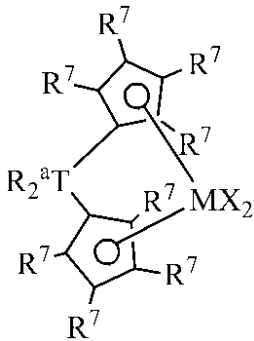
20

式 I I

または (i i i)

【 0 0 2 3 】

【化9】



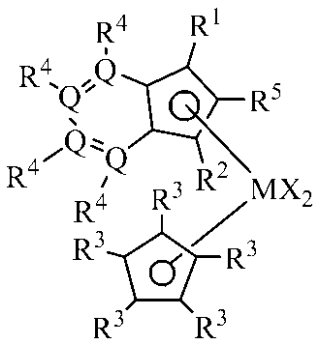
30

式 I I I

または (i v)

【 0 0 2 4 】

【化10】



40

式 I V

50

【 0 0 2 5 】

[式中、Mは、ハフニウムまたはジルコニウムであり、各Xは、独立に、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルおよびその組合せからなる群から選択され(2個のXは、縮合環または環系の一部を形成していてもよい)、各Qは、独立に、炭素またはヘテロ原子であり、各R¹は、独立に、C₁-C₈アルキル基であり、R²は、R¹と同じでも異なってもよく、各R³は、独立に、C₁-C₈アルキル基であり、各R⁴は、独立に、水素であり、または1～8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビル基であり、ただし、少なくとも3個のR³基は、水素ではなく、各R⁵は、独立に、水素、または置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、もしくはヘテロ原子含有基であり、R⁶は、水素またはC₁-C₈アルキル基であり、R⁷は、独立に、水素またはC₁-C₈アルキル基であり、ただし、少なくとも7個のR⁷基は、水素ではなく、R₂^aTは、架橋基であり、Tは、第14族の元素(好ましくはC、SiまたはGe、好ましくはSi)であり、各R^aは、独立に、水素、ハロゲンまたはC₁-C₂₀ヒドロカルビルであり、2個のR^aは、芳香族の、部分的に飽和の、または飽和の環式または縮合環系を含む環式構造を形成していてもよく、ただしさらに、任意の2個の隣接するR基は、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、その環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよい]、

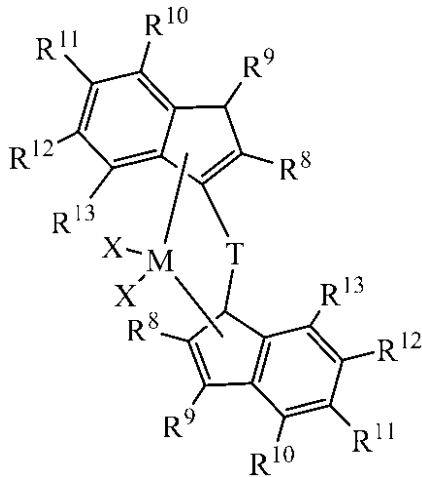
10

または(v)

20

【 0 0 2 6 】

【 化 1 1 】



30

式 V

【 0 0 2 7 】

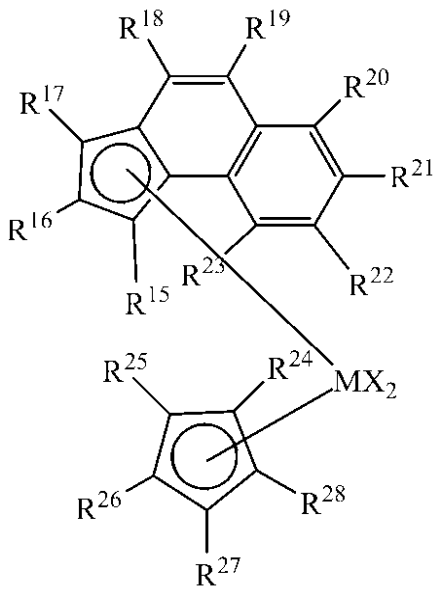
[式中、Mは、ハフニウムまたはジルコニウムであり、各Xは、独立に、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン化物、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルおよびその組合せからなる群から選択され(2個のXは、縮合環または環系の一部を形成していてもよい)、各R⁸は、独立に、C₁-C₁₀アルキル基であり、各R⁹は、独立に、C₁-C₁₀アルキル基であり、各R¹⁰は、水素であり、各R¹¹、R¹²およびR¹³は、独立に、水素、または置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、もしくはヘテロ原子含有基であり、Tは、架橋基(先に定義したR₂^aTなど)であり、ただしさらに、隣接するR¹¹、R¹²およびR¹³基のいずれかは、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、その環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよい]、

40

または(vi)

【 0 0 2 8 】

【化 1 2】



10

式 V I

[式中、Mは、ハフニウムまたはジルコニウムであり、各Xは、独立に、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルまたはその組合せからなる群から選択され、各R¹⁵およびR¹⁷は、独立に、C₁-C₈アルキル基であり、各R¹⁶、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷およびR²⁸は、独立に、水素であり、または1～8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビル基である]

20

【0029】

本発明はまたさらに、200g/molを超えるMn(¹H NMRによって測定)を有し、(i)約20～99.9mol%の少なくとも1つのC₅-C₄₀高級オレフィン、および(ii)約0.1～80mol%のプロピレンを含み、アリル鎖末端を少なくとも40%有する高級オレフィンコポリマーを含む組成物に関する。

30

本発明はまたさらに、200g/molを超えるMn(¹H NMRによって測定)を有し、(i)約80～99.9mol%の少なくとも1つのC₄オレフィン、および(ii)約0.1～20mol%のプロピレンを含み、アリル鎖末端を少なくとも40%有する高級オレフィンコポリマーを含む組成物に関する。

本発明はまたさらに、本明細書で開示されている組成物を、潤滑剤として使用することに関する。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】代表的なアリル末端ヘキセン-プロピレンコポリマーを、アリル末端プロピレンホモポリマーと比較した場合の、時間関数としての粘度を示す図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0031】

本発明者らは、驚くべきことに、新しいクラスのビニル末端ポリマーを発見した。本明細書では、ビニル末端高級オレフィンコポリマー、このようなビニル末端高級オレフィンコポリマーを生成する方法、およびビニル末端高級オレフィンコポリマーを含む組成物を記載する。これらのビニル末端高級オレフィンコポリマーは、ポリ(マクロモノマー)、ブロックコポリマーを合成するためのマクロモノマーとして、また添加剤として、例えば潤滑剤への添加剤としての実用性を見出すことができる。有利には、これらのビニル末端コポリマーのビニル基は、官能化への経路を提供する。これらの官能化コポリマーは、潤滑剤などにおける添加剤として有用な場合もある。

50

【0032】

本明細書で使用される場合、「分子量」は、別段指定されない限り、数平均分子量 (M_n) を意味する。

本発明および添付の特許請求の範囲の目的では、CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, 63(5), pg. 27 (1985)に見られる通り、周期表の族の新しいナンバリングスキームが使用される。したがって、「第4族金属」は、周期表の第4族の元素である。

【0033】

「触媒活性」は、触媒 (cat) Wg を含む重合触媒を使用して、 T 時間にわたってどれぐらいのポリマー (P) (グラム) が生成されるかの測定基準であり、式 $P / (T \times W)$ によって表すことができ、単位 $g P g cat^{-1} hr^{-1}$ で表すことができる。「触媒生産性」は、触媒 (cat) Wg を含む重合触媒を使用して、 T 時間にわたってどれぐらいのポリマー (P) (グラム) が生成されるかの測定基準であり、式 $P / (T \times W)$ によって表すことができ、単位 $g P g cat^{-1} hr^{-1}$ で表すことができる。変換は、ポリマー生成物に変換されるモノマーの量であり、 $mol\%$ として報告され、ポリマー収量および反応器に供給されるモノマーの量に基づいて算出される。

10

【0034】

「オレフィン」は、あるいは「アルケン」とも呼ばれ、少なくとも1つの二重結合を有する、炭素と水素の直鎖、分岐または環式の化合物である。本明細書および添付の特許請求の範囲の目的では、ポリマーまたはコポリマーが、それに限定されるものではないが、エチレン、プロピレンおよびブテンを含むオレフィンを含むとみなされる場合、このようなポリマーまたはコポリマー内に存在するオレフィンは、オレフィンの重合形態である。例えば、コポリマーが、35重量% ~ 55重量%の「エチレン」含量を有するとされる場合、コポリマーの mer 単位は、重合反応においてエチレンから導出され、前記導出された単位は、コポリマーの重量に対して35重量% ~ 55重量%で存在するものと理解される。「ポリマー」は、同じまたは異なる mer 単位を2個以上有する。本明細書で使用される場合、用語「ポリマー」には、オリゴマー (最大100 mer 単位)、およびより大きいポリマー (100 mer 単位超) が含まれる。「ホモポリマー」は、同じ mer 単位を有するポリマーである。「コポリマー」は、互いに異なる2種以上の mer 単位を有するポリマーである。「ターポリマー」は、互いに異なる3種の mer 単位を有するポリマーである。「異なる」とは、 mer 単位に言及して使用される場合、 mer 単位が、少なくとも1つの原子によって互いに異なっており、または異性体により異なっていることを示す。したがって、本明細書で使用される場合、コポリマーの定義には、ターポリマー等が含まれる。

20

30

「高級オレフィン」は、本明細書で使用される場合、 $C_4 - C_{40}$ オレフィン、好ましくは $C_5 - C_{30}$ - オレフィン、より好ましくは $C_5 - C_{20}$ - オレフィン、またはさらにより好ましくは $C_5 - C_{12}$ - オレフィンを意味する。「高級オレフィンコポリマー」は、少なくとも1つが高級オレフィンモノマー単位である2種以上の異なるモノマー単位を含むポリマーである (異なるとは、モノマー単位が、少なくとも1つの原子によって異なっていることを意味する)。

40

【0035】

本明細書で使用される場合、 M_n は、数平均分子量であり (別段記載されない限り、 1H NMR によって測定)、 M_w は、重量平均分子量であり (ゲル浸透クロマトグラフィ、GPC によって測定)、 M_z は、 z 平均分子量であり (GPC によって測定)、重量% は重量パーセントであり、 $mol\%$ はモルパーセントであり、体積% は体積パーセントであり、 mol はモルである。分子量分布 (MWD) は、 M_w (GPC によって測定) を M_n (GPC によって測定) で割ったもの、すなわち M_w / M_n と定義される。別段示されない限り、すべての分子量 (例えば、 M_w 、 M_n 、 M_z) は、単位 g/mol を有する。

。

【0036】

ビニル末端コポリマー

50

好ましい一実施形態では、本明細書に記載されるビニル末端高級オレフィン（VT-HO）コポリマーは、200 g/mol超のMn（好ましくは300～60,000 g/mol、400～50,000 g/mol、500～35,000 g/mol、300～15,000 g/mol、400～12,000 g/mol、または750～10,000 g/mol）（¹H NMRによって測定）を有し、(i)約20～99.9 mol%の少なくとも1つのC₅-C₄₀（好ましくはC₆-C₂₀）高級オレフィン（好ましくは約25～約90 mol%、約30～約85 mol%、約35～約80 mol%、約40～約75 mol%、または約50～約95 mol%）、および(ii)約0.1～80 mol%のプロピレン（好ましくは約5 mol%～70 mol%、約10～約65 mol%、約15～約55 mol%、約25～約50 mol%、または約30～約80 mol%）を含み、すべての不飽和に対して、アリル鎖末端を少なくとも40%（好ましくはアリル鎖末端を少なくとも50%、アリル鎖末端を少なくとも60%、アリル鎖末端を少なくとも70%、またはアリル鎖末端を少なくとも80%、アリル鎖末端を少なくとも90%、アリル鎖末端を少なくとも95%）有し、場合によっては、イソブチル鎖末端対アリル鎖末端の比が、0.70：1未満、0.65：1未満、0.60：1未満、0.50：1未満、または0.25：1未満であり、さらに場合によっては、アリル鎖末端対ビニリデン鎖末端の比が、2：1超であり（好ましくは2.5：1超、3：1超、5：1超、または10：1超）、またさらに場合によっては、アリル鎖末端対ビニレンの比が、1：1超である（好ましくは2：1超、または5：1超）。

10

20

【0037】

別の実施形態では、高級オレフィンコポリマーは、300 g/mol以上のMn（¹H NMRによって測定、好ましくは300～60,000 g/mol、400～50,000 g/mol、500～35,000 g/mol、300～15,000 g/mol、400～12,000 g/mol、または750～10,000 g/mol）を有し、(i)約80～約99.9 mol%、好ましくは約85～約99.9 mol%、より好ましくは約90～約99.9 mol%の少なくとも1つのC₄オレフィン、(ii)約0.1～約20 mol%、好ましくは約0.1～約15 mol%、より好ましくは約0.1～約10 mol%のプロピレンを含み、

すべての不飽和に対して、アリル鎖末端を少なくとも40%（好ましくはアリル鎖末端を少なくとも50%、アリル鎖末端を少なくとも60%、アリル鎖末端を少なくとも70%、またはアリル鎖末端を少なくとも80%、アリル鎖末端を少なくとも90%、アリル鎖末端を少なくとも95%）有し、いくつかの実施形態では、イソブチル鎖末端対アリル鎖末端の比が、0.70：1未満、0.65：1未満、0.60：1未満、0.50：1未満、または0.25：1未満であり、さらなる実施形態では、アリル鎖末端対ビニリデン基の比が、2：1超、2.5：1超、3：1超、5：1超、または10：1超である。

30

【0038】

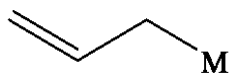
VT-HOコポリマーは、コポリマー、ターポリマー等であってもよい。

VT-HOコポリマーは、一般に、飽和鎖末端（または終端）、および/または不飽和鎖末端もしくは終端を有する。本発明のコポリマーの不飽和鎖末端は、「アリル鎖末端」を含む。アリル鎖末端は、次式

40

【0039】

【化13】



(Mは、コポリマー鎖を表す)で示される通り、CH₂CH-CH₂-によって表される。「アリル性ビニル基」、「アリル鎖末端」、「ビニル鎖末端」、「ビニル終端」、「アリル性ビニル基」および「ビニル末端」は、以下の説明では互換的に使用される。

【0040】

アリル鎖末端、ビニリデン鎖末端およびビニレン鎖末端の数は、¹H NMRを使用し

50

、重水素化されたテトラクロロエタンを溶媒として使用して、120 で、少なくとも250 MHzのNMR分光計で決定され、選択された場合には、 ^{13}C NMRによって確認される。Resconiは、J. American Chemical Soc, 114, 1992, pp. 1025-1032において、本明細書でも有用な、ビニル末端プロピレンオリゴマーのプロトンと炭素の帰属を報告している（プロトンスペクトルは、純粋な過重水素化テトラクロロエタンを使用し、炭素スペクトルは、通常のテトラクロロエタンと過重水素化テトラクロロエタンの50:50混合物を使用した。プロトンについては500 MHzで、炭素については125 MHzでBruker分光計を操作して、すべてのスペクトルを100 で記録した）。アリル鎖末端は、不飽和基の総モル数のモル百分率として報告される（すなわち、アリル鎖末端、ビニリデン鎖末端、ビニレン鎖末端等の合計）。

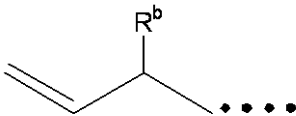
10

【0041】

別の実施形態では、本明細書に記載されているか、または本明細書で有用なビニル末端ポリオレフィンのいずれかは、「3-アルキル鎖末端」または「3-アルキルビニル終端」とも呼ばれる、次式によって表される3-アルキルビニル鎖末端基（アルキルは、 $\text{C}_1 - \text{C}_{38}$ アルキルである）を有する。

【0042】

【化14】



20

3-アルキルビニル鎖末端基

式中、「.....」は、ポリオレフィン鎖を表し、 R^b は、 $\text{C}_1 - \text{C}_{38}$ アルキル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル (docetyl) などの $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキル基である。3-アルキル鎖末端の量は、下記の通り ^{13}C NMRを使用して決定される。

【0043】

好ましい一実施形態では、本明細書に記載されているか、または本明細書で有用なビニル末端ポリオレフィンのいずれかは、すべての不飽和に対して、3-アルキル鎖末端を少なくとも5%（好ましくは3-アルキル鎖末端を少なくとも10%、3-アルキル鎖末端を少なくとも20%、3-アルキル鎖末端を少なくとも30%、3-アルキル鎖末端を少なくとも40%、3-アルキル鎖末端を少なくとも50%、3-アルキル鎖末端を少なくとも60%、3-アルキル鎖末端を少なくとも70%、3-アルキル鎖末端を少なくとも80%、3-アルキル鎖末端を少なくとも90%、3-アルキル鎖末端を少なくとも95%）有する。

30

好ましい一実施形態では、本明細書に記載されているか、または本明細書で有用なビニル末端ポリオレフィンのいずれかは、すべての不飽和に対して、3-アルキル+アリル鎖末端（例えば、すべての3-アルキル鎖末端と、すべてのアリル鎖末端）を少なくとも5%、好ましくは3-アルキル+アリル鎖末端を少なくとも10%、3-アルキル+アリル鎖末端を少なくとも20%、3-アルキル+アリル鎖末端を少なくとも30%、3-アルキル+アリル鎖末端を少なくとも40%、3-アルキル+アリル鎖末端を少なくとも50%、3-アルキル+アリル鎖末端を少なくとも60%、3-アルキル+アリル鎖末端を少なくとも70%、3-アルキル+アリル鎖末端を少なくとも80%、3-アルキル+アリル鎖末端を少なくとも90%、3-アルキル+アリル鎖末端を少なくとも95%有する。

40

【0044】

いくつかの実施形態では、VT-HOコポリマーは、アリル鎖末端を少なくとも40%（アリル鎖末端を少なくとも50%、アリル鎖末端を少なくとも60%、アリル鎖末端を少なくとも70%、アリル鎖末端を少なくとも80%、アリル鎖末端を少なくとも90%

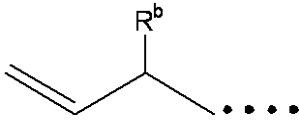
50

、またはアリル鎖末端を少なくとも95%)有する。

別の実施形態では、本明細書に記載されているか、または本明細書で有用なビニル末端ポリオレフィンのいずれかは、「3-アルキル鎖末端」または「3-アルキルビニル末端」とも呼ばれる、次式によって表される3-アルキルビニル末端基(アルキルは、 $C_1 - C_{38}$ アルキルである)を有する。

【0045】

【化15】



3-アルキルビニル末端基

式中、「.....」は、ポリオレフィン鎖を表し、 R^b は、 $C_1 - C_{38}$ アルキル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシルなどの $C_1 - C_{20}$ アルキル基である。3-アルキル鎖末端の数は、下記の通り ^{13}C NMRを使用して決定される。

【0046】

好ましい一実施形態では、本明細書に記載されているか、または本明細書で有用なビニル末端ポリオレフィンのいずれかは、すべての不飽和に対して、3-アルキル鎖末端を少なくとも5%(好ましくは3-アルキル鎖末端を少なくとも10%、3-アルキル鎖末端を少なくとも20%、3-アルキル鎖末端を少なくとも30%、3-アルキル鎖末端を少なくとも40%、3-アルキル鎖末端を少なくとも50%、3-アルキル鎖末端を少なくとも60%、3-アルキル鎖末端を少なくとも70%、3-アルキル鎖末端を少なくとも80%、3-アルキル鎖末端を少なくとも90%、3-アルキル鎖末端を少なくとも95%)有する。

好ましい一実施形態では、本明細書に記載されているか、または本明細書で有用なビニル末端ポリオレフィンのいずれかは、すべての不飽和に対して、3-アルキル+アリル鎖末端(例えば、すべての3-アルキル鎖末端と、すべてのアリル鎖末端)を少なくとも5%、好ましくは3-アルキル+アリル鎖末端を少なくとも10%、3-アルキル+アリル鎖末端を少なくとも20%、3-アルキル+アリル鎖末端を少なくとも30%、3-アルキル+アリル鎖末端を少なくとも40%、3-アルキル+アリル鎖末端を少なくとも50%、3-アルキル+アリル鎖末端を少なくとも60%、3-アルキル+アリル鎖末端を少なくとも70%、3-アルキル+アリル鎖末端を少なくとも80%、3-アルキル+アリル鎖末端を少なくとも90%、3-アルキル+アリル鎖末端を少なくとも95%有する。

【0047】

「アリル鎖末端対ビニリデン鎖末端の比」は、アリル鎖末端の百分率対ビニリデン鎖末端の百分率の比と定義される。いくつかの実施形態では、アリル鎖末端対ビニリデン鎖末端の比は、2:1超である(好ましくは2.5:1超、3:1超、5:1超、または10:1超)。いくつかの実施形態では、アリル鎖末端対ビニリデン鎖末端の比は、約10:1~約2:1の範囲である(好ましくは約5:1~約2:1または10:1~約2.5:1)。

「アリル鎖末端対ビニレン鎖末端の比」は、アリル鎖末端の百分率対ビニレン鎖末端の百分率の比と定義される。いくつかの実施形態では、アリル鎖末端対ビニレンの比は、1:1超である(好ましくは2:1超、または5:1超)。

【0048】

V T-HOコポリマーはまた、イソブチル鎖末端または高級オレフィン鎖末端を含むことができる飽和鎖末端を有する。プロピレン/高級オレフィンの共重合では、ポリマー鎖は、プロピレンモノマーの成長を開始し、それによってイソブチル鎖の飽和鎖末端を生成

10

20

30

40

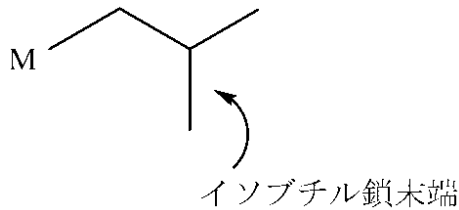
50

することができる。あるいは、ポリマー鎖は、高級オレフィンモノマーの成長を開始し、高級オレフィン鎖飽和末端を生成することができる。

「イソブチル鎖末端」は、次式で示す通りに表される、ポリマーの末端または終端と定義される。

【0049】

【化16】



10

Mは、ポリマー鎖を表す。

「高級オレフィン鎖末端」は、次式で示す通りに表される、ポリマーの末端または終端と定義される。

【0050】

【化17】



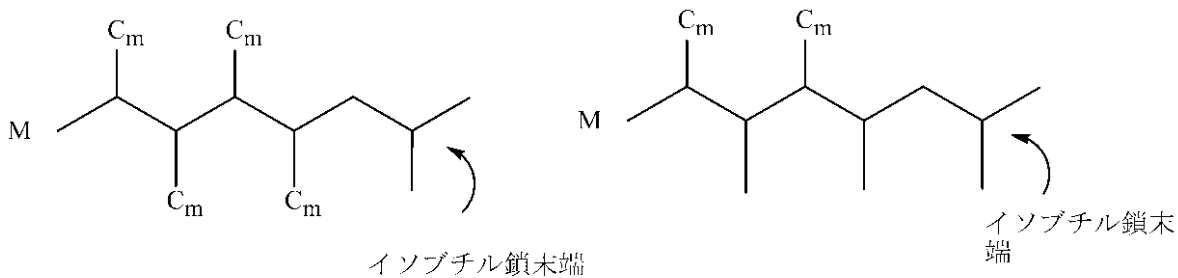
20

Mは、ポリマー鎖を表し、nは、4～40から選択される整数である。

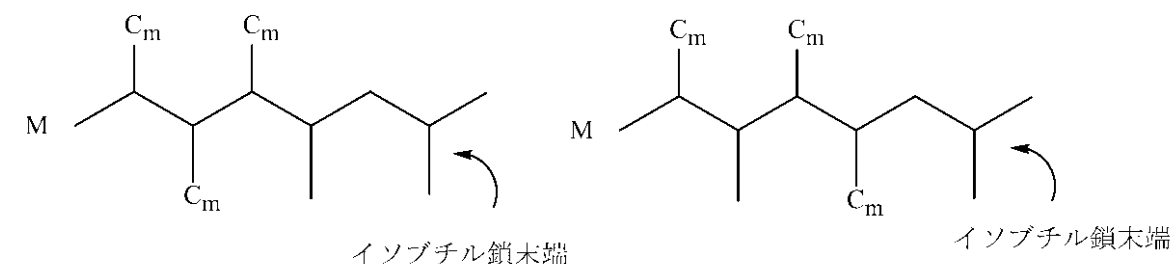
飽和鎖末端近くのコポリマーの構造は、使用されるモノマーのタイプおよび量、ならびに重合プロセス中の挿入方法に応じて変わり得る。いくつかの好ましい実施形態では、イソブチル鎖末端の4個の炭素内のポリマー構造は、次式の1つによって表される。

【0051】

【化18】



30



40

Mは、ポリマー鎖の残りを表し、 C_m は、重合高級オレフィンモノマーを表し、各 C_m は、同じでも異なってもよく、mは、整数2～38である。

【0052】

イソブチル鎖末端の百分率は、 ^{13}C NMRを使用し(例部分で記載される通り)、100%プロピレンオリゴマーについてはResconi et al., J. Am. Chem. Soc. 114, 1992, pp. 1025-1032の化学シフトの帰属を使用し、VT-HOコポリマーについては本明細書で報告される化学シフトの帰属を使用して決定する。

50

【0053】

「イソブチル鎖末端対アリル鎖末端の比」は、イソブチル鎖末端の百分率対アリル鎖末端の百分率の比と定義される。いくつかの実施形態では、イソブチル鎖末端とアリル鎖末端は、0.70 : 1未満である（好ましくは0.65 : 1未満、0.60 : 1未満、0.50 : 1未満、または0.25 : 1未満）。いくつかの実施形態では、イソブチル鎖末端対アリル鎖末端の比は、約0.01 : 1 ~ 約0.70 : 1の範囲である（好ましくは約0.05 : 1 ~ 約0.65 : 1または0.1 : 1 ~ 約0.60 : 1）。

【0054】

VT-HOコポリマーは、好ましくは、 ^1H NMRによって決定される場合、300 g/mol以上のMnを有する（好ましくは約300 ~ 60,000 g/mol、400 ~ 50,000 g/mol、好ましくは500 ~ 35,000 g/mol、好ましくは300 ~ 15,000 g/mol、好ましくは400 ~ 12,000 g/mol、または好ましくは750 ~ 10,000 g/mol）。さらに、望ましい分子量範囲は、前述の任意の分子量上限と、任意の分子量下限の任意の組合せであり得る。本明細書で使用される場合、Mnは、数平均分子量であり（別段記載されない限り、 ^1H NMRによって測定）、Mwは、重量平均分子量であり（ゲル浸透クロマトグラフィー、GPCによって測定）、Mzは、z平均分子量であり（GPCによって測定）、分子量分布（MWD、Mw/Mn）は、Mw（GPCによって測定）をMn（GPCによって測定）で割ったものと定義される。Mn（ ^1H NMR）は、下記の例部分のNMR法に従って決定される。Mnはまた、下記のGPC-DRI法を使用して決定することができる。特許請求の範囲の目的では、Mnは、 ^1H NMRによって決定される。

【0055】

別の実施形態では、本明細書に記載されるVT-HOコポリマーは、1,000 g/mol以上のMw（好ましくは約1,000 ~ 約400,000 g/mol、好ましくは約2,000 ~ 300,000 g/mol、好ましくは約3,000 ~ 200,000 g/mol）（下記の通りGPC-DRI法を使用して測定）、および/または約1,700 ~ 約150,000 g/mol、もしくは好ましくは約800 ~ 100,000 g/molの範囲のMz、および/または約1.2 ~ 20（あるいは約1.7 ~ 10、あるいは約1.8 ~ 5.5）の範囲のMw/Mnを有する。

特定の実施形態では、VT-HOコポリマーは、300 g/mol以上のMn（好ましくは約300 ~ 約60,000 g/mol、約400 ~ 約50,000 g/mol、約500 ~ 約35,000 g/mol、約300 ~ 約15,000 g/mol、約400 ~ 約12,000 g/mol、または約750 ~ 約10,000 g/mol）、1,000以上のMw（好ましくは約1,000 ~ 約400,000 g/mol、約2,000 ~ 300,000 g/mol、または約3,000 ~ 200,000 g/mol）、および約1,700 ~ 約150,000 g/mol、または好ましくは約800 ~ 100,000 g/molのMzを有する。

【0056】

Mn、MwおよびMzは、GPC-DRI法によって、示差屈折率検出器（DRI）を備えた高温サイズ排除クロマトグラフ（Waters Corporation製またはPolymer Laboratories製のいずれかのSEC（あるタイプのゲル浸透クロマトグラフィー、GPC））を使用して測定する。実験の詳細は、T. Sun, P. Brant, R. R. ChanceおよびW. W. Graessley, *Macromolecules*, Volume 34, Number 19, pp. 6812-6820, (2001)およびそれに引用された参考文献に記載されている。Polymer Laboratories PL gel製の3本の10 mm Mixed-Bカラムを使用する。名目上の流速は0.5 cm³/分であり、名目上の注入体積は300 μLである。様々な移送ライン、カラムおよび示差屈折率計（DRI検出器）を、135 に維持したオープンに入れる。SEC実験のための溶媒は、抗酸化剤としてのブチル化ヒドロキシルエン6グラムを、Aldrichの試薬グレード1, 2, 4トリクロロベンゼン（TCB）4リットルに溶解することによって調製する。次に、TCB混合物を0.7 μm

のガラスプレフィルターで濾過し、その後、 $0.1\ \mu\text{m}$ のTeflonフィルターで濾過する。次に、TBCを、オンライン脱気装置で脱気した後、SECに入れる。乾燥ポリマーをガラス容器に入れ、所望の量のTCBを添加し、次に混合物を持続的に攪拌しながら160で約2時間加熱することによって、ポリマー溶液を調製する。すべての量を、重量測定により測定する。ポリマー濃度を表すために使用したTCB密度(単位は質量/体積)は、室温で $1.463\ \text{g/mL}$ であり、135で $1.324\ \text{g/mL}$ である。注入濃度は、 $1.0\sim 2.0\ \text{mg/mL}$ であり、高分子量の試料では低濃度を使用する。各試料を流す前に、DRI検出器および注入器をパーズする。次に、装置内の流速を $0.5\ \text{mL/分}$ に増大し、DRIを8~9時間静置して安定にした後、最初の試料を注入する。クロマトグラムの各点における濃度 c を、以下の等式を使用して、ベースラインを差し引いたDRI信号である I_{DRI} から算出する。

$$c = K_{\text{DRI}} I_{\text{DRI}} / (dn/dc)$$

式中、 K_{DRI} は、DRIの較正によって決定される定数であり、 (dn/dc) は、その系の屈折率の増分である。TCBについては、135および $690\ \text{nm}$ において屈折率 $n = 1.500$ である。本発明および添付の特許請求の範囲の目的では、プロピレンポリマーについては $(dn/dc) = 0.104$ であり、その他については 0.1 である。このSEC法の説明を通して使用されるパラメータの単位は、以下の通りである。濃度は g/cm^3 で表し、分子量は g/mol で表し、固有粘度は dL/g で表す。

【0057】

本明細書の実施形態では、VT-HOコポリマーは、約20~約99.9mol%の少なくとも1つの(好ましくは2種以上、3種以上、4種以上等の) C_5-C_{40} (好ましくは C_5-C_{30} 、 C_6-C_{20} 、または C_8-C_{12})高級オレフィンモノマーを含む(好ましくは約25~約90mol%、約30~約85mol%、約35~約80mol%、約40~約75mol%、または約50~約95mol%)。他の実施形態では、VT-HOコポリマーは、20mol%を超える C_5-C_{40} (好ましくは C_5-C_{30} 、 C_6-C_{20} 、または C_8-C_{12})高級オレフィンモノマーを含む(好ましくは30mol%を超え、40mol%を超え、45mol%を超え、50mol%を超え、65mol%を超え、75mol%を超え、または85mol%を超える)。さらなる他の実施形態では、VT-HOコポリマーは、99.9mol%未満の C_5-C_{40} 高級オレフィンモノマーを含む(好ましくは85mol%未満、75mol%未満、65mol%未満、50mol%未満、35mol%未満、または25mol%未満)。

【0058】

本明細書の実施形態では、VT-HOコポリマーは、約0.1~約80mol%のプロピレンを含む(好ましくは約5mol%~約70mol%、約10~約65mol%、約15~約55mol%、約25~約50mol%、または約30~約80mol%)。他の実施形態では、VT-HOコポリマーは、5mol%を超えるプロピレンを含む(好ましくは10mol%を超え、20mol%を超え、35mol%を超え、50mol%を超え、65mol%を超え、または75mol%を超える)。さらなる他の実施形態では、VT-HOコポリマーは、80mol%未満のプロピレンを含む(好ましくは75mol%未満、70mol%未満、65mol%未満、50mol%未満、35mol%未満、20mol%未満、または10mol%未満)。

【0059】

本明細書のVT-HOコポリマーは、少なくとも1つの C_5-C_{40} 高級オレフィンおよびプロピレンを含む。いくつかの実施形態では、VT-HOコポリマーは、2種以上の異なる C_5-C_{40} 高級オレフィンモノマー、3種以上の異なる C_5-C_{40} 高級オレフィンモノマー、または4種以上の異なる C_5-C_{40} 高級オレフィンモノマーを含む。いくつかの実施形態では、VT-HOコポリマーは、エチレンおよび/またはブテンも含む。

【0060】

ブテンがターモノマーである実施形態では、高級オレフィンコポリマーは、 $300\ \text{g/mol}$ 以上、好ましくは $300\sim 60,000\ \text{g/mol}$ の M_n ($^1\text{H NMR}$ によって

10

20

30

40

50

測定)を有し、(i)約80~約99.9mol%の少なくとも1つのC₄オレフィン(好ましくは約85~約99.9mol%、より好ましくは約90~約99.9mol%)、および(ii)約0.1~約20mol%のプロピレン(好ましくは約0.1~約15mol%、または約0.1~約10mol%)を含み、アリル鎖末端を少なくとも40%有し(好ましくはアリル鎖末端を少なくとも50%、アリル鎖末端を少なくとも60%、アリル鎖末端を少なくとも70%、またはアリル鎖末端を少なくとも80%)、いくつかの実施形態では、イソブチル鎖末端対アリル鎖末端の比が、0.70:1未満であり(好ましくは0.65:1未満、0.60:1未満、0.50:1未満、または0.25:1未満)、さらなる実施形態では、アリル鎖末端対ビニリデン基の比が、2:1超である(好ましくは2.5:1超、3:1超、5:1超、または10:1超)。

10

好ましい一実施形態では、VT-HOコポリマーは、コポリマーの重量に対して3重量%未満(好ましくは2重量%未満、1重量%未満、0.5重量%未満、0.1重量%未満、または0重量%)の、水酸化物、アリールおよび置換アリール、ハロゲン、アルコキシ、カルボキシレート、エステル、アクリレート、酸素、窒素、ならびにカルボキシルから選択される官能基を含む。

【0061】

別の実施形態では、VT-HOコポリマーは、¹H NMRによって測定して、鎖1個当たり1個の不飽和を仮定して、少なくとも36個の炭素原子(好ましくは少なくとも51個の炭素原子、または少なくとも102個の炭素原子)を有するオレフィンを、コポリマー組成物の重量に対して少なくとも50重量%含む(好ましくは少なくとも75重量%、好ましくは少なくとも90重量%)。

20

【0062】

別の実施形態では、VT-HOコポリマーは、GCによって測定して、20重量%未満の二量体および三量体を含む(コポリマー組成物の重量に対して、好ましくは10重量%未満、好ましくは5重量%未満、より好ましくは2重量%未満)。「二量体」(および「三量体」)は、2個の(または3個の)モノマー単位を有するコポリマーと定義され、この場合、モノマー単位は、互いに同じでも異なってもよい(ここで、「異なる」とは、少なくとも1つの炭素が異なっていることを意味する)。ヘリウムをキャリアガスとして38cm/秒で使用して、生成物を、GC(自動注入器を備えたAgilent 6890N)によって分析した。水素炎イオン化型検出器(FID)を備えた、長さ60mのカラム(J&W Scientific DB-1、60m×0.25mm I.D.×1.0μmのフィルム厚さ)、注入器温度250 および検出器温度250 を使用した。試料をカラムに注入し、70 のオープンに入れ、次に22分かけて275 に加熱した(ランプ速度は、100 までは10 /分、275 までは30 /分を保持した)。得られた二量体または三量体生成物の量を導出するのに、内部標準、通常はモノマーを使用する。二量体および三量体生成物の収量は、分光計で記録したデータから算出する。二量体または三量体生成物の量は、内部標準に対して、GC曲線の関連するピーク下面積から算出する。

30

【0063】

別の実施形態では、VT-HOコポリマーは、生成されるポリマーの収量および用いられる触媒の質量に対して、25ppm未満のハフニウムまたはジルコニウム、好ましくは10ppm未満のハフニウムまたはジルコニウム、好ましくは5ppm未満のハフニウムまたはジルコニウムを含有する。材料における元素の量を決定するのに、J. W. Olesik, "Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy", in the Encyclopedia of Materials Characterization, C. R. Brundle, C. A. Evans, Jr. and S. Wilson, eds., Butterworth-Heinemann, Boston, Mass., 1992, pp. 633-644に記載されているICPEES(誘導結合プラズマ発光分析)を使用する。

40

さらなる他の実施形態では、VT-HOコポリマーは、25 で液体である。

【0064】

別の実施形態では、本明細書に記載されているVT-HOコポリマーは、60~130

50

、あるいは50～100の範囲の融解温度(T_m 、DSCの最初の融解)を有する。別の実施形態では、本明細書に記載されているコポリマーは、周囲温度(23)で少なくとも48時間保存した後、DSCによって検出可能な融解温度をもたない。VT-HOコポリマーは、好ましくは、0以下(下記の通り、示差走査熱量測定によって決定)、好ましくは-10以下、より好ましくは-20以下、より好ましくは-30以下、より好ましくは-50以下のガラス転移温度(T_g)を有する。融解温度(T_m)およびガラス転移温度(T_g)は、TA Instruments 2920 DSCなどの市販の装置を使用して、示差走査熱量測定(DSC)を使用して測定する。一般に、室温で少なくとも48時間保存しておいた試料6～10mgを、アルミニウム容器に入れて封止し、室温で機器に搭載する。試料を25で平衡化し、次に冷却速度10/分で-80に冷却する。試料を-80で5分間保持し、次に加熱速度10/分で25に加熱する。ガラス転移温度を、加熱サイクルから測定する。あるいは、試料を25で平衡化し、次に加熱速度10/分で150に加熱する。吸熱性融解転移が存在する場合には、転移の開始およびピーク温度について分析する。報告された融解温度は、別段特定されない限り、最初の加熱によるピーク融解温度である。複数のピークを示す試料については、融点(または融解温度)は、DSC融解曲線のピーク融解温度(すなわち、その温度範囲において最大の吸熱性熱量測定応答に関連する)と定義される。

10

【0065】

別の実施形態では、本明細書に記載したVT-HOコポリマーは、60で1,000cPを超え、12,000cPを超え、または100,000cPを超える粘度を有する。他の実施形態では、VT-HOコポリマーは、200,000cP未満、150,000cP未満、または100,000cP未満の粘度を有する。粘度は、流れ抵抗性と定義され、これは、ブルックフィールド粘度計を使用して高温で測定される。

20

いくつかの実施形態では、VT-HOコポリマーは、プロピレン/ヘキセンコポリマー、プロピレン/オクテンコポリマー、プロピレン/デセンコポリマー、プロピレン/ドデセンコポリマー、プロピレン/ヘキセン/オクテターポリマー、プロピレン/ヘキセン/デセターポリマー、プロピレン/ヘキセン/ドデセターポリマー、プロピレン/オクテン/デセターポリマー、プロピレン/オクテン/ドデセターポリマー、プロピレン/デセン/ドデセターポリマー等である。

【0066】

ビニル末端高級オレフィンコポリマーの使用

本明細書で調製されるビニル末端ポリマーは、触媒を用いて、または用いずに、ヘテロ原子含有基をポリマーのアリル基と反応させることによって、官能化することができる。その例には、フリーラジカル発生剤(例えば、過酸化物)などの活性化剤を用いる、または用いない、触媒作用によるヒドロシル化、ヒドロホルミル化、ヒドロホウ素化、エポキシ化、水和、ジヒドロキシル化、ヒドロアミノ化またはマレイン化が含まれる。

30

【0067】

いくつかの実施形態では、本明細書で生成されるビニル末端ポリマーは、米国特許第6,022,929号、A. Toyota, T. Tsutsui, and N. Kashiwa, Polymer Bulletin 48, pp. 213-219, 2002、J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, pp. 7433-7434および2009年6月19日出願の米国特許出願第12/487,739号に記載の通り、官能化される。

40

官能化ポリマーは、油への添加(oil additivation)および多くの他の適用において使用することができる。好ましい使用には、滑沢剤および/または燃料のための添加剤が含まれる。好ましいヘテロ原子含有基には、アミン、アルデヒド、アルコール、酸、コハク酸、マレイン酸および無水マレイン酸が含まれる。

本明細書の特定の実施形態では、本明細書に開示されているビニル末端ポリマー、またはその官能化類似体は、添加剤として有用である。いくつかの実施形態では、本明細書に開示されているビニル末端ポリマー、またはその官能化類似体は、潤滑剤への添加剤として有用である。特定の実施形態は、本明細書に開示されているビニル末端ポリマー、またはその官能化類似体を含む潤滑剤に関する。

50

【0068】

他の実施形態では、本明細書に開示されているビニル末端ポリマーは、ポリマー生成物を調製するためのモノマーとして使用することができる。これらのポリマー生成物を調製するために使用できる方法には、配位重合および酸触媒重合が含まれる。いくつかの実施形態では、ポリマー生成物は、ホモポリマーであってよい。例えば、ビニル末端ポリマー(A)がモノマーとして使用される場合、配合物(A)_n(nは、重合度である)のホモポリマー生成物を形成することが可能である。

他の実施形態では、モノマーのビニル末端ポリマーの混合物から形成されたポリマー生成物は、それぞれ異なる2個以上の繰り返し単位を含む混合ポリマーであり得る。例えば、ビニル末端ポリマー(A)および異なるビニル末端ポリマー(B)が共重合する場合、配合(A)_n(B)_m(nは、混合ポリマー生成物中に存在するビニル末端ポリマー(A)のモル当量の数であり、mは、混合ポリマー生成物中に存在するビニル末端ポリマー(B)のモル当量の数である)の混合ポリマー生成物を形成することが可能である。

10

【0069】

さらなる他の実施形態では、ポリマー生成物は、ビニル末端ポリマーと別のアルケンの混合物から形成することができる。例えば、ビニル末端ポリマー(A)およびアルケン(B)が共重合する場合、配合(A)_n(B)_m(nは、混合ポリマー生成物中に存在するビニル末端ポリマーのモル当量の数であり、mは、混合ポリマー生成物中に存在するアルケンのモル当量の数である)の混合ポリマー生成物を形成することが可能である。

20

【0070】

本明細書の特定の実施形態では、本発明は、300g/mol以上、好ましくは300~60,000g/mol(¹H NMRによって測定)、400~50,000g/mol、好ましくは500~35,000g/mol、好ましくは300~15,000g/mol、好ましくは400~12,000g/mol、または好ましくは750~10,000g/molのMnを有し、(i)約20~99.9mol%、約25~約90mol%、約30~約85mol%、約35~約80mol%、約40~約75mol%、または約50~約95mol%の少なくとも1つのC₅-C₄₀高級オレフィン、および(ii)約0.1~約80mol%、約5mol%~約70mol%、約10~約65mol%、約15~約55mol%、約25~約50mol%、または約30~約80mol%のプロピレンを含むVT-HOコポリマーであって、アリル鎖末端を少なくとも40%、アリル鎖末端を少なくとも50%、アリル鎖末端を少なくとも60%、アリル鎖末端を少なくとも70%、またはアリル鎖末端を少なくとも80%有し、場合によっては、イソブチル鎖末端対アリル鎖末端の比が、0.70:1未満、0.65:1未満、0.60:1未満、0.50:1未満、または0.25:1未満であり、さらに場合によっては、アリル鎖末端対ビニリデン基の比が、2:1超、2.5:1超、3:1超、5:1超、または10:1超であるVT-HOコポリマーを含む組成物に関する。

30

【0071】

他の実施形態では、本発明は、300g/mol以上、好ましくは300~60,000g/molのMn(¹H NMRによって測定)を有し、(i)約80~約99.9mol%、好ましくは約85~約99.9mol%、より好ましくは約90~約99.9mol%の少なくとも1つのC₄オレフィン、および(ii)約0.1~約20mol%、好ましくは約0.1~約15mol%、より好ましくは約0.1~約10mol%のプロピレンを含むVT-HOコポリマーであって、アリル鎖末端を少なくとも40%、好ましくはアリル鎖末端を少なくとも50%、好ましくはアリル鎖末端を少なくとも60%、好ましくはアリル鎖末端を少なくとも70%、または好ましくはアリル鎖末端を少なくとも80%を有し、いくつかの実施形態では、イソブチル鎖末端とアリル鎖末端の比が、0.70:1未満、0.65:1未満、0.60:1未満、0.50:1未満、または0.25:1未満であり、さらなる実施形態では、アリル鎖末端対ビニリデン基の比が、2:1超、2.5:1超、3:1超、5:1超、または10:1超であるVT-HOコポリマーを含む組成物を使用することに関する。

40

50

いくつかの実施形態では、組成物は、潤滑剤ブレンドである。

いくつかの実施形態では、本発明は、組成物を潤滑剤ブレンドとして使用することに関する。

【0072】

ビニル末端 - 高級オレフィンコポリマーを生成する方法

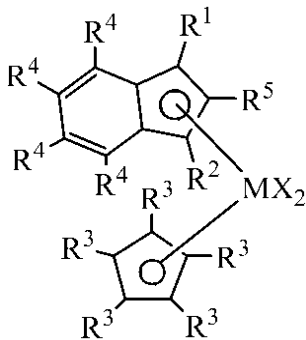
本発明はまた、0 ~ 250 (好ましくは35 ~ 150、好ましくは40 ~ 120、好ましくは45 ~ 80)の温度で、(i)約20 ~ 約99.9 mol%の少なくとも1つのC₅ - C₄₀高級オレフィンと(好ましくは約25 ~ 約90 mol%、約30 ~ 約85 mol%、約35 ~ 約80 mol%、約40 ~ 約75 mol%、または約50 ~ 約95 mol%)、(ii)約0.1 ~ 約80 mol%のプロピレンと(好ましくは約5 mol% ~ 約70 mol%、約10 ~ 約65 mol%、約15 ~ 約55 mol%、約25 ~ 約50 mol%、または約30 ~ 約80 mol%)を接触させることを含む、高級オレフィンコポリマーを生成する方法であって、その接触が、活性化剤、および次式の少なくとも1つによって表される少なくとも1つのメタロセン化合物を含む触媒系の存在下で起こる方法に関する。

10

(i)

【0073】

【化19】



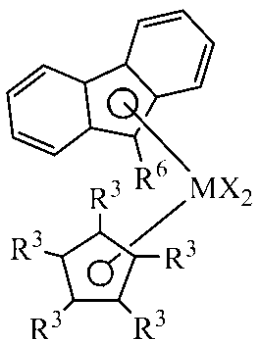
20

式 I

または(ii)

【0074】

【化20】



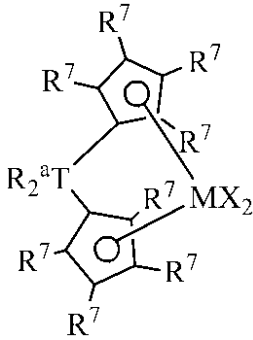
40

式 II

または(iii)

【0075】

【化 2 1】



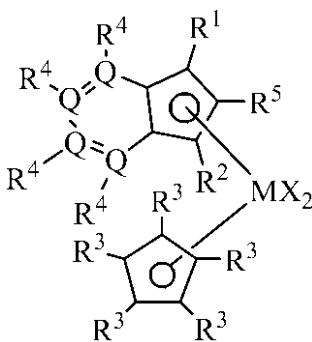
10

式 I I I

または (i v)

【 0 0 7 6】

【化 2 2】



20

式 I V

【 0 0 7 7】

[式中、Mは、ハフニウムまたはジルコニウムであり、各Xは、独立に、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルおよびその組合せからなる群から選択され(2個のXは、縮合環または環系の一部を形成していてもよい)、各Qは、独立に、炭素またはヘテロ原子であり、各R¹は、独立に、C₁-C₈アルキル基であり、R¹は、R²と同じでも異なってもよく、各R²は、独立に、C₁-C₈アルキル基であり、各R³は、独立に、水素であり、または1～8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビル基であり、ただし、少なくとも3個のR³基は、水素ではなく、各R⁴は、独立に、水素、または置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、もしくはヘテロ原子含有基であり、R⁵は、水素またはC₁-C₈アルキル基であり、R⁶は、水素またはC₁-C₈アルキル基であり、各R⁷は、独立に、水素またはC₁-C₈アルキル基であり、ただし、少なくとも7個のR⁷基は、水素ではなく、R₂^aTは、架橋基であり、Tは、第14族の元素(好ましくはC、SiまたはGe、好ましくはSi)であり、各R^aは、独立に、水素、ハロゲンまたはC₁-C₂₀ヒドロカルビルであり、2個のR^aは、芳香族の、部分的に飽和の、または飽和の環式または縮合環系を含む環式構造を形成していてもよく、ただしさらに、任意の2個の隣接するR基は、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、その環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよい]、

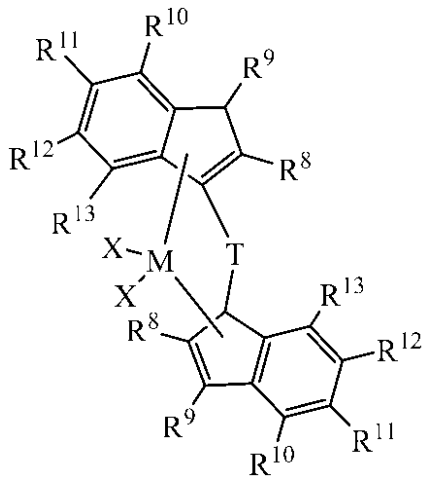
30

40

または (v)

【 0 0 7 8】

【化 2 3】



10

式 V

【 0 0 7 9】

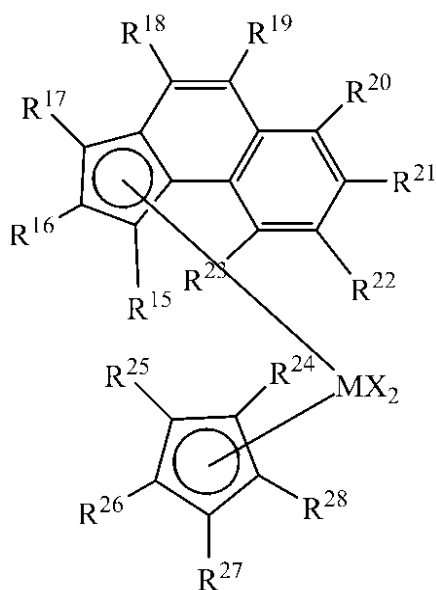
[式中、Mは、ハフニウムまたはジルコニウムであり、各Xは、独立に、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン化物、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルおよびその組合せからなる群から選択され（2個のXは、縮合環または環系の一部を形成していてもよい）、各R⁸は、独立に、C₁-C₁₀アルキル基であり、各R⁹は、独立に、C₁-C₁₀アルキル基であり、各R¹⁰は、水素であり、各R¹¹、R¹²およびR¹³は、独立に、水素、または置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、もしくはヘテロ原子含有基であり、Tは、架橋基（前述のR₂^aTなど）であり、ただしさらに、隣接するR¹¹、R¹²およびR¹³基のいずれかは、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、その環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよい]、

20

または (v i)

【 0 0 8 0】

【化 2 4】



30

40

式 V I

【 0 0 8 1】

[式中、Mは、ハフニウムまたはジルコニウムであり、各Xは、独立に、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルまたはその組合せからな

50

る群から選択され、各 R^{15} および R^{17} は、独立に、 $C_1 - C_8$ アルキル基であり、各 R^{16} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} は、独立に、水素であり、または 1 ~ 8 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビル基である]

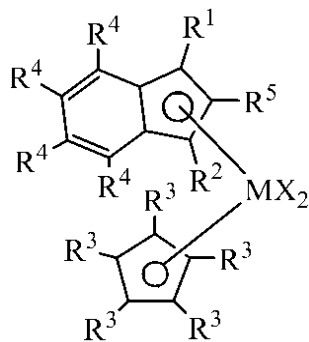
【0082】

本発明はまた、(i) 約 80 ~ 約 99.9 mol %、好ましくは約 85 ~ 約 99.9 mol %、より好ましくは約 90 ~ 約 99.9 mol % の少なくとも 1 つの C_4 オレフィンと、(ii) 約 0.1 ~ 約 20 mol %、好ましくは約 0.1 ~ 約 15 mol %、より好ましくは約 0.1 ~ 約 10 mol % のプロピレンとを重合条件下で接触させることを含む、高級オレフィンコポリマーを生成する方法であって、その接触が、活性化剤、および次式の少なくとも 1 つによって表される少なくとも 1 つのメタロセン化合物を含む触媒系の存在下で起こる方法に関する。

(i)

【0083】

【化25】

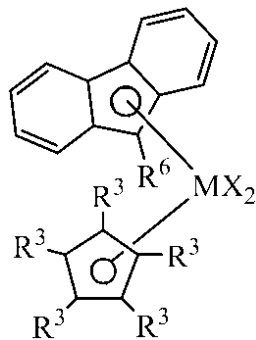


式 I

または (ii)

【0084】

【化26】

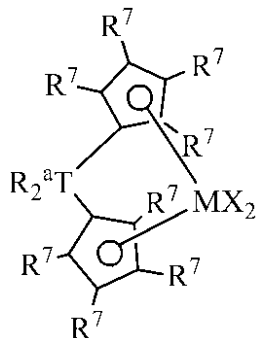


式 II

または (iii)

【0085】

【化27】

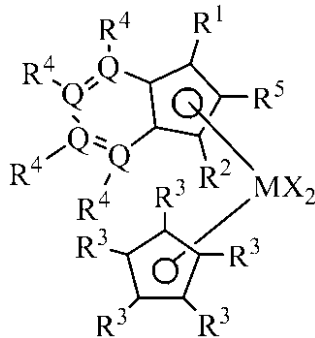


式 I I I

または (i v)

【 0 0 8 6 】

【 化 2 8 】



10

式 I V

【 0 0 8 7 】

[式中、M は、ハフニウムまたはジルコニウムであり、各 X は、独立に、1 ~ 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルおよびその組合せからなる群から選択され (2 個の X は、縮合環または環系の一部を形成していてもよい)、各 Q は、独立に、炭素またはヘテロ原子であり、各 R¹ は、独立に、C₁ - C₈ アルキル基であり、R¹ は、R² と同じでも異なってもよく、各 R² は、独立に、C₁ - C₈ アルキル基であり、各 R³ は、独立に、水素であり、または 1 ~ 8 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビル基であり、ただし、少なくとも 3 個の R³ 基は、水素ではなく、各 R⁴ は、独立に、水素、または置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、もしくはヘテロ原子含有基であり、R⁵ は、水素または C₁ - C₈ アルキル基であり、R⁶ は、水素または C₁ - C₈ アルキル基であり、各 R⁷ は、独立に、水素または C₁ - C₈ アルキル基であり、ただし、少なくとも 7 個の R⁷ 基は、水素ではなく、R^{2 a} T は、架橋基であり、T は、第 14 族の元素 (好ましくは C、Si または Ge、好ましくは Si) であり、各 R^a は、独立に、水素、ハロゲンまたは C₁ - C₂₀ ヒドロカルビルであり、2 個の R^a は、芳香族の、部分的に飽和の、または飽和の環式または縮合環系を含む環式構造を形成していてもよく、ただしさらに、任意の 2 個の隣接する R 基は、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、その環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよい]、

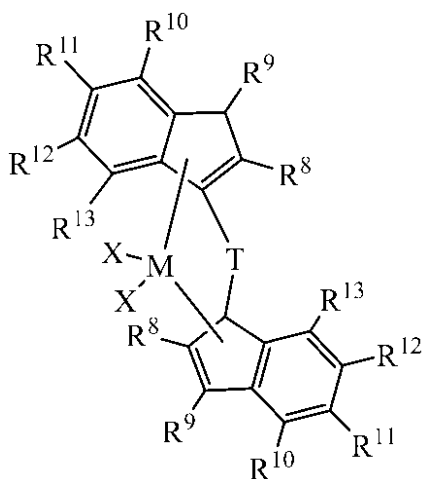
20

30

または (v)

【 0 0 8 8 】

【 化 2 9 】



40

式 V

50

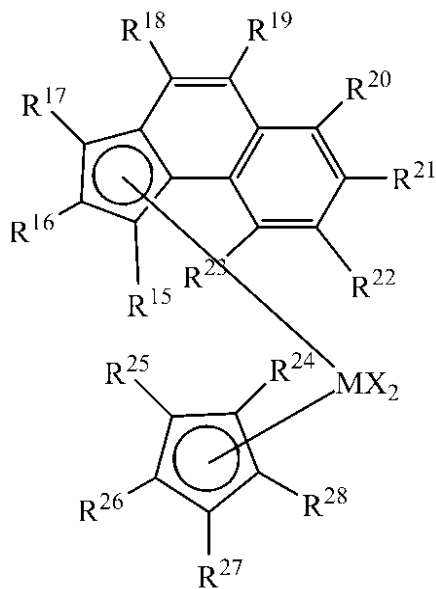
【 0 0 8 9 】

[式中、Mは、ハフニウムまたはジルコニウムであり、各Xは、独立に、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン化物、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルおよびその組合せからなる群から選択され(2個のXは、縮合環または環系の一部を形成していてもよい)、各R⁸は、独立に、C₁-C₁₀アルキル基であり、各R⁹は、独立に、C₁-C₁₀アルキル基であり、各R¹⁰は、水素であり、各R¹¹、R¹²およびR¹³は、独立に、水素、または置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、もしくはヘテロ原子含有基であり、Tは、架橋基(前述のR₂^aTなど)であり、ただしさらに、隣接するR¹¹、R¹²およびR¹³基のいずれかは、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、その環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよい]、
または(v i)

10

【 0 0 9 0 】

【 化 3 0 】



20

30

式 V I

【 0 0 9 1 】

[式中、Mは、ハフニウムまたはジルコニウムであり、各Xは、独立に、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルまたはその組合せからなる群から選択され、各R¹⁵およびR¹⁷は、独立に、C₁-C₈アルキル基であり、各R¹⁶、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷およびR²⁸は、独立に、水素であり、または1～8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビル基である]

【 0 0 9 2 】

一般に、本明細書に記載のVT-HOコポリマーを生成するために、(i)1つまたは複数の高級オレフィンモノマーと、(ii)プロピレンモノマーとを接触させることによって、プロピレンと高級オレフィンモノマー(ヘキセンまたはオクテンなど)を共重合させることができ、その接触は、触媒系(1つまたは複数のメタロセン化合物と、下記の1つまたは複数の活性化剤を含む)の存在下で起こる。所望に応じて、他の添加剤、例えば1つまたは複数の捕捉剤、促進剤、調整剤、還元剤、酸化剤、水素、アルミニウムアルキルまたはシランを使用することもできる。好ましい一実施形態では、VT-HOコポリマーを生成する方法では、捕捉剤はほとんど使用されず、または全く使用されない。好ましくは、捕捉剤は、0mol%で存在し、あるいは捕捉剤は、100:1未満、好ましくは50:1未満、好ましくは15:1未満、好ましくは10:1未満の捕捉剤金属と遷移金

40

50

属のモル比で存在する。

【0093】

本明細書で有用な高級オレフィンモノマーは、 $C_4 - C_{40}$ オレフィン、好ましくは $C_5 - C_{30}$ オレフィン、好ましくは $C_6 - C_{20}$ オレフィン、または好ましくは $C_8 - C_{12}$ オレフィンである。ブテンがモノマーである場合、ブテン供給源は、ブテンの様々な異性体を含む混合ブテンストリームであってよい。1-ブテンモノマーは、重合プロセスによって優先的に消費されると予測される。

【0094】

高級オレフィンモノマーは、直鎖または環式であってよい。高級オレフィンの環式オレフィンは、歪みを有するまたは歪みを有していない単環式または多環式であってよく、ヘテロ原子および/または1つもしくは複数の官能基を含んでいてもよい。例示的な高級オレフィンモノマーには、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、ノルボルネン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロドデセン、7-オキサノルボルネン、その置換誘導体、およびその異性体、好ましくはヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセン、シクロオクテン、1-ヒドロキシ-4-シクロオクテン、1-アセトキシ-4-シクロオクテン、シクロペンテン、ノルボルネン、ならびにそれらのそれぞれの同族体および誘導体が含まれる。

ブテンがモノマーであるいくつかの実施形態では、ブテン供給源は、ブテンの様々な異性体を含む混合ブテンストリームであってよい。1-ブテンモノマーは、重合プロセスによって優先的に消費されると予測される。このような混合ブテンストリームは、精製プロセスから生じる廃棄物ストリーム、例えば C_4 抽残液ストリームであることが多く、したがって純粋な1-ブテンよりも実質的に費用がかからない場合があるので、これらの混合ブテンストリームを使用することは、経済的な利益になる。

【0095】

本発明の方法は、当技術分野で公知の任意の方式で実施することができる。当技術分野で公知の任意の懸濁、均一バルク、溶液、スラリーまたは気相重合法を使用することができる。このような方法は、バッチ、セミバッチまたは連続様式で実施することができる。均一重合法およびスラリーが好ましい。(均一重合法は、生成物の少なくとも90重量%が反応媒体に溶ける方法と定義される)。均一バルク法が、特に好ましい。(バルク法は、反応器へのすべての供給物におけるモノマー濃度が70体積%以上である方法と定義される)。あるいは、反応媒体には、溶媒または希釈剤が全く存在せず、または添加されない(ただし、触媒系もしくは他の添加剤のキャリアとして使用される少量の溶媒もしくは希釈剤、またはモノマーに一般に見出される量の溶媒もしくは希釈剤、例えばプロピレン中のプロパンを除く)。

【0096】

別の実施形態では、該方法は、スラリー法である。本明細書で使用される場合、用語「スラリー重合法」は、担持触媒が用いられ、モノマーが担持触媒粒子上で重合する重合法を意味する。担持触媒から導出される少なくとも95重量%のポリマー生成物は、粒状形態で固体粒子として存在する(希釈剤には溶解していない)。

【0097】

重合に適した希釈剤/溶媒には、非配位性の不活性な液体が含まれる。その例には、直鎖および分岐鎖の炭化水素、例えばイソブタン、ブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、オクタン、ドデカンおよびその混合物;環式および脂環式炭化水素、例えばシクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタンおよびその混合物、例えば市販製品(Isopar(商標));過ハロゲン化炭化水素、例えば全フッ素置換 C_{4-10} アルカン、クロロベンゼン、ならびに芳香族およびアルキル置換芳香族化合物、例えばベンゼン、トルエン、メシチレンおよびキシレンが含まれる。適切な溶媒には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デ

10

20

30

40

50

センおよびその混合物を含む、モノマーまたはコモノマーとして作用し得る液体オレフィンも含まれる。好ましい一実施形態では、脂肪族炭化水素溶媒、例えばイソブタン、ブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、オクタン、ドデカンおよびその混合物；環式および脂環式炭化水素、例えばシクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン、およびその混合物が、溶媒として使用される。別の実施形態では、溶媒は、芳香族ではなく、好ましくは芳香族は、溶媒中に、溶媒の重量に対して1重量%未満、好ましくは0.5重量%、好ましくは0重量%で存在する。

【0098】

好ましい一実施形態では、重合のための溶媒の供給濃度は、供給ストリームの総体積に対して、60体積%以下、好ましくは40体積%以下、または好ましくは20体積%以下、好ましくは0体積%である。好ましくは、重合は、バルク法で実施される。

いくつかの実施形態では、生産性は、4,500g/mmole/時間以上、好ましくは5,000g/mmole/時間以上、好ましくは10,000g/mmole/時間以上、好ましくは50,000g/mmole/時間以上である。他の実施形態では、生産性は、少なくとも80,000g/mmole/時間、好ましくは少なくとも150,000g/mmole/時間、好ましくは少なくとも200,000g/mmole/時間、好ましくは少なくとも250,000g/mmole/時間、好ましくは少なくとも300,000g/mmole/時間である。別の実施形態では、触媒の活性は、少なくとも50g/mmole/時間、好ましくは500g/mmole/時間以上、好ましくは5,000g/mmole/時間以上、好ましくは50,000g/mmole/時間以上である。別の実施形態では、オレフィンモノマーの変換率は、ポリマー収量および反応帯域に入るモノマーの重量に対して、少なくとも10%、好ましくは20%以上、好ましくは30%以上、好ましくは50%以上、好ましくは80%以上である。

【0099】

好ましい重合は、所望のVT-HOコポリマーを得るのに適した任意の温度および/または圧力で実施することができる。一般的な温度および/または圧力は、例えば、約0~250（好ましくは35~150、40~120、45~80）の範囲の温度であり、約0.35~10MPa（好ましくは0.45~6MPaまたは0.5~4MPa）の範囲の圧力である。

一般的な重合では、反応の実施時間は、最大300分、好ましくは約5~250分、または好ましくは約10~120分の範囲である。

【0100】

好ましい一実施形態では、水素は、重合反応器内に部分圧0.001~50psig（0.007~345kPa）、好ましくは0.01~25psig（0.07~172kPa）、より好ましくは0.1~10psig（0.7~70kPa）で存在する。本発明の系では、水素を使用すると、触媒がアリル性鎖末端を生成する能力を著しく損なうことなく高い活性を提供できることが見出された。好ましくは、触媒活性（g/mmole触媒/時間として算出）は、水素が存在しない同じ反応よりも、少なくとも20%高く、好ましくは少なくとも50%高く、好ましくは少なくとも100%高い。

好ましい一実施形態では、ビニル末端ポリマーを生成するための方法では、アルモキサンはほとんどまたは全く使用されない。好ましくは、アルモキサンは0mole%で存在し、あるいはアルモキサンは、500:1未満、好ましくは300:1未満、好ましくは100:1未満、好ましくは1:1未満のアルミニウム対遷移金属のモル比で存在する。

【0101】

別の実施形態では、ビニル末端ポリマーを生成するためにアルモキサンが使用される場合、アルモキサンを予め処理して、遊離アルキルアルミニウム化合物、特にトリメチルアルミニウムを除去する。

さらに、好ましい一実施形態では、ビニル末端ポリマーを生成するために本明細書で使用される活性化剤は、本明細書で定義の通り高活性剤であり、別個のものである。

10

20

30

40

50

好ましい一実施形態では、ビニル末端ポリマーを生成するための方法では、捕捉剤はほとんどまたは全く使用されない。好ましくは、捕捉剤（トリアルキルアルミニウムなど）は0 mol %で存在し、あるいは捕捉剤は、100 : 1未満、好ましくは50 : 1未満、好ましくは15 : 1未満、好ましくは10 : 1未満の捕捉剤金属対遷移金属のモル比で存在する。

【0102】

好ましい一実施形態では、重合は、1) 0 ~ 300 の温度で実施され（好ましくは25 ~ 150、好ましくは40 ~ 120、好ましくは45 ~ 80）、2) 10 MPaの大気圧で実施され（好ましくは0.35 ~ 10 MPa、好ましくは0.45 ~ 6 MPa、好ましくは0.5 ~ 4 MPa）、3) 脂肪族炭化水素溶媒中で実施され（例えば、イソブタン、ブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、オクタン、ドデカンおよびその混合物；環式および脂環式炭化水素、例えばシクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタンおよびその混合物。ここで好ましくは、芳香族は、溶媒中に溶媒の重量に対して1重量%未満、好ましくは0.5重量%未満、好ましくは0重量%で存在する）、4) 重合で使用される触媒系は、0.5 mol %未満、好ましくは0 mol %のアルモキサンを含み、あるいはアルモキサンは、500 : 1未満、好ましくは300 : 1未満、好ましくは100 : 1未満、好ましくは1 : 1未満のアルミニウム対遷移金属のモル比で存在し、5) 重合は、1つの反応帯域内で生じ、6) 触媒化合物の生産性は、少なくとも80,000 g / mmol / 時間であり（好ましくは少なくとも150,000 g / mmol / 時間、好ましくは少なくとも200,000 g / mmol / 時間、好ましくは少なくとも250,000 g / mmol / 時間、好ましくは少なくとも300,000 g / mmol / 時間）、7) 場合によっては、捕捉剤（トリアルキルアルミニウム化合物など）は存在せず（例えば、0 mol %で存在し、あるいは捕捉剤は、100 : 1未満、好ましくは50 : 1未満、好ましくは15 : 1未満、好ましくは10 : 1未満の捕捉剤金属対遷移金属のモル比で存在する）、8) 場合によっては、水素は、重合反応器内に部分圧0.001 ~ 50 psig (0.007 ~ 345 kPa)で存在する（好ましくは0.01 ~ 25 psig (0.07 ~ 172 kPa)、より好ましくは0.1 ~ 10 psig (0.7 ~ 70 kPa)）。好ましい実施形態では、重合で使用される触媒系は、わずか1種類の触媒化合物を含む。「反応帯域」は、「重合帯域」とも呼ばれ、重合が行われる容器、例えばバッチ反応器である。複数の反応器が、直列または並列の配置で使用される場合、各反応器は、別々の重合帯域とみなされる。バッチ反応器および連続反応器の両方における多段階重合については、各重合段階は、別々の重合帯域とみなされる。好ましい一実施形態では、重合は、1つの反応帯域内で生じる。室温は、別段示されない限り23 である。

【0103】

触媒系

本明細書の実施形態では、本発明は、活性化剤、および以下に示す少なくとも1つのメタロセン化合物を含む触媒系の存在下で、プロピレンと高級オレフィンモノマーを接触させることを含む、高級オレフィンコポリマーを生成する方法に関する。

【0104】

本明細書の説明では、メタロセン触媒は、触媒前駆体、プレ触媒化合物または遷移金属化合物と説明することができ、これらの用語は、互換的に使用される。重合触媒系は、モノマーを重合してポリマーにすることができる触媒系である。「触媒系」は、少なくとも1つの触媒化合物、少なくとも1つの活性化剤、任意選択の共活性化剤、および任意選択の担持材料の組合せである。「アニオン性配位子」は、1つまたは複数の電子対を金属イオンに供与する、負に帯電した配位子である。「中性ドナー配位子」は、1つまたは複数の電子対を金属イオンに供与する、中性に帯電した配位子である。

本発明および添付の特許請求の範囲の目的では、触媒系が、成分の安定な中性形態を含むと説明される場合、成分のイオン形態は、モノマーと反応してポリマーを生成する形態であることを、当業者は十分に理解されよう。

【0105】

メタロセン触媒は、結合した少なくとも1つのシクロペンタジエニル部分（または置換シクロペンタジエニル部分）を有し、さらには結合した2個のシクロペンタジエニル部分または置換部分を有することが多い有機金属化合物と定義される。これには、インデンニルまたはフルオレニルまたはその誘導体などの他の結合した部分が含まれる。

メタロセン、活性化剤、任意選択の共活性化剤、および触媒系の任意選択の担持体成分を、以下に論じる。

【0106】

(a) メタロセン成分

用語「置換」は、水素基が、ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、またはヘテロ原子含有基で置き換えられていることを意味する。例えば、メチルシクロペンタジエン(Cp)は、メチル基で置換されているCp基であり、エチルアルコールは、-OH基で置換されているエチル基であり、「置換ヒドロカルビル」は、少なくとも1つの水素がヘテロ原子によって置き換えられている炭素および水素から生成されたラジカルである。

本発明および添付の特許請求の範囲の目的では、「アルコキシド」には、アルキル基がC₁-C₁₀ヒドロカルビルであるものが含まれる。アルキル基は、直鎖、分岐または環式であってよい。アルキル基は、飽和または不飽和であってよい。いくつかの実施形態では、アルキル基は、少なくとも1つの芳香族基を含むことができる。

触媒系のメタロセン成分は、式I、II、III、IV、VまたはVIの少なくとも1つによって表される。

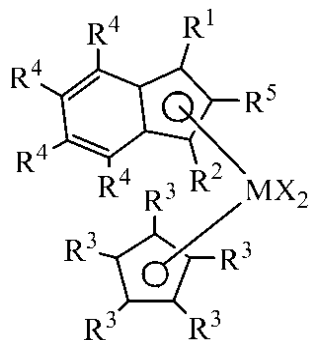
(i) 式I、II、IIIおよびIV

いくつかの実施形態では、メタロセン化合物は、式I、II、IIIおよびIVの少なくとも1つによって表される。

(i)

【0107】

【化31】

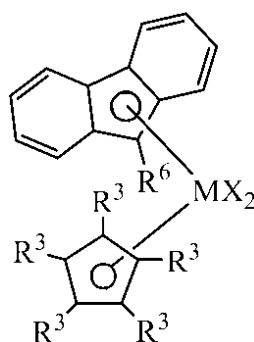


式I

または(ii)

【0108】

【化32】

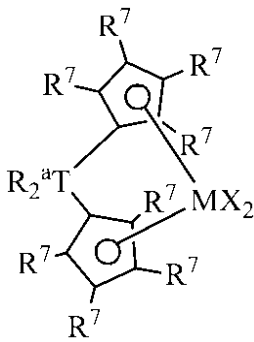


式II

または(iii)

【 0 1 0 9 】

【 化 3 3 】



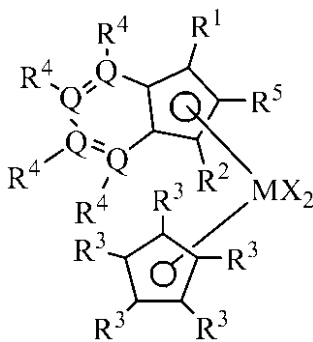
10

式 I I I

または (i v)

【 0 1 1 0 】

【 化 3 4 】



20

式 I V

【 0 1 1 1 】

[式中、Mは、ハフニウムまたはジルコニウムであり、

各Xは、独立に、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルまたはその組合せ、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ベンジル、塩化物、臭化物、ヨウ化物からなる群から選択され(あるいは2個のXは、縮合環または環系の一部を形成していてもよい)、

30

各Qは、独立に、炭素またはヘテロ原子、好ましくはC、N、P、Sであり(好ましくは少なくとも1つのQは、ヘテロ原子であり、あるいは少なくとも2個のQは、同じかまたは異なるヘテロ原子であり、あるいは少なくとも3個のQは、同じかまたは異なるヘテロ原子であり、あるいは少なくとも4個のQは、同じかまたは異なるヘテロ原子である)、

各R¹は、独立に、水素、またはC₁-C₈アルキル基、好ましくはC₁-C₈直鎖アルキル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチルもしくはオクチルであり、R¹は、R²と同じでも異なってもよく、

40

各R²は、独立に、水素、またはC₁-C₈アルキル基、好ましくはC₁-C₈直鎖アルキル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチルもしくはオクチルであり、ただしR¹またはR²の少なくとも1つは水素ではなく、好ましくはR¹およびR²の両方は水素ではなく、好ましくはR¹および/またはR²は分岐しておらず、

【 0 1 1 2 】

各R³は、独立に、水素であり、または1～8個の炭素原子、好ましくは1～6個の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、好ましくは置換もしくは非置換C₁-C₈直鎖アルキル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチルであり、ただし、少なくとも3個のR³基は、水素ではなく(あるいは4個のR³基は水素ではなく、あるいは5個のR³基は水素ではない)、

50

各 R^4 は、独立に、水素であり、または置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、もしくはヘテロ原子含有基、好ましくは 1 ~ 20 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 8 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、好ましくは置換もしくは非置換 $C_1 - C_8$ 直鎖アルキル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、置換フェニル（プロピルフェニルなど）、フェニル、シリル、置換シリル（ CH_2SiR' など。 R' は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニルなどの $C_1 - C_{12}$ ヒドロカルビルである）であり、

R^5 は、水素または $C_1 - C_8$ アルキル基、好ましくは $C_1 - C_8$ 直鎖アルキル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチルもしくはオクチルであり、

R^6 は、水素または $C_1 - C_8$ アルキル基、好ましくは $C_1 - C_8$ 直鎖アルキル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチルもしくはオクチルであり、

各 R^7 は、独立に、水素または $C_1 - C_8$ アルキル基、好ましくは $C_1 - C_8$ 直鎖アルキル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチルもしくはオクチルであり、ただし、少なくとも 7 個の R^7 基は、水素ではなく、あるいは少なくとも 8 個の R^7 基は、水素ではなく、あるいはすべての R^7 基は、水素ではなく（好ましくは、式 I V の各 Cp 環上の 3 位および 4 位における R^7 基は、水素ではない）、

$R_2^a T$ は、架橋基であり、好ましくは T は、C、Si または Ge、好ましくは Si であり、

各 R^a は、独立に、水素、ハロゲンまたは $C_1 - C_{20}$ ヒドロカルビル、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、ベンジル、置換フェニルであり、2 個の R^a は、芳香族の、部分的に飽和の、または飽和の環式または縮合環系を含む環式構造を形成していてもよく、

ただしさらに、任意の 2 個の隣接する R 基は、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、その環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよい]

【0113】

別の実施形態では、少なくとも 1 つの R^4 基は、水素ではなく、あるいは少なくとも 2 個の R^4 基は、水素ではなく、あるいは少なくとも 3 個の R^4 基は、水素ではなく、あるいは少なくとも 4 個の R^4 基は、水素ではなく、あるいはすべての R^4 基は、水素ではない。

【0114】

いくつかの実施形態では、架橋基 $R_2^a T$ には、しばしば二価の部分と呼ばれる少なくとも 1 つの第 13 族 ~ 第 16 族の原子、例えばそれに限定されるものではないが、炭素、酸素、窒素、ケイ素、アルミニウム、ホウ素、ゲルマニウムおよびスズ原子の少なくとも 1 つ、またはその組合せを含有する架橋基が含まれる。好ましくは、架橋基 T は、炭素、ケイ素またはゲルマニウム原子を含有し、最も好ましくは、T は、少なくとも 1 つのケイ素原子または少なくとも 1 つの炭素原子を含有する。架橋基 T はまた、ハロゲンおよび鉄を含む以下に定義する置換基 R^* を含有することができる。

【0115】

置換基 R^* の非限定的な例には、水素、または直鎖もしくは分岐アルキルラジカル、アルケニルラジカル、アルケニルラジカル、シクロアルキルラジカル、アリールラジカル、アシルラジカル、アリールラジカル、アルコキシラジカル、アリールオキシラジカル、アルキルチオラジカル、ジアルキルアミノラジカル、アルコキシカルボニルラジカル、アリールオキシカルボニルラジカル、カルバモイル (carbomoyl) ラジカル、アルキル - もしくはジアルキル - カルバモイルラジカル、アシルオキシラジカル、アシルアミノラジカル、アリールアミノラジカル、またはその組合せから選択される基の 1 つまたは複数が含まれる。好ましい一実施形態では、置換基 R^* は、最大 50 個の非水素原子、好ましくは 1 ~ 30 個の炭素を有し、これらはハロゲンまたはヘテロ原子等で置換されていてもよい。アルキル置換基 R^* の非限定的な例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、

10

20

30

40

50

ペンチル、ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ベンジルまたはフェニル基等、ならびにすべてのそれらの異性体、例えば第3級ブチル、イソプロピル等が含まれる。他のヒドロカルビルラジカルには、フルオロメチル、フルオロエチル、ジフルオロエチル、ヨードプロピル、プロモヘキシル、クロロベンジル、およびトリメチルシリル、トリメチルゲルミル、メチルジエチルシリル等を含むヒドロカルビル置換有機メタロイドラジカル；ならびにトリス(トリフルオロメチル)シリル、メチル-ビス(ジフルオロメチル)シリル、プロモメチルジメチルゲルミル等を含む、ハロカルビル置換有機メタロイドラジカル；ならびに例えばジメチルホウ素を含む二置換ホウ素ラジカル；ならびにジメチルアミン、ジメチルホスフィン、ジフェニルアミン、メチルフェニルホスフィンを含む二置換ブニクトゲンラジカル、メトキシ、エトキシ、プロボキシ、フェノキシ、メチルスルフィドおよびエチルスルフィドを含むカルコゲンラジカルが含まれる。非水素置換基 R^* には、炭素、ケイ素、ホウ素、アルミニウム、窒素、リン、酸素、スズ、硫黄、ゲルマニウム等の原子、ならびにそれに限定されるものではないが、ビニル末端配位子、例えばブタ-3-エニル、プロパ-2-エニル、ヘキサ-5-エニル等を含むオレフィン性不飽和置換基などのオレフィンが含まれる。また、いくつかの実施形態では、少なくとも2個の R^* 基、好ましくは2個の隣接する R 基は、一緒になって、炭素、窒素、酸素、リン、ケイ素、ゲルマニウム、アルミニウム、ホウ素またはその組合せから選択される3~30個の原子を有する環構造を形成する。他の実施形態では、 R^* は、一方の末端で L に結合し、金属 M と炭素シグマ結合を形成するジラジカルであってもよい。特に好ましい R^* 置換基には、

10

20

30

40

50

【0116】

本明細書で有用な、式 I I I の架橋基 $R_2^a T$ または式 V の架橋基 T の例は、 $R'_2 C$ 、 $R'_2 Si$ 、 $R'_2 Ge$ 、 $R'_2 CCR'_2$ 、 $R'_2 CCR'_2 CR'_2$ 、 $R'_2 CCR'_2 CR'_2 CR'_2$ 、 $R'_2 CCR'_2 CR'_2 CR'_2 CR'_2$ 、 $R'_2 C=CR'_2$ 、 $R'_2 C=CR'_2 CR'_2$ 、 $R'_2 CCR'_2=CR'_2 CR'_2$ 、 $R'_2 C=CR'_2 CR'_2=CR'_2$ 、 $R'_2 C=CR'_2 CR'_2 CR'_2 CR'_2$ 、 $R'_2 CSiR'_2$ 、 $R'_2 SiSiR'_2$ 、 $R'_2 CSiR'_2 CR'_2$ 、 $R'_2 SiCR'_2 SiR'_2$ 、 $R'_2 C=CR'_2 SiR'_2$ 、 $R'_2 CGeR'_2$ 、 $R'_2 GeGeR'_2$ 、 $R'_2 CGeR'_2 CR'_2$ 、 $R'_2 GeCR'_2 GeR'_2$ 、 $R'_2 SiGeR'_2$ 、 $R'_2 C=CR'_2 GeR'_2$ 、 $R'_2 B$ 、 $R'_2 C-BR'_2$ 、 $R'_2 C-BR'_2-CR'_2$ 、 $R'_2 C-O-CR'_2$ 、 $R'_2 CR'_2 C-O-CR'_2 CR'_2$ 、 $R'_2 C-O-CR'_2 CR'_2$ 、 $R'_2 C-O-CR'_2=CR'_2$ 、 $R'_2 C-S-CR'_2$ 、 $R'_2 CR'_2 C-S-CR'_2 CR'_2$ 、 $R'_2 C-S-CR'_2 CR'_2$ 、 $R'_2 C-S-CR'_2=CR'_2$ 、 $R'_2 C-Se-CR'_2$ 、 $R'_2 CR'_2 C-Se-CR'_2 CR'_2$ 、 $R'_2 C-Se-CR'_2 CR'_2$ 、 $R'_2 C-Se-CR'_2=CR'_2$ 、 $R'_2 C-N=CR'_2$ 、 $R'_2 C-NR'_2-CR'_2$ 、 $R'_2 C-NR'_2-CR'_2 CR'_2$ 、 $R'_2 C-NR'_2-CR'_2=CR'_2$ 、 $R'_2 CR'_2 C-NR'_2-CR'_2 CR'_2$ 、 $R'_2 C-P=CR'_2$ 、および $R'_2 C-PR'_2-CR'_2$ によって表すことができ、式中、 R' は、水素または C_1-C_{20} 含有ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ハロカルビル、置換ハロカルビル、シリルカルビルまたはゲルミルカルビル置換基であり、場合によっては2個以上の隣接する R' は、一緒になって、置換または非置換の、飽和、部分的に不飽和、または芳香族の、環式または多環式置換基を形成することができる。好ましくは、架橋基は、ジアルキルシリルなどの炭素またはシリカを含み、好ましくは架橋基は、 CH_2 、 CH_2CH_2 、 $C(CH_3)_2$ 、 $SiMe_2$ 、 $SiPh_2$ 、 $SiMePh$ 、シリルシクロブチル($Si(CH_2)_3$)、 $(Ph)_2C$ 、 $(p-(Et)_3SiPh)_2C$ およびシリルシクロペンチル($Si(CH_2)_4$) から選択される。

【0117】

本発明において特に有用な触媒化合物には、以下の1つまたは複数が含まれる。

(1 , 3 - ジメチルインデニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、
 (1 , 3 , 4 , 7 - テトラメチルインデニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、
 (1 , 3 - ジメチルインデニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、
 (1 , 3 - ジエチルインデニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、
 (1 , 3 - ジプロピルインデニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、
 (1 - メチル , 3 - プロピルリンデニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、
 (1 , 3 - ジメチルインデニル) (テトラメチルプロピルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、
 (1 , 2 , 3 - トリメチルインデニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、
 (1 , 3 - ジメチルベンゾインデニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、
 (2 , 7 - ビス t - ブチルフルオレニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、
 (9 - メチルフルオレニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、
 (2 , 7 , 9 - トリメチルフルオレニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、
 ジヒドロシリルビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、
 ジヒドロシリルビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、
 ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3 - プロピルトリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、および
 ジシクロプロピルシリルビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル。

10

20

30

【 0 1 1 8 】

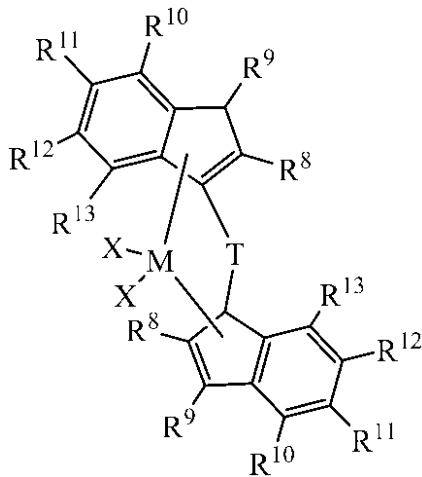
別の実施形態では、先の触媒化合物の一覧において、遷移金属の後の「ジメチル」は、特にアルモキサン活性化剤と共に使用するために、二ハロゲン化物 (二塩化物または二フッ化物) またはビスフェノキシドで置き換えられる。

【 0 1 1 9 】

(i i) 式 V

いくつかの実施形態では、メタロセンは、次式 V によって表すことができる。

【化 3 5】



10

式 V

【 0 1 2 0】

[式中、Mは、ハフニウムまたはジルコニウム、好ましくはハフニウムであり、各Xは、独立に、1～20個の炭素原子を有する置換または非置換ヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン化物、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルおよびその組合せからなる群から選択され(2個のXは、縮合環または環系の一部を形成していてもよい)、好ましくは各Xは、独立に、ハロゲン化物およびC₁-C₆ヒドロカルビル基から選択され、好ましくは各Xは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ベンジル、塩化物、臭化物またはヨウ化物であり、各R⁸は、独立に、置換または非置換C₁-C₁₀アルキル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルまたはその異性体、好ましくはメチル、n-プロピルもしくはn-ブチル、または好ましくはメチルであり、

20

【 0 1 2 1】

各R⁹は、独立に、置換または非置換C₁-C₁₀アルキル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルまたはその異性体、好ましくはメチル、n-プロピルもしくはブチル、または好ましくはn-プロピルであり、

30

各R¹⁰は、水素であり、

各R¹¹、R¹²およびR¹³は、独立に、水素、または置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、もしくはヘテロ原子含有基であり、好ましくは各R¹¹、R¹²およびR¹³は、水素であり、

Tは、式R₂^aJによって表される架橋基であり、Jは、C、SiまたはGe、好ましくはSiであり、

各R^aは、独立に、水素、ハロゲンまたはC₁-C₂₀ヒドロカルビル、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、ベンジル、置換フェニルであり、2個のR^aは、芳香族の、部分的に飽和の、または飽和の環式または縮合環系を含む環式構造を形成していてもよく、

40

ただしさらに、任意の2個の隣接するR基は、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、その環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよく、

Tは、R₂^aTについて先に定義した架橋基であってもよく、

ただしさらに、隣接するR¹¹、R¹²およびR¹³基のいずれかは、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、その環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよい]

【 0 1 2 2】

50

- 本発明において特に有用なメタロセン化合物には、以下の1つまたは複数が含まれる。
- r a c - ジメチルシリルビス (2 - メチル , 3 - プロピルインデニル) ハフニウムジメチル、
- r a c - ジメチルシリルビス (2 - メチル , 3 - プロピルインデニル) ジルコニウムジメチル、
- r a c - ジメチルシリルビス (2 - エチル , 3 - プロピルインデニル) ハフニウムジメチル ;
- r a c - ジメチルシリルビス (2 - エチル , 3 - プロピルインデニル) ジルコニウムジメチル、
- r a c - ジメチルシリルビス (2 - メチル , 3 - エチルインデニル) ハフニウムジメチル 10
- 、
- r a c - ジメチルシリルビス (2 - メチル , 3 - エチルインデニル) ジルコニウムジメチル、
- r a c - ジメチルシリルビス (2 - メチル , 3 - イソプロピルインデニル) ハフニウムジメチル、
- r a c - ジメチルシリルビス (2 - メチル , 3 - イソプロピルインデニル) ジルコニウムジメチル、
- r a c - ジメチルシリルビス (2 - メチル , 3 - ブチルインデニル) ハフニウムジメチル、
- r a c - ジメチルシリルビス (2 - メチル , 3 - ブチルインデニル) ジルコニウムジメチル 20
- 、
- r a c - ジメチルゲルマニルビス (2 - メチル , 3 - プロピルインデニル) ハフニウムジメチル、
- r a c - ジメチルゲルマニルビス (2 - メチル , 3 - プロピルインデニル) ジルコニウムジメチル、
- r a c - ジメチルゲルマニルビス (2 - エチル , 3 - プロピルインデニル) ハフニウムジメチル、
- r a c - ジメチルゲルマニルビス (2 - エチル , 3 - プロピルインデニル) ジルコニウムジメチル、
- r a c - ジメチルゲルマニルビス (2 - メチル , 3 - エチルインデニル) ハフニウムジメチル、 30
- r a c - ジメチルゲルマニルビス (2 - メチル , 3 - エチルインデニル) ジルコニウムジメチル、
- r a c - ジメチルゲルマニルビス (2 - メチル , 3 - イソプロピルインデニル) ハフニウムジメチル、
- r a c - ジメチルゲルマニルビス (2 - メチル , 3 - イソプロピルインデニル) ジルコニウムジメチル、
- r a c - ジメチルゲルマニルビス (2 - メチル , 3 - ブチルインデニル) ハフニウムジメチル、
- r a c - ジメチルゲルマニルビス (2 - メチル , 3 - プロピルインデニル) ジルコニウムジメチル、 40
- r a c - ジメチルシリルビス (2 - プロピル , 3 - メチルインデニル) ハフニウムジメチル、
- r a c - ジメチルシリルビス (2 - プロピル , 3 - エチルインデニル) ハフニウムジメチル、
- r a c - ジメチルシリルビス (2 - プロピル , 3 - ブチルインデニル) ハフニウムジメチル、
- r a c - ジメチルシリルビス (2 - メチル , 3 - ブチルインデニル) ハフニウムジメチル、
- 、
- r a c - ジメチルゲルマニルビス (2 , 3 - ジメチルインデニル) ハフニウムジメチル、 50

rac-ジメチルシリルビス(2,3-ジメチルインデニル)ハフニウムジメチル、および

rac-ジメチルシリルビス(2,3-ジエチルインデニル)ハフニウムジメチル。

【0123】

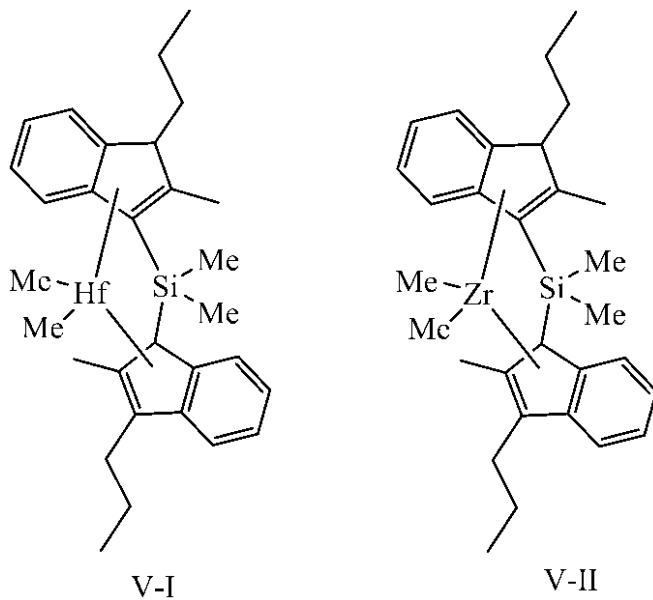
別の実施形態では、先の触媒化合物の一覧において、遷移金属の後の「ジメチル」は、特にアルモキサン活性化剤と共に使用するために、二ハロゲン化物(二塩化物または二フッ化物)またはビスフェノキシドで置き換えられる。

【0124】

特定の実施形態では、メタロセン化合物は、次式によって表される *rac*-ジメチルシリルビス(2-メチル,3-プロピルインデニル)ハフニウムジメチル(V-I)、*rac*-ジメチルシリルビス(2-メチル,3-プロピルインデニル)ジルコニウムジメチル(V-II)である。

【0125】

【化36】

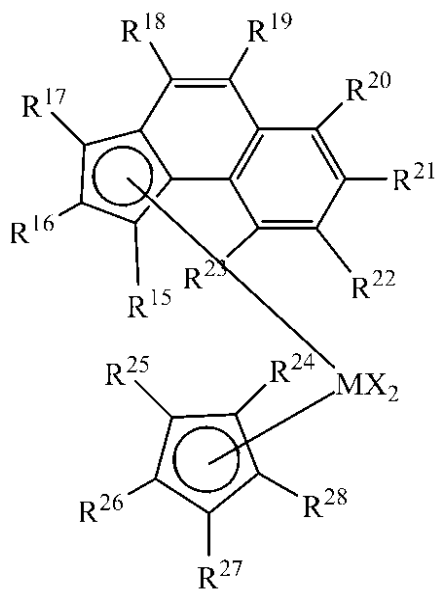


(iii)式VI

いくつかの実施形態では、メタロセンは、次式VIによって表すことができる。

【0126】

【化37】



10

20

30

40

50

式 V I

【 0 1 2 7 】

[式中、Mは、ハフニウムまたはジルコニウムであり、
各Xは、独立に、1 ~ 20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、ア
ミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン、ジエン、アミン、ホスフィン、
エーテルまたはその組合せからなる群から選択され、

各R¹⁵およびR¹⁷は、独立に、C₁-C₈アルキル基、好ましくは、C₁-C₈直鎖アルキル
基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチルまた
はオクチルであり、R¹⁵は、R¹⁷と同じでも異なってもよく、好ましくは、その両方
がメチルであり、

【 0 1 2 8 】

各R¹⁶、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷およびR²⁸は、
独立に、水素であり、または1 ~ 8個の炭素原子、好ましくは1 ~ 6個の炭素原子を有す
る置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、好ましくは置換もしくは非置換C₁-C₈直鎖ヒ
ドロカルビル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、
ヘプチルもしくはオクチルであり、ただし、R²⁴ ~ R²⁸基の少なくとも3個は、水素では
なく(あるいは、R²⁴ ~ R²⁸基の4個は水素ではなく、あるいは、R²⁴ ~ R²⁸基の5個は
水素ではない)、1)好ましくはR²⁴ ~ R²⁸の5個すべての基は、メチルであり、または
2) R²⁴ ~ R²⁸基の4個は、水素ではなく、R²⁴ ~ R²⁸基の少なくとも1つは、C₂-C₈
置換もしくは非置換ヒドロカルビルである(好ましくはR²⁴ ~ R²⁸基の少なくとも2個、
3個、4個または5個は、C₂-C₈置換または非置換ヒドロカルビルである)

一実施形態では、R¹⁵およびR¹⁷は、メチル基であり、R¹⁶は、水素であり、R¹⁸ ~ R²³
は、すべて水素であり、R²⁴ ~ R²⁸は、すべてメチル基であり、各Xは、メチル基であ
る。

【 0 1 2 9 】

本発明において特に有用な触媒化合物には、(CpMe₅)(1,3-Me₂ベンゾ[e]
インデニル)HfMe₂、(CpMe₅)(1-メチル-3-n-プロピルベンゾ[e]
インデニル)HfMe₂、(CpMe₅)(1-n-プロピル,3-メチルベンゾ[e]
インデニル)HfMe₂、(CpMe₅)(1-メチル-3-n-ブチルベンゾ[e]
インデニル)HfMe₂、(CpMe₅)(1-n-ブチル,3-メチルベンゾ[e]
インデニル)HfMe₂、(CpMe₅)(1-エチル,3-メチルベンゾ[e]
インデニル)HfMe₂、(CpMe₅)(1-メチル,3-エチルベンゾ[e]
インデニル)HfMe₂、(CpMe_{4-n}-プロピル)(1,3-Me₂ベンゾ[e]
インデニル)HfMe₂、(CpMe_{4-n}-プロピル)(1-メチル-3-n-プロピルベンゾ[e]
インデニル)HfMe₂、(CpMe_{4-n}-プロピル)(1-n-プロピル,3-メチルベンゾ[e]
インデニル)HfMe₂、(CpMe_{4-n}-プロピル)(1-メチル-3-n-ブチルベンゾ
[e]インデニル)HfMe₂、(CpMe_{4-n}-プロピル)(1-n-ブチル,3-メ
チルベンゾ[e]インデニル)HfMe₂、(CpMe_{4-n}-プロピル)(1-エチル,
3-メチルベンゾ[e]インデニル)HfMe₂、(CpMe_{4-n}-プロピル)(1-メ
チル,3-エチルベンゾ[e]インデニル)HfMe₂、(CpMe_{4-n}-ブチル)(1,
3-Me₂ベンゾ[e]インデニル)HfMe₂、(CpMe_{4-n}-ブチル)(1-メチル
-3-n-プロピルベンゾ[e]インデニル)HfMe₂、(CpMe_{4-n}-ブチル)(1
-n-プロピル,3-メチルベンゾ[e]インデニル)HfMe₂、(CpMe_{4-n}-ブチ
ル)(1-メチル-3-n-ブチルベンゾ[e]インデニル)HfMe₂、(CpMe_{4-n}
-ブチル)(1-n-ブチル,3-メチルベンゾ[e]インデニル)HfMe₂、(Cp
Me_{4-n}-ブチル)(1-エチル,3-メチルベンゾ[e]インデニル)HfMe₂、(C
pMe_{4-n}-ブチル)(1-メチル,3-エチルベンゾ[e]インデニル)HfMe₂、お
よびそのジルコニウム類似体が含まれる。

【 0 1 3 0 】

別の実施形態では、先の触媒化合物の一覧において、遷移金属の後の「ジメチル」(M

10

20

30

40

50

e₂) は、特にアルモキサン活性化剤と共に使用するために、二ハロゲン化物(二塩化物または二フッ化物)またはビスフェノキシドで置き換えられる。

【0131】

(b) 触媒系の活性化剤成分

用語「共触媒」および「活性化剤」は、本明細書では互換的に使用され、中性触媒化合物を、触媒作用的に活性なカチオン性触媒化合物に変換させることによって、前述の触媒化合物のいずれか1つを活性化することができる任意の化合物と定義される。非限定的な活性化剤には、例えば、アルモキサン、アルミニウムアルキル、中性またはイオン性であってよいイオン化させる活性化剤、および従来型の共触媒が含まれる。好ましい活性化剤には、一般に、アルモキサン化合物、修飾アルモキサン化合物、およびイオン化させるアニオン前駆体化合物が含まれ、これらの前駆体化合物は、1個の結合した反応性金属配位子を引き抜いて金属錯体をカチオン性にし、電荷の平衡を保つ、非配位性または弱配位性アニオンを提供する。

10

【0132】

一実施形態では、アルモキサン活性化剤は、触媒組成物における活性化剤として利用される。アルモキサンは、一般に、 $-Al(R^1)-O-$ サブユニット(R^1 はアルキル基である)を含有するオリゴマー性化合物である。アルモキサンの例には、メチルアルモキサン(MAO)、修飾メチルアルモキサン(MMAO)、エチルアルモキサンおよびイソブチルアルモキサンが含まれる。アルキルアルモキサンおよび修飾アルキルアルモキサンは、特に、引き抜かれる配位子がアルキル、ハロゲン化物、アルコキシドまたはアミドである場合に、触媒活性化剤として適している。異なるアルモキサンおよび修飾アルモキサンの混合物を使用することもできる。視覚的に透明なメチルアルモキサンを使用することが好ましい場合がある。濁ったまたはゲル化したアルモキサンを濾過して、透明な溶液を生成することができ、または濁った溶液をデカントして、透明なアルモキサンにすることができる。別のアルモキサンは、修飾メチルアルモキサン(MMAO)共触媒タイプ3Aである(Akzo Chemicals, Inc. から商標 Modified Methylalumoxane type 3A で市販されており、米国特許第 5,041,584 号でカバーされている)。

20

【0133】

活性化剤がアルモキサン(修飾または非修飾)である場合、いくつかの実施形態では、触媒前駆体に対して(金属触媒部位1つ当たり)5000倍モル過剰のAl/Mとなる最大の活性化剤が選択される。活性化剤対触媒前駆体の最小モル比は、1:1である。別の好ましい範囲には、最大500:1、あるいは最大200:1、あるいは最大100:1、あるいは1:1~50:1が含まれる。

30

【0134】

別の実施形態では、VT-HOコポリマーを生成する方法において、アルモキサンはほとんど使用されず、または全く使用されない。好ましくは、アルモキサンは、0mol%で存在し、あるいはアルモキサンは、500:1未満、好ましくは300:1未満、好ましくは100:1未満、好ましくは1:1未満のアルミニウム対遷移金属のモル比で存在する。別の実施形態では、VT-HOコポリマーを生成するためにアルモキサンが使用される場合、アルモキサンを予め処理して、遊離アルキルアルミニウム化合物、特にトリメチルアルミニウムを除去する。さらに、好ましい一実施形態では、VT-HOコポリマーを生成するために本明細書で使用される活性化剤は、本明細書で定義の通り嵩高く、別個のものである。

40

【0135】

共活性化剤(または捕捉剤)として利用できるアルミニウムアルキルまたは有機アルミニウム化合物には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム等が含まれる。

【0136】

50

イオン化させる活性化剤

本発明の範囲には、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリスパーフルオロフェニルホウ素メタロイド前駆体またはトリスパーフルオロナフチルホウ素メタロイド前駆体、ポリハロゲン化ヘテロボランアニオン(国際公開第98/43983号)、ホウ酸(米国特許第5,942,459号)、またはその組合せなどの、中性またはイオン性の、イオン化させるか、または化学量論的な活性化剤の使用が含まれる。また本発明の範囲には、中性またはイオン性活性化剤を、単独で、またはアルモキサンもしくは修飾アルモキサン活性化剤と組み合わせて使用することが含まれる。好ましい活性化剤は、イオン性活性化剤である。

中性の化学量論的活性化剤の例には、三置換ホウ素、テルル、アルミニウム、ガリウムおよびインジウムまたはその混合物が含まれる。3個の置換基は、それぞれ独立に、アルキル、アルケニル、ハロゲン、置換アルキル、アリール、ハロゲン化アリール、アルコキシおよびハロゲン化物から選択される。好ましくは、3個の基は、独立に、ハロゲン、単環式または多環式(ハロ置換を含む)アリール、アルキル、アルケニル化合物およびその混合物から選択され、好ましいのは、1~20個の炭素原子を有するアルケニル基、1~20個の炭素原子を有するアルキル基、1~20個の炭素原子を有するアルコキシ基、および3~20個の炭素原子を有するアリール基(置換アリールを含む)である。より好ましくは、3個の基は、1~4個の炭素基を有するアルキル、フェニル、ナフチルまたはその混合物である。さらにより好ましくは、3個の基は、ハロゲン化、好ましくはフッ素化アリール基である。最も好ましくは、中性の化学量論的活性化剤は、トリスパーフルオロフェニルホウ素またはトリスパーフルオロナフチルホウ素である。

【0137】

イオン性の化学量論的活性化剤化合物は、活性なプロトン含有することができ、またはイオン化させる化合物の残りのイオンに会合しているが配位していないか、もしくはごく緩やかに配位しているいくつかの他のカチオン含有することができる。このような化合物等は、欧州特許出願公開第0570982号、同第0520732号、同第0495375号、同第0500944号、同第0277003号、同第0277004号、米国特許第5,153,157号、第5,198,401号、第5,066,741号、第5,206,197号、第5,241,025号、第5,384,299号、第5,502,124号、および1994年8月3日出願の米国特許出願第08/285,380号に記載されており、これらはすべて参照によって本明細書に完全に組み込まれる。

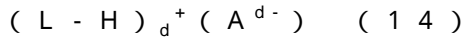
イオン性触媒は、遷移金属化合物を、 $B(C_6F_5)_3$ などのある種の中性ルイス酸と事前に反応させることができ、この中性ルイス酸は、遷移金属化合物の加水分解性配位子(X)と反応すると、 $([B(C_6F_5)_3(X)]^-)$ などのアニオンを形成し、それによって、反応から生成されたカチオン性遷移金属種が安定になる。この触媒は、イオン性の化合物または組成物である活性化剤成分を用いて調製することができ、好ましくはそのようにして調製される。

【0138】

本発明の方法で使用されるイオン性触媒系の調製における活性化剤成分として有用な化合物は、好ましくはプロトンを供与することができるブレンステッド酸であるカチオンと、活性触媒種(第4族カチオン)を安定にすることができ、2個の化合物が組み合わせられるときに形成される、相対的に大きい(嵩高い)適合性の非配位性アニオンとを含み、前記アニオンは、オレフィン性、ジオレフィン性およびアセチレン性不飽和基質、またはエーテル、アミンなどの他の中性ルイス塩基によって非常に置き換えられやすい状態にある。以下2種類の適合性の非配位性アニオンが、1988年に公開された欧州特許出願公開第0277003号および同第0277004号に開示されている。1)電荷を有する中心の金属またはメタロイドのコアに、共有結合により配位しており、かつそれを遮蔽している複数の親油性ラジカルを含むアニオン性配位錯体、ならびに2)カルボラン、メタラカルボランおよびボランなどの複数のホウ素原子を含むアニオン。

【0139】

好ましい一実施形態では、化学量論的活性化剤は、カチオンおよびアニオン成分を含み、次式によって表すことができる。



式中、Lは中性ルイス塩基であり、Hは水素であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸であり、 A^{d-} は、電荷d-を有する非配位性アニオンであり、dは、1、2または3である。

カチオン成分 $(L-H)_d^+$ には、プロトン化されたルイス塩基などのブレンステッド酸が含まれる場合があり、これは、遷移金属を含有する嵩高い配位子のメタロセン触媒前駆体のアルキルまたはアリールなどの部分をプロトン化し、それによってカチオン性遷移金属種をもたらすことができる。

10

【0140】

活性化カチオン $(L-H)_d^+$ は、プロトンを遷移金属触媒作用性の前駆体に供与し、それによって遷移金属カチオンをもたらすことができるブレンステッド酸であってよく、これには、アンモニウム、オキソニウム、ホスホニウム、シリリウムおよびその混合物、好ましくはメチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-プロモN,N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N,N-ジメチルアニリンのアンモニウム；トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンおよびジフェニルホスフィン由来のホスホニウム；ジメチルエーテル ジエチルエーテルなどのエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキサン由来のオキソニウム；ジエチルチオエーテルなどのチオエーテルおよびテトラヒドロチオフェン由来のスルホニウム、ならびにその混合物が含まれる。

20

【0141】

アニオン成分 A^{d-} には、式 $[M^{k+}Q_n]^{d-}$ を有するものが含まれ、ここで、kは、1、2または3であり、nは、2、3、4、5または6であり、 $n-k=d$ であり、Mは、元素周期表の第13族から選択される元素、好ましくはホウ素またはアルミニウムであり、Qは、独立に、水素化物、架橋または非架橋ジアルキルアミド、ハロゲン化物、アルコキシド、アリーロキシド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ハロカルビル、置換ハロカルビルおよびハロ置換ヒドロカルビルラジカルであり、前記Qは、最大20個の炭素原子を有し、ただし1以下の発生率でQはハロゲン化物である。好ましくは、各Qは、1~20個の炭素原子を有するフッ素化ヒドロカルビル基であり、より好ましくは各Qは、フッ素化アリール基であり、最も好ましくは各Qは、ペンタフルオリル(pentafluoryl)アリール基である。適切な A^{d-} の例には、米国特許第5,447,895号に開示されているジボロン化合物も含まれ、この文書は参照によって本明細書に完全に組み込まれる。

30

【0142】

本発明の方法の触媒系の調製において活性化共触媒として使用できるホウ素化合物の例示的であるが非限定的な例は、三置換アンモニウム塩、例えばトリメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラフェニルボレート、トリ(t-ブチル)アンモニウムテトラフェニルボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-ジメチル-(2,4,6-トリメチルアニリニウム)テトラフェニルボレート、トロピリウム(tropilium)テトラフェニルボレート、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート トリエチルシリリウムテトラフェニルボレート、ベンゼン(ジアゾニウム)テトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)

40

50

3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、トリ(n - ブチル)アンモニウムテトラキス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、トリ(t - ブチル)アンモニウムテトラキス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、
 , - ジメチルアニリニウムテトラキス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、
 , - ジエチルアニリニウムテトラキス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、

【0144】

N, N - ジメチル - (2, 4, 6 - トリメチルアニリニウム)テトラキス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、トロピリウムテトラキス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、トリエチルシリリウムテトラキス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、ならびにジアルキルアンモニウム塩、例えばジ - (i - プロピル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートおよびジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ならびに追加の三置換ホスホニウム塩、例えばトリ(o - トリル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートおよびトリ(2, 6 - ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートである。

10

20

【0145】

最も好ましくは、イオン性の化学量論的活性化剤(L - H)_d⁺(A^{d-})は、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロピフェニル)ボレート、
 , - ジメチルアニリニウムテトラキス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(パーフルオロピフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、またはトリフェニルカルベニウムテトラキス(パーフルオロフェニル)ボレートである。

30

一実施形態では、活性プロトンを含んでいるが、嵩高い配位子のメタロセン触媒カチオンおよびそれらの非配位性アニオンを生成することができるイオン化させるイオン性化合物を使用する活性化方法も企図され、この化合物は、欧州特許出願公開第0 4 2 6 6 3 7号、同第0 5 7 3 4 0 3号および米国特許第5, 3 8 7, 5 6 8号に記載されており、これらの文書はすべて参照によって本明細書に組み込まれる。

【0146】

用語「非配位性アニオン」(NCA)は、前記カチオンには配位しないか、または前記カチオンにごく弱く配位し、それによって中性ルイス塩基によって非常に置き換えられやすい状態に保たれるアニオンを意味する。「適合性の」非配位性アニオンは、最初に形成された錯体が分解するとき、中性まで分解されないアニオンである。さらにこのアニオンは、アニオン性置換基またはフラグメントに、中性の4配位メタロセン化合物およびアニオン由来の中性副生成物を形成させるように、これらの置換基またはフラグメントをカチオンに移動させないようにする。本発明の有用な非配位性アニオンは、メタロセンカチオンのイオン電荷を+1の平衡に保つという意味でメタロセンカチオンを安定にし、さらには、重合中にエチレン性またはアセチレン性不飽和モノマーによって非常に置き換えられやすい状態に保たれる適合性アニオンである。これらの活性化剤化合物または共触媒に加えて、トリ - イソブチルアルミニウムまたはトリ - オクチルアルミニウムなどの捕捉剤が使用される。

40

【0147】

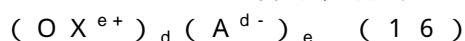
本発明の方法はまた、最初は中性ルイス酸であるが、本発明の化合物と反応すると、カ

50

チオン性金属錯体および非配位性アニオン、または双性イオン性錯体を形成する共触媒化合物または活性化剤化合物を用いることができる。例えば、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素またはアルミニウムは、ヒドロカルビルまたは水素化物配位子を引き抜くように作用して、本発明のカチオン性金属錯体および安定化させる非配位性アニオンを生成する。類似の第4族メタロセン化合物の例については、欧州特許出願公開第0427697号および同第0520732号を参照されたい。また、欧州特許出願第0495375号の方法および化合物を参照されたい。類似の第4族化合物を使用する双性イオン性錯体の形成については、米国特許第5,624,878号および同第5,486,632号および同第5,527,929号を参照されたい。

【0148】

イオンを形成する別の適切な活性化共触媒は、カチオン性酸化剤と、適合性の非配位性アニオンとの塩を含み、次式によって表される。



式中、 OX^{e+} は、電荷 $e+$ を有するカチオン性酸化剤であり、 e は、1、2または3であり、 A^{d-} は、電荷 $d-$ を有する非配位性アニオンであり、 d は、1、2または3である。カチオン性酸化剤の例には、フェロセニウム、ヒドロカルビル置換フェロセニウム、 Ag^+ または Pb^{+2} が含まれる。 A^{d-} の好ましい実施形態は、ブレンステッド酸を含有する活性化剤に関して既に定義されているアニオン、特にテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである。

【0149】

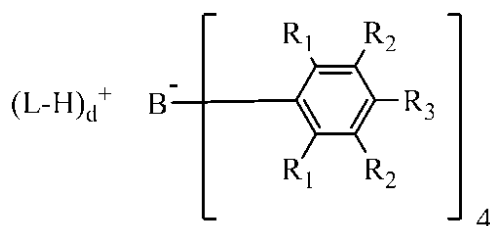
NCA活性化剤（または非アルモキサン活性化剤）対触媒の一般的な比は、1：1モル比である。他の好ましい範囲には、0.1：1～100：1、あるいは0.5：1～200：1、あるいは1：1～500：1、あるいは1：1～1000：1が含まれる。特に有用な範囲は、0.5：1～10：1、好ましくは1：1～5：1である。

【0150】

嵩高活性化剤

「嵩高活性化剤(bulky activator)」は、本明細書で使用される場合、次式によって表されるアニオン性活性化剤を指す。

【化38】



[式中、

各 R_1 は、独立に、ハロゲン化物、好ましくはフッ化物であり、

各 R_2 は、独立に、ハロゲン化物、 $C_6 - C_{20}$ 置換芳香族ヒドロカルビル基、または式 - O - Si - R_a （式中、 R_a は、 $C_1 - C_{20}$ ヒドロカルビルまたはヒドロカルビルシリル基である）のシロキシ基であり（好ましくは R_2 は、フッ化物または全フッ素置換フェニル基である）、

各 R_3 は、ハロゲン化物、 $C_6 - C_{20}$ 置換芳香族ヒドロカルビル基、または式 - O - Si - R_a （式中、 R_a は、 $C_1 - C_{20}$ ヒドロカルビルまたはヒドロカルビルシリル基である）のシロキシ基であり（好ましくは R_3 は、フッ化物または C_6 全フッ素置換芳香族ヒドロカルビル基である）、 R_2 および R_3 は、1つまたは複数の飽和または不飽和の、置換または非置換の環を形成することができ（好ましくは R_2 および R_3 は、全フッ素置換フェニル環を形成する）、

L は、中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ は、ブレンステッド酸であり、 d は、1、2または3であり、

10

20

30

40

50

アニオンは、 1020 g/mol を超える分子量を有し、
B原子上の置換基の少なくとも3個は、それぞれ、 250 立方 を超える、あるいは 300 立方 を超える、あるいは 500 立方 を超える分子体積を有する]

【0151】

「分子体積」は、本明細書では、溶液中の活性化剤分子の空間立体的な嵩に類似するものとして使用される。異なる分子体積を有する置換基を比較すると、より小さい分子体積を有する置換基は、より大きい分子体積を有する置換基と比較して「嵩高くない」とみなすことができる。逆に、より大きい分子体積を有する置換基は、より小さい分子体積を有する置換基よりも「嵩高い」とみなすことができる。

【0152】

分子体積は、"A Simple "Back of the Envelope" Method for Estimating the Densities and Molecular Volumes of Liquids and Solids" Journal of Chemical Education, Vol. 71, No. 11, November 1994, pp. 962-964に報告されている通りに算出することができる。分子体積(MV)(単位は立方)は、式 $MV = 8.3 V_S$ (V_S は、スケーリングされた体積である)を使用して算出される。 V_S は、構成要素である原子の相対的体積の合計であり、相対的体積の以下の表を使用して、置換基の分子式から算出される。縮合環については、 V_S は、縮合環1個当たり7.5%減少する。

【0153】

【表1】

元素	相対的体積
H	1
短い第1の周期、LiからF	2
短い第2の周期、NaからCl	4
長い第1の周期、KからBr	5
長い第2の周期、RbからI	7.5
長い第3の周期、CsからBi	9

本明細書に適した活性化剤の例示的な嵩高い置換基、ならびにそれらのそれぞれのスケーリングされた体積および分子体積を、以下の表に示す。点線の結合は、先の一般式と同様に、ホウ素との結合を示している。

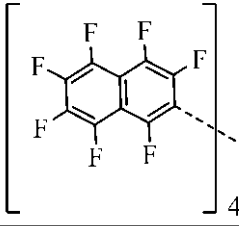
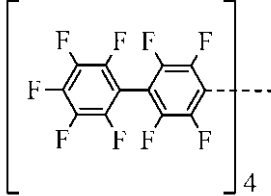
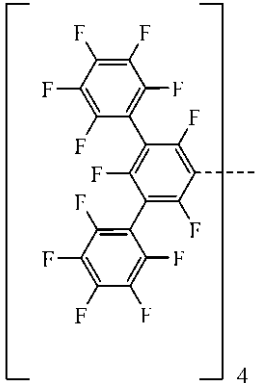
【0154】

10

20

30

【化39】

活性化剤	ホウ素置換基の構造	各置換基の分子式	V _s	置換基1個当たりのMV(Å ³)	全MV(Å ³)
ジメチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート		C ₁₀ F ₇	34	261	1044
ジメチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート		C ₁₂ F ₉	42	349	1396
[4-tブチル-PhNMe ₂ H] [(C ₆ F ₃ (C ₆ F ₅) ₂) ₄]B		C ₁₈ F ₁₃	62	515	2060

10

20

【0155】

本明細書の触媒系において有用な、例示的な嵩高活性化剤には、トリメチルアンモニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリ(t-ブチル)アンモニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、
 , -ジメチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、
 , -ジエチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、N,N-ジメチル-(2,4,6-トリメチルアニリニウム)テトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トロピリウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリエチルシリリウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリ(t-ブチル)アンモニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、
 , -ジメチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、
 , -ジエチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、N,N-ジメチル-(2,4,6-トリメチルアニリニウム)テトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トロピリウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス(パーフルオロ

30

40

50

ビフェニル)ポレート、トリエチルシリリウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ポレート、ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(パーフルオロビフェニル)ポレート、[4-t-ブチル-PhNMe₂H][(C₆F₃(C₆F₅)₂)₄B]および米国特許第7,297,653号に開示されているタイプが含まれる。

【0156】

活性化剤の組合せ

本発明の範囲には、触媒化合物が、前述の1つまたは複数の活性化剤または活性化方法と組み合わせられ得ることが含まれる。例えば、活性化剤の組合せは、米国特許第5,153,157号、同第5,453,410号、欧州特許出願公開第0573120号、PCT国際公開第94/07928号および同第95/14044号に記載されている。これらの文書はすべて、アルモキサンを、イオン化させる活性化剤と組み合わせて使用することについて論じている。

10

【0157】

(iii)任意選択の共活性化剤および捕捉剤

これらの活性化剤化合物に加えて、捕捉剤または共活性化剤を使用することもできる。共活性化剤(または捕捉剤)として利用できるアルミニウムアルキルまたは有機アルミニウム化合物には、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、およびトリ-n-オクチルアルミニウムが含まれる。

20

【0158】

(iv)任意選択の担持材料

本明細書の実施形態では、触媒系は、不活性な担持材料を含むことができる。好ましくは、担持材料は、多孔質担持材料、例えばタルクおよび無機酸化物である。他の担持材料には、ゼオライト、粘土、有機粘土、または任意の他の有機もしくは無機担持材料等、またはその混合物が含まれる。

【0159】

好ましくは、担持材料は、微粉化形態の無機酸化物である。本明細書でメタロセン触媒系において使用するのに適した無機酸化物材料には、シリカ、アルミナなどの第2、第4、第13および第14族金属酸化物、ならびにその混合物が含まれる。単独で、またはシリカもしくはアルミナと組み合わせて用いることができる他の無機酸化物は、マグネシア、チタニア、ジルコニア等である。しかし、他の適切な担持材料、例えば微粉化ポリエチレンなどの微粉化した官能化ポリオレフィンを用いることもできる。特に有用な担持体には、マグネシア、チタニア、ジルコニア、モンモリロナイト、フィロシリケート、ゼオライト、タルク、粘土等が含まれる。また、これらの担持材料の組合せ、例えば、シリカ-クロム、シリカ-アルミナ、シリカ-チタニア等を使用することもできる。好ましい担持材料には、Al₂O₃、rO₂、SiO₂およびその組合せ、より好ましくはSiO₂、Al₂O₃、またはSiO₂/Al₂O₃が含まれる。

30

【0160】

好ましくは担持材料、最も好ましくは無機酸化物は、約10~約700m²/gの範囲の表面積、約0.1~約4.0cc/gの範囲の細孔容積、および約5~約500μmの範囲の平均粒径を有する。より好ましくは、担持材料の表面積は、約50~約500m²/gの範囲で、細孔容積は約0.5~約3.5cc/gであり、平均粒径は約10~約200μmである。最も好ましくは、担持材料の表面積は、約100~約400m²/gの範囲であり、細孔容積は約0.8~約3.0cc/gであり、平均粒径は約5~約100μmである。本発明において有用な担持材料の平均細孔は、10~1000、好ましくは50~約500、最も好ましくは75~約350の範囲である。いくつかの実施形態では、担持材料は、表面積の大きい非晶質シリカであり(表面積=300m²/gm、細孔容積1.65cm³/gm)、その例は、W.R. Grace and CompanyのDavison Chemical Divisionから商標DAVISON 952またはDAVISON 955で市販されている。他の実施形態では、DAVI

40

50

D S O N 9 4 8 が使用される。

【 0 1 6 1 】

担持材料は、乾燥しているべきであり、すなわち水が吸収されていない状態にすべきである。担持材料の乾燥は、約 1 0 0 ~ 約 1 0 0 0 、好ましくは少なくとも約 6 0 0 で加熱または焼成することによって行うことができる。担持材料がシリカである場合には、少なくとも約 2 0 0 、好ましくは約 2 0 0 ~ 約 8 5 0 、最も好ましくは約 6 0 0 にして、約 1 分 ~ 約 1 0 0 時間、約 1 2 時間 ~ 約 7 2 時間、または約 2 4 時間 ~ 約 6 0 時間加熱される。焼成された担持材料は、本発明の触媒系を生成するために、少なくともいくつかの反応性ヒドロキシル (O H) 基を有していなければならない。次に、焼成された担持材料は、少なくとも 1 つのメタロセン化合物および活性化剤を含む少なくとも 1 つの重合触媒と接触させられる。

10

【 0 1 6 2 】

担持触媒系の生成方法

反応性表面基、一般にヒドロキシル基を有する担持材料は、非極性溶媒中でスラリー化され、得られたスラリーは、メタロセン化合物および活性化剤の溶液と接触させられる。溶媒中の担持材料のスラリーは、担持材料を溶媒に導入し、その混合物を約 0 ~ 約 7 0 、好ましくは約 2 5 ~ 約 6 0 、好ましくは室温にして加熱することによって調製される。接触時間は、一般に、約 0 . 5 時間 ~ 約 2 4 時間、約 0 . 5 時間 ~ 約 8 時間、または約 0 . 5 時間 ~ 約 4 時間の範囲である。

適切な非極性溶媒は、本明細書で使用される反応物、すなわち活性化剤およびメタロセン化合物のすべてを、少なくとも部分的に溶かし、反応温度で液体にする材料である。好ましい非極性溶媒は、アルカン、例えばイソペンタン、ヘキサン、n - ヘプタン、オクタン、ノナンおよびデカンであるが、シクロアルカン、例えばシクロヘキサン、芳香族、例えばベンゼン、トルエンおよびエチルベンゼンを含む様々な他の材料を用いることもできる。

20

【 0 1 6 3 】

本明細書の実施形態では、担持材料上の反応基が滴定されるように、担持材料をメタロセン化合物および活性化剤の溶液と接触させて、担持重合触媒を形成する。メタロセン化合物、活性化剤および担持材料の接触時間は、担持材料上の反応基の滴定に必要な時間である。「滴定する」とは、担持材料の表面上の利用可能な反応基と反応させ、それによって表面のヒドロキシル基を、少なくとも 8 0 %、少なくとも 9 0 %、少なくとも 9 5 %、または少なくとも 9 8 % 低減することを意味する。表面反応基の濃度は、焼成温度および使用される担持材料のタイプに応じて決定することができる。担持材料を焼成する温度は、メタロセン化合物および活性化剤との反応に利用可能な担持材料上の表面反応基の数に影響を及ぼし、乾燥温度が高いほど、その部位の数は少なくなる。例えば、担持材料がシリカである場合、最初の触媒系合成ステップにおいて使用する前に窒素と共に流動化させ、約 6 0 0 で 1 6 時間加熱することによって脱水すると、一般には、1 グラム当たり約 0 . 7 ミリモル (m m o l / g m) の表面のヒドロキシル基濃度が達成される。したがって、活性化剤と、キャリア上の表面反応基の正確なモル比は、変わることになる。好ましくは、このモル比は、過剰の活性化剤が溶液中に残らずに担持材料上に沈着するように、活性化剤の限量のみが溶液に確実に添加されるように、個々の場合に応じて決定される。

30

40

【 0 1 6 4 】

溶液中に過剰量が残らずに担持材料上に沈着する活性化剤の量は、例えば、活性化剤が、¹H N M R などの当技術分野で公知の任意の技術によって溶媒中の溶液として検出されるまで、活性化剤を、溶媒中のキャリアのスラリーに添加すると同時に、そのスラリーを攪拌することによって、任意の従来方式で決定することができる。例えば、約 6 0 0 で加熱されたシリカ担持材料については、スラリーに添加される活性化剤の量は、B とシリカ上のヒドロキシル基 (O H) のモル比が、約 0 . 5 : 1 ~ 約 4 : 1、好ましくは約 0 . 8 : 1 ~ 約 3 : 1、より好ましくは約 0 . 9 : 1 ~ 約 2 : 1、最も好ましくは約 1 :

50

1 になるような量である。シリカ上の B の量は、Encyclopedia of Materials Characterization, C. R. Brundle, C. A. Evans, Jr. and S. Wilson, eds., Butterworth-Heinemann, Boston, Mass., 1992, pp. 633-644の J. W. Olesik, "Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy"に記載されている ICPES (誘導結合プラズマ発光分析)を使用することによって決定することができる。別の実施形態では、担持体上に沈着する量を超過するような量の活性剤を添加し、次に、例えば濾過し、洗浄することによって任意の過剰の活性化剤を除去することも可能である。

【0165】

別の実施形態では、本発明は、以下に関する。

1. 300 g/mol以上のMn (^1H NMRによって測定)、好ましくは300~60,000 g/mol、好ましくは400~50,000 g/mol、好ましくは500~35,000 g/mol、好ましくは300~15,000 g/mol、好ましくは400~12,000 g/mol、または好ましくは750~10,000 g/molのMnを有し、

10

【0166】

(i) 約20~約99.9 mol%の少なくとも1つのC₅-C₄₀高級オレフィン、約25~約90 mol%、約30~約85 mol%、約35~約80 mol%、約40~約75 mol%、または約50~約95 mol%の少なくとも1つのC₅-C₄₀高級オレフィン、好ましくは2種以上のC₅-C₄₀高級オレフィン(好ましくは、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロドデセン、7-オキサノルボルネン、7-オキサノルボルナジエン、その置換誘導体、およびその異性体から選択される)、および

20

(ii) 約0.1~約80 mol%、約5 mol%~約70 mol%、約10~約65 mol%、約15~約55 mol%、約25~約50 mol%、または約30~約80 mol%のプロピレンを含み、

アリル鎖末端を少なくとも40%、アリル鎖末端を少なくとも50%、アリル鎖末端を少なくとも60%、アリル鎖末端を少なくとも70%、またはアリル鎖末端を少なくとも80%、アリル鎖末端を少なくとも90%、アリル鎖末端を少なくとも95%有し、

いくつかの実施形態では、イソブチル鎖末端対アリル鎖末端の比が、0.70:1未満、0.65:1未満、0.60:1未満、0.50:1未満、または0.25:1未満であり、

30

他の実施形態では、アリル鎖末端対ビニリデン基の比が、2:1超、2.5:1超、3:1超、5:1超、または10:1超である、高級オレフィンコポリマー。

2. ^1H NMRによって測定して、鎖1個当たり1個の不飽和を仮定して、少なくとも36個の炭素原子を有するオレフィンを、コポリマー組成物の重量に対して少なくとも50重量%含む、パラグラフ1の高級オレフィンコポリマー。

3. コポリマー組成物の重量に対して、20重量%未満、好ましくは10重量%未満、好ましくは5重量%未満、またはより好ましくは2重量%未満の二量体および三量体を含む、パラグラフ1および2の高級オレフィンコポリマー。

40

【0167】

4. 60 で1,000 cP超、12,000 cP超、または100,000 cP超(あるいは、200,000 cP:1未満50,000 cP未満、または100,000 cP未満)の粘度を有する、パラグラフ1~3の高級オレフィンコポリマー。

5. 300 g/mol以上のMn (^1H NMRによって測定)、好ましくは300~60,000 g/molのMnを有し、(i) 約80~約99.9 mol%、好ましくは約85~約99.9 mol%、より好ましくは約90~約99.9 mol%の少なくとも1つのC₄オレフィン、および(ii) 約0.1~約20 mol%、好ましくは約0.1~約15 mol%、より好ましくは約0.1~約10 mol%のプロピレンを含み、アリル鎖末端を少なくとも40%、好ましくはアリル鎖末端を少なくとも50%、アリル鎖末端

50

を少なくとも60%、アリル鎖末端を少なくとも70%、またはアリル鎖末端を少なくとも80%、アリル鎖末端を少なくとも90%、アリル鎖末端を少なくとも95%を有し、いくつかの実施形態では、イソブチル鎖末端対アリル鎖末端の比が、0.70:1未満、0.65:1未満、0.60:1未満、0.50:1未満、または0.25:1未満であり、さらなる実施形態では、アリル鎖末端対ビニリデン基の比が、2:1超、2.5:1超、3:1超、5:1超、または10:1超である、高級オレフィンコポリマー。

6. (i) 約20~約99.9mol% (好ましくは約25~約90mol%、約30~約85mol%、約35~約80mol%、約40~約75mol%、または約50~約95mol%) の少なくとも1つのC₅-C₄₀高級オレフィン、好ましくは2種以上のC₅-C₄₀高級オレフィン (好ましくは、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロドデセン、7-オキサノルボルネン、7-オキサノルボルナジエン、その置換誘導体、およびその異性体から選択される) と、

【0168】

(ii) 約0.1~約80mol% (好ましくは約5mol%~約70mol%、約10~約65mol%、約15~約55mol%、約25~約50mol%、または約30~約80mol%) のプロピレンと、

(iii) 場合によっては、エチレンと

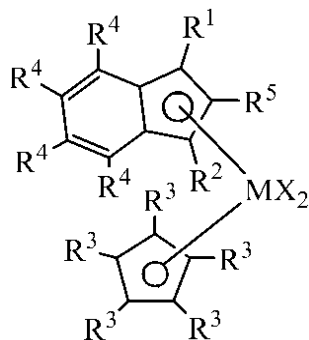
を接触させることを含む、パラグラフ1~4の高級オレフィンコポリマーを生成する方法であって、

その接触が、活性化剤、および次式の少なくとも1つによって表される少なくとも1つのメタロセン化合物を含む触媒系の存在下で起こる、方法。

(i)

【0169】

【化40】

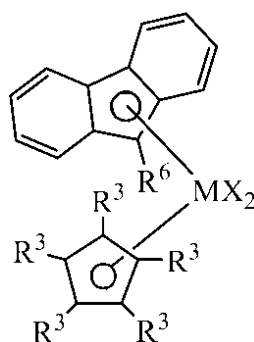


式 I

または (ii)

【0170】

【化41】

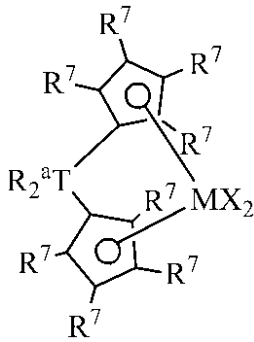


式 II

または (iii)

【 0 1 7 1 】

【 化 4 2 】



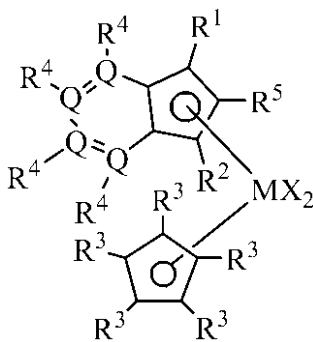
10

式 I I I

または (i v)

【 0 1 7 2 】

【 化 4 3 】



20

式 I V

[式中、

M は、ハフニウムまたはジルコニウムであり、

各 X は、独立に、1 ~ 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルおよびその組合せからなる群から選択され (2 個の X は、縮合環または環系の一部を形成していてもよい)、

30

各 Q は、独立に、炭素またはヘテロ原子であり、

各 R¹ は、独立に、C₁ - C₈ アルキル基であり、R² は、R¹ と同じでも異なってもよく、

【 0 1 7 3 】

各 R² は、独立に、C₁ - C₈ アルキル基であり、

各 R³ は、独立に、水素であり、または 1 ~ 8 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビル基であり、ただし、少なくとも 3 個の R³ 基は、水素ではなく、

各 R⁴ は、独立に、水素、または置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、もしくはヘテロ原子含有基であり、

40

R⁵ は、水素または C₁ - C₈ アルキル基であり、R⁶ は、水素または C₁ - C₈ アルキル基であり、

各 R⁷ は、独立に、水素または C₁ - C₈ アルキル基であり、ただし、少なくとも 7 個の R⁷ 基は、水素ではなく、

R₂^aT は、架橋基であり、T は、第 14 族の元素 (好ましくは C、Si または Ge) であり、

各 R^a は、独立に、水素、ハロゲンまたは C₁ - C₂₀ ヒドロカルビルであり、

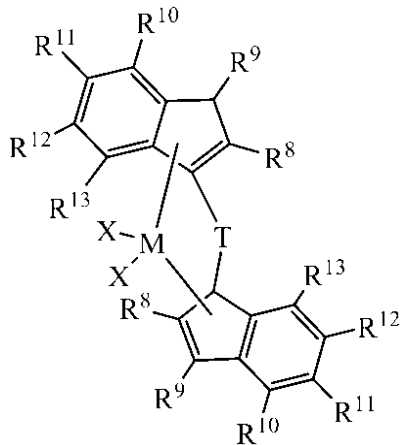
2 個の R^a は、芳香族の、部分的に飽和の、または飽和の環式または縮合環系を含む環式構造を形成していてもよく、ただしさらに、任意の 2 個の隣接する R 基は、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、その環は、芳香族であってもよく、部分的に

50

飽和しているか、または飽和していてもよい]、
 または (v)

【0174】

【化44】



10

式V

【0175】

[式中、

Mは、ハフニウムまたはジルコニウムであり、

各Xは、独立に、1~20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン化物、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルおよびその組合せからなる群から選択され(2個のXは、縮合環または環系の一部を形成していてもよい)、

各R⁸は、独立に、C₁-C₁₀アルキル基であり、

各R⁹は、独立に、C₁-C₁₀アルキル基であり、

【0176】

各R¹⁰は、水素であり、

各R¹¹、R¹²およびR¹³は、独立に、水素、または置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、もしくはヘテロ原子含有基であり、

Tは、好ましくは式R₂^aJによって表される架橋基であり、Jは、第14族の元素(好ましくはC、SiまたはGe)であり、

各R^aは、独立に、水素、ハロゲンまたはC₁-C₂₀ヒドロカルビルであり、

2個のR^aは、芳香族の、部分的に飽和の、または飽和の環式または縮合環系を含む環式構造を形成していてもよく、ただしさらに、任意の2個の隣接するR基は、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、その環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよく、

ただしさらに、隣接するR¹¹、R¹²およびR¹³基のいずれかは、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、その環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよい]、

または (vi)

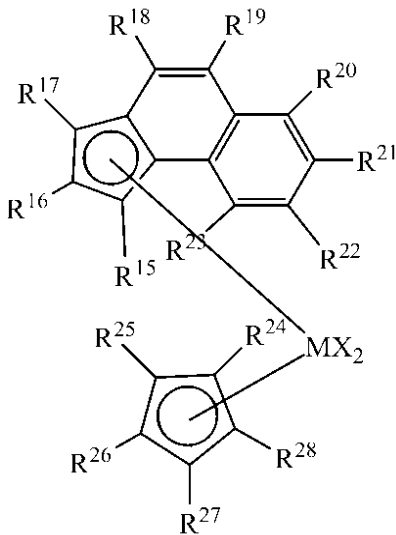
【0177】

20

30

40

【化 4 5】



10

式 V I

【 0 1 7 8 】

[式中、

M は、ハフニウムまたはジルコニウムであり、

20

各 X は、独立に、1 ~ 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルまたはその組合せからなる群から選択され、

各 R¹⁵ および R¹⁷ は、独立に、C₁ - C₈ アルキル基であり、

各 R¹⁶、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷ および R²⁸ は、独立に、水素であり、または 1 ~ 8 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビル基であり、C₅ - C₄₀ 高級オレフィンは、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロドデセン、7 - オキサノルボルネン、7 - オキサノルボルナジエン、その置換誘導体、およびその異性体から選択される]

30

7. (i) 約 80 ~ 約 99.9 mol %、好ましくは約 85 ~ 約 99.9 mol %、より好ましくは約 90 ~ 約 99.9 mol % の少なくとも 1 つの C₄ オレフィン (好ましくは、1 - ブテンを含む混合ブテンストリームが使用される) と、

(ii) 約 0.1 ~ 約 20 mol %、好ましくは約 0.1 ~ 約 15 mol %、より好ましくは約 0.1 ~ 約 10 mol % のプロピレンと、

(iii) 場合によっては、エチレンと

を接触させることを含む、パラグラフ 1 ~ 4 の高級オレフィンコポリマーを生成する方法であって、

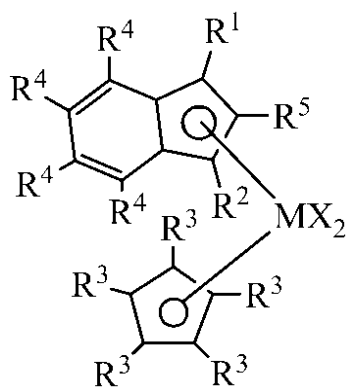
その接触が、活性化剤、および次式の少なくとも 1 つによって表される少なくとも 1 つのメタロセン化合物を含む触媒系の存在下で起こる、方法。

40

(i)

【 0 1 7 9 】

【化46】



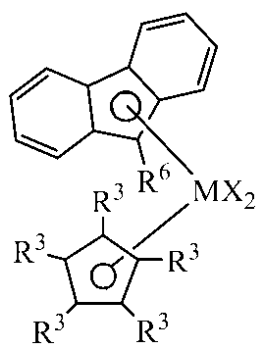
10

式 I

または (i i)

【0180】

【化47】



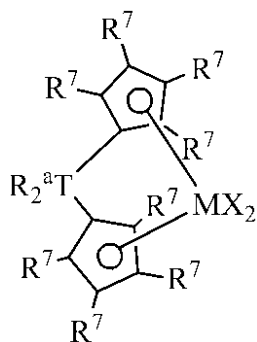
20

式 I I

または (i i i)

【0181】

【化48】



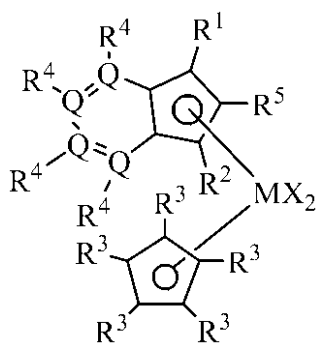
30

式 I I I

または (i v)

【0182】

【化49】



50

式 I V

【 0 1 8 3 】

[式中、

M は、ハフニウムまたはジルコニウムであり、

各 X は、独立に、1 ~ 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルおよびその組合せからなる群から選択され（2 個の X は、縮合環または環系の一部を形成していてもよい）、

各 Q は、独立に、炭素またはヘテロ原子であり、

各 R¹ は、独立に、C₁ - C₈ アルキル基であり、R¹ は、R² と同じでも異なっていてもよく、

【 0 1 8 4 】

各 R² は、独立に、C₁ - C₈ アルキル基であり、

各 R³ は、独立に、水素であり、または 1 ~ 8 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビル基であり、ただし、少なくとも 3 個の R³ 基は、水素ではなく、

各 R⁴ は、独立に、水素、または置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、もしくはヘテロ原子含有基であり、

R⁵ は、水素または C₁ - C₈ アルキル基であり、R⁶ は、水素または C₁ - C₈ アルキル基であり、

各 R⁷ は、独立に、水素または C₁ - C₈ アルキル基であり、ただし、少なくとも 7 個の R⁷ 基は、水素ではなく、

R₂^a T は、架橋基であり、T は、第 14 族の原子、好ましくは C、Si または Ge であり、

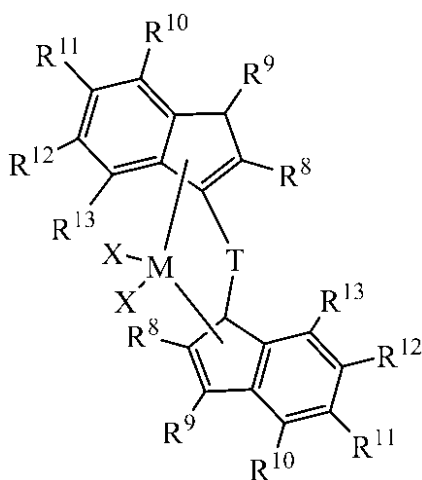
各 R^a は、独立に、水素、ハロゲンまたは C₁ - C₂₀ ヒドロカルビルであり、

2 個の R^a は、芳香族の、部分的に飽和の、または飽和の環式または縮合環系を含む環式構造を形成していてもよく、ただしさらに、任意の 2 個の隣接する R 基は、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、その環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよい）、

または (v)

【 0 1 8 5 】

【 化 5 0 】



式 V

【 0 1 8 6 】

[式中、

M は、ハフニウムまたはジルコニウムであり、

各 X は、独立に、1 ~ 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン化物、ジエン、アミン、ホスフィ

10

20

30

40

50

ン、エーテルおよびその組合せからなる群から選択され（２個の X は、縮合環または環系の一部を形成していてもよい）、

各 R^8 は、独立に、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基であり、

各 R^9 は、独立に、 $C_1 - C_{10}$ アルキル基であり、

各 R^{10} は、水素であり、

【 0 1 8 7 】

各 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、独立に、水素、または置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、もしくはヘテロ原子含有基であり、

T は、好ましくは式 $R_2^a J$ によって表される架橋基であり、J は、第 1 4 族の元素（好ましくは C、Si または Ge）であり、

各 R^a は、独立に、水素、ハロゲンまたは $C_1 - C_{20}$ ヒドロカルビルであり、

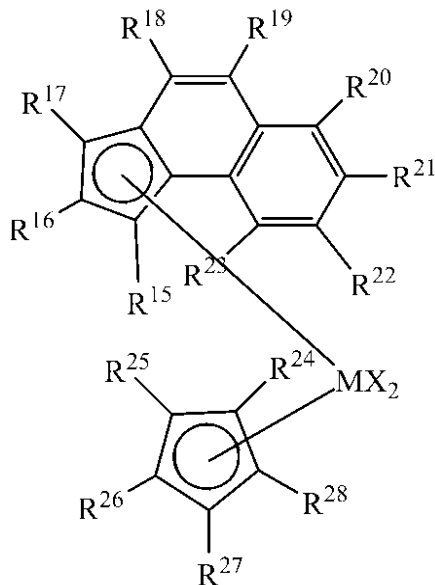
２個の R^a は、芳香族の、部分的に飽和の、または飽和の環式または縮合環系を含む環式構造を形成していてもよく、ただしさらに、任意の 2 個の隣接する R 基は、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、その環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよく、

ただしさらに、隣接する R^{11} 、 R^{12} および R^{13} 基のいずれかは、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、その環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよい）、

または (v i)

【 0 1 8 8 】

【 化 5 1 】



式 V I

【 0 1 8 9 】

[式中、

M は、ハフニウムまたはジルコニウムであり、

各 X は、独立に、1 ~ 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルまたはその組合せからなる群から選択され、

各 R^{15} および R^{17} は、独立に、 $C_1 - C_8$ アルキル基であり、

各 R^{16} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} および R^{28} は、独立に、水素であり、または 1 ~ 8 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビル基である]

8 . 活性化剤が、次式によって表される嵩高活性化剤である、パラグラフ 6 または 7 の方法。

10

20

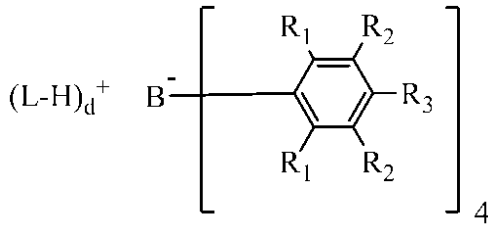
30

40

50

【 0 1 9 0 】

【 化 5 2 】



【 0 1 9 1 】

[式中、

各 R_1 は、独立に、ハロゲン化物、好ましくはフッ化物であり、各 R_2 は、独立に、ハロゲン化物、 $C_6 - C_{20}$ 置換芳香族ヒドロカルビル基、または式 - O - Si - R_a (式中、 R_a は、 $C_1 - C_{20}$ ヒドロカルビルまたはヒドロカルビルシリル基である)のシロキシ基であり、好ましくはフッ化物または C_6 全フッ素置換芳香族ヒドロカルビル基であり、各 R_3 は、ハロゲン化物、 $C_6 - C_{20}$ 置換芳香族ヒドロカルビル基、または式 - O - Si - R_a (式中、 R_a は、 $C_1 - C_{20}$ ヒドロカルビルまたはヒドロカルビルシリル基である)のシロキシ基であり、好ましくはフッ化物または C_6 全フッ素置換芳香族ヒドロカルビル基であり、

L は、中性ルイス塩基であり、

H は、水素であり、

(L - H)⁺は、ブレンステッド酸であり、

d は、1、2または3であり、

アニオンは、1020g/molを超える分子量を有し、

B原子上の置換基の少なくとも3個は、それぞれ、250立方 \AA を超える、あるいは300立方 \AA を超える、またはあるいは500立方 \AA を超える分子体積を有する]

【 0 1 9 2 】

9. 嵩高活性化剤が、トリメチルアンモニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリ(t-ブチル)アンモニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、 C_6F_5 -ジメチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、 C_6F_5 -ジエチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、N,N-ジメチル-(2,4,6-トリメチルアニリニウム)テトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トロピリウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリエチルシリリウムテトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(パーフルオロナフチル)ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリ(t-ブチル)アンモニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、 C_6F_5 -ジメチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、 C_6F_5 -ジエチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、N,N-ジメチル-(2,4,6-トリメチルアニリニウム)テトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トロピリウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリエチルシリリウ

10

20

30

40

50

ムテトラキス（パーフルオロビフェニル）ボレート、ベンゼン（ジアゾニウム）テトラキス（パーフルオロビフェニル）ボレート、 $[4-t\text{-ブチル-PhNMe}_2\text{H}][(\text{C}_6\text{F}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_4\text{B}]$ （式中、Phはフェニルであり、Meはメチルである）の少なくとも1つである、パラグラフ6または7の方法。

10. パラグラフ1～5の高級オレフィンコポリマー、またはパラグラフ6～9の方法によって生成された高級オレフィンコポリマーを含み、好ましくは潤滑剤ブレンドである組成物。

11. パラグラフ10の組成物の、潤滑剤としての使用。

【実施例】

【0193】

生成物の特性の決定

生成物の特性を、 ^1H NMR、GPCおよび ^{13}C NMRによって以下の通り決定した。

【0194】

GPC

Mn、MwおよびMzは、示差屈折率検出器（DRI）を備えた高温サイズ排除クロマトグラフ（SEC、Waters Corporation製またはPolymer Laboratories製のいずれか）を使用することによって測定した。T. Sun, P. Barrant, R. R. ChanceおよびW. W. Graessley, *Macromolecules*, Volume 34, Number 19, p. 6812-6820 (2001)およびそれに引用された参考文献に記載されている実験の詳細を使用した。Polymer Laboratories PLgel製の3本の10mm Mixed-Bカラムを使用した。名目上の流速は $0.5\text{ cm}^3/\text{分}$ であり、名目上の注人体積は $300\text{ }\mu\text{L}$ であった。様々な移送ライン、カラムおよび示差屈折率計（DRI検出器）を、135に維持したオープンに入れた。SEC実験のための溶媒は、抗酸化剤としてのブチル化ヒドロキシルエン6グラムを、Aldrichの試薬グレード1, 2, 4トリクロロベンゼン（TCB）4リットルに溶解することによって調製した。次に、TCB混合物を $0.7\text{ }\mu\text{m}$ のガラスプレフィルターで濾過し、その後、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ のTeflonフィルターで濾過した。次に、TCBを、オンライン脱気装置で脱気した後、SECに入れた。乾燥ポリマーをガラス容器に入れ、所望の量のTCBを添加し、次に混合物を持続的に攪拌しながら160で約2時間加熱することによって、ポリマー溶液を調製した。すべての量を、重量測定により測定した。ポリマー濃度を表すために使用したTCB密度（単位は質量/体積）は、室温で 1.463 g/mL であり、135で 1.324 g/mL であった。注入濃度は、 $1.0\sim 2.0\text{ mg/mL}$ であり、高分子量の試料では低濃度を使用した。各試料を流す前に、DRI検出器および注入器をパージした。次に、装置内の流速を 0.5 mL/分 に増大し、DRIを8～9時間静置して安定にした後、最初の試料を注入した。クロマトグラムの各点における濃度cを、以下の等式を使用して、ベースラインを差し引いたDRI信号である I_{DRI} から算出した。

【0195】

$$c = K_{\text{DRI}} I_{\text{DRI}} / (dn/dc)$$

式中、 K_{DRI} は、DRIの較正によって決定される定数であり、 (dn/dc) は、その系の屈折率の増分である。TCBについては、135および $\lambda = 690\text{ nm}$ において屈折率 $n = 1.500$ である。本発明および添付の特許請求の範囲の目的では、プロピレンポリマーについては $(dn/dc) = 0.104$ であり、その他については0.1である。このSEC法の説明を通して使用されるパラメータの単位は、以下の通りである。濃度は g/cm^3 で表し、分子量は g/mol で表し、固有粘度は dL/g で表した。

【0196】

^{13}C NMR

^{13}C NMRデータは、 100 MHz の ^{13}C 周波数で120において収集した。すべての取得期間中、ゲーティングなしに掃引矩形波変調を使用する連続的な広帯域プロトンデカップリングにより、90度パルス、 $0.1\sim 0.12\text{ Hz}$ のデジタル分解能を与える

10

20

30

40

50

ように調整された取得時間、少なくとも10秒パルスの取得遅延時間を用いた。対象となる信号を測定するのに適した信号対ノイズレベルをもたらす時間平均化により、スペクトルを取得した。試料を、テトラクロロエタン-d₂に濃度10重量%~15重量%で溶解した後、分光計磁石に挿入した。

データ分析の前に、TCE溶媒信号の化学シフトを74.39ppmに設定することによって、スペクトルを参照した。

【0197】

鎖末端を、量子化のために以下の表に示した信号を使用して同定した。n-ブチルおよびn-プロピルは、以下の表に示した鎖末端に対して存在度が低かったので(5%未満)報告しなかった。

【表2】

鎖末端	¹³ C NMR化学シフト
P~i-Bu	23.5~25.5ppmおよび25.8~26.3ppm
E~i-Bu	39.5~40.2ppm
P~ビニル	41.5~43ppm
E~ビニル	33.9~34.4ppm

【0198】

¹H NMR

¹H NMRデータは、Varian分光計により250MHz、400MHzまたは500MHzの¹H周波数を使用して(特許請求の範囲の目的では、プロトン周波数400MHzを使用した)、5mmのプロープ内で、室温または120のいずれかで収集した(特許請求の範囲の目的では、120が使用されるべきである)。最大パルス幅45、パルス間隔8秒、および120の過渡応答の信号平均化を使用して、データを記録した。スペクトル信号を統合し、炭素1000個当たりの不飽和タイプの数を、異なる基ごとに1000を掛け、その結果を炭素総数で割ることによって算出した。Mnは、不飽和種の総数を14,000で割ることによって算出した。単位はg/molである。

【0199】

オレフィンタイプごとの化学シフト領域は、以下のスペクトル領域間にあると定義される。

【表3】

不飽和タイプ	領域(ppm)	構造当たりの水素の数
ビニル	4.95-5.10	2
ビニリデン(VYD)	4.70-4.84	2
ビニレン	5.31-5.55	2
三置換	5.11-5.30	1

【0200】

粘度

粘度は、ブルックフィールドデジタル粘度計を使用して測定した。

例で使用したメタロセン

以下のメタロセンを、以下の例で使用した。

【0201】

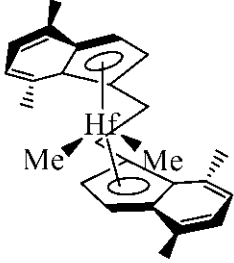
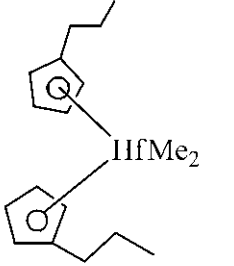
10

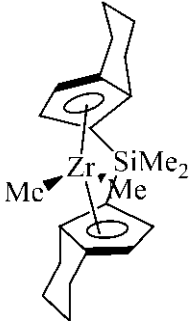
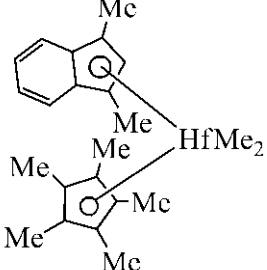
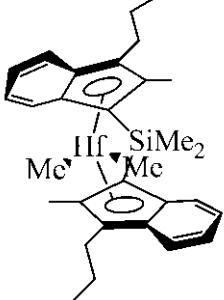
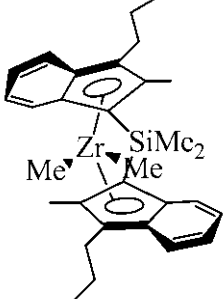
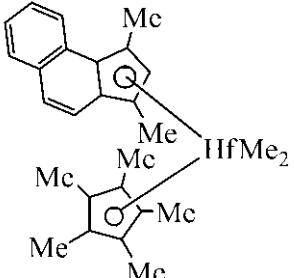
20

30

40

【化 5 3】

メタロセン	構造
A (比較)	
B (比較)	

<p>C (比較)</p>		
<p>D</p>		<p>10</p>
<p>E</p>		<p>20</p>
<p>F</p>		<p>30</p>
<p>G</p>		<p>40</p>

使用した活性化剤

以下の活性化剤を、以下の例で使用した。

【 0 2 0 2 】

【表 4】

活性化剤	化学名
I	ジメチルアニリニウムテトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート
II	ジメチルアニリニウムテトラキス (パーフルオロピフェニル) ボレート
III	ジメチルアニリニウムテトラキス (パーフルオロナフチル) ボレート

【0203】

例 1 ~ 6 の重合条件

重合グレードのプロピレンを使用し、以下の一連のカラムに通過させることによってさらに精製した。Labclear (Oakland, CA) 製の 2250 cc の Oxyclear シリンダー、その後 Aldrich Chemical Company (St. Louis, MI) から購入した乾燥した 3 モルのふるいを充填した 2250 cc カラム、Aldrich Chemical Company から購入した乾燥した 5 モルのふるいを充填した 2 個の 500 cc カラム、Coastal Chemical Company (Abbeville, LA) から購入した ALCOA Selextorb CD (7 x 14 メッシュ) を充填した 1 個の 500 cc カラム、および Coastal Chemical Company から購入した ALCOA Selextorb COS (7 x 14 メッシュ) を充填した 1 個の 500 cc カラム。

【0204】

重合グレードのヘキサンを、一連のカラムに通過させることによってさらに精製した。Labclear 製の 2 個の 500 cc の Oxyclear シリンダー、その後 Aldrich Chemical Company から購入した乾燥した 3 モルのふるいを充填した 2 個の 500 cc カラム、および Aldrich Chemical Company から購入した乾燥した 5 モルのふるいを充填した 2 個の 500 cc カラムを使用した。

【0205】

捕捉剤および共触媒

トリイソブチルアルミニウム (TIBAL) を、Akzo Chemicals, Inc. (Chicago, IL) から得、さらなる精製なしに使用した。トリ n - オクチルアルミニウム (TNOAL) を、Akzo Chemicals, Inc. から得、さらなる精製なしに使用した。

【0206】

反応器の説明および準備

重合は、不活性雰囲気 (N₂) のドライボックス内で、温度制御のための外部ヒーター、ガラスインサート (反応器の内部容積 = 22.5 mL)、セプタム導入部、窒素、プロピレンの調節供給源を備え、使い捨ての PEEK (ポリエーテルエーテルケトン) 機械的攪拌機 (800 RPM) を備えた 48 Cell Parallel Pressure Reactors (PPR) を使用して実施した。PPR は、乾燥窒素を用いて 150 で 5 時間パージし、次に 25 で 5 時間パージすることによって、重合のために準備した。

(例 1) メタロセン E および F を用いる デセン - プロピレン、ヘキセン - プロピレン および デセン - ヘキセン - プロピレン の重合

反応器を、前述の通り準備し、次に 1 - デセン および / または 1 - ヘキセン を充填した。反応器を 25 に加熱し、次にプロピレンを反応器に充填した。次に、捕捉剤 / 共触媒の溶液を、プロセス温度およびプロセス圧力でシリンジを介して反応器に添加した。反応器をプロセス温度 (85) に加熱し、800 RPM で攪拌した。

メタロセン触媒を活性化剤と混合し、トルエン中、周囲温度および周囲圧力で攪拌し、それを溶液としてシリンジを介して反応器に添加して (プロセス温度およびプロセス圧力で)、重合を開始させた。溶液はシリンジを介して添加されるので、ヘキサン溶液もそれ

10

20

30

40

50

らの添加に従って同じシリンジを介して注入して、シリンジ内に最小量の溶液が残るようにする。この手順は、捕捉剤/共触媒溶液ならびに触媒溶液を添加した後に適用する。

プロピレンを、調整器の使用により所望の圧力にした反応器に入れ、重合中に滴下させた。実施中は圧力制御を用いなかった。反応器の温度をモニタし、一般に+/-1の温度範囲内に維持した。およそ50psi(345kPa)デルタの工業用空気を約60秒間添加することによって、重合をクエンチした。重合は、所望の重合時間が経過した後にクエンチされた。反応器を冷却し、ベントした。残りの反応成分を減圧下で除去した後、ポリマーを単離した。報告した収量には、ポリマーおよび残りの触媒の総重量が含まれる。収量を以下の表1Aに列挙する。

【0207】

10

【表5】

表1A プロピレンおよびデセンおよび/またはヘキセンのコポリマーおよびターポリマーを生成するための重合 温度=85°C、反応時間=60分、 [メタロセン]=[活性化剤]= $1.6 \times 10^{-5} M$						
実施	メタロセン	活性化剤	濃度(mol/L)			収量(mg)
			[C ₃]	[C ₆]	[C ₁₀]	
A1	E	III	1.91	3.33	0	970.4
A2	E	III	1.53	3.33	0	800.4
A3	E	III	1.15	3.33	0	510.8
A4	E	III	0.77	3.33	0	332.5
A5	E	III	0.38	3.33	0	296.1
A6	E	III	0	3.33	0	146.5
B1	E	III	1.91	1.66	1.06	1092.7
B2	E	III	1.53	1.66	1.06	708.4
B3	E	III	1.15	1.66	1.06	520.9
B4	E	III	0.77	1.66	1.06	523
B5	E	III	0.38	1.66	1.06	422.2
B6	E	III	ca 0	1.66	1.06	273.5
C1	E	III	1.91	3.33	0	872.9
C2	E	III	1.53	3.33	0	681.6
C3	E	III	1.15	3.33	0	616
C4	E	III	0.77	3.33	0	388.7
C5	E	III	0.38	3.33	0	334.7
C6	E	III	0	3.33	0	240.8
D1	E	III	1.91	1.66	1.06	1049.7
D2	E	III	1.53	1.66	1.06	773.4
D3	E	III	1.15	1.66	1.06	578
D4	E	III	0.77	1.66	1.06	449.2
D5	E	III	0.38	1.66	1.06	426.2
D6	E	III	0	1.66	1.06	305.7

20

30

40

E1	F	II	1.91	3.33	0	676.6
E2	F	II	1.53	3.33	0	395.9
E3	F	II	1.15	3.33	0	355.4
E4	F	II	0.77	3.33	0	192.5
E5	F	II	0.38	3.33	0	135.1
E6	F	II	0	3.33	0	50.7
F1	F	II	1.91	1.66	1.06	837.9
F2	F	II	1.53	1.66	1.06	498.3
F3	F	II	1.15	1.66	1.06	417.2
F4	F	II	0.77	1.66	1.06	309.6
F5	F	II	0.38	1.66	1.06	200.8
F6	F	II	0	1.66	1.06	76.8
G1	F	II	1.91	3.33	0	634.7
G2	F	II	1.53	3.33	0	326.4
G3	F	II	1.15	3.33	0	307.7
G4	F	II	0.77	3.33	0	211.5
G5	F	II	0.38	3.33	0	140.2
G6	F	II	0	3.33	0	15.9
H1	F	II	1.91	1.66	1.06	729.4
H2	F	II	1.53	1.66	1.06	534.4
H3	F	II	1.15	1.66	1.06	459.7
H4	F	II	0.77	1.66	1.06	238
H5	F	II	0.38	1.66	1.06	174.3
H6	F	II	0	1.66	1.06	88

10

20

セル生成物のいくつかの分析データを、以下の表 2 B に示す。

【 0 2 0 8 】

30

【表 6】

表1B プロピレンおよびデセンおよび/またはヘキセンのコポリマーおよびターポリマーの特徴を決定するためのデータ					
実施	ビニル (mol%)	ビニリデン (mol%)	その他 (mol%)	Mn (¹ H NMR)	C ₆ および/またはC ₁₀ (mol%)*
A1	92.3	6.3	1.4	1737	47.9
A2	87.5	8.6	3.9	1664	55.4
A5	75.4	15.9	8.7	1980	84.7
B1	89.1	8.2	2.7	1614	49.0*
B3	85.7	10.2	4.1	2206	64.5*
B6	61.9	26.2	11.9	3744	97.4*
E1	75.4	19.9	4.7	2091	41.5
E4	57.5	29.4	13.1	2744	72.5
F1	73.7	21.4	4.9	2067	44*
F3	68	25.2	6.8	2603	52.8*

10

キー:*ヘキセンのメチルとデセンのメチルは、¹H NMRで別々に定量化するのに十分に分解されなかった。この値は、両方の合計である。

20

【0209】

実施 A 1、A 2 および A 5 は、メタロセン E および活性化剤 I I I を使用するプロピレンおよびヘキセンの共重合である。実施 E 1 および E 4 は、メタロセン F および活性化剤 I I を使用するプロピレンおよびヘキセンの共重合である。本発明者らは、プロピレン含量の増大と同時にビニル (%) が増大したことを観測した。また、プロピレン供給量が減少すると、おそらくはより高い分子量のヘキセンが多く組み込まれることにより、M n が増大することを観測した。

【0210】

実施 B 1、B 3 および B 6 は、メタロセン E および活性化剤 I I I を使用するプロピレン、ヘキセンおよびデセンのターポリマー重合である。実施 F 1 および F 3 は、メタロセン F および活性化剤 I I を使用するプロピレン、ヘキセンおよびデセンのターポリマー重合である。この場合も同様に、プロピレン含量の増大と同時にビニル (%) が増大したことを観測した。また、プロピレン供給量が減少すると、おそらくはより高い分子量のヘキセンおよびデセンが多く組み込まれることにより、M n が増大することを観測した。

30

【0211】

(例 2) メタロセン E および G によるオクテン - プロピレンの共重合

溶液の実施を、以下の通り行った。まず、プロピレンを反応セルに添加し、次にオクテンおよびイソヘキサンを添加して、溶液の総体積を 5.0 mL にした。T N O A L を、捕捉剤として濃度 1 M で使用した。まず、活性化剤 I I I のトルエン溶液を添加した後、メタロセン E または F の溶液を添加して、活性化剤とメタロセンの比を 1 : 1 にした。セルを 85 °C に加熱し、反応を 1 時間進行させた。空気をを用いて反応をクエンチし、未反応モノマーを減圧下で除去した。セル生成物のいくつかの分析を、表 2 B に列挙する。

40

【0212】

【表 7】

表2A オクテン-プロピレンの共重合 実施時間=60分、活性化剤対メタロセンの比=1:1、反応温度=85°C、 TNOAL=1.2×10 ⁻⁴ mol/L						
実施	メタロセン	活性化剤	[C ₃](mol/L)	[C ₈](mol/L)	[メタロセン] (mol/L)	収量(mg)
A1	E	III	1.91	1.28	8.0 x 10 ⁻⁶	486
A2	E	III	1.91	1.66	8.0 x 10 ⁻⁶	629
A3	E	III	1.2	2.04	8.0 x 10 ⁻⁶	401
A4	E	III	1.2	2.43	8.0 x 10 ⁻⁶	579
A5	E	III	0.48	2.81	8.0 x 10 ⁻⁶	525
A6	E	III	0.48	3.19	8.0 x 10 ⁻⁶	388
B1	E	III	1.91	1.28	8.0 x 10 ⁻⁶	506
B2	E	III	1.91	1.66	8.0 x 10 ⁻⁶	648
B3	E	III	1.2	2.04	8.0 x 10 ⁻⁶	577
B4	E	III	1.2	2.43	8.0 x 10 ⁻⁶	674
B5	E	III	0.48	2.81	8.0 x 10 ⁻⁶	530
B6	E	III	0.48	3.19	8.0 x 10 ⁻⁶	561
C1	G	III	1.91	1.28	8.0 x 10 ⁻⁶	378
C2	G	III	1.91	1.66	8.0 x 10 ⁻⁶	443
C3	G	III	1.2	2.04	8.0 x 10 ⁻⁶	443
C4	G	III	1.2	2.43	8.0 x 10 ⁻⁶	603

10

20

C5	G	III	0.48	2.81	8.0×10^{-6}	638
C6	G	III	0.48	3.19	8.0×10^{-6}	597
D1	G	III	1.91	1.28	8.0×10^{-6}	380
D2	G	III	1.91	1.66	8.0×10^{-6}	522
D3	G	III	1.2	2.04	8.0×10^{-6}	470
D4	G	III	1.2	2.43	8.0×10^{-6}	503
D5	G	III	0.48	2.81	8.0×10^{-6}	625
D6	G	III	0.48	3.19	8.0×10^{-6}	578
E1	E	III	1.91	1.28	1.60×10^{-5}	693
E2	E	III	1.91	1.66	1.60×10^{-5}	960
E3	E	III	1.2	2.04	1.60×10^{-5}	996
E4	E	III	1.2	2.43	1.60×10^{-5}	1,176
E5	E	III	0.48	2.81	1.60×10^{-5}	1,081
E6	E	III	0.48	3.19	1.60×10^{-5}	1,079
F1	E	III	1.91	1.28	1.60×10^{-5}	727
F2	E	III	1.91	1.66	1.60×10^{-5}	972
F3	E	III	1.2	2.04	1.60×10^{-5}	945
F4	E	III	1.2	2.43	1.60×10^{-5}	1,141
F5	E	III	0.48	2.81	1.60×10^{-5}	954
F6	E	III	0.48	3.19	1.60×10^{-5}	1,126
G1	F	III	1.91	1.28	1.60×10^{-5}	630
G2	G	III	1.91	1.66	1.60×10^{-5}	751
G3	G	III	1.2	2.04	1.60×10^{-5}	914
G4	G	III	1.2	2.43	1.60×10^{-5}	1,097
G5	G	III	0.48	2.81	1.60×10^{-5}	1,231
G6	G	III	0.48	3.19	1.60×10^{-5}	1,230
H1	G	III	1.91	1.28	1.60×10^{-5}	497
H2	G	III	1.91	1.66	1.60×10^{-5}	637
H3	G	III	1.2	2.04	1.60×10^{-5}	589
H4	G	III	1.2	2.43	1.60×10^{-5}	888
H5	G	III	0.48	2.81	1.60×10^{-5}	1,146
H6	G	III	0.48	3.19	1.60×10^{-5}	1,319

10

20

30

セル生成物のいくつかの分析データを、以下の表 2 B に示す。

【 0 2 1 3 】

【表 8】

実施	ビニル (mol%)	VYD (mol%)	その他 (mol%)	¹ H NMR による Mn	¹ H NMR によるC ₈ (mol%)	¹³ C NMR によるC ₈ (mol%)	GPC		イソブチル とビニルの 統合
							Mn	Mw /Mn	
A1	94.9	3.9	1.2	1,261	36.9	36.4	851	2.1	0.60
B1	92.8	5.9	1.3	1,287	39	-	1151	1.7	-
B3	91	6.9	2.1	1,769	53	-	1074	2.2	-
B6	91	6.1	2.9	3,147	71	-	1601	2.2	-
C1	92	8	0	411	60	62.3	288	1.4	0.68
C3	92	8	0	400	72	-	-	-	-
C6	81	19	0	764	83	-	-	-	-

VYD=ビニリデン

(例3) デセン-プロピレンの重合(メタロセンE対メタロセンDの比較)

実施時間は60分であり、活性化剤対メタロセンの比=1:1、反応温度は85度であり、TNOAL=1.2×10⁻⁴mol/Lであった。

【0214】

【表 9】

実施	メタロセン	活性化剤	濃度(mol/L)		温度(°C)	収量(mg)
			[C ₃]	[C ₁₀]		
A1	E	I	0.057	2.33	85	474
A2	E	I	0.057	2.33	85	602
A3	E	I	0.057	2.33	95	507
A4	E	I	0.057	2.33	95	506
A5	E	I	0.057	2.33	105	523
A6	E	I	0.057	2.33	104.9	545
B1	D	I	0.057	2.33	85	148
B2	D	I	0.057	2.33	84.9	209
B3	D	I	0.057	2.33	95.1	142
B4	D	I	0.057	2.33	95	106
B5	D	I	0.057	2.33	104.9	101
B6	D	I	0.057	2.33	105	76
C1	E	III	0.057	2.33	85	303
C2	E	III	0.057	2.33	85.1	329
C3	E	III	0.057	2.33	95	316
C4	E	III	0.057	2.33	95	233
C5	E	III	0.057	2.33	105.2	259
C6	E	III	0.057	2.33	105.1	191

D1	D	III	0.057	2.33	85.1	174
D2	D	III	0.057	2.33	85	239
D3	D	III	0.057	2.33	95	88
D4	D	III	0.057	2.33	95.1	53
D5	D	III	0.057	2.33	105.1	24
II	D	III	0.057	2.33	105.1	21
E1	E	I	0.96	2.33	85	1144
E2	E	I	0.96	2.33	84.9	1252
E3	E	I	0.96	2.33	95	1056
E4	E	I	0.96	2.33	95	991
E5	E	I	0.96	2.33	105.1	846
E6	E	I	0.96	2.33	104.9	750
F1	D	I	0.96	2.33	85	127
F2	D	I	0.96	2.33	85.2	150
F3	D	I	0.96	2.33	94.9	90
F4	D	I	0.96	2.33	94.9	98
F5	D	I	0.96	2.33	105	93
F6	D	I	0.96	2.33	105.1	50
G1	E	III	0.96	2.33	85	820
G2	E	III	0.96	2.33	84.9	680
G3	E	III	0.96	2.33	95	601
G4	E	III	0.96	2.33	94.9	481
G5	E	III	0.96	2.33	105	377
G6	E	III	0.96	2.33	105.2	359
H1	D	III	0.96	2.33	85	170
H2	D	III	0.96	2.33	85	154
H3	D	III	0.96	2.33	94.9	100
H4	D	III	0.96	2.33	95.1	72
H5	D	III	0.96	2.33	105.1	53
H6	D	III	0.96	2.33	104.8	44

10

20

30

セル生成物のいくつかの分析データを、以下の表 3 B に示す。

【 0 2 1 5 】

【表 10】

表3B メタロセンEとメタロセンDを比較するためのデータ							
実施	ビニル (mol%)	ビニリデン (mol%)	その他 (mol%)	¹ H NMR による Mn	¹ H NMR によるC ₈ (mol%)	¹³ C NMR によるC ₈ (mol%)	イソブチルと ビニルの 統合
A1	52.9	41.2	5.9	2224	90.7	-	-
A6	39.9	51	9.1	1309	98.5	-	-
B1	60.3	38.2	1.5	1300	91.8	-	-
B6	41.7	57.1	1.2	890	93.7	-	-
G1	85.8	11.3	2.9	1800	66.7	-	-
H1	87.9	11.5	0.6	690	69.2	-	-
H2	89	10.7	0.3	682	77.5	78.9	28.2

10

(例4) デセン - プロピレンの重合 (メタロセンEと比較用メタロセンA、BおよびCの比較)

本発明のものではないメタロセンA、BおよびCを、本発明のメタロセンEと比較した。実施時間は60分であり、活性化剤対メタロセンの比=1:1、反応温度は85度であり、TNOAL = 1.2×10^{-4} mol/Lであった。

20

【0216】

【表 1 1】

表4A メタロセンEと比較用メタロセンの比較					
実施	メタロセン	活性化剤	[C ₃](mol/L)	[C ₁₀](mol/L)	収量(mg)
A1	E	III	1.9	1.06	608
A2	E	III	1.9	1.38	542
A3	E	III	1.2	1.69	573
A4	E	III	1.2	2.01	698
A5	E	III	0.48	2.33	348
A6	E	III	0.48	2.65	39
B1	B	III	1.9	1.06	254
B2	B	III	1.9	1.38	426
B3	B	III	1.2	1.69	500
B4	B	III	1.2	2.01	106
B5	B	III	0.48	2.33	695
B6	B	III	0.48	2.65	8
C1	A	III	1.9	1.06	288
C2	A	III	1.9	1.38	325
C3	A	III	1.2	1.69	222
C4	A	III	1.2	2.01	147
C5	A	III	0.48	2.33	93
C6	A	III	0.48	2.65	169
D1	C	III	1.9	1.06	590
D2	C	III	1.9	1.38	447
D3	C	III	1.2	1.69	287
D4	C	III	1.2	2.01	38
D5	C	III	0.48	2.33	128
D6	C	III	0.48	2.65	84
E1	E	I	1.9	1.06	817
E2	E	I	1.9	1.38	1041
E3	E	I	1.2	1.69	1005
E4	E	I	1.2	2.01	693
E5	E	I	0.48	2.33	972
E6	E	I	0.48	2.65	481

10

20

30

F1	B	I	1.9	1.06	230
F2	B	I	1.9	1.38	292
F3	B	I	1.2	1.69	331
F4	B	I	1.2	2.01	359
F5	B	I	0.48	2.33	521
F6	B	I	0.48	2.65	61
G1	A	I	1.9	1.06	476
G2	A	I	1.9	1.38	494
G3	A	I	1.2	1.69	412
G4	A	I	1.2	2.01	349
G5	A	I	0.48	2.33	220
G6	A	I	0.48	2.65	175
H1	C	I	1.9	1.06	858
H2	C	I	1.9	1.38	872
H3	C	I	1.2	1.69	959
H4	C	I	1.2	2.01	1191
H5	C	I	0.48	2.33	891
H6	C	I	0.48	2.65	806

10

20

セル生成物のいくつかの分析データを、以下の表4Bに示す。

【0217】

【表12】

表4B
メタロセンEと比較用メタロセンを比較するためのデータ

実施	MCN	活性化剤	ビニル (mol%)	VYD (mol%)	その他 (mol%)	¹ H NMR によるMn	C ₁₀ (%)	GPC-DRI	
								Mn	Mw/Mn
A1	E	III	97	3	0	1836	46	1151	2
A5	E	III	86.8	10.2	3	2478	57.1	-	-
B1	B	III	9.3	61.7	29	7671	33.5	5293	1.9
B5	B	III	8.8	63.5	27.7	7180	66.8	-	-
C1	A	III	18	3.7	78.3	6963	53.3	5499	2.1
C5	A	III	8.2	3.2	88.6	5791	71.3	-	-
D1	C	III	0	63	37	5867	41.6	3597	2
D5	C	III	1.7	68.4	70.1	4712	73.3	-	-
E1	E	I	77.5	20	2.5	1281	34.6	-	-
E5	E	I	67.9	28.8	3.3	2224	60.8	-	-
F1	B	I	3	82.9	14.1	2095	42.2	-	-
F5	B	I	3.3	72.3	24.4	2692	74.1	-	-
G1	A	I	27.8	14.9	57.3	5705	33.9	-	-
G5	A	I	9	9.6	81.4	5460	72.2	-	-
H1	C	I	1.4	86.9	11.7	685	40	-	-
H5	C	I	0.3	85.1	14.6	1241	70	-	-

30

40

キー:MCN=メタロセン、VYD=ビニリデン

【0218】

(例5) 活性化剤 I ~ III の比較

50

実施時間を、表 6 に示した通りに変更した。活性化剤対メタロセンの比 = 1 : 1、反応温度は 85 であり、 $MCN = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、 $TNOAL = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ であった。溶液の総体積は、5 mLであった。

【 0 2 1 9 】

【 表 1 3 】

表5A 活性化剤I~IIIの比較					
実施	メタロセン(MCN)	活性化剤	[C ₃](mol/L)	実施時間(秒)	収量(mg)
A1	E	I	1.4	300.7	62.7
A2	E	I	1.4	216.1	87.5
A3	E	III	1.4	298.3	80
A4	E	III	1.4	301.3	82.1
A5	E	II	1.4	303	79.6
A6	E	II	1.4	286.8	78
B1	G	I	1.4	211.7	103.5
B2	G	I	1.4	219.5	107.3
B3	G	III	1.4	217.8	99.1
B4	G	III	1.4	213.9	107.4
B5	G	II	1.4	243.6	104.9
B6	G	II	1.4	300.7	92.9
C1	A	I	1.4	71.3	163.4
C2	A	I	1.4	71.6	170
C3	A	III	1.4	94.5	157.3
C4	A	III	1.4	80.8	145.5
C5	A	II	1.4	99.1	148.5
C6	A	II	1.4	103.7	154.9
D1	G	I	1.4	61.1	190.9
D2	G	I	1.4	60.2	197.9
D3	G	III	1.4	76.2	166.1
D4	G	III	1.4	74.8	178.9
D5	G	II	1.4	117.7	155
D6	G	II	1.4	115.9	156
E1	E	I	2.9	198	125.4
E2	E	I	2.9	141.5	144.7
E3	E	III	2.9	144.7	137.3
E4	E	III	2.9	171	133.4
E5	E	II	2.9	189.1	135.5
E6	E	II	2.9	175.2	121.5
F1	G	I	2.9	138.7	147.6
F2	G	I	2.9	173.2	141.9
F3	G	III	2.9	161.3	150.4
F4	G	III	2.9	125.2	165.4
F5	G	II	2.9	127.9	163
F6	G	II	2.9	157.4	139.4

10

20

30

40

50

G1	A	I	2.9	55.4	265.5
G2	A	I	2.9	56.1	271.5
G3	A	III	2.9	75.7	245.2
G4	A	III	2.9	90.5	234
G5	A	II	2.9	80.5	233.4
G6	A	II	2.9	81.8	240.7
H1	G	I	2.9	37	296.7
H2	G	I	2.9	45.4	326.9
H3	G	III	2.9	54.2	319.3
H4	G	III	2.9	49	294.6
H5	G	II	2.9	72.2	281.3
H6	G	II	2.9	78.6	276.5

10

セル生成物のいくつかの分析データを、以下の表 5 B に示す。

【 0 2 2 0 】

【 表 1 4 】

実施	MCN	ACT	収量(g)	ビニル (mol%)	VYD (mol%)	Mn (¹ HNMR)	Mn (GPC)	Mw/Mn (GPC)
A1	E	I	0.063	88	12	655	-	-
A2	E	I	-	-	-	-	1137	2.2
A3	E	III	0.08	98.6	1.4	642	1072	2.9
A5	E	II	0.08	99.2	0.8	786	857	1.6
B1	G	I	0.104	52.2	47.8	683	745	1.4
B3	G	III	0.099	92.4	7.6	1018	4416	2.3
B5	G	II	0.105	95.7	4.3	1073	1079	1.7
C1	A	I	0.163	70.8	29.2	4806	2775	3.1
C3	A	III	0.157	91.2	6.3	7441	5754	2.2
C5	A	II	0.149	85.5	12.8	7119	6326	2.1
D1	G	I	0.191	31.8	62.5	16,712	13,597	2.6
D3	G	III	0.166	66.1	33.8	32,186	36,789	2.4
D5	G	II	0.155	57.4	41.3	38,166	34,217	2.3
G1	A	I	0.266	71.5	27.2	4424	-	-
G3	A	III	0.245	91.3	5.9	7762	-	-
G5	A	II	0.233	81.6	13.5	9277	-	-

20

30

40

キー:MCN=メタロセン、ACT=活性化剤、VYD=ビニリデン

(例 6 および 7) 重合条件

無水トルエンを Sigma Aldrich (Chicago, IL) から購入し、不活性雰囲気において 4 の分子ふるい上でさらに乾燥させた。

【 0 2 2 1 】

ドライボックス内で、トルエン 10 mL を使用して、1 / 1 . 1 当量比のメタロセン /

50

活性化剤を溶解した。溶液を30分間攪拌した。次に、溶液5 mLを触媒チャージャーに移した。

高級オレフィンモノマー(5 g)を、トルエン5 mLに溶解し、シリンジに充填した。捕捉剤(TIBAL)(1 M溶液0.5 mL)をシリンジに充填した。

【0222】

反応器の準備

2 LのZipperオートクレーブ反応器を、窒素パージしながら120 で1時間ベアキングした。次に、反応器を持続的に窒素パージしながら室温に冷却した。イソヘキサンおよびプロピレンの供給ラインを反応器ラインに連結させ、供給ストリームを分子ふるい乾燥機(4 の分子ふるい)に通過させた後、サイトグラスに充填した。

10

【0223】

反応器の稼動手順

メタロセン/活性化剤の溶液を含有する触媒チャージャーを、反応器の入口ポートに結合した。高圧窒素ラインをチャージャーに結合して、触媒を適切な時間に反応器内に放出させた。

反応器へのベントラインを閉じた。反応器から1ポンド未満の圧力を抜き、高級オレフィンモノマーを、シリンジにより第2のポートを使用して反応器の底部に入れた。次に、同じポートを使用して、捕捉剤を反応器に充填し、ポートを閉じた。反応器への窒素ラインを閉じた。イソヘキサンを反応器に添加した後、プロピレンを添加した。攪拌装置を800 rpmで開始させ、反応器を、必要なプロセス温度に加熱した。

20

反応器の圧力が、必要なプロセス温度で安定になると、触媒を、反応器圧力よりも40 lb高い窒素圧力を用いて、反応器に押し入れた。チャージャーポートを反応器から遮断し、反応器ソフトウェアを作動させて、反応器内の圧力損失および温度変化をモニタした。反応器を、所望の実施時間にわたって稼働させた。ソフトウェアを停止させたら、反応器をRTに冷却し、圧力をベントした。生成物および溶媒の溶液を、反応器からガラスビーカーに注ぎ移し、溶媒を窒素パージによって除去した。

【0224】

(例6)粘度研究のためのヘキセンおよびプロピレンの共重合

高級オレフィン(ヘキセン/プロピレン)コポリマーを、表7Aに示した条件で生成した。ドライボックス内で、トルエン10 mLを使用して、1/1.1当量比のメタロセンE/活性化剤III(10.7 mg/24.1 mg)を溶解した。TIBAL(1 M溶液0.5 mL)をシリンジに充填した。イソヘキサンの体積は、600 mLであった。実施条件を、以下の表6Aに示す。

30

【0225】

【表15】

実施番号	C ₃ (mL)	C ₆ (mL)	実施温度(°C)	実施時間(分)	ポリマー収量(g)	活性(gP/gcat.時間)	¹ H NMRによるMn(g/mol)
1	200	100	80	30	149	85143	1700
2	200	100	60	16	126	135000	4500

40

実施1および2のVT-HOC₆/C₃コポリマーの粘度を、VT-HOアタクティックC₃ホモポリマーと比較したものを、以下の表6Bに報告し、図1に示す。

【0226】

【表 16】

表6B C ₃ ホモポリマーの粘度とC ₃ /C ₆ コポリマーの粘度の比較				
ポリマータイプ	¹ H NMRによる Mn(g/mol)	温度(°C)	トルク(%)	粘度(cP)
C ₃ ホモポリマー	1,540	40	44.2	5,525
		50	17	2,125
		60	7.7	962.5
C ₃ /C ₆ コポリマー	1,700	39.6	50.7	5,387
		49.3	20.7	2,537
		60	46.3	1,100
C ₃ ホモポリマー	6,542	50	78.5	392,000
		60	23.6	117,000
		70	8.4	42,000
C ₃ /C ₆ コポリマー	4,500	60	63.6	31,800
		70	53.6	13,400
		80	25.8	6,425

10

20

【0227】

(例7) ノルボルネンおよびプロピレンの共重合

触媒、ノルボルネンおよび捕捉剤の調製

ドライボックス内で、トルエン10mLを使用して、それぞれ1/1.1当量比のメタロセンG/活性化剤III(13.7mg/30.9mg)を溶解した。溶液を30分間攪拌した。次に、5mLの溶液(3mg)を、触媒チャージャーに移した。ノルボルネン(5g)をトルエン5mLに溶解し、シリンジに充填した。TIBAL(1M溶液0.5mL)をシリンジに充填した。イソヘキサンの体積は、300mLであった。

【0228】

【表 17】

表7 ノルボルネン/プロピレンコポリマー					
実施番号	C ₃ (mL)	NB(mL)	実施温度(°C)	実施時間(分)	ポリマー収量(g)
1	60	100	60	33	0.220

30

【0229】

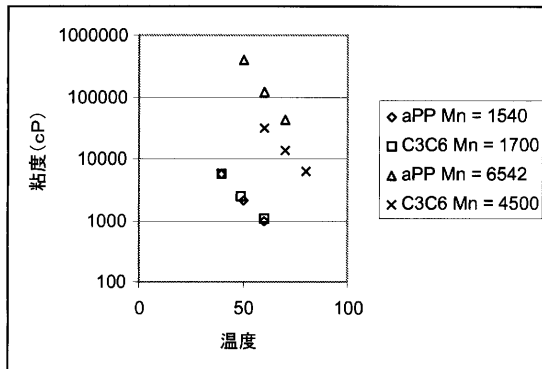
任意の優先権書類、関連出願および/または試験手順を含む本明細書に記載のあらゆる文書は、このような実施を可能にするあらゆる管轄権の目的により、本文と矛盾しない限り、参照によって本明細書に組み込まれる。ただし、先願の出願または出願書類において名称を与られていない任意の優先権書類は、参照によって本明細書に組み込まれない。これまで本発明の形態を例示し、記載してきたが、先の概要および具体的な実施形態から明らかになる通り、本発明の精神および範囲から逸脱しない限り様々な変更を加えることができる。したがって、本発明はこれらの概要および実施形態によって制限されないものとする。同様に、用語「含む(comprising)」は、オーストラリア法の目的では、用語「含む(including)」と同義とみなされる。同様に、組成物、元素、または元素群に、移行句「含む」が先行している場合はいつでも、その組成物、元素または複数元素の列挙に先行する移行句「から本質的になる」、「からなる」、「からなる群から選択される」または「である(is)」、「を伴う同じ組成物または元素群も企図され、また逆の場合も同じであることを理解されたい。

40

50

【 図 1 】

Figure 1: 温度関数としての、高級オレフィンビニル末端ポリマーの粘度



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成25年9月24日 (2013.9.24)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

300 g/mol 以上の Mn (¹H NMR によって測定) を有し、(i) 約 20 ~ 約 99.9 mol % の少なくとも 1 つの C₅ - C₄₀ 高級オレフィン ; および

(ii) 約 0.1 ~ 約 80 mol % のプロピレン ;

あるいは、

(iii) 約 80 ~ 約 99.9 mol % の少なくとも 1 つの C₄ オレフィン ; および

(iv) 約 0.1 ~ 約 20 mol % のプロピレン ;

を含み、アリル鎖末端を少なくとも 40 % 有する、高級オレフィンコポリマー。

【 請求項 2 】

イソブチル鎖末端対アリル鎖末端の比が、0.7 : 1 未満である、請求項 1 に記載の高級オレフィンコポリマー。

【 請求項 3 】

アリル鎖末端対ビニリデン鎖末端の比が、2 : 1 超である、請求項 1 または 2 に記載の高級オレフィンコポリマー。

【 請求項 4 】

60 で 1000 cP を超える粘度を有する、請求項 1 から 3 までのいずれかに記載の

高級オレフィンコポリマー。

【請求項 5】

^1H NMRによって測定して、鎖 1 個当たり 1 個の不飽和を仮定して、少なくとも 3 6 個の炭素原子を有するオレフィンを、コポリマー組成物の重量に対して少なくとも 5 0 重量%含む、請求項 1 から 4 までのいずれかに記載の高級オレフィンコポリマー。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれかに記載の高級オレフィンコポリマーを含む、組成物。

【請求項 7】

(i) 約 2 0 ~ 約 9 9 . 9 m o l % の少なくとも 1 つの $\text{C}_5 - \text{C}_{40}$ 高級オレフィンと

、
(ii) 約 0 . 1 ~ 約 8 0 m o l % のプロピレンと；

あるいは、

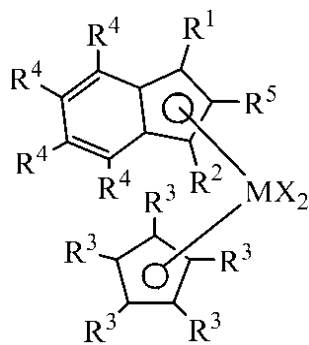
(iii) 約 8 0 ~ 約 9 9 . 9 m o l % の少なくとも 1 つの C_4 オレフィンと、

(iv) 約 0 . 1 ~ 約 2 0 m o l % のプロピレンと；

を接触させることを含む、高級オレフィンコポリマーを生成する方法であって、接触が、活性化剤、および次式の少なくとも 1 つによって表される少なくとも 1 つのメタロセン化合物を含む触媒系の存在下で起こる、方法。

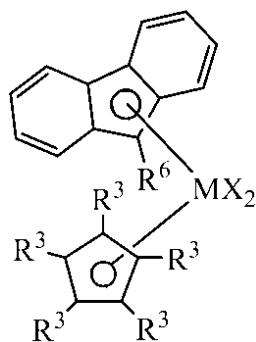
(i)

【化 1】



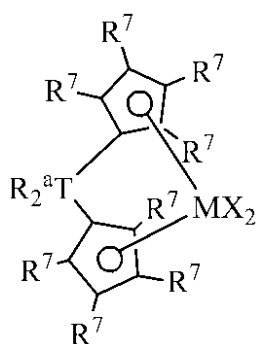
または (ii)

【化 2】



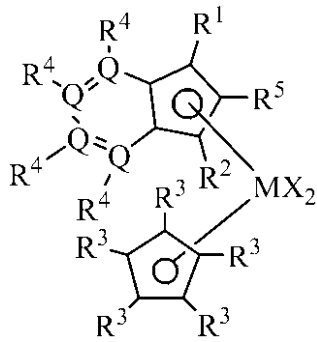
または (iii)

【化 3】



または (i v)

【化 4】



[式中、

M は、ハフニウムまたはジルコニウムであり、

各 X は、独立に、1 ~ 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルおよびその組合せからなる群から選択され (2 個の X は、縮合環または環系の一部を形成していてもよい)、

各 Q は、独立に、炭素またはヘテロ原子であり、

各 R¹ は、独立に、C₁ - C₈ アルキル基であり、R¹ は、R² と同じでも異なってもよく、

各 R² は、独立に、C₁ - C₈ アルキル基であり、

各 R³ は、独立に、水素であり、または 1 ~ 8 個の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビル基であり、ただし、少なくとも 3 個の R³ 基は、水素ではなく、

各 R⁴ は、独立に、水素、または置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、もしくはヘテロ原子含有基であり、

R⁵ は、水素または C₁ - C₈ アルキル基であり、

R⁶ は、水素または C₁ - C₈ アルキル基であり、

各 R⁷ は、独立に、水素または C₁ - C₈ アルキル基であり、ただし、少なくとも 7 個の R⁷ 基は、水素ではなく、

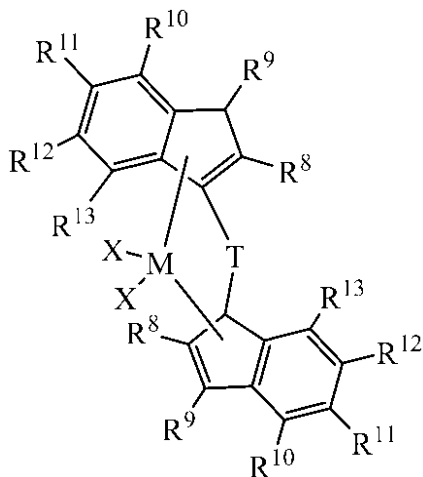
R^{2 a} T は、架橋基であり、T は、C、Si または Ge であり、

各 R^a は、独立に、水素、ハロゲンまたは C₁ - C₂₀ ヒドロカルビルであり、

2 個の R^a は、芳香族の、部分的に飽和の、または飽和の環式または縮合環系を含む環式構造を形成していてもよく、ただしさらに、任意の 2 個の隣接する R 基は、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよい]、

または (v)

【化 5】



[式中、

Mは、ハフニウムまたはジルコニウムであり、

各Xは、独立に、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン化物、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルおよびその組合せからなる群から選択され（2個のXは、縮合環または環系の一部を形成していてもよい）、

各R⁸は、独立に、C₁-C₁₀アルキル基であり、

各R⁹は、独立に、C₁-C₁₀アルキル基であり、

各R¹⁰は、水素であり、

各R¹¹、R¹²およびR¹³は、独立に、水素、または置換もしくは非置換ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、もしくはヘテロ原子含有基であり、

Tは、式R₂^aJによって表される架橋基であり、Jは、C、SiまたはGeであり、

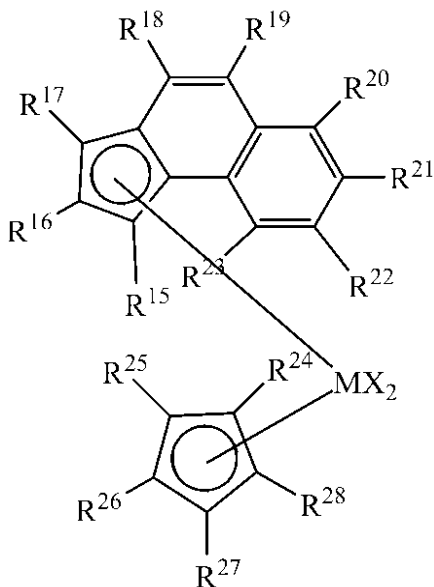
各R^aは、独立に、水素、ハロゲンまたはC₁-C₂₀ヒドロカルビルであり、

2個のR^aは、芳香族の、部分的に飽和の、または飽和の環式または縮合環系を含む環式構造を形成していてもよく、ただしさらに、任意の2個の隣接するR基は、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよく、

ただしさらに、隣接するR¹¹、R¹²およびR¹³基のいずれかは、縮合環または多中心性の縮合環系を形成していてもよく、環は、芳香族であってもよく、部分的に飽和しているか、または飽和していてもよい]、

または(vi)

【化6】



[式中、

Mは、ハフニウムまたはジルコニウムであり、

各Xは、独立に、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテルまたはその組合せからなる群から選択され、

各R¹⁵およびR¹⁷は、独立に、C₁-C₈アルキル基であり、

各R¹⁶、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶

、R²⁷およびR²⁸は、独立に、水素であり、または1～8個の炭素原子を有する置換もしくは非置換ヒドロカルビル基である]

【請求項8】

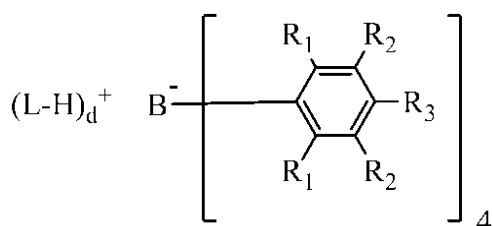
C₅-C₄₀高級オレフィンが、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエ

ン、シクロペンテン、シクロヘブテン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、シクロドデセン、7-オキサノルボルネン、7-オキサノルボルナジエン、その置換誘導体、およびその異性体から選択される、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

活性化剤が、次式によって表される高活性化剤である、請求項7または8に記載の方法。

【化7】



[式中、

各 R_1 は、独立に、ハロゲン化物であり、

各 R_2 は、独立に、ハロゲン化物、 $C_6 - C_{20}$ 置換芳香族ヒドロカルビル基、または式 $-O-Si-R_a$ (式中、 R_a は、 $C_1 - C_{20}$ ヒドロカルビルまたはヒドロカルビルシリル基である) のシロキシ基であり、

各 R_3 は、ハロゲン化物、 $C_6 - C_{20}$ 置換芳香族ヒドロカルビル基、または式 $-O-Si-R_a$ (式中、 R_a は、 $C_1 - C_{20}$ ヒドロカルビルまたはヒドロカルビルシリル基である) のシロキシ基であり、好ましくはフッ化物または C_6 全フッ素置換芳香族ヒドロカルビル基であり、

L は、中性ルイス塩基であり、

H は、水素であり、

$(L-H)^+$ は、ブレンステッド酸であり、

d は、1、2または3であり、



アニオンは、 1020 g/mol を超える分子量を有し、

B原子上の置換基の少なくとも3個は、それぞれ、 250 立方 を超える、あるいは 300 立方 を超える、あるいは 500 立方 を超える分子体積を有する]

【請求項10】

C_4 オレフィンが、1-ブテンを含む混合ブテンストリームである、請求項7から9までのいずれかに記載の方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2012/027682
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 210/14(2006.01)i, C08F 210/06(2006.01)i, C08L 23/18(2006.01)i, C08F 4/64(2006.01)i, C10M 107/10(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F 210/14; C08F 290/04; C08F 4/12; C08F 4/80; C07F 17/00; C08F 118/02; C08F 210/16; C08F 297/08; C08F 110/06; C08F 4/44; C08F 210/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: higher olefin copolymer, propylene-higher olefin copolymer, propylene-butene copolymer, vinyl chain end, allyl chain end		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009-0318644 A1 (BRANT, P. et al.) 24 December 2009 See abstract, paragraphs [0024]-[0052], [0073]-[0081], [0100].	1-3,7-9,12-19
X	US 2009-0318647 A1 (HAGADORN, J. R. et al.) 24 December 2009 See abstract, paragraphs [0065]-[0088], [0108]-[0116], [0144].	1-3,7-9,12-19
X	US 2006-0052553 A1 (RESCONI, L. et al.) 09 March 2006 See abstract, paragraphs [0047]-[0066].	16-19
X	US 6897261 B1 (MACHIDA, S. et al.) 24 May 2005 See columns 34-41.	1-3,7-9
A	US 2008-0281060 A1 (RESCONI LUIGI et al.) 13 November 2008 See the whole document.	1-3,7-9,12-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 21 SEPTEMBER 2012 (21.09.2012)		Date of mailing of the international search report 24 SEPTEMBER 2012 (24.09.2012)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Jung Doo Young  Telephone No. 82-42-481-8699

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2012/027682

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: 4-6,10,11,20-23
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2012/027682

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009-0318644 A1	24. 12. 2009	CA 2726647 A1	23. 12. 2009
		CA 2728125 A1	23. 12. 2009
		CN 102066436 A	18. 05. 2011
		CN 102066440 A	18. 05. 2011
		CN 102066441 A	18. 05. 2011
		CN 102066442 A	18. 05. 2011
		EP 2288630 A2	02. 03. 2011
		EP 2291419 A2	09. 03. 2011
		EP 2291419 A4	05. 10. 2011
		EP 2300503 A2	30. 03. 2011
		EP 2300503 A4	05. 10. 2011
		EP 2318446 A2	11. 05. 2011
		EP 2318446 A4	07. 12. 2011
		JP 2011-524460 A	01. 09. 2011
		JP 2011-524461 A	01. 09. 2011
		JP 2011-525212 A	15. 09. 2011
		JP 2011-525213 A	15. 09. 2011
		US 2009-0318640 A1	24. 12. 2009
		US 2009-0318646 A1	24. 12. 2009
		US 2009-0318647 A1	24. 12. 2009
		WO 2009-155471 A2	23. 12. 2009
		WO 2009-155471 A3	23. 12. 2009
		WO 2009-155471 A8	23. 12. 2009
		WO 2009-155472 A2	23. 12. 2009
		WO 2009-155472 A3	23. 12. 2009
		WO 2009-155472 A8	23. 12. 2009
		WO 2009-155510 A2	23. 12. 2009
		WO 2009-155510 A3	23. 12. 2009
		WO 2009-155517 A2	23. 12. 2009
		WO 2009-155517 A3	23. 12. 2009
WO 2009-155517 A8	24. 03. 2011		
US 2009-0318647 A1	24. 12. 2009	CA 2726647 A1	23. 12. 2009
		CA 2728125 A1	23. 12. 2009
		CN 102066436 A	18. 05. 2011
		CN 102066440 A	18. 05. 2011
		CN 102066441 A	18. 05. 2011
		CN 102066442 A	18. 05. 2011
		EP 2288630 A2	02. 03. 2011
		EP 2291419 A2	09. 03. 2011
		EP 2300503 A2	30. 03. 2011
		EP 2318446 A2	11. 05. 2011
		JP 2011-524460 A	01. 09. 2011
		JP 2011-524461 A	01. 09. 2011
		JP 2011-525212 A	15. 09. 2011
		JP 2011-525213 A	15. 09. 2011
		US 2009-0318640 A1	24. 12. 2009
		US 2009-0318644 A1	24. 12. 2009
		US 2009-0318646 A1	24. 12. 2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2012/027682

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		WO 2009-155471 A2	23.12.2009
		WO 2009-155471 A3	23.12.2009
		WO 2009-155471 A8	23.12.2009
		WO 2009-155472 A2	23.12.2009
		WO 2009-155472 A3	23.12.2009
		WO 2009-155472 A8	23.12.2009
		WO 2009-155510 A2	23.12.2009
		WO 2009-155510 A3	23.12.2009
		WO 2009-155517 A2	23.12.2009
		WO 2009-155517 A3	23.12.2009
		WO 2009-155517 A8	24.03.2011
US 2006-0052553 A1	09.03.2006	AT 383379 T	15.01.2008
		AU 2003-276242 A1	23.06.2004
		DE 60318616 D1	21.02.2008
		DE 60318616 T2	08.01.2009
		EP 1567565 A1	31.08.2005
		EP 1567565 B1	09.01.2008
		JP 04-758650 B2	10.06.2011
		JP 2006-509059 A	16.03.2006
		JP 2006-509059 T	16.03.2006
		KR 10-1059401 B1	29.08.2011
		KR 10-2005-0089028 A	07.09.2005
		US 7589160 B2	15.09.2009
		WO 2004-050724 A1	17.06.2004
US 6897261 B1	24.05.2005	CN 1245423 C0	15.03.2006
		CN 1364174 A0	14.08.2002
		EP 1209173 A1	29.05.2002
		EP 1209173 A4	16.04.2003
		JP W001-007493 A1	01.02.2001
		KR 10-0699623 B1	23.03.2007
		KR 10-2006-0116870 A	15.11.2006
		TW 254715 B	11.05.2006
		WO 01-07493 A1	01.02.2001
US 2008-0281060 A1	13.11.2008	CN 101001892 A	18.07.2007
		CN 101001892 C0	18.07.2007
		EP 1723184 A1	22.11.2006
		EP 1727836 A2	06.12.2006
		EP 1735355 A1	27.12.2006
		EP 1735355 B1	29.09.2010
		JP 2007-528924 A	18.10.2007
		JP 2007-528925 A	18.10.2007
		KR 10-2007-0004712 A	09.01.2007
		US 2008-0281061 A1	13.11.2008
		US 2008-0281062 A1	13.11.2008
		US 7799722 B2	21.09.2010
		US 7943716 B2	17.05.2011
		US 7977444 B2	12.07.2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2012/027682

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		WO 2005-095468 A2	13. 10. 2005
		WO 2005-095468 A3	13. 10. 2005
		WO 2005-095473 A1	13. 10. 2005
		WO 2005-095474 A1	13. 10. 2005

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T, J, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, R, O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H, U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. T E F L O N

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100137626

弁理士 田代 玄

(72)発明者 クロウザー ドンナ ジェイ

アメリカ合衆国 テキサス州 77586 シーブルック モス コート 2725

(72)発明者 ホルトキャンプ マシュー ダブリュー

アメリカ合衆国 テキサス州 77336 ハフマン キャロル ドライブ 26935

(72)発明者 ハーガドーン ジョン アール

アメリカ合衆国 テキサス州 77035 ヒューストン ニッカーボッカー ストリート 4838

(72)発明者 ラフ チャールズ ジェー

アメリカ合衆国 テキサス州 77059 ヒューストン オーチャード マウンテン 11607

(72)発明者 ロドリゲス ジョージ

アメリカ合衆国 テキサス州 77059 ヒューストン プラシッド ブルック コート 113827

(72)発明者 ブラント パトリック

アメリカ合衆国 テキサス州 77586 シーブルック ショアウッド ドライブ 1038

Fターム(参考) 4J100 AA03Q AA03S AA04R AA05R AA06R AA07P AA08P AA09P AA15P AA16P

AA17P AA18P AA19P AA20P AA21P CA04 CA05 CA06 DA01 DA09

FA10

4J128 AC01 AC28 AD05 AD06 AD11 AD13 AD19 BA00A BA02B BB00A

BB01B BC12B BC15B EA01 EB04 EB07 EB09 EC02 EC04 FA01

GA01 GA04 GA06 GA26