(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5651107号
(P5651107)

(45)発行日　平成27年1月7日(2015.1.7)　(24)登録日　平成26年11月21日(2014.11.21)

(51)Int.Cl.		F I		
C08F 4/70	(2006.01)	C08F	4/70	
C08F 10/00	(2006.01)	C08F	10/00	510
C07F 15/04	(2006.01)	C07F	15/04	

請求項の数 27　(全 33 頁)

(21)出願番号	特願2011-510554 (P2011-510554)
(86)(22)出願日	平成21年5月5日 (2009.5.5)
(65)公表番号	特表2011-522071 (P2011-522071A)
(43)公表日	平成23年7月28日 (2011.7.28)
(86)国際出願番号	PCT/US2009/042877
(87)国際公開番号	WO2009/151825
(87)国際公開日	平成21年12月17日 (2009.12.17)
審査請求日	平成24年3月14日 (2012.3.14)
(31)優先権主張番号	61/128,174
(32)優先日	平成20年5月19日 (2008.5.19)
(33)優先権主張国	米国(US)

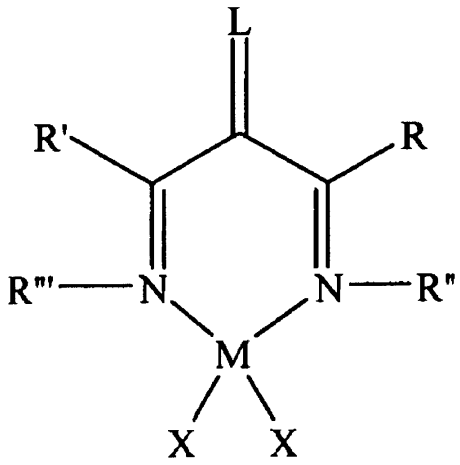
(73)特許権者　506115514
ザ　リージェンツ　オブ　ザ　ユニバーシティ　オブ　カリフォルニア
アメリカ合衆国　カリフォルニア州　９４６０７　オークランド　フランクリン　ストリート　１１１１　トゥエルフス　フロア
(74)代理人　100074332
弁理士　藤本　昇
(74)代理人　100114432
弁理士　中谷　寛昭
(74)代理人　100134452
弁理士　小山　雄一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】オレフィンの単一重合のためのケトンジイミンリガンドに担持された遷移金属開始剤及び極性コモノマーを用いたオレフィンの共重合

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式（Ｉ）に従って、オレフィンの高分子量ポリマーへの重合及び共重合を可能とする開始剤である有機金属複合体：

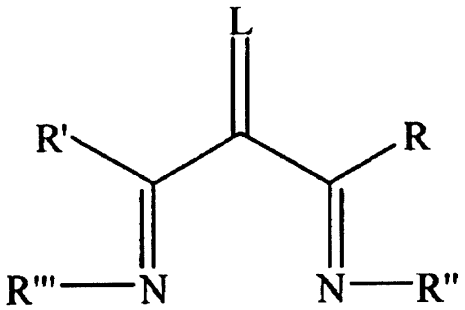
【化１】



(I)

ここで：
Ｒ、Ｒ’、Ｒ”及びＲ’’’は、１またはそれ以上の官能基を有するまたは有しない、それぞれ独立してアキラルまたはキラルのアルキルまたはアリール基であり；
Ｍは、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、ＰｄまたはＰｔであり；
Ｘは、アルキル、水素またはハロゲン基であり；及び、
Ｌは、Ｏ、Ｎ－Ｒ’’’’、Ｓまたは＝CH_2であり、ここで、Ｒ’’’’は、アルキルまたはアリール基である。
【請求項２】
Ｒ及びＲ’が、それぞれアルキルであり、Ｒ’’及びＲ’’’が、それぞれアリールである請求項１に記載の複合体。
【請求項３】
Ｌが、Ｏである請求項１に記載の複合体。
【請求項４】
Ｒ及びＲ’が、それぞれアルキルであり、Ｒ’’及びＲ’’’が、それぞれアリールである請求項３に記載の複合体。
【請求項５】
Ｒ及びＲ’が、それぞれメチルである請求項４に記載の複合体。
【請求項６】
Ｒ’’及びＲ’’’が、それぞれ２，６ジ置換アリールである請求項４に記載の複合体。
【請求項７】
前記複合体が、２，４－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニルイミノ）ペンタン－３－オンジブロモニッケルまたは２，４－ビス（２－イソプロピル－６－メチルフェニルイミノ）ペンタン－３－オンジブロモニッケルである請求項４に記載の複合体。
【請求項８】
金属化合物を式ＩＩのリガンドを伴って混合することを含む開始剤である有機金属複合体の製造方法：

【化２】



(II)

ここで、Ｒ、Ｒ’、Ｒ’’及びＲ’’’は、１またはそれ以上の官能基を有するまたは有しない、それぞれ独立してアキラルまたはキラルのアルキルまたはアリール基であり、Ｌは、Ｏ、Ｎ－Ｒ’’’’、Ｓまたは＝CH_2であり、ここで、Ｒ’’’’は、アルキルまたはアリール基である。

【請求項９】

Ｒ及びＲ’が、それぞれアルキルであり、Ｒ’’及びＲ’’’が、それぞれアリールである請求項８に記載の方法。

【請求項１０】

Ｌが、Ｏである請求項８に記載の方法。

【請求項１１】

Ｒ及びＲ’が、それぞれアルキルであり、Ｒ’’及びＲ’’’が、それぞれアリールである請求項１０に記載の方法。

【請求項１２】

Ｒ’’及びＲ’’’が、それぞれ２，６－ジイソプロピルフェニルまたは２－イソプロピル－６－メチルフェニルである請求項８に記載の方法。

【請求項１３】

前記金属化合物が、金属ハロゲン化合物複合体である請求項８に記載の方法。

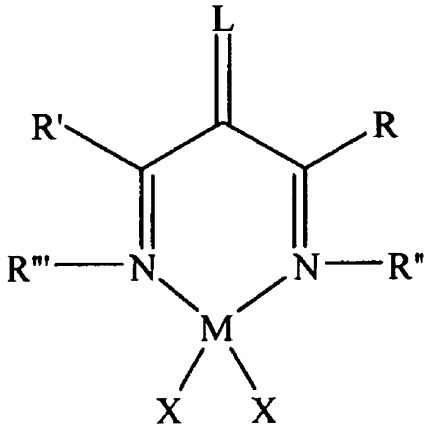
【請求項１４】

前記金属化合物が、（１，２－ジメトキシエタン）ジブロモニッケル複合体である請求項１３に記載の方法。

【請求項１５】

１またはそれ以上のオレフィンを有機金属複合体及び共触媒と共に混合して、前記１または２以上のオレフィンを含むポリマーを製造する重合方法であって、該有機金属複合体は式（Ｉ）を有している：

【化３】



(I)

ここで、
Ｒ、Ｒ’、Ｒ”及びＲ’’’は、１またはそれ以上の官能基を有するまたは有しない、それぞれ独立してアキラルまたはキラルのアルキルまたはアリール基であり；
Ｍは、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、ＰｄまたはＰｔであり；
Ｘは、アルキル、水素またはハロゲン基であり；及び、
Ｌは、Ｏ、Ｎ－Ｒ’’’’、Ｓまたは＝CH_2であり、ここで、Ｒ’’’’は、アルキルまたはアリール基である。

【請求項１６】
Ｒ及びＲ’が、それぞれアルキルであり、Ｒ’’及びＲ’’’が、それぞれアリールである請求項１５に記載の重合方法。

【請求項１７】
Ｌが、Ｏである請求項１５に記載の重合方法。

【請求項１８】
Ｒ及びＲ’が、それぞれアルキルであり、Ｒ’’及びＲ’’’が、それぞれアリールである請求項１７に記載の重合方法。

【請求項１９】
前記複合体が、２，４－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニルイミノ）ペンタン－３－オンジブロモニッケルまたは２，４－ビス（２－イソプロピル－６－メチルフェニルイミノ）ペンタン－３－オンジブロモニッケルである請求項１５に記載の重合方法。

【請求項２０】
１またはそれ以上のオレフィンは、それぞれ独立して：$R^1CH=CH_2$；シクロペンテン；スチレン；ノルボルネン；１またはそれ以上の置換基で置換された、シクロペンテン、スチレンまたはノルボルネン；または式$H_2C=CR^2X$の極性オレフィン；ここで、R^1は、水素、アルキル基、または、１またはそれ以上の官能基で置換されたアルキル基であり；R^2は、水素、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基であり；Ｘは、極性基である請求項１５に記載の重合方法。

【請求項２１】
Ｘが、：ハロゲン；－ＣＮ；－C_6H_5N；－$CONR^3R^4$；－OR^3；－$COOR^3$；－$OCOR^3$；－COR^3；－$C_6H_5OR^3$；または－$C_6H_5NR^3R^4$であり；ここで、R^3及びR^4は、それぞれ独立して水素またはアルキル基である請求項２０に記載の重合方法。

【請求項２２】
単一のオレフィンを重合する請求項１５に記載の重合方法。

【請求項２３】

生成されるポリマーが、ポリエチレンまたはポリプロピレンである請求項２２に記載の重合方法。
【請求項２４】
２つの異なるオレフィンを重合する請求項１５に記載の重合方法。
【請求項２５】
前記ポリマーを、リビング重合工程によって重合する請求項１５に記載の方法。
【請求項２６】
２つの異なるオレフィンを、ブロック重合が製造されるように重合する請求項２５に記載の方法。
【請求項２７】
前記共触媒が、アルキルアルミニウム、アルミノキサンまたはホウ酸塩化合物である請求項１５に記載の重合方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
関連出願の相互参照
この出願は、２００８年５月１９日に出願された出願番号６１／１２８，１７４の先の出願の利益を主張し、それは、参照によってここに取り込まれる。
【０００２】
本出願は、一般的にはポリマーに関し、特にオレフィンの重合及び共重合を可能とする有機金属開始剤に関する。
【背景技術】
【０００３】
金属に媒介されたオレフィンの重合に関する関心が、学術的及び産業的な研究施設において衰えることなく存在している。近年、機構的及び理論的研究からの洞察と共に、立体規制の進歩や官能基の許容度の改良により、最終的なポリマー構造及びそれにより結果として得られる物質のバルク特性に関する制御が、大きく改良されてきた（１、２、３、４、５、６、７）。
【０００４】
合成制御によるポリオレフィンのバルク特性の調整は、未だ多くの産業的及び学術的な研究グループの主要な焦点である。これらの努力は、不均一な触媒から“シングルサイト”システムへの、触媒設計における進歩を生み出してきており、ここで、“シングルサイト”システムの反応は、活性金属中心の周囲におけるリガンド環境の選択によって微細に調整され得る（１、２、３、４、５、６、７）。この発展において、求電子性の前周期遷移金属系触媒に基づく新規な構造は、共触媒による活性の促進や機構的な理解の向上と共に、重要な役割を果たしている。モノマーの挿入制御によって金属中心がどのように特性を作り上げるのかを示す例には、プロピレンの立体特異性重合（８、９、１０、１１、１２、１３、１４）、及び、エチレンと１－アルケンの共重合（１５、１６、１７、１８）が含まれる。
【０００５】
近年、前周期金属の対応物に比較して、低い親酸素性や極性官能基による不活性化に対する抵抗性から、後周期遷移金属開始剤の設計に再び関心が寄せられている（１９、２０、２１、２２、２３）。極性不純物に対するこのような後周期金属の感受性を減少させることは、より厳しくない条件下での重合を可能とし、また、極性コモノマーを用いた共重合を可能とする（２４、２５、２６、２７、２８）。ニッケル及びパラジウム系触媒は、連鎖歩行反応に参加すること（２９、３０、３１）、極性官能基を許容すること（２４、２５、２６、２７、２８）、水中で使用されること（３２、３３、３４）が示されてきた。これらの触媒特性は、独特の特性を有する物質の開発や、新たな商業的な工程の開発にとって、重大な関心となっている。
【０００６】

ブルックハートらによると、エチレン及びα－オレフィンを高分子量ポリマーへと転換する、カチオン性のＰｄ（ＩＩ）及びＮｉ（ＩＩ）系の触媒の導入により、後周期金属触媒を用いたエチレンの重合の領域が復活した（１、２、３、４、５、６、７、１９、２０）。高い求電子性の金属中心、及び、リガンドにおける立体バルクは、高分子量ポリマーの生成にとって重要な特徴である。後周期金属中心の求電子性によって、オレフィン挿入が急速となり、バルクの使用が連鎖移動における挿入に有利となる。主鎖及びアリール置換基の変化により、リガンドにおいて、さらに金属中心での立体的及び電子的効果に対する制御が可能となる。

【０００７】

β－ジイミンリガンドによって担持された銅（ＩＩ）及び亜鉛（ＩＩ）複合体が酸化分解して、好気条件下でケトンジイミン誘導体が生成される（ヨコタら）（４４）。

【０００８】

近ごろの文献には、遷移金属を用いたオレフィンのリビング重合に対する現在の関心が、示されている。これらの反応は、より高次元の構造及び改良された物理的特性を伴ったポリオレフィンの合成を可能とする（４７、４８）。前周期遷移金属触媒と比較して、後周期金属システムは、官能基に対してより許容性があり（４９、２０、２１、５０）、また、“連鎖歩行”反応に参加しており（３、３０、５１、５２、５３）、かかる連鎖歩行反応では、一連のβ－水素脱離及び再挿入工程によるポリマー鎖の成長に沿って、金属中心が移動する。後周期金属触媒システムによるエチレンの重合によって、多様な分岐を有するポリエチレン（ＰＥ）が生ずる。同様に、“エチレン”連鎖は、より高級なα－オレフィンの直鎖化から生ずる（３、３０、５１、５２、５３）。リビング挙動と組み合わさって、これらの明確な特色により、エラストマーのマルチブロックポリ（α－オレフィン）（５４）、エチレン－プロピレン系コポリマー（１８）、レジオブロックコポリマー（１８、５５、５６）や、末端が官能化されたアモルファスＰＥ（２４）といった、新規物質の生成が導かれる。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【０００９】

現在、リビング条件下でエチレンから直接半結晶ＰＥの製造を可能とする後周期金属システムは、存在しない。従って、新規なリガンド金属結合、または開始剤が、提供される。様々な共触媒を用いた活性において、開始剤は、エチレン及びプロピレン、及び／または他のオレフィンモノマーを、高分子量ポリマーへと重合する。加えて、官能化されたコモノマーを伴ったオレフィンの共重合が、実行され得る。いくつかの実施形態において、重合は、リビング挙動で実行され得る。

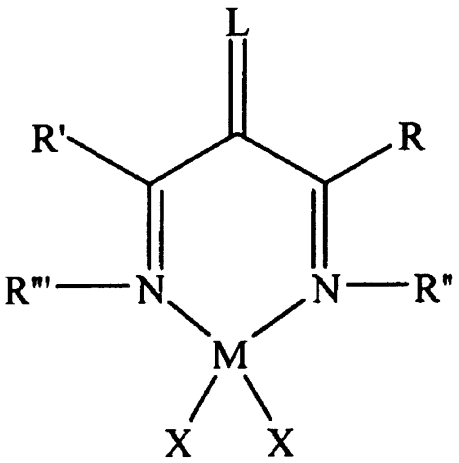
【００１０】

一般的な開始剤の構造は、ルイス塩基性官能基を含む中性キレートリガンドを伴った後周期遷移金属を含む。

【００１１】

一の側面においては、一般的な開始剤の構造は、下記式（Ｉ）を含む：

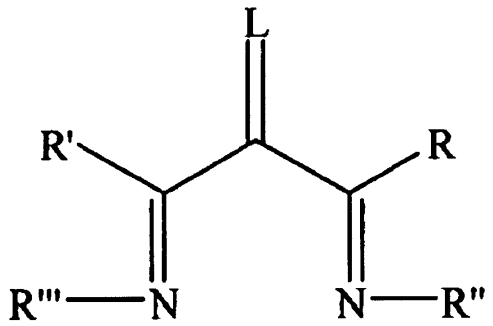
【化１】



(I)

【００１２】
ここで、
【００１３】
Ｒ、Ｒ’、Ｒ”及びＲ’’’は、それぞれ独立してアキラルまたはキラルのアルキルまたはアリール基であり、これらは１またはそれ以上の官能基を有していても有していなくてもよく；
【００１４】
Ｍは、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、ＰｄまたはＰｔであり；
【００１５】
Ｘは、アルキル、水素化物またはハロゲン基であり；及び、
【００１６】
Ｌは、Ｏ、Ｎ－Ｒ’’’’、Ｓまたは＝CH_2であり、ここで、Ｒ’’’’は、アルキルまたはアリール基である。
【００１７】
種々の実施形態が提供され、実施形態としては、Ｒ及びＲ’がそれぞれアルキルであり、Ｒ’’及びＲ’’’がそれぞれアリールであり；実施形態としては、ＬがＯであり；実施形態としては、ＬがＯ、Ｒ及びＲ’がそれぞれアルキル、Ｒ’’及びＲ’’’がそれぞれアリールであり；実施形態としては、Ｒ及びＲ’がそれぞれメチル、Ｒ’’及びＲ’’’がそれぞれアリールであって、ＬがＯである実施形態も含み；実施形態としては、Ｒ及びＲ’がそれぞれアルキル、Ｒ’’及びＲ’’’がそれぞれ２，６ジ置換アリールであって、ＬがＯである実施形態も含み;及び、開始剤が２，４－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニルイミノ）ペンタン－３－オンジブロモニッケル、または、２，４－ビス（２－イソプロピル－６－メチルフェニルイミノ）ペンタン－３－オンジブロモニッケルであることが含まれる。
【００１８】
別の側面においては、有機金属開始剤複合体の製造工程が提供され、この製造方法は、下記式（ＩＩ）のリガンドを伴って金属化合物を混合することが含まれ、

【化２】



(II)

【００１９】
ここで、Ｒ、Ｒ’、Ｒ’’及びＲ’’’は、それぞれ独立してアキラルまたはキラルのアルキルまたはアリール基であり、これらは、１またはそれ以上の官能基を有していても有していなくてもよく、Ｌは、Ｏ、Ｎ－Ｒ’’’’、Ｓまたは＝CH_2であり、ここで、Ｒ’’’’は、アルキルまたはアリール基である。

【００２０】
種々の実施形態が提供され、実施形態としては、Ｒ及びＲ’がそれぞれアルキルであり、Ｒ’’及びＲ’’’がそれぞれアリールであり；実施形態としては、ＬがＯであり；実施形態としては、ＬがＯ、Ｒ及びＲ’がそれぞれアルキル、Ｒ’’及びＲ’’’がそれぞれアリールであり；実施形態としては、Ｒ及びＲ’がそれぞれメチル、Ｒ’’及びＲ’’’がそれぞれアリールであって、ＬがＯである実施形態も含み；実施形態としては、Ｒ及びＲ’がそれぞれアルキル、Ｒ’’及びＲ’’’がそれぞれ２、６ジ置換アリールであって、ＬがＯである実施形態も含み；実施形態としては、Ｒ’’及びＲ’’’がそれぞれ２，６－ジイソプロピルフェニルまたは２－イソプロピル－６－メチルフェニルであることが含まれる。

【００２１】
いくつかの実施形態では、有機金属複合体の製造工程は、金属化合物としてハロゲン化金属複合体を利用しており、一実施形態では、そのハロゲン化金属複合体は、（１，２－ジメトキシエタン）$NiBr_2$複合体である。

【００２２】
さらなる側面においては、重合工程が提供される。その工程は、１またはそれ以上のオレフィンを有機金属複合体と共に混合して、前記１またはそれ以上のオレフィンを含むポリマーを製造することを含む。この工程において、有機金属複合体は、式（Ｉ）の構造、または式（Ｉ）のあらゆる実施形態を有している。種々の実施形態が提供され、実施形態としては、Ｒ及びＲ’がそれぞれアルキルであり、Ｒ’’及びＲ’’’がそれぞれアリールであり；実施形態としては、ＬがＯであり；実施形態としては、ＬがＯ、Ｒ及びＲ’がそれぞれアルキル、Ｒ’’及びＲ’’’がそれぞれアリールであり；実施形態としては、Ｒ及びＲ’がそれぞれメチル、Ｒ’’及びＲ’’’がそれぞれアリールであって、ＬがＯである実施形態も含み；実施形態としては、Ｒ及びＲ’がそれぞれアルキル、Ｒ’’及びＲ’’’がそれぞれ２，６ジ置換アリールであって、ＬがＯである実施形態も含み;及び、実施形態としては、有機金属複合体が２，４－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニルイミノ）ペンタン－３－オンジブロモニッケル、または、２，４－ビス（２－イソプロピル－６－メチルフェニルイミノ）ペンタン－３－オンジブロモニッケルであることが含まれる。

【００２３】
種々の実施形態において、重合工程は、１またはそれ以上のオレフィンを利用しており

、該オレフィンは、それぞれ独立して：$R^1CH=CH_2$；シクロペンテン；スチレン；ノルボルネン；１またはそれ以上の官能基で置換されたシクロペンテン、スチレンまたはノルボルネン；または、式$H_2C=CR^2X$の極性オレフィン；ここで、R^1は、水素、アルキル基、または、１またはそれ以上の官能基で置換されたアルキル基のいずれかであり、R^2は、水素、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基であり、及び、Ｘは、極性基である。Ｘの例は、特に限定されないが、Ｃｌ、ＢｒまたはＦのようなハロゲン；－ＣＮ；$-C_6H_5N$；$-CONR^3R^4$；$-OR^3$；$-COOR^3$；$-OCOR^3$；$-COR^3$；$-C_6H_5OR^3$；及び／または$-C_6H_5NR^3R^4$を含み；ここで、R^3及びR^4は、それぞれ独立して水素またはアルキル基であり、該アルキル基は、C_1～$_{12}$アルキル基であり得る。

【００２４】

好ましい実施形態としては、極性オレフィンが$H_2C=CH(CH_2)_nCO_2R^5$であり得るものが挙げられ、ここで、R^5は、水素またはアルキル基であり、ｎは、０から２０の間である。

【００２５】

いくつかの実施形態においては、重合工程は、ここに記載されたいずれかのオレフィンのような単一オレフィンを利用しており、これにより、単一重合がなされる。他の実施形態においては、重合工程は、ここに記載されたオレフィンの少なくとも１つまたはいかなる組み合わせを含むところの、２またはそれ以上の異なるオレフィンを利用しており、これにより、共重合がなされる。

【００２６】

重合工程は、リビング重合工程によってポリマーが製造されるような、リビング重合条件下で実行される。そのような実施形態においては、２、３またはそれ以上の異なるモノマーを使用することによってブロックコポリマーを製造しており、ここで、上記モノマーは、ここに記載されたオレフィンの少なくとも１つまたはいかなる組み合わせを含み得る。

【００２７】

さらに、上記重合工程の一側面においては、共触媒が使用される。共触媒は、重合工程におけるいずれの実施形態にも追加され得るものであり、アルキルアルミニウム、アルミノキサンまたはホウ酸塩化合物であり得る。

【００２８】

種々の実施形態においては、重合工程によって製造された重合生成物は、半結晶ポリマーを含む。

【００２９】

本発明をより完全に理解するためには、添付された図面と合わせて以下の記載が参照される。

【図面の簡単な説明】

【００３０】

【図１】図１は、５０％確率水準での開始剤１のＯＲＴＥＰ図である。

【図２】図２は、ポリエチレンへのアクリル酸メチルの取り込みを示すコポリマーの、ＩＲスペクトルのグラフである。

【図３】図３は、重合実験において開始剤を伴う共触媒の最適化を示すグラフである。

【図４】図４は、開始剤１を伴ったエチレンの大規模重合を示す表である。

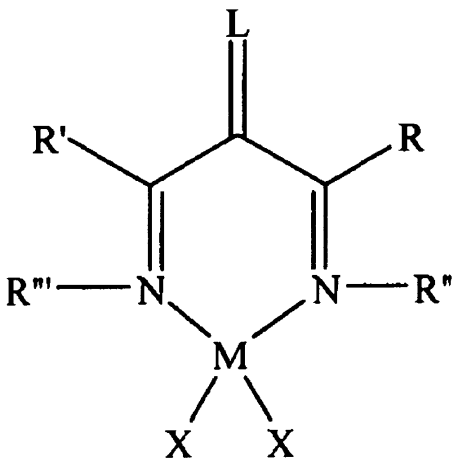
【図５】図５は、開始剤１を伴ったエチレン及びアクリル酸エステルの大規模共重合を示す表である。

【図６】図６は、エチレン及び１－ヘキセンの大規模共重合を示す表である。

【図７】図７は、半結晶ポリプロピレンの示差走査熱量測定トレースである。

【図８】図８Ａは、低温で開始剤１を使用し、対称性を有するＧＰＣトレース及び１．１未満の多分散を伴った、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）及びポリ（１－ヘキセン）の合成を示す反応式であり、図８Ｂは、種々のポリマーのＧＰＣトレースを示すグラフである。

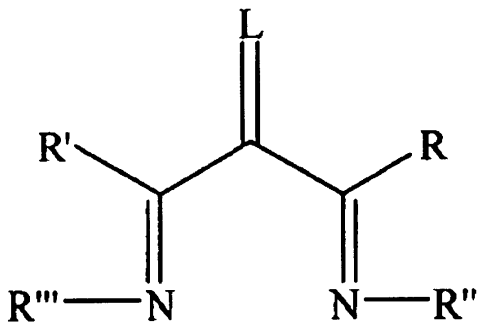
【図９】図９は、種々のポリマーにおける時間に対するM_nのプロットを示す。
【発明を実施するための形態】
【００３１】
新規な有機金属開始剤複合体が提供され、該有機金属開始剤複合体は、高分子量ポリマー（≧５，０００）を産生するために、オレフィンの重合、または、官能化されたコモノマーを伴ったオレフィンの共重合が可能である。
【００３２】
特に、これらの開始剤たる複合体は、下記式（Ｉ）を有する：
【化３】



(I)

【００３３】
ここで、Ｒ、Ｒ’、Ｒ’’及びＲ’’‘は、それぞれ独立してアキラルまたはキラルのアルキルまたはアリール基であり、これらは、１またはそれ以上の官能基を有していても有していなくてもよく；Ｍは、Ｆｅ、Ｃｏ、ＮｉまたはＰｄであり；Ｘは、アルキル、水素またはハロゲン基であり；Ｌは、Ｏ、Ｎ－Ｒ’’’’、Ｓまたは＝CH_2であり、ここで、Ｒ’’’’は、アルキルまたはアリール基である。好ましい実施形態においては、開始剤が２，４－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニルイミノ）ペンタン－３－オンジブロモニッケルまたは２，４－ビス（２－イソプロピル－６－メチルフェニルイミノ）ペンタン－３－オンジブロモニッケルである。
【００３４】
用語“アルキル”は、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔ－ブチル、オクチル、デシル等のような分岐したまたは分岐していない飽和ヒドロカルビル基や、シクロペンチル、シクロヘキシル等のようなシクロアルキル基をいう。好ましい実施形態においては、アルキル基は、C_1～$_{30}$またはC_1～$_{20}$であり得る。
【００３５】
用語“アリール”は、単一の芳香族環または複数の芳香族環を含む芳香族ヒドロカルビル基をいい、該複数の芳香族環は、一緒に縮合され、共有結合的に結合され、または、メチレンやエチレンの一部分のような共通の基に結合されている。いくつかの実施形態においては、アリール基は、例えば、フェニル、ナフチル、ビフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルアミン、ベンゾフェノン等のような、１つの芳香族環、または、２つの縮合されまたは結合された芳香族環を含む。好ましい実施形態においては、いくつかの置換基を含むアリール基は、４から５０の炭素原子、４から４０の炭素原子、４から３０の炭素原子、４から２０の炭素原子、または４から１０の炭素原子を有することができ、または、より好ましくは、６～５０の炭素原子、６～４０の炭素原子、６～３０の炭素原子、６～２０の炭素原子、または６～１０の炭素原子を有することができる。

【００３６】
用語“アルコキシ”は、単一の末端のエーテル結合に結合されたアルキル基をいい；すなわち、アルコキシ基は、Ｏ－アルキルと表され、ここにおいて、アルキルは上記のように定義される。
【００３７】
アルキル基またはアリール基は、官能基で置換され得る。ここで使用されるように、ヒドロカルビル基との結合における用語“置換された”は、炭素原子に結合された少なくとも１つの水素原子が１またはそれ以上の置換基で置き換えられたヒドロカルビル基をいう。例えば、ジイソプロピルフェニル基のようなジ置換されたアリール基は、元のアリール基の２つの水素原子に取って代わった２つの置換基を有している。置換基は、限定されるものではないが、ハロ、エステル、ケト（オキソ）、アミノ、イミノ、ヒドロキシル、カルボキシル、ホスファイト、ホスフォニット、ホスフィン、ホスフィニット、チオエーテル、アミド、ニトリル及びエーテルのような“官能性”または“官能基”であり得る。例えば、アクリル酸メチルは、カルボキシル官能基で置換されたヒドロカルビルと考えられ得る。好ましい実施形態においては、アルキルまたはアリール基は、１、２、３、４またはそれ以上の置換基を有し得る。
【００３８】
式（Ｉ）の複合体においては、Ｒ、Ｒ’、Ｒ’’及びＲ’’’は、それぞれ独立してアキラルまたはキラルのヒドロカルビル基であり得る。よく知れらているように、用語“キラル”は、鏡像相手と重なり合うことができない特性を有する分子をいい、用語“アキラル”は、鏡像相手と重なり合うことができる分子をいう。
【００３９】
開始剤は、リガンドが適切な金属と結合することによって調製され得る。いくつかの具体例においては、開始剤は、例１（後述 ）に示されるような反応系列によって調製される。そのようなリガンドの一般式（II）は、以下の通りである：
【化４】



(II)

ここで、Ｒ、Ｒ’、Ｒ’’及びＲ’’’は、それぞれ独立してアキラルまたはキラルのアルキルまたはアリール基であり、これらは、１またはそれ以上の官能基を有していても有していなくてもよく、Ｌは、Ｏ、Ｎ－Ｒ’’’’、Ｓまたは＝CH_2であり、ここで、Ｒ’’’’は、アルキルまたはアリール基である。
【００４０】
本発明に係る開始剤は、１またはそれ以上のオレフィンを重合及び／または共重合することができ、当該オレフィンは、：$R^1CH=CH_2$；シクロペンテン；スチレン；１またはそれ以上の官能基を有する置換されたシクロペンテン、スチレンまたはノルボルネン誘導体；または式$H_2C=CR^2X$の極性オレフィン；ここで、R^1は水素、アルキル基、または、１またはそれ以上の官能基で置換されたアルキル基であり、R^2は、水素、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基であり、Ｘは極性基である。これらの実施形態にお

いて、Ｒ’は水素、アルキルまたは１またはそれ以上の官能基（例えば、－ＯＨ、－NH_2、－ＣＮ、－ＣＯＯＲ、－ＯＣＯＲ、－Ｃ（Ｏ）Ｒまたは－Ｃ（Ｏ）ＮＲＲ’であり、ここで、Ｒ及びＲ’は、それぞれ独立して水素またはアルキル基）を有する、置換されたアルキルである。Ｘの例は、限定されるものではないが、：Ｃｌ、ＢｒまたはＦといったハロゲン；－ＣＮ、－C_6H_5N、－ＣＯＮR^3R^4；－OR^3；－$COOR^3$；－$OCOR^3$；－$C_6H_5OR^3$；－COR^3、及び／または－$C_6H_5NR^3R^4$；ここで、R^3及びR^4は、それぞれ独立して水素またはアルキル基であり、該アルキル基は、C_1～$_{12}$のアルキル基であり得る。加えて、極性オレフィンは、$H_2C=CH(CH_2)_nCO_2R^5$であり得、ここで、R^5は、水素またはアルキル基であり、ｎは、０から２０の間である。これらの開始剤と関連して産生されるポリマーは、特有のミクロ構造を示し得る。

【００４１】

重合は、－１００℃または約－１００℃から、２５０℃または約２５０℃までの温度で起こり得る。好ましい範囲は、６０℃または約６０℃から、２００℃または約２００℃である。エチレンまたはプロピレンを伴ってそのような重合条件を用いることによって、特有の構造を有する高分子量ポリマーが製造され得る（後述する例２及び３参照）。他の実施形態においては、これらの開始剤は、官能化されたコモノマー（後述する例４参照）または他の１－アルケンを伴う共重合に使用され得る。

【００４２】

共触媒は、重合／共重合反応のための上記開始剤を伴って使用され得る。そのような共触媒は、限定されるものではないが、当該技術分野において知られたいかなるアルキルアルミニウム、アルキルアルミノキサン及びホウ酸塩の共触媒を含む。そのような共触媒は、限定されるものではないが、メチルアルミノキサン（ＭＡＯ）、修飾メチルアルミノキサン　タイプ３Ａ、または、トリメチルアルミニウム（ＴＭＡ）を含む。

【００４３】

式（Ｉ）の開始剤たる複合体を伴ったある実施形態においては、重合は、結果としてリビング重合工程となるような条件下で起こり得る。これらの実施形態においては、単一モノマーがリビング挙動で重合され、または、１つよりも多くのモノマーがリビング重合を起こし得る。温度や圧力といった条件を調整することにより、ポリマーにおける時間の関数としてのM_nの成長が直線的になるように、リビング重合が生じる。リビング条件下では、対称性を有する分子量分布、及び、１．３以下のＰＤＩ値を有するポリマーが、得られ得る。

【００４４】

リビング条件を用いることによって、ジブロック、トリブロック及び他のマルチブロックコポリマーを含むブロックコポリマーが調製され得る。例えば、リビング重合条件下では、第１のモノマーがポリマー生成物を製造するために重合され、そして、第２のモノマーがブロックコモノマーを製造するためにポリマーに添加され得る。加えて、テーパードの、レジオブロックの、及び／または末端が官能化されたポリマーが、調製され得る。

【００４５】

リビング条件下での重合は、また、半結晶ポリエチレンまたはポリプロピレンといった半結晶ポリマーを産生し得る。用語“半結晶”は、結晶の部分と非晶質の部分の両方を有しているポリマーをいう。リビング条件下での重合は、また、非晶質のポリマーを産生し得る。

【００４６】

本発明は、実施例を伴って説明されることによってより良く理解され得るが、これは、単に説明を目的とすることを意図しており、いかなる場合においても、これに添付された請求の範囲で定義された発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきではない。

【実施例】

【００４７】

例１

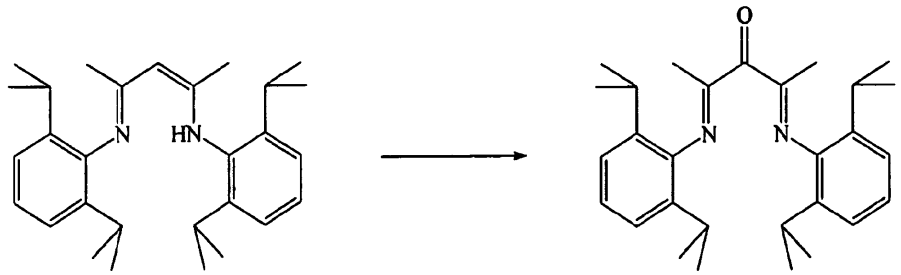
開始剤１の合成

２，４－ビス（２，６－ジイソプロピルイミノ）ペンタン－３－オンジブロモニッケル（開始剤１）

【００４８】

開始剤１は、リガンドたる、２，４－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニルイミノ）ペンタン－３－オンから合成される。このリガンドは、下記反応式及び手順に従って作製され得る。

【化５】



２，４－ビス（２，６－ジイソプロピルイミノ）ペンタン－３－オン

【００４９】

［Cu^{II}（１）（ＡｃＯ）］。$CH_3OH-CH_2Cl_2$（ｖ／ｖ＝１：１，５００ｍＬ）中に$Cu^{II}(CH_3COO)_2-H_2O$（２．３８ｇ）を含有する溶液に、室温で攪拌しながら、CH_2Cl_2（２０ｍＬ）中に１（５ｇ）を含有する溶液を滴下した。混合物を１晩攪拌した後、真空下で溶媒を除去した。得られた茶色の物質を、CH_2Cl_2（１００ｍＬ）に溶解させ、水で３回（１００ｍＬ×３）抽出した。真空下で溶媒を除去し、茶色の固体を水で洗浄し、フリット漏斗上にろ過して集め、高真空下で１晩乾燥した（５．５ｇ、８４．９％）。

【００５０】

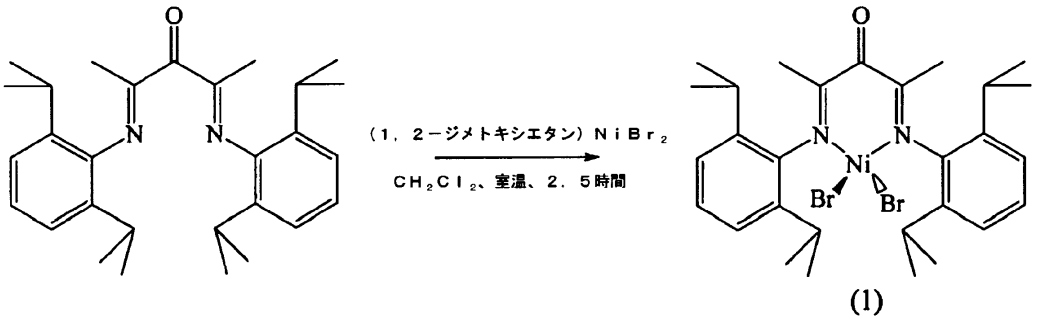
［Cu^{II}（１）ＡｃＯ］（５ｇ）を、２つのセプタムで栓をされた三つ口丸底フラスコ及びオイルバブラーに装着された還流凝縮器において、メタノール（１０００ｍＬ）中で５０℃で処理した。その溶液に、７２時間または茶色から紫色へと完全な色変化が認められるまで、酸素を勢いよく泡立てた。この時点で、酸素をもう１２時間泡立て、５０℃での酸素の泡立てによって体積が１００ｍＬまで減少した。そのメタノール溶液を、室温で、１晩、酸素雰囲気下で放置させることにより冷却した。紫色の結晶を、ろ過して集めた。その紫色の結晶をNH_3水で処理することによって、２，４－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニルイミノ）ペンタン－３－オン（３ｇ、７５．２％）を単離した。溶媒除去することにより、淡い黄色の固体を得た。

【００５１】

反応式１に従って、不活性雰囲気下で開始剤１の合成を実行した。使用前に、種々の方法によって、全てのリガンドを乾燥した。１５ｍＬのメチレンクロライド中に（１，２－ジメトキシエタン）$NiBr_2$複合体（７１．１ｍｇ、０．２３１ｍｍｏｌ）を含有する懸濁液を攪拌しながら、該懸濁液に、５ｍＬのメチレンクロライド中に含有された２，４－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニルイミノ）ペンタン－３－オン（１００ｍｇ、０．２３１ｍｍｏｌ）を、室温で一度に添加した。そのリガンドの添加の直ぐ後に、溶液は赤色に変わり始めた。その懸濁液を、室温でさらに２．５時間攪拌した。それから、反応混合物を、セライトで濾過し、真空下で溶媒を除去した。当該赤色の粉体を、冷却されたジエチルエーテル（－３５℃、３×、１０ｍＬ）で洗浄し、乾燥し、メチレンクロライド（１０ｍＬ）に再度懸濁させ、セライトで再度濾過してから乾燥したところ、赤い粉体としての純水な化合物が、収率４９．０％で得られた（７３．７ｍｇ、０．１１３ｍｍｏｌ）。Ａｎａｌ．Ｃａｌｃ．（$C_{29}H_{40}N_2$）Ｃ，５３．４９；Ｈ，６．１９；Ｎ，４．３０．Ｆｏｕｎｄ：Ｃ，５３．７１；Ｈ，６．２４；Ｎ，４．２３。

【化６】

反応式１



(1)

開始剤１の結晶構造

【００５２】

－３５℃でのメチレンクロライド中における濃縮溶液から、単一の結晶が得られた。その分子結合性は、リガンドが中性ドナーとして結合されるところのＮ，Ｎ－配位構造と一致した。六員キレート環内の結合距離は、下記の選択された結合長さ（Ａ）によって示されるように、反応式１に示された構造と一致し、該結合長さ（Ａ）は：Ｃ（４）－Ｎ（２）１．２９１，Ｃ（３）－Ｃ（４）１．５１８，Ｃ（２）－Ｎ（１）１．２８８，Ｃ（２）－Ｃ（３）１．５１１及びＣ（３）－Ｏ（１）１．２２２である。Ｎｉ（ＩＩ）原子は、室温で比較的狭い線幅を示す、接触相互作用が生じた^{1}Ｈ－ＮＭＲを伴って、擬四面体配位構造を採用している。六員キレート環は、舟型配座を採用している。開始剤１を示すＯＲＴＥＰとしての図１を参照されたい。

例２

エチレンの重合

【００５３】

開始剤１を用い、下記の方法でエチレンの単一重合を行った。追加の漏斗を備えた３００ｍＬの鋼鉄製オートクレーブ反応器のグローブボックス内に、９０ｍＬのトルエンに含有された開始剤１を、投入した。最終的な体積が１０ｍＬになるように、トルエンに引き続き、メチルアルミノキサン（アルドリッチ、トルエン中に１０重量％）（ＭＡＯ）を、追加の漏斗に添加した。その反応器をグローブボックスの内部において封をし、エチレンラインを取り付けた。その反応器を、エチレンを伴って予め加圧した。それから、所定のエチレン圧力下で、ＭＡＯ溶液を投入し、ここで、該ＭＡＯ溶液を反応の過程にわたってその圧力で連続的に供給した。所定時間の後に、エチエンを排出し、重合を冷却するために酸性メタノール（１０％ＨＣｌ）を添加した。沈殿したポリマーをろ過して集め、多量のメタノールで洗浄し、引き続きアセトンで洗浄し、高真空下で１晩乾燥した。得られた生成物の質量から、重合活性を計算した。ｏ－ジクロロベンゼン中において１３５℃で、ポリマーを、ポリスチレン標準と比較してＧＰＣ分析によって評価した（ポリマー研究施設において、高温度クロマトグラフ、Ｐｌ－ＧＰＣ　２００）。ポリマーの融点を、ＴＡインスツルメンツの示差走査熱量計において、０～１８０℃の温度範囲で１０℃／分の速度で３サイクルにて測定した。共触媒（ＭＡＯ）の最適な量を、図３に示すように測定した。表１は、選択された重合データを示す。

【００５４】

【表１】

選択されたエチレン単一重合反応

濃度 [μmol]	共触媒 [eq. MAO]	エチレン [psi]	温度 [℃]	活性 [a]	M_n x 10^4	M_w x 10^4	PDI	T_m [℃]
5	250	300	32.5	2787	131	177	1.36	113.7
5	250	300	20.0	1576	58.7	66.3	1.13	-
5	1000	300	30	2800	119	144	1.20	-
2.5	250	300	30→40	4500	98	140	1.50	-

a. 活性＝（ｋｇ Ｐ/ｍｏｌ Ｎｉ ｈｒ）

【００５５】

表１は、温度と活性との間の関係を示す。活性は、温度に伴って劇的に増加したが、物質移動の制限された速度のみが４０℃を超えて得られた。ポリマーは、比較的短い反応時間（計算では１０分）で高分子量（＞１×１０^6）を示す。製造されたポリマーは、８０から１２５℃の間に融点を有している。

例３

プロピレンの重合

【００５６】

開始剤１を用い、下記の方法でプロピレンの単一重合を行った。追加の漏斗を備えた３００ｍＬの鋼鉄製オートクレーブ反応器のグローブボックス内に、９０ｍＬのトルエンに含有された開始剤１を、投入した。最終的な体積が１０ｍＬになるように、トルエンに引き続き、ＭＡＯ（アルドリッチ、トルエン中に１０重量％）を、追加の漏斗に添加した。その反応器をグローブボックスの内部において封をし、プロピレンラインを取り付けた。その反応器を、プロピレンを伴って予め加圧した。それから、所定のプロピレン圧力下で、ＭＡＯ溶液を投入し、ここで、該ＭＡＯ溶液を反応の過程にわたってその圧力で連続的に供給した。所定時間の後に、エチエンを排出し、重合を冷却するために酸性メタノール（１０％ＨＣｌ）を添加した。沈殿したポリマーをろ過して集め、多量のメタノールで洗浄し、引き続きアセトンで洗浄し、高真空下で１晩乾燥した。得られた生成物の質量から、重合活性を計算した。ｏ－ジクロロベンゼン中において１３５℃で、ポリマーを、ポリスチレン標準と比較してＧＰＣ分析によって評価した（ポリマー研究施設において、高温度クロマトグラフ、Ｐｌ－ＧＰＣ　２００）。ＴＡインスツルメンツの示差走査熱量計（型式　ＤＳＣ　２９２０）において、７０～１８０℃の温度範囲を用い、５℃／分の速度で３サイクルにてガラス転位温度（T_g）及び融点（T_m）を測定した。室温で１，１，２，２－テトラクロロエタン－d_2において、ポリマーの^{13}Ｃ　ＮＭＲスペクトルを得た。表２（下記）に、選択された重合データを示す。

【００５７】

【表２】

選択されたプロピレン単一重合反応

	濃度 [μmol]	共触媒 [eq. MAO]	プロピレン [psi]	温度 [℃]	活性[a]	M_n x 10^3	M_w x 10^3	PDI	T_g [℃]
1	30	250	150	0	6.1	138	155	1.13	-23
2	30	250	150	25	75	316	469	1.49	-25
3	5	250	150	35	98	113	229	2.04	-
4	30	250	150	50	33	191	403	2.11	-32

a. 活性＝（ｋｇ Ｐ/ｍｏｌ Ｎｉ ｈｒ）

【００５８】

製造されたポリプロピレンは、反応温度に依存して－３５℃から－２０℃の範囲のT_gを伴って、主として非晶質である。以下の表３に示すように、エントリー１、２及び４は、下記の立体規則性を表す。

【００５９】

【表３】

開始剤１を伴って得られたポリプロピレンの立体規則性

	mm (%)	mr (%)	rr (%)
1	18.9	34.9	46.3
2	37.2	33.9	28.9
4	16.0	34.4	49.6

【００６０】

異なる温度で製造されたポリプロピレンのミクロ構造における本質的な相違は、これらの触媒が、温度、圧力、モノマー濃度及び他の種々の反応条件における変化によって、最終生成物におけるミクロ構造の制御を可能にする、ということを示す。加えて、リガンドの変化によって、更なる制御及び実質的な立体規則性が与えられることが期待される。エントリー３における融点T_m＝１５０℃及びT_c＝１１７℃であることは、開始剤１を伴って得られたポリプロピレンがある結晶性を表す、ということを示す。

例４

エチレン及びアクリル酸メチルの共重合

【００６１】

開始剤１を用い、下記の方法でエチレン及びアクリル酸メチルの共重合を行った。追加の漏斗を備えた３００ｍＬの鋼鉄製オートクレーブ反応器のグローブボックス内に、９０ｍＬのトルエンに含有された開始剤１を、投入した。最終的な体積が１０ｍＬになるように、トルエンに引き続き、所定量のＭＡＯ（アルドリッチ、トルエン中に１０重量％）を、追加の漏斗に添加した。その反応器をグローブボックスの内部において封をし、エチレンラインを取り付けた。その反応器を、エチレンを伴って予め加圧した。それから、そのＭＡＯ－アクリル酸メチル溶液を、エチレンの所定圧力下で投入し、ここで、該溶液を反応の過程にわたってその圧力で供給した。所定時間の後に、エチレンを排出し、重合を冷

却するために酸性メタノール（１０％ＨＣｌ）を添加した。沈殿したポリマーを遠心分離によって集め、多量のメタノールで洗浄し、引き続きＴＨＦで洗浄し、高真空下で１晩乾燥した。得られた生成物の質量から、重合活性を計算した。ｏ－ジクロロベンゼン中において１３５℃で、ポリマーを、ポリスチレン標準と比較してＧＰＣ分析によって評価した（ポリマー研究施設において、高温度クロマトグラフ、Ｐｌ－ＧＰＣ　２００）。１１５℃で１，１，２，２－テトラクロロエタン－d_2において、ポリマーの^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルを得た。

【００６２】

【表４】

選択されたアクリル酸メチルの共重合反応

濃度 [μmol]	共触媒 [eq. MAO]	エチレン [psi]	温度 [℃]	[MA]	活性[a]	M_n x10^3	M_w x10^3	PDI	% Inc.
20	1000	300	20	0.06	32	102	304	3.00	ND
10	1000	100	35	0.12	7.5	4.42	17.9	4.05	0.8

a. 活性＝（ｋｇ P/ｍｏｌ Ｎｉ ｈｒ）

【００６３】

その反応へのアクリル酸メチルの添加によって、著しく活性が低下したが、低い水準の結合を伴ってランダムコポリマーが生成された。反応条件及び開始剤の構造を変化させることによる最終生成物のより良い制御によって、収率、活性、制御及び取り込みを改良することが期待される。表４のエントリー１は、ＩＲスペクトルにおける特徴的な（Ｃ＝Ｏ）伸縮を表すが、^{1}Ｈ　ＮＭＲによって取り込みは検出されていない。エチレン圧力の減少及びアクリル酸メチル濃度の増加では、取り込みがより高い（エントリー２）。図２に、エントリー１及び２のＩＲスペクトルを示す。

例５

開始剤１を用いたエチレンの大規模共重合

【００６４】

開始剤１を用い、下記の方法でエチレンの単一重合を行った。追加のストローを備えた２０００ｍＬの鋼鉄製オートクレーブ反応器を、オーブン内において１５０℃で１晩加熱した。その反応器を組み立て、合計３回、窒素を伴って加熱及びパージを行い、排気した。それから反応器を窒素下で封をした。標準的なシュレンク及びエアーフリー技術を用いて所定量の溶液及び共触媒を添加した。開始剤の原液を調製し、窒素流下で添加ストローに添加した。その反応器の封をし、エチレンラインを取り付けた。その反応器を、エチレンを伴って予め加圧した。それから、所定のエチレン圧力下で、開始剤溶液を投入し、ここで、該開始剤溶液を反応の過程にわたってその圧力で連続的に供給した。重合を冷却するために１０ｍＬのエタノールを添加した。沈殿したポリマーをろ過して集め、多量の酸性メタノール（１０％ＨＣｌ）で洗浄し；それから、メタノールで洗浄し、引き続きアセトンで洗浄し、真空オーブンで１晩乾燥した。得られた生成物の質量から、重合活性を計算した。ｏ－ジクロロベンゼン中において１３５℃で、ポリマーを、ポリスチレン標準と比較してＧＰＣ分析によって評価した（ポリマー研究施設において、高温度クロマトグラフ、Ｐｌ－ＧＰＣ　２００）。ＴＡインスツルメンツの示差走査熱量計（型式　ＤＳＣ２９２０）において、０～１８０℃の温度範囲を用い、１０℃／分の速度で３サイクルにてポリマーの融点を測定した。

【００６５】

図４に、エチレンの単一重合から得られた、選択された重合データを示し、また下記を示す。エチレン消費は、３０分の過程にわたって一貫している。共触媒としてＭＭＡＯが用いられるときには、ＭＡＯのときに対して、活性が著しく高い。

【００６６】

活性は、５０℃で２２８００ｋｇＰ／ｍｏｌ Ｎｉ ｈｒまで、温度に伴って著しく増加した（反応１７）。エチレン消費は、７５℃で３０分間一貫しており（反応１１）、触媒特性は、温度上昇での分解に対して頑強であることを示す。加えて、触媒特性は、H_2の存在において活性が高い（反応１３）。また、反応１３で得られる重合体のメルトフローレートは、H_2が鎖転換剤として作用することを示唆している。

例６

開始剤（１）を伴ったエチレン及びアクリル酸エステルの大規模共重合

【００６７】

開始剤１を用い、下記の方法でエチレンとメチルまたはｔ－ブチルのアクリル酸エステルとの共重合行った。追加のストローを備えた２０００ｍＬの鋼鉄製オートクレーブ反応器のオーブン内を、１５０℃で１晩加熱した。その反応器を組み立て、合計３回、窒素を伴って加熱及びパージを行い、排気した。それから、反応器を窒素下で封をした。標準的なシュレンク及びエアーフリー技術を用いて所定量の溶液、共触媒及びアクリル酸エステルを添加した。反応１４及び１５にアクリル酸エステルを加えて、０．０８２M溶液とした。開始剤の原液を調製し、追加のストローに添加した。その反応器の封をし、エチレンラインを取り付けた。その反応器を、エチレンを伴って予め加圧した。それから、所定のエチレン圧力下で、開始剤溶液を投入し、ここで、該開始剤溶液を反応の過程にわたってその圧力で連続的に供給した。重合を冷却するために１０ｍＬのエタノールを添加した。沈殿したポリマーをろ過して集め、多量の酸性メタノール（１０％ＨＣｌ）で洗浄し；その後、メタノールで洗浄し、引き続きアセトンで洗浄し、真空オーブンで１晩乾燥した。得られた生成物の質量から、重合活性を計算した。ｏ－ジクロロベンゼン中において１３５℃で、ポリマーを、ポリスチレン標準と比較してＧＰＣ分析によって評価した（ポリマー研究施設において、高温度クロマトグラフ、Ｐｌ－ＧＰＣ ２００）。１１５℃で１，１，２，２－テトラクロロエタン－d_2において、ポリマーの^{1}H 及び^{13}C ＮＭＲスペクトルを得た。

【００６８】

図５に、エチレン及びアクリル酸エステルを用いた共重合の結果を示す。その図は、エチレン及びアクリル酸メチルの共重合が、５０℃、３．０ＭＰａｇでＭＭＡＯの存在において良好な活性をもって進行することを示す。反応１４でのアクリル酸メチルの取り込みは、０．１４モル％であった。小規模反応と比較して、これは、共触媒及び反応条件の選択が、活性、取り込み及びポリマーのミクロ構造にとって重要であることを、示す。同じ条件下で、エチレン及びアクリル酸ｔｅｒｔ－ブチルの共重合は、より低い活性及びより少ない取り込みを示す。反応１５においてＮＭＲによって取り込みは検出されなかったが、生成されたコポリマーのＩＲスペクトルにおいて、（Ｃ＝Ｏ）伸縮に相当するピークが観察された。

例７

開始剤（１）を伴ったエチレン及び１－ヘキセンの大規模共重合

【００６９】

開始剤１を用い、下記の方法でエチレン及び１－ヘキセンの共重合を行った。追加のストローを備えた２０００ｍＬの鋼鉄製オートクレーブ反応器を、オーブン内において１５０℃で１晩加熱した。その反応器を組み立て、合計３回、窒素を伴って加熱及びパージを行い、排気した。それから反応器を窒素下で封をした。標準的なシュレンク及びエアーフリー技術を用いて所定量の溶液、共触媒及び５０ｍＬの１－ヘキセンを添加した。開始剤の原液を調製し、追加のストローに添加した。反応器の封をし、エチレンラインを取り付けた。その反応器を、エチレンを伴って予め加圧した。それから、所定のエチレン圧力下で、開始剤溶液を投入し、ここで、該開始剤溶液を反応の過程にわたってその圧力で連続的に供給した。重合を冷却するために１０ｍＬのエタノールを添加した。沈殿したポリマーをろ過して集め、多量の酸性メタノール（１０％ＨＣｌ）で洗浄し；それから、メタノールで洗浄し、引き続きアセトンで洗浄し、真空オーブンで１晩乾燥した。得られた生成物の質量から、重合活性を計算した。ｏ－ジクロロベンゼン中において１３５℃で、ポリ

マーを、ポリスチレン標準と比較してＧＰＣ分析によって評価した（ポリマー研究施設において、高温度クロマトグラフ、Ｐｌ－ＧＰＣ　２００）。１１５℃で１，１，２，２－テトラクロロエタン－d_2において、ポリマーの^{1}H　及び^{13}C　ＮＭＲスペクトルを得た。

【００７０】

エチレン及び１－ヘキセンの上記共重合反応の結果を図６に示す。その図は、反応１６が共重合反応において速度の増加と一致した、高い活性を表すことを、示す。温度制御は維持されなかったが、追加のブチル及び長鎖の分岐に基づいて、１－ヘキセンの取り込みは、０．３２モル％であると計算された。これは、エチレンと１－ヘキセンが高い活性で共重合され得ることを示す。

例８

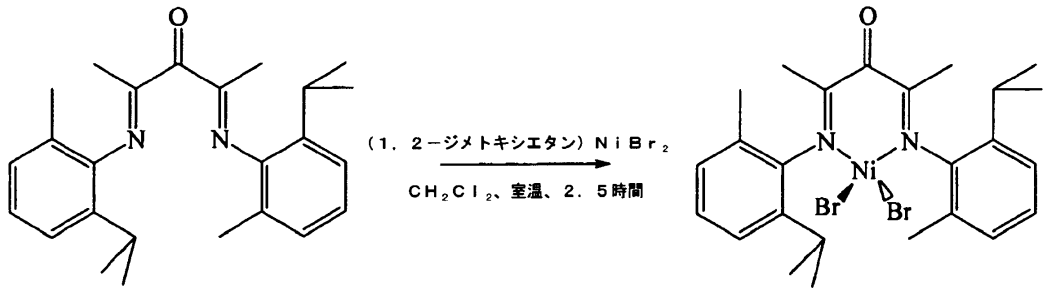
２，４－ビス（２－イソプロピル６－メチルフェニルイミノ）ペンタン－３－オンジブロモニッケルの合成（開始剤２）

【００７１】

反応式２に従って、不活性雰囲気下で開始剤２の合成を実行した。使用前に、種々の方法によって、全てのリガンドを乾燥した。１５ｍＬのメチレンクロライドに（１，２－ジメトキシエタン）ＮｉＢｒ２複合体（８２．０ｍｇ、０．２６６ｍｍｏｌ）を含有する懸濁液を攪拌しながら、該懸濁液に、５ｍＬのメチレンクロライドに含有された２，４－ビス（２－イソプロピル－６－メチルフェニルイミノ）ペンタン－３－オン（１００ｍｇ、０．２６６ｍｍｏｌ）を、室温で一度に添加した。そのリガンドの添加の直ぐ後に、溶液は赤色に変わり始めた。その懸濁液を、室温でさらに２．５時間攪拌した。それから、反応混合物を、セライトで濾過し、真空下で溶媒を除去した。当該赤色の粉体を、冷却されたジエチルエーテル（－３５℃、３×、１０ｍＬ）で洗浄し、乾燥し、メチレンクロライド（１０ｍＬ）に再度懸濁させ、セライトで再度濾過してから乾燥したところ、赤い粉体としての純水な化合物が収率８２．０％で得られた（１３０．０ｍｇ、０．２１８ｍｍｏｌ）。Ａｎａｌ．ＣａＩｃ．（$C_{25}H_{32}N_2$）Ｃ，５０．４６；Ｈ，５．４２；Ｎ，４．７１．Ｆｏｕｎｄ：Ｃ，５２．３８；Ｈ，５．６７；Ｎ，４．８０。

【化７】

反応式２



(2)

例９

開始剤２を伴ったエチレンの重合

【００７２】

開始剤２を用い、下記の方法でエチレンの単一重合を行った。追加の漏斗を備えた３００ｍＬの鋼鉄製オートクレーブ反応器のグローブボックス内に、９０ｍＬのトルエンに含有された開始剤２を投入した。最終的な体積が１０ｍＬになるように、トルエンに引き続き、ＭＡＯ（アルドリッチ、トルエン中に１０重量％）を、追加の漏斗に添加した。その反応器をグローブボックスの内部において封をし、エチレンラインを取り付けた。その反応器を、エチレンを伴って予め加圧した。それから、所定のエチレン圧力下で、ＭＡＯ溶

液を投入し、ここで、該ＭＡＯ溶液を反応の過程にわたってその圧力で連続的に供給した。所定時間の後に、エチエンを排出し、重合を冷却するために酸性メタノール（１０％ＨＣｌ）を添加した。沈殿したポリマーをろ過して集め、多量のメタノールで洗浄し、引き続きアセトンで洗浄し、高真空下で１晩乾燥した。得られた生成物の質量から、重合活性を計算した。ｏ－ジクロロベンゼン中において１３５℃で、ポリマーを、ポリスチレン標準と比較してＧＰＣ分析によって評価した（ポリマー研究施設において、高温度クロマトグラフ、Ｐｌ－ＧＰＣ　２００）。ポリマーの融点を、ＴＡインスツルメンツの示差走査熱量計（型式　ＤＳＣ　２９２０）において、０～１８０℃の温度範囲で１０℃／分の速度で３サイクルにて測定した。下記表５に、選択された重合データを示す。

【００７３】

【表５】

開始剤２を伴った選択されたエチレンの単一重合反応

開始剤	濃度 [μmol]	共触媒 [eq. MAO]	エチレン [psi]	温度 [℃]	活性 [a]	M_n x 10^3	M_w x 10^3	PDI	T_m [℃]
2	5	250	300	33	1366	792	1184	1.49	-
2	5	250	300	36	1873	868	1285	1.48	-

a. 活性＝（ｋｇ Ｐ/ｍｏｌ Ｎｉ ｈｒ）

例１０

プロピレンの低温重合

【００７４】

開始剤２を用い、下記の方法でプロピレンの単一重合を行った。追加の漏斗を備えた３００ｍＬの鋼鉄製オートクレーブ反応器のグローブボックス内に、９０ｍＬのトルエンに含有された開始剤２を投入した。最終的な体積が１０ｍＬになるように、トルエンに引き続き、ＭＡＯ（アルドリッチ、トルエン中に１０重量％）を、追加の漏斗に添加した。その反応器をグローブボックスの内部において封をし、プロピレンラインを取り付けた。プロピレンを０℃で５分間凝縮した。それから、反応器を所望の温度下まで冷却し、ＭＡＯ溶液を投入した。所定時間の後に、プロピレンを排出し、重合を冷却するために酸性メタノール（１０％ＨＣｌ）を添加した。沈殿したポリマーをろ過して集め、多量のメタノールで洗浄し、引き続きアセトンで洗浄し、高真空下で１晩乾燥した。得られた生成物の質量から、重合活性を計算した。ｏ－ジクロロベンゼン中において１３５℃で、ポリマーを、ポリスチレン標準と比較してＧＰＣ分析によって評価した（ポリマー研究施設において、高温度クロマトグラフ、Ｐｌ－ＧＰＣ　２００）。ＴＡインスツルメンツの示差走査熱量計（型式　ＤＳＣ　２９２０）において、－７０～１８０℃の温度範囲を用い、５℃／分の速度で３サイクルにてガラス転位温度（T_g）及び融点（T_m）を測定した。下記表６に、選択された重合データを示す。

【００７５】

【表６】

開始剤２を伴った選択されたプロピレンの単一重合反応

開始剤	濃度 [μmol]	共触媒 [eq. MAO]	温度 [℃]	活性 [a]	M_n x 10^3	M_w x 10^3	PDI	T_m [℃]	T_g [℃]
2	20	250	0	5	73	83	1.13	-	-22
2	20	250	-30	1	12	99	8.23	113	-28

a. 活性＝（ｋｇ Ｐ/ｍｏｌ Ｎｉ ｈｒ）

【００７６】

図７に、示差走査熱量測定によって上記表６のエントリー２のために作成されたグラフを、示す。融点（T_m）及び対応する結晶化温度（T_c）は、純粋な非晶質のポリマーから、リガンドの対称性及び反応条件に基づいて結晶性を伴ったポリマーへの転換を示す。これは、ミクロ構造が、リガンドの選択及び対応する反応条件に基づいて制御され得ることを示す。

例１１

比較例

【００７７】

リガンドにおけるケトン官能基の重要性を示すために、下記の比較例が盛り込まれる。複合体５（ＡｒＮ＝Ｃ－（Ｍｅ）CH_2Ｃ（Ｍｅ）＝ＮＡＲ］$NiBr_2$、ここで、Ａｒ＝２，６－ジイソプロピルフェニル）（４６）は、主鎖（図１のＣ（３））におけるケトン官能基を欠いたＮｉ（ＩＩ）のβ－ジイミン複合体に対応する。複合体５は、２つの重要な方法において類似のα－ジイミン複合体（すなわち、［ＡｒＮ＝Ｃ－（Ｍｅ）Ｃ（Ｍｅ）＝ＮＡｒ］$NiBr_2$、ここでＡｒ＝２，６ジイソプロピルフェニル）によって触媒されたエチレン重合とは異なるエチレン重合を行うための前駆体であり：製造されたポリエチレンは、より直線的であり、複合体５は、より活性の低い触媒前駆体である。報告された実験では、１００ｍＬのオートクレーブ反応器に複合体５（５２ｍｇ、０．０８０ｍｍｏｌ）を入れ、エチレンを流した。４０ｍＬのトルエン中に修飾メチルアルミノキサンを含有する溶液（２４０ｍＬ、アクゾからのトルエン中に６４重量％を有するＡｌ、４．８８ｍｍｏｌ）を、窒素下で添加した。その反応器をエチレンで２８０ｐｓｉに加圧し、３．５時間攪拌した。このとき反応温度が２７から３１℃に増加し、４．０７ｇのＰＥ（Ｔｍ＝１２０．２℃）が得られた。分子量データは含まれない。これは、１４．５（ｋｇＰ／ｍｏｌ Ｎｉ ｈｒ）の活性に相当する。

【００７８】

１００ｍＬのトルエンを収容し、エチレンで１気圧下のシュレンクフラスコに、標準触媒溶液（１．７μｍｏｌの触媒）を添加することにより、２５℃で複合体ＡｒＮ＝Ｃ（Ｍｅ）－Ｃ（Ｍｅ）＝ＮＡｒ）$NiBr_2$（Ａｒ＝２，６－ジイソプロピル）／ＭＡＯによるエチレンの重合を実行した。その溶液を所望の温度にし、トルエン中にＭＡＯ（～１０００ｅｑ）を含有する１０％溶液を添加した。その溶液を１５分間攪拌した。数分でモノマーが析出し始めた。その重合を冷却し、アセトンでポリマーを沈殿させた。得られたポリマーを真空下で乾燥して４．６ｇのＰＥを得た。M_w＝７．６×10^{-4}、M_n＝３．１×10^{-4}。活性＝１１０００ｋｇ ＰＥmol^{-1}Ｎｉ hr^{-1}。

リビング重合

【００７９】

例１２～１５は、リビング重合反応に関する。例１２は、重合反応の結果を示し、例１３～１５は、例１２に示された結果をサポートする情報を提供する。

例１２

開始剤１を用いたリビング重合

【００８０】

前述した開始剤１／ＭＡＯの反応性を伴って開始したところ、ＰＥ生成物の多分散性（ＰＤＩ）は、反応温度（T_{rxn}）（５７）の低下に伴って低下することが示された。その活性種がリビング挙動でエチレンを重合し得るか否かを評価するために、商業的に入手可能なＭＡＯから揮発性物質を、自由に流動する白い粉体が得られるまで、真空下で除去した。この処理は、終了及び鎖転換反応に関与し得るフリーＴＭＡを除去するために、一般に利用されている（５８）。一連の重合を実行して、T_{rxn}及びエチレン圧力（P_{C2H4}）の影響を調べた。これらの反応において、１００ｍＬのオートクレーブ反応器に４０ｍＬのトルエン及びＭＡＯを、［Ａｌ］／［Ｎｉ］＝２５０となるように加えた。開始剤１の原液を調製し、約１ｍＬのCH_2Cl_2に含有された１．５μｍｏｌの開始剤１を、追加の漏斗に添加した。反応器及び追加的な漏斗にエチレンで前もって圧力を加え、適切な温度に冷却し、急速攪拌条件下で開始剤（１）を投入することによって重合を開始した。重合

の過程にわたってエチレンを連続して供給し、メタノールまたはトリエチルシランで冷却することによって反応を終了させた。

【００８１】

表７に、初期のスクリーニング研究の結果の概要を示す。ポリスチレン標準に対して校正されたゲル浸透クロマトグラフィ（ＧＰＣ）によって測定されるように、エントリー１及び２の比較は、P_{C2H4}を３００ｐｓｉで一定に維持している間に２０℃から１０℃へとT_{rxn}を減少させることにより、ＰＤＩ（１．６０ｖｓ．１．３５）が狭くなることを、示す。エントリー３に示すように、T_{rxn}＝１０℃でP_{C2H4}を１５０ｐｓｉに減少させることによって、ＰＤＩが１．２２までさらに狭くなる。T_{rxn}＝－１０℃、P_{C2H4}＝１５０ｐｓｉで、ＰＥのＰＤＩ＝1．０９が得られた（エントリー４）。同じ条件下で、重合を１０分の代わりに２０分間進行させるとき、概ね２つの因子（エントリー４ｖｓ．５）によって分子量が増加した。エントリー６は、P_{C2H4}を５０ｐｓｉに減少させることにより、ＰＤＩ、数平均分子量（M_n）及び融点（T_m）に関して、P_{C2H4}＝１５０ｐｓｉ（エントリー４）を伴って得られたものとほぼ同じ特性が得られるが、エントリー４（例１３参照等、下記）よりもより対称性を有するＧＰＣピークが得られることを、示す。その冷却する剤および方法の影響は、エントリー６（メタノール）をエントリー７（トリエチルシラン）と比較することによって示される。表７のデータは、生成物の特性は識別できないことを示すが、メタノールで冷却した後のＧＰＣトレースは、高分子量生成物の小さなショルダーを含んでおり、これは、トリエチルシランで冷却した後には見られない。この理由により、トリエチルシランは、連続反応において利用された。エントリー８は、分子量特性における優れた制御が、６０分後に得られ得ることを示し；この生成物における反応式及びＧＰＣトレースを、それぞれ図８Ａ及び８Ｂに示す。このＰＥは、低いエチレン圧力（P_{CH2H4}＝５０ｐｓｉ）にもかかわらず、１２２℃の融点（T_m）及び３２％の結晶性（X_c）を示す。

【００８２】

【表７】

重合反応

エントリー	モノマー	t [a]	T [b]	ＴＯＦ [c]	Mn [d]	ＰＤＩ	Tm, T_g [e]
1	E (300 psi)	10	20	53	450	1.60	113
2	E (300 psi)	10	10	29	260	1.35	122
3	E (150 psi)	10	10	22	216	1.22	115
4	E (150 psi)	10	-10	4.9	36	1.09	127
5	E (150 psi)	20	-10	5.6	61	1.12	129
6	E (50 psi)	10	-10	5.2	33	1.12	126
7	E (50 psi)	10	-10	5.6	35	1.09	125
8 [f]	E (50 psi)	60	-10	5.8	183	1.10	122
9	P (5 mL)	120	-10	0.4	79	1.05	59, -24 (T_g)
10	H (15 mL)	120	-10	0.3	120	1.05	-62 (T_g)

[a] 反応時間（分）；[b] 温度（℃）；[c] ターンオーバー数（ＴＯＦ）×$10^{-3}h^{-1}$；

[d] １３５℃でのo－ジクロロベンゼンにおけるＧＰＣによって測定されたMn×ｇｍｏｌ$^{-1}$；

[e] ℃におけるＤＳＣにおいて測定された、他に断らない限りTm及びT_g；

[f] １の０．７５μｍｏｌがこの反応において使用された。

【００８３】

図８Ｂに、表７のそれぞれエントリー８、９及び１０の条件下でのＰＥ、ＰＰ及びＰＨのＧＰＣトレースを示す。

【００８４】

図９は、エントリー７と同様の条件下での時間に対するM_nのプロットを示す（ＧＰＣによって測定されたＰＥ、ＰＰ及びＰＨにおける、－１０℃で開始剤１／ＭＡＯを使用するときの時間に対するM_n（■）及びＰＤＩ（×））。時間の関数としてのM_nの直線的な増加及び１．１０以下のＰＤＩ値は、表７の結果と共に、リビング条件下での半結晶ＰＥの形成と一致する。開始剤１／ＭＡＯ化合物は、リビング条件下でプロピレンを重合するために使用され得る。これらの反応は、［Ａｌ］／［Ｎｉ］＝２５０となるように１００ｍＬのトルエンとＭＡＯが充填された３００ｍＬの反応器に５ｍＬのプロピレンを凝縮することを含んでいた。その反応を、－１０℃まで冷却し、重合を、１０μｍｏｌの開始剤１の導入によって開始した。表７のエントリー９は、１２０分の反応後に得られたＰＰの結果を示し；この生成物のＧＰＣトレースを、図８Ｂに示す。その重合の過程にわたって得られたアリコートは、図９に示すように、時間の関数としてのM_nが直線的な関係にあることを示す。これらの特徴は、ＰＤＩ値が１．０６未満であることと相俟って、リビング重合であることを示している。T_m＝５９℃で及び９％までの結晶化度で、融解転移が観察された。

【００８５】

１－ヘキセンを伴った反応は、エントリー９と同じ条件下で、［１－ヘキセン］＝０．８５Ｍを伴って実行された。その重合は、反応の過程にわたって試料採取され、生成物の試験は、図９に示すように、時間に対するM_nの直線的な増加と低ＰＤＩ値を示す。表７のエントリー１０は、１２０分で生成されたポリマーの結果を含み；この生成物のＧＰＣトレースは、図８Ｂに示される。ＤＳＣ分析は、製造されたポリマーが非晶質であることを示す（T_g＝－６２．０℃）。

【００８６】

ここに記載された方法は、開始剤１／ＭＡＯの使用によりエチレン及びα－オレフィンのリビング重合が可能となる条件を提供する。これは、ディアマンティら（２５）の方法のような擬リビング重合と比較して、明らかに、半結晶ＰＥを得るためにリビング挙動でエチレンを重合し得る第１の後周期金属システムである。この優れた制御によって、驚くべきことに、反応の過程にわたってＰＥが沈殿するという事実が得られる。加えて、製造されたＰＰがアイソタクティックな連鎖を含むことを示すのは、興味深い。これらの結果は、他の後周期金属システムと対照的であり、ここで、該他の後周期金属システムは、キラルなリガンドが無い場合において非晶質及びアタクティックなＰＰ（５４；また、パパラルド、デットら（６３）のα－ジイミンＮｉ（ＩＩ）システムを使用した、部分的にアイソタクティックなＰＰ（［ｍｍ］＝０．４１））を一般的に産生したり、または、より低温でのシンジオタクティックな連鎖を導入したりする。１－ヘキセンへの、モノマーのサイズの増加は、結果として立体制御の損失となる。

例１３

【００８７】

標準的なグローブボックス及びシュレンク－ライン技術を使用して不活性雰囲気下で、空気及び／または水感応性化合物の全ての操作を行った。ジクロロメタン（CH_2Cl_2）をCaH_2を用いて蒸留し、１－ヘキセンをＮａ／Ｋ合金を用いて蒸留した。トルエンを、アルドリッチ（無水グレード） から購入し、受け取った状態でそのまま使用した。ＭＡＯ（メチルアルミノキサン溶液、トルエン中に１０重量％）を、アルドリッチから購入し、自由に流動する白色の粉体が得られるまで真空下で乾燥した。エチレン（９９．９９％）及びプロピレン（９９．９７％）を 、マテソントライガスから購入し、アジレントの水分及び酸素トラップを通過させることによって精製した。開始剤１を、前述のように合成した（５７）。特に指定の無い限り、試薬をアルドリッチから購入し、更なる精製を伴うことなく使用した。得られた生成物の質量から、重合活性を計算した。ｏ－ジクロロベンゼン中において１３５℃で、ポリマーを、ポリスチレン標準と比較してＧＰＣ分析によって評価した（ポリマー研究施設において、高温度クロマトグラフ、Ｐｌ－ＧＰＣ ２００）。ＴＡインスツルメンツの示差走査熱量計（型式 Ｑ－２０）において、－７０～１８０℃の温度範囲を用い、１０℃／分の速度で３サイクルにて融点（T_m）及びガラス

転移温度（T_g）を測定した。

例１４

【００８８】

エチレンの重合：追加の漏斗を備えた１００ｍＬの鋼鉄製オートクレーブ反応器のグローブボックスの内部に、トルエン（４０ｍＬ）及び固体のＭＡＯを［Ａｌ］／［Ｎｉ］＝２５０（２２ｍｇ、０．３７５ｍｍｏｌ）となるように投入した。開始剤１の原液を調製し、約１ｍＬのCH_2Cl_2に含有された１．５μｍｏｌの開始剤１を、追加的の漏斗に添加した。表８のエントリー８において、約１ｍＬのCH_2Cl_2中に含有された０．７５μｍｏｌの開始剤１を、追加の漏斗に添加した。この反応において［Ａｌ］／［Ｎｉ］＝２５０（１１ｍｇ、０．１８８ｍｍｏｌ）を維持した。その反応器をグローブボックスの内部において封をし、エチレンラインを取り付けた。追加の漏斗を、エチレンを伴う上記した望ましい反応圧力である５０ｐｓｉで、エチレンを伴って予め加圧した。その反応器を、エチレンを伴って（P_{CH2H4}）まで予め加圧し、適切な温度（T_{rxn}）まで冷却した。その重合を、開始剤１の溶液の投入によって開始し、その反応の過程にわたって反応器内にエチレンを連続的に供給した。反応温度（T_{rxn}）は、ドライ－アイス／アセトン浴を使用して制御し、内部の熱電対によって監視したところ±２℃であった。所定時間の後に、エチレンを排出し、重合を冷却するためにメタノールを添加した（エントリー１～６）。そのポリマーを、メタノールで沈殿させ、ろ過して集め、酸性メタノール（１０％ＨＣｌ）、メタノール及びアセトンで連続して洗い、一定の重量まで高真空下で乾燥した。得られた生成物の質量から、重合活性を計算した。冷却剤としてトリエチルシラン（Et_3SiH）を利用した反応において（表７、エントリー７及び８、及び、表８）、２ｍｌのトルエン中に含有された１ｍＬのEt_3SiHを、開始剤の原料溶液の導入に引き続いて追加の漏斗に添加した。追加的な漏斗を、エチレンを伴う上記した望ましい反応圧力（P_{CH2H4}）である５０ｐｓｉで、エチレンを伴って予め加圧し、急速攪拌条件下でその溶液を適切な時点で投入した。

【００８９】

【表８】

エチレンのリビング重合

エントリー/ μmol 開始剤１	時間 (min.)	温度 (°C)	M_n (g mol^{-1})	PDI (M_w/M_n)	T_m (°C)
1/1.5	10	-10	35000	1.09	125
2/1.5	20	-10	65000	1.10	125
3/1.5	30	-10	88000	1.10	124
4/1.5	45	-10	140000	1.08	123
5/0.75	60	-10	183000	1.10	122

例１５

【００９０】

プロピレンのリビング重合：追加の漏斗を備えた３００ｍＬの鋼鉄製オートクレーブ反

応器のグローブボックス内に、トルエン（１００ｍＬ）及び固体のＭＡＯを［Ａｌ］／［Ｎｉ］＝２５０（１４５ｍｇ、２．５０ｍｍｏｌ）となるように投入した。約１ｍＬのＣＨ$_2$Ｃｌ$_2$中に含有された１０μｍｏｌの開始剤１を追加の漏斗に添加した。その反応器をグローブボックスの内部において封をした。その反応器をドライ－アイス／アセトン浴中で冷却し、５ｍＬのプロピレンを反応器内に移動させた。その反応器を適切な反応温度（Ｔ$_{rxn}$）にし、開始剤１の溶液をアルゴン下で投入することによって重合を開始した。反応温度（Ｔ$_{rxn}$）は、ドライ－アイス／アセトン浴によって制御し、内部の熱電対によって監視したところ±２℃であった。時間に伴う生成物の数平均分子量（Ｍ$_n$）及び多分散性（ＰＤＩ）を監視するために；ガスタイトシリンジを用いてアルゴン流下で、重合溶液における５．０ｍＬのアリコートを、２０、４０、６０及び９０分で採取した。シリンジの内容物を、メタノールで速やかに冷却した。真空下で揮発物を除去し、残留物を、酸性メタノール（１０％ＨＣｌ）、メタノール及びアセトンで連続して洗浄し、高真空下で乾燥した。残っている残留物を、約５ｇのｏ－ジクロロベンゼンに、攪拌しながら１３５℃まで内容物を加熱することによって溶解させた。この溶液のゲル浸透クロマトグラフィ（ＧＰＣ）を、表９に示すように、各ポリマー試料のＭ$_n$及びＰＤＩを得るために使用した。１２０分の時点での反応を、メタノール（５ｍＬ）を追加の漏斗に充填しそのメタノールを、攪拌している反応混合物中にアルゴン下で直接投入することによって、冷却した。そのポリマーをメタノールで沈殿させ、ろ過して集め、酸性メタノール（１０％ＨＣｌ）、メタノール及びアセトンで連続して洗浄し、高真空下で一定重量まで乾燥した。得られた生成物の質量から、重合活性を計算した。

【００９１】

【表９】

重合溶液のアリコートのＧＰＣ結果

アリコート	時間 (minutes)	M_n (g mol^{-1})	PDI
1	20	16000	1.06
2	40	30000	1.06
3	60	44000	1.06
4	90	62000	1.06
5	120	79000	1.05

例１６

【００９２】

１－ヘキセンのリビング重合：追加の漏斗を備えた３００ｍＬの鋼鉄製オートクレーブ反応器のグローブボックスの内部に、トルエン（１２５ｍＬ）、１－ヘキセン及び固体のＭＡＯを、［Ａｌ］／［Ｎｉ］＝２５０（１８１ｍｇ、３．１３ｍｍｏｌ）となるように投入した。開始剤１の原液を調製し、約１ｍＬのＣＨ$_2$Ｃｌ$_2$に含有された１２．５μｍｏｌの開始剤１を、追加の漏斗に添加した。反応器を、グローブボックス内部において封をし、ドライ－アイス／アセトン浴中で適切な反応温度（Ｔ$_{rxn}$）まで冷却した。重合を、アルゴン下で開始剤１の溶液の投入によって開始した。反応温度（Ｔ$_{rxn}$）は、ドライ－アイス／アセトン浴によって制御し、内部の熱電対によって監視したところ±２℃であった。時間に伴う生成物の数平均分子量（Ｍ$_n$）及び多分散性（ＰＤＩ）を監視するために；ガスタイトシリンジを用いてアルゴン流下で、重合溶液における５．０ｍＬのアリコートを、２０、４０、６０及び９０分で採取した。シリンジの内容物を、メタノールで速や

かに冷却した。真空下で揮発物を除去し、残留物を、酸性メタノール（１０％ＨＣｌ）、メタノール及びアセトンで連続して洗浄し、高真空下で乾燥した。残っている残留物を、約５ｇのｏ－ジクロロベンゼンに、攪拌しながら１３５℃まで内容物を加熱することによって溶解させた。この溶液のゲル浸透クロマトグラフィ（ＧＰＣ）を、表１０に示すように、各ポリマー試料のM_n及びＰＤＩを得るために使用した。１２０分の時点での反応を、メタノール（５ｍＬ）を追加的な漏斗に充填しそのメタノールをアルゴン下で攪拌している反応混合物中に直接投入することによって、冷却した。ポリマーを、メタノールで沈殿させ、沈殿したポリマーをろ過して集め、酸性メタノール（１０％ＨＣｌ）、メタノール及びアセトンで連続して洗浄し、一定の重量まで高真空下で乾燥した。得られた生成物の質量から、重合活性を計算した。

【００９３】

【表１０】

重合溶液のアリコートのＧＰＣ結果

アリコート	時間 (minutes)	M_n ($g\ mol^{-1}$)	PDI
1	20	19000	1.05
2	40	40000	1.06
3	60	65000	1.05
4	90	91000	1.06
5	120	120000	1.05

【００９４】

本発明は、好ましい実施形態に関連して記載されたが、当該分野において通常の知識を有する者が容易に理解するように、本発明の原理及び範囲から離れないことをもって変更及び変形が利用され得ることは、理解されるべきである。従って、そのような改変は、請求項の範囲内で実施され得る。

参考文献

以下の刊行物は、参照によってここに取り込まれる。：

1. B. Rieger, L. Baugh, S. Striegler, S. Kacker, Late Transition Metal Catlysis, John Wiley & Sons, New York, 2003.

2 .R .Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes, Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization: Catalysts for a New Millenium, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2001.

3. S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, Chem. Rev. 2000, 100, 1169-1203.

4. L. S. Boffa, B. M. Novak, Chem. Rev. 2000, 100, 1479-1493.

5. M. J. Yanjarappa, S. Sivaram, Prog. Polym. Sci. 2002, 27, 1347-1398.

6. S. Mecking, A. Held, F. M. Bauers, Angew. Chem., Int. Ed. 2002, 41, 544-561.

7. V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, Chem. Rev. 2003, 103, 283-315.

8. Mitani, M.; Furuyama, R.; Mohri, J.-I.; Saito, J.; Ishii, S.; Terao, H.; Nakano, T.; Tanaka, H.; Fujita, T. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 4293.

9. Saito, J.; Mitani, M.; Onda, M.; Mohri, J.-L; Ishii, S.-I.; Yoshida, Y.; Nakano, T. H.; Tanaka, T.; Kojoh, S.-I.; Kashiwa, N.; Fujita, T. Macromol. Rapid Commun. 2001, 22, 1072.

10. Kleinschmidt, R.; Griebenow, Y.; Fink, G. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2000, 757, 83.

11. Pellecchia, C; Mazzeo, M.; Pappalardo, D. Macromol. Rapid Commun. 1998, 19, 651.

12. Obera, Y.; Stern, C. L.; Marks, T. J. Organometallics 1997, 16, 2503.

13. Guerra, G.; Longo, P.; Cavallo, L.; Corradini, P.; Resconi, L. J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 4394.

14. Hagimoto, H.; Shiono, T.; Ikeda, T. Macromolecules, 2002, 35, 5744.

15. Choo, T. N.; Waymouth, R. M. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 4188.

16. Nomura, K.; Oya, K.; Imanishi, Y. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2001, 174, 127.

17. Schaverien, C. J.; Ernst, R.; Schut, P.; Dall' Occo, T. Organometallics 2001, 20, 3436.

18. J. M. Rose, A. E. Cherian, G. W. Coates, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 4186-4187.

19. Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 267.

20. Mecking, S.; Johnson, L.K.; Wang, L.; Brookhart, M.; J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 888.

21. Younkin, T. R.; Connor, E. F.; Henderson, J. I.; Freidrich, S. K.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A. Science 2000, 287, 460.

22. Connor, E. F.; Younkin, T. R.; Henderson, J. I.; Hwang, S.; Grubbs, R. H.; Roberts, W. P.; Litzau, J. J . J. Polym Sci. Part A: Polym. Chem. 2002, 40, 2842.

23. Benedikt, G. M.; Elce, E.; Goodall, B. L.; Kalamarides, H. A.; Mclntosh, L. H. III; Rhodes, L. F.; Selvy, K. T.; Andes, C; Oyler, K.; Sen, A. Macromolecules 2002, 35, 8978.

24. Gottfried, A. C; Brookhart, M. Macromolecules, 2003, 36, 3085.

25. S. J. Diamanti, P. Ghosh, F. Shimizu, G. C. Bazan, Macromolecules 2003, 36, 9731-9735.

26. S. J. Diamanti, V. Khanna, A. Hotta, D. Yamakawa, F. Shimizu, E. J. Kramer, G. H. Frederickson, G. C. Bazan, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 10528-10529.

27. R. C. Coffin, S. J. Diamanti, A. Hotta, V. Khanna, E. J. Kramer, G. H. Fredrickson, G. C. Bazan, Chem. Commun. 2007, 3550-3552.

28. Younkin, T. R.; Connor, E. F.; Henderson, J. I.; Freidrich, S. K.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A Science 2000, 287, 460.

29. Mohring V. M.; Fink G. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1985, 24, 1001.

30. Guan Z.,; Cotts P. M.; McCord E. F.; McClain S. J. Science 1999, 283, 2059-2062.

31. Rose J. M.; Cherian A. E.; Coates G. W. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 4186-4187.

32. Held A.; Bauers F. M.; Mecking S. Chem. Commun. 2000, 301-302.

33. Bauers F. M.; Mecking S. Macromolecules 2001, 34, 1165-1171.

34. Korthals B.; Schnetmann I. G.; Mecking S. Organometallics 2007, 26, 1311-1316.

35. Bonnet, M. C; Dahan, F.; Ecke, A.; Keim, W.; Schultz, R. P.;Tkatchenko, I. J. J . Chem. Soc, Chem. Commun. 1994, 615-616.

36. Komon, Z. J.; Bu, X.; Bazan, G. C. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 1830-1831.

37. Komon, Z. J.; Bu, X.; Bazan, G. C. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 12379-12380.

38. Lee, B. Y.; Bazan, G. C.; Vela, J; Komon, Z. J.; Bu, X. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 5352-5353.

39. Chen, Y.; Wu, G.; Bazan, G. C. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2005, 44, 1108-1112.

40. Kwon, H. Y.; Lee, S. Y.; Lee, B. Y.; Shin, D. M.; Chung, Y. K. Dalton Transactions 2004, 921-928.

41. Shim, C. B.; Kim, Y. H.; Lee, B. Y.; Shin, D. M; Chung, Y. K. J. Organomet. Chem. 2003, 675, 72-76.

42. Kim, Y. H.; Kim, T. H.; Lee, B. Y.; Woodmandee, D.; Bu, X; Bazan, G. C. Organometallics 2002, 21, 3082-3084.

43. Shim, C. B.; Kim, Y. H.; Lee, B. Y.; Dong, Y.; Yun. H. Organometallics 2003, 22, 4272-4280.

44. Lee, B. Y.; Bu, X., Bazan, G. C. Organometallics 2001, 20, 5425-5431.

45. S. Yokota, Y. Tachi, S. Itoh Inorg. Chem. 2002, 41, 1342-1344.

46. J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, Organometallics 1997, 16, 1514-1516.

47. Domski, G. J.; Rose, J. M.; Coates, G. W.; Bolig, A. D.; Brookhart, M. Prog. Polym. Sci 2007, 32, 30-92.

48. Coates, G. W.; Hustad, P. D.; Reinartz, S. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2002, 41, 2237-2257.

49. Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 267-268.

50. Berkefeld, A.; Mecking, S. Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 2-7.

51. Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. J. Am. Chem. Soc. 1995; 117, 6 414-6415.

52. Leatherman, M. D.; Svedja, S. A; Johnson, L. K.; Brookhart, M. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 3068-3081.

53. Meinhard, D.; Wegner, M.; Kipiani, G.; Hearley, A.; Reuter, P.; Fischer, S.; Marti, O.; Rieger, B. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 9182-9191.

54. Killian, C. M.; Tempel, D. J.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 11664-11665.

55. Cherian, A. E.; Rose, J. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W.; J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 13770-1377.

56. Rose, J. M.; Deplace, F.; Lynd, N. A.; Wang, Z.; Hotta, A.; Lobkovsky, E. B. . Kramer, E. J; Coates, G. W. Macromolecules 2008, 41, 9548-9555.

57. Azoulay, J. D.; Rojas, R. S.; Serrano, A. V.; Ohtaki, H.; Galland, G. B.; Bazan, G. C. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2009, 48, 1089-1092.

58. Chen, E. Y-X.; Marks, T. J.; Chem. Rev. 2000, 100, 1391-1434.

59. Tian, J.; Hustad, D.; Coates, G. W. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 5134-5135.

60. Mitani, M.; Furuyama, R.; Mohri, J-I.; Saito, J.; Ishii, S.-I.; Terao, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 7888-7889.

61. Hasan, T.; Ioku, A.; Nishii, K.; Shiono, T.; Ikeda, T.; Macromolecules 2001, 34, 3142-3145.

62. Busico, V.; Cipullo, R.; Cutillo, F.; Friederichs, N.; Ronca, S.; Wang, B. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 12402-12403.

63. Pappalardo, D.; Mazzeo, M.; Antinucci, S.; Pellechia, C.Macromolecules 2000, 33, 9483-9487.

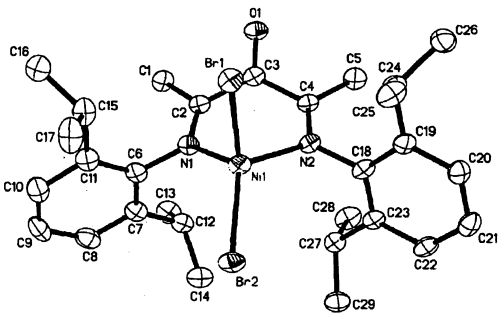
64. Pellechia, C; Zambelli, A.; Macromol. Rapid. Commun. 1996, 17, 333-338.

65. G. B. Galland, L. P. Da Silva, M. L. Dias, G. L. Crosetti, CM. Ziglio, C. A. L. Filgueiras, J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem, 2004, 42, 2171-2178.

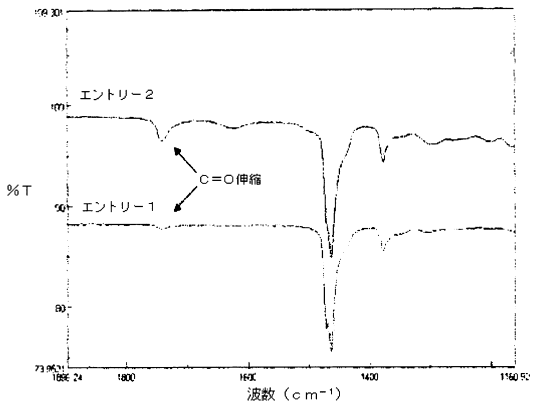
66. F. F. N. Escher, G. B. Galland, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2004, 42, 2474-2482.

67. M. L. Dias, L. P. Da Silva, G. L. Crosetti, G. B. Galland, A. L. Filgueiras, C. M. Ziglio, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2006, 44, 458-466.

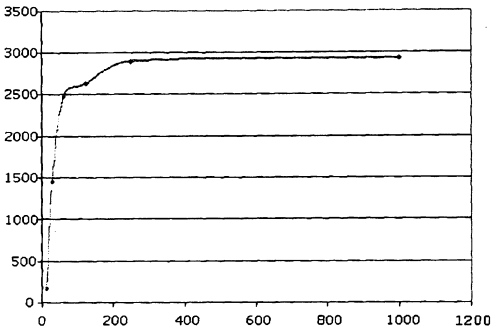
【図１】



【図２】



【図３】



【図４】

反応	触媒計 (μmol)	溶媒	体積 (mL)	共触媒	Eq.	モノマー	T (℃)	時間 (min)	P (MPag)	収量 (g)	活性[a]	M_n x 10^3	M_w x 10^3	PDI
1	25	トルエン	1000	MAO	1000	エチ	35	30	2.1	25	2000	986	463	2.13
2	25	トルエン	1000	MAO	2500	エチ	35	30	2.1	27	2160	958	492	1.95
3	25	トルエン	1000	MMAO	1000	エチ	35	3	2.1	12	9600	279	112	2.50
4	5	トルエン	1000	MMAO	2500	エチ	35	30	2.1	12	4800	566	205	2.77
5	5	トルエン	1000	MMAO	2500	エチ	50	30	2.1	10	4000	563	132	4.25
6	5.29	トルエン	1000	MMAO	1471	エチ	35	30	2.1	15	5671	400	140	2.86
7	10	トルエン	1000	MMAO	500	エチ	35	30	3.0	29	5800	464	186	2.50
8	10	ヘキサン	1000	MMAO	500	エチ	35	30	2.1	16	3200	500	175	2.86
10	10	トルエン	1000	MMAO	500	エチ	50	10	3.0	24	14400	424	183	2.31
11	5	トルエン	1000	MMAO	500	エチ	75	30	2.1	11	4400	249	183	2.62
13	10	トルエン	1000	MMAO	500	エチ	50	30	3.0	30	6000	451	171	2.64
17	5	トルエン	1000	MMAO	500	エチ	50	30	3.0	19	22800	-	-	-

a. 活性＝（ｋｇ Ｐ/ｍｏｌ Ｎｉ ｈｒ）

【図５】

エチレン及びアクリル酸エステルの共重合

反応	触媒計 (μmol)	溶媒	体積 (mL)	共触媒	Eq.	単量体	T (℃)	時間 (min)	P (MPag)	収量 (g)	活性[a]	M_w (x10^3)	M_n (x10^3)	PDI
14	68.5	Toluene	500	MMAO	500	ETY-co-MA	50	60	3.0	5	73	203	38	5.32
15	50	Toluene	500	MMAO	500	ETY-co-tBA	50	60	3.0	1	20	356	74	4.80

a. 活性＝（ｋｇ Ｐ/ｍｏｌ Ｎｉ ｈｒ）

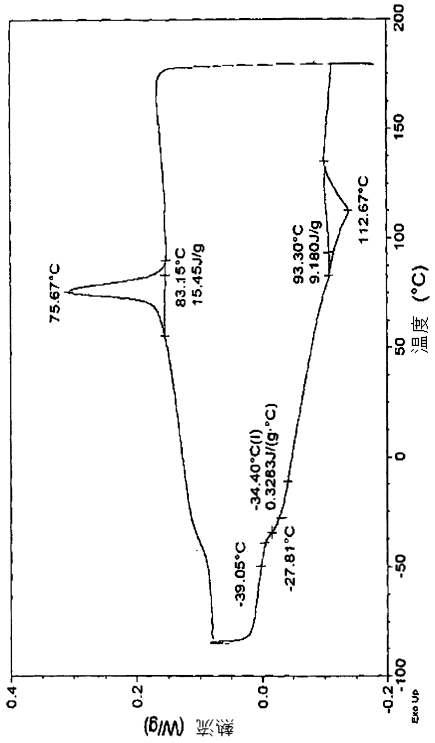
【図６】

エチレン及び１－ヘキセンの共重合

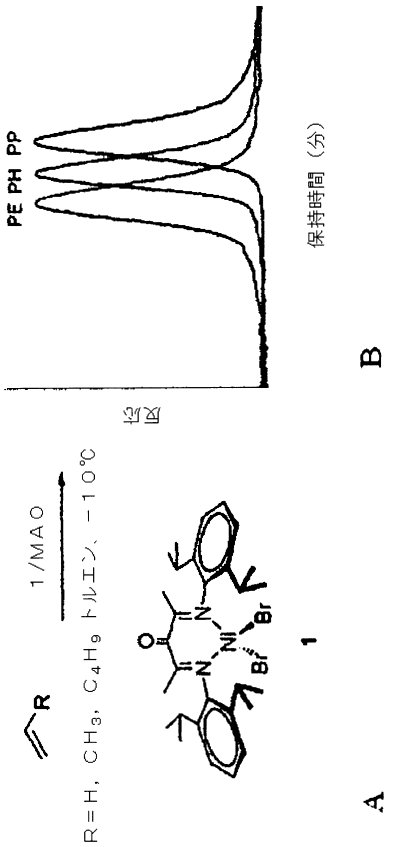
反応	触媒計 (μmol)	溶媒	体積 (mL)	共触媒	Eq.	モノマー	T (℃)	時間 (min)	P (MPag)	収量	活性[a]	M_w (x10^3)	M_n (x10^3)	PDI
16	25	トルエン	450	MMAO	500	1-ヘキセン	-	2	3.0	30	28800	287	33	8.87
18	5	トルエン	450	MMAO	500	1-ヘキセン	50	10	3.0	13	15600	-	-	-

a.活性＝（ｋｇ Ｐ/ｍｏｌ Ｎｉ ｈｒ）

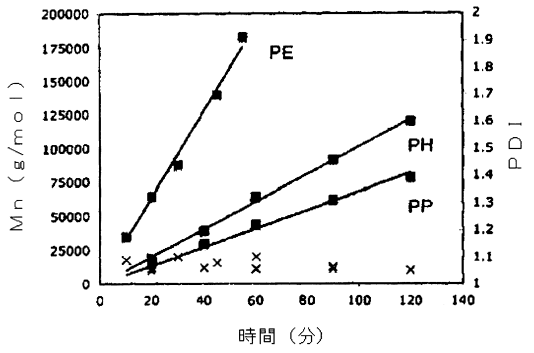
【図７】


75.67°C
83.15°C
15.45J/g
-34.40°C(I)
0.3283J/(g·°C)
-39.05°C
-27.81°C
93.30°C
9.180J/g
112.67°C
熱流 (W/g)
温度 (°C)
Exo Up

【図８】


PE PH PP
保持時間（分）
反応
B
1/MAO
R=H, CH3, C4H9 トルエン、−10℃
R
Br
Br
Ni
1
A

【図９】


PE
PH
PP
Mn（g/mol）
PDI
時間（分）

フロントページの続き

(72)発明者 アゾウリー，ジェイソン，ディー．
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ９３１１７ ゴレタ，ロスモア ロード ６１１
(72)発明者 シュナイダー，ヤニカ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ９３１１７ ゴレタ，クローバー ウォーク ７２６，＃１０４
(72)発明者 バザン，ギエルモ，シー．
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 ９３１０３ サンタ バーバラ，ポー ラー マー ２１２

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特表２００６－５１９３００（ＪＰ，Ａ）
特表平１０－５１３４８９（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１８１３２８（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２４７５７８（ＪＰ，Ａ）
特表２００７－５０６８２０（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－１９３５２３（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０５５４１０（ＪＰ，Ａ）
Seiji Yokota et al., Oxidative Degradation of β-Diketiminate Ligand in Copper(II) and Zinc(II) Complexes, Inorganic Chemistry, 米国, ２００２年 ２月２３日, Vol.41, 1342-1344
Byers et al., Synthesis, Reactivity, and Structural Studies in Trimethylpalladium(IV) Chemistry, Including PdIMe3(bpy) and [MMe3((pz)3CH)]+(M=Pd,Pt), Organometallics, 米国, １９８９年 ５月３０日, Vol.9, 826-832

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ４／７０
Ｃ０７Ｆ１５／００－１５／０６
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）