

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5538721号  
(P5538721)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 F 19/00 (2006.01)

C O 7 F 19/00 C S P

C O 8 F 4/54 (2006.01)

C O 8 F 4/54

C O 8 F 4/606 (2006.01)

C O 8 F 4/606

C O 8 F 210/00 (2006.01)

C O 8 F 210/00

C O 7 F 17/00 (2006.01)

C O 7 F 17/00

請求項の数 8 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-539300 (P2008-539300)  
 (86) (22) 出願日 平成18年10月31日(2006.10.31)  
 (65) 公表番号 特表2009-514911 (P2009-514911A)  
 (43) 公表日 平成21年4月9日(2009.4.9)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/010452  
 (87) 国際公開番号 W02007/054223  
 (87) 国際公開日 平成19年5月18日(2007.5.18)  
 審査請求日 平成21年11月2日(2009.11.2)  
 (31) 優先権主張番号 0511416  
 (32) 優先日 平成17年11月9日(2005.11.9)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 512068547  
 コンパニー ゼネラル デ エタブリッ  
 スマン ミシュラン  
 フランス国 63040 クレルモン フ  
 ェラン クール サブロン 12  
 (73) 特許権者 508032479  
 ミシュラン ルシエルシュ エ テクニー  
 ク ソシエテ アノニム  
 スイス ツューハー 1763 グランジュ  
 パコ ルート ルイ プレイウ 10  
 (73) 特許権者 508139572  
 トータル ペトロケミカルズ フランス  
 フランス エフ-92800 ピュトー  
 ラ デフェンス クール ミシュレ 4-  
 8

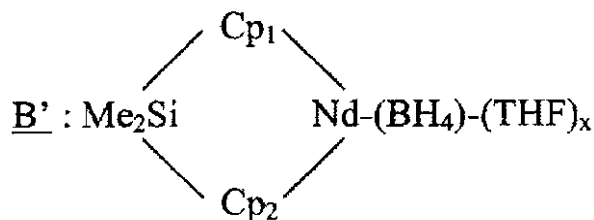
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ランタニドのホウ化水素メタロセン複合体、該複合体を含む触媒系、該触媒を使用する重合方法、および該方法を使用して得られたエチレン-ブタジエンコポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の式B'に相应することを特徴とする、ランタニドのホウ化水素メタロセン複合体：  
 【化 1】



10

(式中、Cp<sub>1</sub>およびCp<sub>2</sub>は、同一または異なる置換または非置換のシクロペンタジエニル基から選ばれ、さらに、Cp<sub>2</sub>は、置換または非置換のフルオレニル基を示し得；xは、0よりも大きい整数または非整数である)。

【請求項 2】

下記の工程を含むことを特徴とする、請求項 1 記載の複合体の製造方法：

式Me<sub>2</sub>Si-Cp<sub>1</sub>Cp<sub>2</sub>-L<sub>2</sub>(Lはリチウム、ナトリウムおよびカリウムからなる群より選択されるアルカリ金属)のリガンド塩と、前記複合体化用溶媒中に溶解させた式Nd(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>で示されるLnトリス(ホウ化水素)の溶液とを反応させる工程。

【請求項 3】

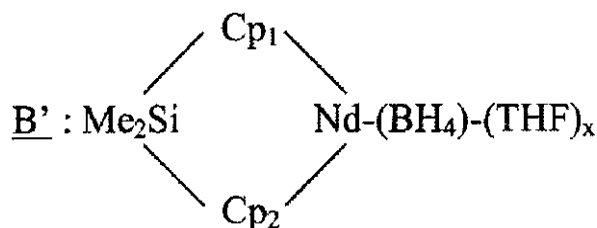
20

前記方法が、周囲温度で、もう1つの溶媒中に溶解させた前記リガンド塩を、この他の溶媒中に溶解させた形のランタニドトリス(ホウ化水素)の前記溶液上に流すことを含む、請求項2記載の複合体の製造方法。

【請求項4】

少なくとも2種のオレフィン類の共重合において使用し得、一方で、ランタニドのメタロセン複合体を、他方で、アルキルマグネシウム、アルキルリチウム、グリニャール試薬、およびアルキルリチウムとアルキルアルミニウムの混合物からなる群から選ばれる共触媒を含み、前記複合体が、下記の式B'に相応するランタニドのホウ化水素メタロセン複合体であることを特徴とする触媒系：

【化2】

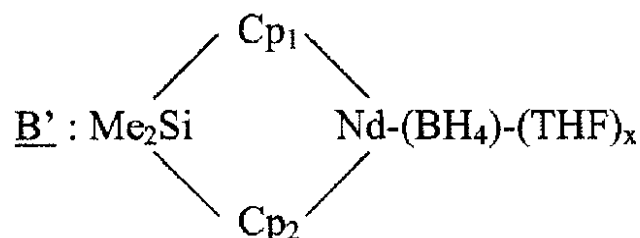


(式中、 $\text{Cp}_1$ および $\text{Cp}_2$ は、同一または異なる置換または非置換のシクロペンタジエニル基から選ばれ、さらに、 $\text{Cp}_2$ は、置換または非置換のフルオレニル基を示し得； $x$ は、0よりも大きい整数または非整数である)。

【請求項5】

一方で、ランタニドのメタロセン複合体を、他方で、アルキルマグネシウム、アルキルリチウム、グリニャール試薬、およびアルキルリチウムとアルキルアルミニウムの混合物からなる群から選ばれる共触媒を含む触媒系の反応による、少なくとも2種のオレフィン系モノマーの共重合方法であって、前記複合体が、下記の式B'に相応するランタニドのホウ化水素メタロセン複合体であることを特徴とする共重合方法：

【化3】



(式中、 $\text{Cp}_1$ および $\text{Cp}_2$ は、同一または異なる置換または非置換のシクロペンタジエニル基から選ばれ、さらに、 $\text{Cp}_2$ は、置換または非置換のフルオレニル基を示し得； $x$ は、0よりも大きい整数または非整数である)。

【請求項6】

前記共重合方法が、エチレンとブタジエンを共重合させることを含む、請求項5記載の共重合方法。

【請求項7】

前記共触媒/複合体モル比を、10に等しいように選択する、請求項5または6記載の共重合方法。

【請求項8】

下記の工程を含む、請求項5～7のいずれか1項記載の共重合方法：

(i) 前記触媒系の、前記複合体を前記共触媒と反応させることによる予備調製工程；その後の、

(ii) (i)において得られた触媒系の、重合させる前記モノマー類の存在下での炭化水素溶媒中の懸濁液または溶液中および-20～120の温度での反応工程。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、ランタニドのホウ化水素メタロセン複合体、その製造方法、ランタニドのホウ化水素メタロセン複合体を含む触媒系、およびそのような触媒系を使用する少なくとも1種のオレフィンの重合方法に関する。

【0002】

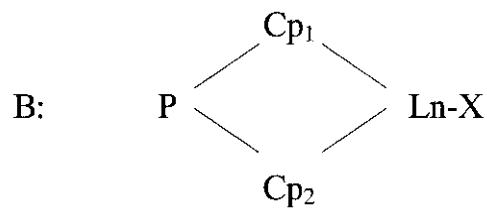
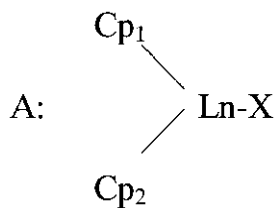
(背景技術)

エチレンと共役ジエンを共重合させるのにランタニド類のハロゲン化メタロセン複合体をベースとする触媒系を使用することは知られている。

文献EP-A-1 092 731号は、エチレンと共役ジエンとのコポリマーの製造における下記を含む触媒系の使用を教示している：

・一方の、下記的一般式AまたはBの1つによって示される有機金属複合体：

【化1】



(式中、Lnは、57～71の範囲であり得る原子番号を有するランタニド金属を示し；

Xは、塩素、フッ素、臭素またはヨウ素であり得るハロゲンを示し；

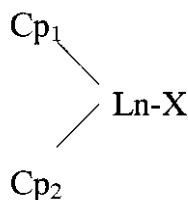
Cp<sub>1</sub>およびCp<sub>2</sub>は、各々、置換または非置換のシクロペンタジエニルまたはフルオレニル基を含み；Pは、式MR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> (式中、Mは、元素の周期表のIVa族からの元素であり；R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、1～20個の炭素原子を含むアルキル基を示す)に相応するブリッジである)；および

・他方の、アルキルマグネシウム、アルキルリチウム、アルキルアルミニウムおよびグリニャール試薬からなる群から選ばれる或いはこれらの成分の混合物からなる共触媒。

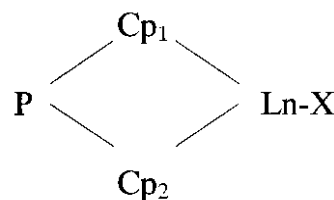
本出願人に属する特許文献WO-A-2004/035639号は、エチレンとブタジエンのコポリマーの製造における下記を含む触媒系の使用を教示している：

(i) 下記の式のうちのどちらかによって示されるランタニドメタロセン複合体：

【化2】



及び



(式中、Lnは、57～71の範囲であり得る原子番号を有するランタニド金属を示し；

Xは、塩素、フッ素、臭素またはヨウ素であり得るハロゲンを示し；

上記第1の式においては、各々置換または非置換のフルオレニル基を有する2つの同一または異なるリガンド分子Cp<sub>1</sub>およびCp<sub>2</sub>は、上記金属Lnに結合しており；

上記第2の式においては、置換または非置換の、式MR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> (式中、Mは、元素の周期表のIVa族からの元素であり；R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、1～20個の炭素原子を含むアルキル基を示す)に相応するブリッジPにより互いに結合している2つの同一または異なるフルオレニル基Cp<sub>1</sub>およびCp<sub>2</sub>からなるリガンド分子は、上記金属Lnに結合している)；および、

(ii) アルキルマグネシウム、アルキルリチウム、アルキルアルミニウムおよびグリニ

ヤール試薬からなる群に属する或いはこれらの成分の混合物からなる共触媒。

【 0 0 0 3 】

ランタニドホウ化水素タイプのモノシクロペンタジエニル複合体をベースとする他の触媒系は、とりわけ、ジオレフィン類のホモ重合についての文献において知られている。

例えば、D. Barbier-Baudry、O. Blacque、A. Hafid、A. Nyassi、H. SitzmannおよびM. Visseauxによる論文、European Journal of Inorganic Chemistry 2000, 2333-2336を挙げる事ができ、この論文は、オルガノリチウムタイプの共触媒によるアルキル化後のイソプレンまたはスチレンのホモ重合用の、イソプロピル基(iPr)で置換したモノシクロペンタジエニルリガンドを含む式 $(C_5H(iPr)_4)Ln(BH_4)_2(THF)$ の複合体(THFはテトラヒドロフランである)を記載している。

10

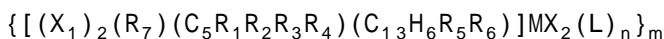
さらに最近、F. Bonnet、M. Visseaux、A. PereiraおよびD. Barbier-Baudryによる論文、Macromolecules, 2005, 38, 3162-3169は、ジアルキルマグネシウムタイプの共触媒によるアルキル化後のイソプレンの立体特異性1,4-トランス重合における、ペンタ置換モノシクロペンタジエニルリガンドを含む式 $(C_5Me_4(nPr))Nd(BH_4)_2(THF)_2$ の同様な複合体(nPrはn-プロピル基である)の使用を開示している。

また、M. Visseaux等による研究、Journal of Organometallic Chemistry, 691 (2006), pages 86-92も挙げる事ができ、この研究は、メタロセン $Cp^*_2Nd(BH_4)(THF)$ が、ブチルエチルマグネシウムと組合せて使用したとき、大過剰のTHFの存在下でさえも、エチレンに対する極めて活性な触媒を構成し、化学量論量のブチルエチルマグネシウムの存在下では、イソプレンの立体特異性1,4-トランス重合を可能にすることを開示している。

20

【 0 0 0 4 】

中国特許文献第1 286 256号は、ポリメタクリレート類の合成用重合触媒として、下記の式に相応するフルオレニル基を有するリガンド分子を含むランタニドのホウ化水素メタロセン複合体を開示している：



(式中、 $X_1$ は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基またはフェニル基を示し；

$X_2$ は、Cl、 $BH_4$ 、H、1～4個の炭素原子を有するアルキル基、 $N[Si(CH_3)_3]_2$ 、 $CH_2[Si(CH_3)_3]$ またはテトラヒドロフランを示し；

$R_1$ 、 $R_3$ および $R_4$ は、Hまたは $CH_3$ 基を示し；

$R_2$ は、Hを示し；

30

$R_5$ および $R_6$ は、H、1～4個の炭素原子を有するアルキル基または $Si(CH_3)_3$ を示し；

$R_7$ は、Si、C、GeまたはSnを示し；

Mは、ランタニド、イットリウムまたはスカンジウムを示し；

Lは、 $Si(CH_3)_3$ 、 $Li(THF)_4$ 、[クラウンエーテルY]または[クラウンエーテルY]-2,4-エポキシヘキササイクルを示し；

nは0または1を示し、m = 1または2であり(m = 2の場合は、n = 0である)；

Yは、一価の金属である)。

もう1つの最近の研究経路は、2個のシクロペンタジエニル基をベースとするリガンドを含むランタニドのホウ化水素メタロセン複合体に関する。例えば、S. M. Cendrowski-Guillaume等による研究、Organometallics, 2000, 19, 5654-5660およびMacromolecules, 2003, 36, 54-60を挙げる事ができ、これらの研究は、開環により  $\gamma$ -カプロラク톤の重合を特異的に触媒作用する、式 $(C_5Me_5)_2Sm(BH_4)(THF)$  (式中、Meはメチル基であり、Smはサマリウムである)を有するそのようなメタロセン複合体の使用を開示している。

40

今日まで、ランタニドのボロハイドリドメタロセン複合体を使用するのオレフィン類と共役ジエン類との共重合は、開示されてなく、達成すべき目標のままである。

【 0 0 0 5 】

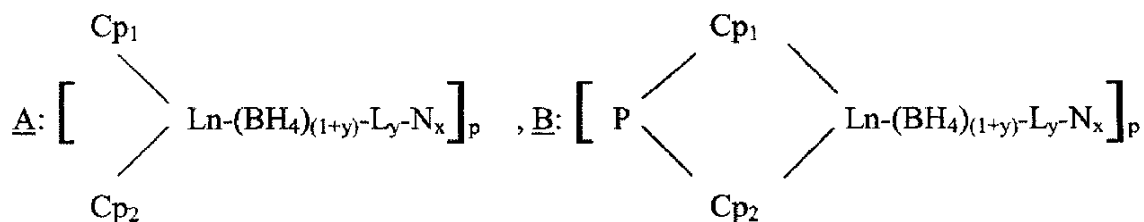
(発明の開示)

本発明の1つの目的は、この欠点を克服することであり、この目的は、本出願人等が、下記の2つの式AおよびBのうちのどちらかに相応するランタニドのホウ化水素メタロセン複合体を、オレフィン類の共重合において、とりわけ、モノオレフィン類と共役ジエン類

50

との共重合において、さらに詳細には、エチレンとブタジエンとのコポリマーを高触媒活性をもって製造するのに、アルキルマグネシウム、アルキルリチウム、グリニャール試薬、およびアルキルリチウムとアルキルアルミニウムの混合物からなる群から選ばれるアルキル化共触媒と組合せて使用し得ることを正しく見出した事実において達成される：

【化 3】



10

(式中、Lnは、包括的に、原子番号57～71を有するランタニドであり；

式Aにおいては、各々が同一または異なる置換または非置換のシクロペンタジエニルまたはフルオレニル基から選ばれる2つのリガンドCp<sub>1</sub>およびCp<sub>2</sub>(但し、Cp<sub>1</sub>とCp<sub>2</sub>は、2つのフルオレニル基を示し得ない)は、Lnに結合しており；

式Bにおいては、同一または異なる置換または非置換のシクロペンタジエニルまたはフルオレニル基から選ばれ(但し、Cp<sub>1</sub>とCp<sub>2</sub>は、2つのフルオレニル基を示し得ない)、且つ式MR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>(式中、Mは、元素の周期表のIVa族からの元素であり；R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、同一または異なるものであって、1～20個の炭素原子を含むアルキル基を示す)に相応するブリッジPにより互いに結合している2つの基Cp<sub>1</sub>およびCp<sub>2</sub>からなるリガンドは、Lnに結合しており；

20

Lは、リチウム、ナトリウムおよびカリウムからなる群から選ばれるアルカリ金属を示し；Nは、エーテルのような複合体化用溶媒分子を示し；xは、0よりも大きい整数または非整数であり；yは、0以上の整数であり；そして、pは、1または2に等しい整数である)。

【0006】

数種のオレフィン類をまたは少なくとも1種のオレフィンと少なくとも1種の共役ジエンとを、アルキルマグネシウム、アルキルリチウム、グリニャール試薬、およびアルキルリチウムとアルキルアルミニウムの混合物からなる群から選ばれるアルキル化共触媒と組合せて共重合するのを可能にする、yが1以上であるときの、同一または異なる2つのリガンドCp<sub>1</sub>およびCp<sub>2</sub>が、各々、置換または非置換のシクロペンタジエニル基を有するか或いは置換または非置換のシクロペンタジエニル基または置換または非置換のフルオレニル基を有するか、或いは、yが0に等しいときの、2つのリガンド分子Cp<sub>1</sub>およびCp<sub>2</sub>が、各々、置換または非置換のシクロペンタジエニル基または置換されたおよび非置換のフルオレニル基からそれぞれなる式Aに相応する本発明に従うランタニドのホウ化水素メタロセン複合体、さらにまた、yが0に等しいときの、同一または異なる2つのリガンドCp<sub>1</sub>およびCp<sub>2</sub>が、各々、置換または非置換のシクロペンタジエニル基および置換または非置換のフルオレニル基から選ばれた基からなる式Bに相応するメタロセン複合体は、本出願人等の知る限り、新規で且つ今日まで本当に最初のことであることに注目すべきである。

30

式AおよびBに相応する複合体においては、pは、好ましい実施態様によれば、1に等しい

40

。本発明に従う上記の新規な複合体は、式Cp<sub>1</sub>Cp<sub>2</sub>-L<sub>2</sub>またはP-Cp<sub>1</sub>Cp<sub>2</sub>-L<sub>2</sub>のリガンド塩と上記複合体化用溶媒中に溶解した式Ln(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N<sub>3</sub>で示されるランタニドLnトリス(ホウ化水素)を反応させることを含む製造方法によって得られる。

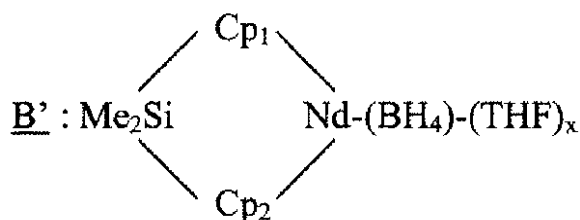
本発明の1つの実施態様によれば、この製造方法は、周囲温度で、ジエチルエーテルのようなもう1つの溶媒中に溶解させた上記リガンド塩を、この他の溶媒中に溶解させた形のランタニドトリス(ホウ化水素)の上記溶液上に流し、溶液を周囲温度で攪拌し、攪拌溶液を濾過し、濾液を濃縮し、および/または生成物を乾燥させ、必要に応じて、貧溶媒を濃縮物に添加して複合体を沈降させることを含む。

【0007】

50

とりわけ式 $MR_1R_2$  (式中、元素Mは、好ましくはケイ素であり； $R_1$ および $R_2$ は、有利にはメチル基である)のブリッジによってブリッジしたタイプの式Bに相応する複合体、さらに有利には、下記の式に相応し、アルカリ金属を含まない複合体は、アルキル化共触媒と組合せて、オレフィン類の重合用の、とりわけ、モノオレフィンと共役ジエンとの共重合用の、さらに詳細には、エチレンとブタジエンとのコポリマーの良好な触媒活性でもっての製造のための触媒として有利に使用することができる：

【化4】



10

(式中、 $\text{Cp}_1$ および $\text{Cp}_2$ は、同一または異なる置換または非置換のシクロペンタジエニル基から選ばれ、さらに、 $\text{Cp}_2$ は、置換または非置換のフルオレニル基を示す)。

有利には、上記複合体において、 $\text{Cp}_1$ は、式 $\text{C}_5\text{H}_4$ の非置換のシクロペンタジエニル基を示し、 $\text{Cp}_2$ は、式 $\text{C}_5\text{H}_3(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$ のトリメチルシリル基で置換されたシクロペンタジエニル基を示す。

式AおよびBに相応する複合体は、それ自体既知で、文献に記載された任意の方法で製造する。

20

有利には、上記共触媒は、ブチルオクチルマグネシウムである。

本出願人は、式AおよびB、好ましくはB'に相応するメタロセン複合体をベースとする触媒系は、有利なことに、モノオレフィンおよび/またはジオレフィンのような少なくとも2種のオレフィン類を共重合させ得ることを見出した；このことは、ランタニドホウ化水素タイプのメタロセン複合体をベースとする触媒系にあっては当該技術において知られていなかったことである。

【0008】

本発明のもう1つの局面は、モノオレフィンのような少なくとも1種のオレフィンモノマーと少なくとも1種のジオレフィンとの本発明に従う共重合方法に関し、該方法は、式AおよびB、好ましくはB'に相応するメタロセン複合体をベースとする上記触媒系を上記モノマー類の存在下に反応させることを含み、この反応は、好ましくは、トルエンのような炭化水素溶媒中の懸濁液または溶液中で、 $-20 \sim 120$  の温度で実施する。

30

この反応は、好ましくは1バール～50バールの範囲の変動し得る圧力下に、さらにまた、好ましくは、好ましくは $20 \sim 90$  の温度で実施し得る。

上記共重合方法は、好ましくは、下記の工程を含む：

(i) 上記触媒系の、上記複合体を上記共触媒と反応させることによる重合媒質外での予備調製工程；その後の、

(ii) (i)において得られた触媒系の、共重合させるモノマー類の存在下での反応工程。

しかしながら、別の態様においては、触媒系は、重合媒質中で現場調製し得ることに留意すべきある。

40

本発明のとりわけ有利な実施態様によれば、この方法は、エチレンとブタジエンを共重合させて、下記であるようなエチレン/ブタジエンコポリマーを得ることを含む：

ブタジエンに由来する単位の前モル量は、有利には24%よりも多く、さらに有利には45%以上であり；そして、

ブタジエンに由来する単位は、1,2(ビニル)結合と極めて優勢な、即ち、87%以上の1,4結合を含む。

本発明のもう1つの特徴によれば、10以下、有利には5以下である共触媒/複合体モル比を使用する。

有利には、本発明に従うコポリマーは、2.5よりも低い、さらに有利には2.0以下の多分

50

散性指数PIをさらに示す。上記分子量Mnの例に従い、多分散性指数PIは、本説明においては、立体排除クロマトグラフィーによって測定した(付記1参照)。

本発明の上記特徴および他の特徴は、以下の本発明の幾つかの例としての実施態様の説明を読めば、より良好に理解し得るであろう。

#### 【0009】

(発明を実施するための最良の形態)

以下の実施例全てにおいて、手順はアルゴン下を実施し、使用する溶媒は、ナトリウムと反応させ次いで蒸留することによって或いは0.3nm(3 )分子ふるい上でアルゴンをフラッシングさせながら前以って乾燥させた。

以下で合成したメタロセン複合体は、全て、d<sub>8</sub>-THF中での<sup>1</sup>H NMRにより、22 の温度で “Bruker DRX 300” 分光計を300MHzの周波数で使用して分析した。

これらの実施例において得られた各コポリマーのミクロ構造は、付記2に説明している<sup>1</sup>H NMRおよび<sup>13</sup>C NMR法によって測定した。このために、“Bruker DRX 400” 分光計を、<sup>1</sup>H NMR法においては400MHz、<sup>13</sup>C NMR法においては100.6MHzの周波数で使用した。スペクトルは、5mm “QNP” プローブを使用して363Kの温度で獲得した。テトラクロロエチレン/パーデューテロベンゼン混合物(容量比 2:1)を溶媒として使用した。

#### 【0010】

1) 実験式[Me<sub>2</sub>SiCpFluNd(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Li(THF)] (Cp = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>; Flu = C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)の本発明に従うラ  
ンタニドホウ化水素メタロセンタイプの複合体1の合成

a) 実験式[Me<sub>2</sub>SiCpFlu]Li<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>の塩(Me、CpおよびFluは、それぞれ、メチル基、シク  
ロペンタジエニル基およびフルオレニル基である)を合成した。

このために、第1の工程において、式[Me<sub>2</sub>Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)]の化合物を合成した。THF (50ml)中の[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>][Li] (0.98g、13.6ミリモル)の溶液を、周囲温度で、THF (50ml)中のMe<sub>2</sub>Si(C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>)Cl (1.76g、6.8ミリモル)の溶液上に流した。溶液を4時間攪拌し、次いで、飽和塩化アンモニウム水溶液(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>)<sub>sat</sub>で加水分解した。有機相を30mlの(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>)<sub>sat</sub>で2回洗浄し、次いで、硫酸マグネシウム上で乾燥させた。その後、溶媒を蒸発させ、得られたオレンジ色の油状物を真空下に8時間乾燥させた。1.82gの[Me<sub>2</sub>Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>]をそのようにして調製した(収率 = 93%)。

7.9mlのBuLi溶液(1.6M、12.6ミリモル)を、周囲温度で、THF (100ml)中の[Me<sub>2</sub>Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>)] (1.82g、6.3ミリモル)の溶液上に流した。混合物を4時間攪拌し、その後、溶媒を真空下に蒸発させた。得られた残留物を40mlの0 のヘプタンで3回洗浄し、次いで、真空下に乾燥させた。2.41gのジリチウム塩がそのようにして得られた(収率 86%)。

生成物をプロトンNMRで特性決定した；その実験式は、[Me<sub>2</sub>SiCpFlu]Li<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> (MW = 444.55 g・mol<sup>-1</sup>)である。配置は、下記の通りである：

<sup>1</sup>H NMR (d<sub>5</sub>-ピリジン、22 )：d = 1.20 ppm (s、6H、Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、1.58 ppm (m、8H、THFの -CH<sub>2</sub>)、3.63 ppm (m、8H、THFの -CH<sub>2</sub>)、6.65 ppm (s、2H、C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)、6.95 ppm (s、2H、C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)、7.07 ppm (t、J<sub>H-H</sub> = 8 Hz、2H、C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)、7.31 ppm (t、J<sub>H-H</sub> = 8 Hz、2H、C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)、8.60 ppm (d、J<sub>H-H</sub> = 8 Hz、2H、C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)、8.70 ppm (d、J<sub>H-H</sub> = 8 Hz、2H、C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)。

#### 【0011】

b) さらにまた、式Nd(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>のネオジウムホウ化水素を、S. M. Cendrowski-Guillaume、G. Le Gland、M. NierlichおよびM. Ephritikhineによる論文、Organometallics, 2000, 19, 5654-5660に記載されているようにして合成した。

c) その後、本発明に従う複合体1を、下記の方法で合成した：

THF (50ml)中の塩[Me<sub>2</sub>SiCpFlu]Li<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> (0.500g、1.1ミリモル)の溶液を、周囲温度で、THF (50ml)中のNd(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (0.456g、1.1ミリモル)の溶液上に流した。混合物を12時間攪拌し、その後、溶媒を真空下に蒸発させた。残留物をトルエン中に取込ませ、その後、懸濁液を濾過した。溶媒を濾液から蒸発させ、次いで、固形残留物を20mlの冷ペンタンで2回洗浄した。真空下で乾燥させた後、0.55gの緑色化合物がそのようにして得られた。

生成物をプロトンNMRで特性決定した。

上記反応は、下記の実験式を有する本発明に従うネオジウム複合体4を生じていた：

$[\text{Me}_2\text{SiCpFluNd}(\text{BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})]$  (MW = 539.42 g・mol<sup>-1</sup>)。

d<sub>8</sub>-THF中でのプロトンNMRによって得られたシグナルは、下記のとおりである：

<sup>1</sup>H NMR (d<sub>8</sub>-THF、22℃) : d = -5.8 ppm (br、2H、C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>またはC<sub>13</sub>H<sub>8</sub>のCH)、-4.1 ppm (br、2H、C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>またはC<sub>13</sub>H<sub>8</sub>のCH)、-1.1 ppm (br、2H、C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>またはC<sub>13</sub>H<sub>8</sub>のCH)、0.8 ppm (br、2H、C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>またはC<sub>13</sub>H<sub>8</sub>のCH)、3.2 ppm (br、2H、C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>またはC<sub>13</sub>H<sub>8</sub>のCH)、4.7 ppm (br、6H、Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、14 ppm (br、2H、C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>またはC<sub>13</sub>H<sub>8</sub>のCH)、73 ppm (v br、8H、Nd(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)。

(brは、広いシグナル(1~5ppmに亘るピーク広がり)を意味し、v brは、極めて広いシグナル(5ppmよりも多くに亘るピーク広がり)を意味する)。

【0012】

2) 実験式  $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-TMS-Cp})\text{FluNd}(\text{BH}_4)(\text{THF})]$  (TMS = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; Cp = C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>, Flu = C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)の本発明に従うランタニドホウ化水素メタロセンタイプの複合体2の合成

a) 式Nd(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>のネオジウムホウ化水素を、S. M. Cendrowski-Guillaume、G. le Galland、M. NierlichおよびM. Ephritikhineによる論文、Organometallics, 2000, 19, 5654-5660に記載されているようにして合成した。

b) その後、本発明に従う化合物2を、下記の方法で合成した：

THF (20ml)中の $[\text{Me}_3\text{Si-C}_5\text{H}_4][\text{Li}]$  (1.47g、10ミリモル)の溶液を、周囲温度で、THF (50ml)中の $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{Cl}$  (2.64g、10ミリモル)の溶液上に流した。混合物を4時間攪拌し、その後、溶液を-20℃に冷却した。次に、12.7mlのBuLi溶液(16M、20ミリモル)を添加した。混合物を周囲温度に戻し、次いで、12時間攪拌した。

その後、 $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-TMS-C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_9)$ のジリチウム塩を含む得られた溶液を、周囲温度で、THF (50ml)中のNd(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (4.13g、10ミリモル)の溶液上に流した。混合物を周囲温度での12時間の攪拌に保ち、その後、溶媒を真空下に蒸発させた。残留物をトルエン(75ml)中に取込ませ、白色塩を濾過により除去した。その後、溶媒を濾液から蒸発させた。固形物を0.1のトルエン(40ml)で3回洗浄した。真空下で乾燥させた後、緑色粉末の形で存在する2.60gの生成物が得られた。

即ち、上記反応は、下記の実験式に相応する複合体2を生じていた：

$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-TMS-Cp})\text{FluNd}(\text{BH}_4)(\text{THF})]$  (MW = 589.75 g・mol<sup>-1</sup>)

【0013】

3) 式 $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-TMS-Cp})_2\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})_2$  (TMS = Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; Cp = C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)の本発明に従うランタニドホウ化水素メタロセンタイプの複合体3の合成

a) 式Nd(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>のネオジウムホウ化水素を、S. M. Cendrowski-Guillaume、G. le Galland、M. NierlichおよびM. Ephritikhineによる論文、Organometallics, 2000, 19, 5654-5660に記載されているようにして合成した。

b) その後、本発明に従う化合物3を、下記の方法で合成した：

12.4mlのBuLi溶液(1.6M、19.8ミリモル)を、THF (100ml)中の $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-TMS-Cp})_2$  (3.29g、9.9ミリモル)の0.1に冷却した溶液上に流した。混合物を5℃で30分間、次いで、周囲温度で6時間攪拌した。その後、この溶液を、THF (100ml)中のNd(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (4.00g、9.9ミリモル)の溶液上に流した。混合物を周囲温度で12時間攪拌し、その後、THFを真空下に蒸発させた。残留物をトルエン(75ml)中に取込ませ、得られた懸濁液を濾過した。濾液を濃縮し、次いで、-20℃の温度にゆっくり冷却した。青色結晶が形成された(1.00g)。

生成物をプロトンNMRにより特性決定した。即ち、上記反応は、下記の実験式を有する本発明に従うネオジウム複合体3を生じていた：

$[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-TMS-Cp})_2\text{Nd}(\text{BH}_4)(\text{THF})_2]$  (M = 634 g・mol<sup>-1</sup>)

プロトンNMRによって得られたシグナルおよびその配置は、下記のとおりである：

<sup>1</sup>H NMR (d<sub>5</sub>-ピリジン、22℃) : d = 14.39 ppm (br、C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)、-12.65 ppm (br、C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)、-12.31 ppm (br、C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)、-11.34 ppm (br、C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)、-2.80 ppm (s、Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、メソ形)、-1.18 ppm (s、Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、ラセミ形)、0.02 ppm (s、Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、メソ形)、1.59および3.63 p

10

20

30

40

50



pm (s, 2\*8H, 2\*THF)、2.59 ppm (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、ラセミ形)、4.00 ppm (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、メソ形)、14.14 ppm (br, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)、20.24 ppm (br, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)、49 ppm (v br, 4H, Nd(BH<sub>4</sub>))。

(brは、広いシグナル(1~5ppmに亘ってのピーク広がり)を意味し、v brは、極めて広いシグナル(5ppmよりも多くに亘ってのピーク広がり)を意味する)。

【0014】

#### 4) 複合体1および2による低圧共重合試験

複合体1および2を、アルキル化共触媒としてのブチルオクチルマグネシウム(“BOMAG”と略記する)と一緒に、エチレンとブタジエンとの共重合において使用した。各触媒系1または2を、複合体1または2の共触媒“BOMAG”による事前活性化を5に等しいMg共触媒/Nd複合体モル比で実施することによって製造した；活性化時間は、試験10-1~10-8の全てにおいて15分であった。

10

重合は、250mlガラス反応器内で、200mlのトルエン中で80 の温度および4バールの開始圧で生じた。各モノマーは、媒質中に、20%および30%のブタジエンを含むガス混合物の形で導入した。モノマー混合物が50%および75%のブタジエンを含む場合の試験も実施した。これらの場合、モノマーの供給は、ブタジエンを寒冷条件下で上記触媒溶液に溶解し、次いで、ガス状のエチレンを添加することによって実施した。その後、媒質を80 の温度に加熱した。エチレンとブタジエンの量は、80 での開始圧がおよそ4バールであるように決定した。

反応時間t(分)後、重合を冷却により中止し、反応器を脱ガスし、その後、コポリマーをメタノールからの沈降によって得る。乾燥させた後、コポリマーの質量w (g)を得る。

20

【0015】

表1：重合条件(複合体1および2)

試験	複合体	複合体 (mg)	[Nd] ( $\mu$ モル・l <sup>-1</sup> )	[Mg] ( $\mu$ モル・l <sup>-1</sup> )	Bd供給 (%)	コポリマー の質量 w (g)	重合 時間
4-1	1	18.4	171	1010	20	3.13	10
4-2	1	18.6	172	1045	30	4.00	10
4-3	1	18.8	174	1055	50	3.80	20
4-4	1	19.6	182	1110	75	0.80	20
4-5	2	20.1	170	970	20	5.40	12
4-6	2	20.0	170	965	30	4.10	10
4-7	2	19.9	169	960	50	4.40	30
4-8	2	20.9	177	995	75	1.70	60
4-9	3	13.9	145	2900	5	3.3	92

30

表2：複合体1および2の活性並びにコポリマーのマクロ構造

試験	活性 (g, モル <sup>-1</sup> , h <sup>-1</sup> )	活性 (g, g <sup>-1</sup> , h <sup>-1</sup> )	Mn (g, モル <sup>-1</sup> )	PI
4-1	458 800	850	4450	2.01
4-2	696 050	1290	6920	1.74
4-3	327 100	606	8550	1.76
4-4	66 050	122	2100	1.59
4-5	792 200	1343	7200	1.82
4-6	725 400	1230	6880	1.60
4-7	260 800	442	8020	1.75
4-8	48 000	81	3710	1.68
4-9	99 000	155	5400	1.56

10

## 【 0 0 1 6 】

Table 3 : コポリマーのミクロ構造の<sup>13</sup>C NMR特性決定

試験	供給物中のBd 単位のモル%	コポリマー中の Bd単位のモル%	1,4結合のモル% (そのうちのトランス分)	1,2結合 のモル%
4-1	20	29.2	97.1 (-)	2.9
4-2	30	44.5	96.9 (98.8)	3.1
4-3	50	49.1	95.8 (98.8)	4.2
4-4	75	49.6	87.0 (-)	13.0
4-5	20	24.5	97.6 (>99)	2.4
4-6	30	39.0	96.9 (>99)	3.1
4-7	50	45.2	95.9 (>99)	4.1
4-8	75	47.2	89.7 (>99)	10.3
4-9	5	9.4	97.1	2.9

20

30

表3に照らして、本発明に従う複合体1および2は、ブタジエンに由来する単位が15%よりも多い、実際には45%でさえも存在し、且つ1,4結合を87%以上である極めて高いモル量で常に含むエチレン/ブタジエンコポリマーを得るのを可能にしていることが明白である。

## 【 0 0 1 7 】

付記1:

## コポリマーの立体排除クロマトグラフィーによる分析

a) テトラヒドロフラン(THF)に周囲温度で可溶性であるコポリマーにおいては、モル質量は、THF中での立体除外クロマトグラフィーにより測定した。サンプルは、“Waters 717”注射器および“Waters 515 HPLC”ポンプを使用して、1ml.min<sup>-1</sup>の流量で1連の“Polymer Laboratories”カラムに注入した。

40

45 に自動調温制御したチャンバー内に配置したこの1連のカラムは、下記からなる:

- 1本のプレカラム: PL Gel 5 μm;
- 2本カラム: PL Gel 5 μm Mixed C;
- 1本カラム: PL Gel 5 μm 500。

検出は、“Waters 410”屈折計を使用して実施した。

モル質量は、“Polymer Laboratories”によって認証されたポリスチレン標準を使用する一般的較正法および屈折計による二重検出によって、さらに、粘度計と連結させて測定

50

した。

絶対的方法ではないが、SECは、ポリマーの分子量分布を理解するのを可能にする。標準である市販製品から出発して、種々の数平均分子量(Mn)および質量平均分子量(Mw)を測定し得、多分散性指数を算出し得る( $PI = Mw/Mn$ )。

b) テトラヒドロフランに周囲温度で不溶性であるコポリマーにおいては、モル質量は、1,2,4-トリクロロベンゼン中で測定した。コポリマーを、先ずは、高温条件で溶解し(150 で4時間00分)、その後、150 で、3本の“Styragel”カラム(2本の“HT6E”カラムと1本の“HT2”カラム)を備えた“Waters Alliance GPCV 2000”クロマトグラフ中に1ml $\cdot$ min<sup>-1</sup>の流量で注入した。

検出は、“Waters”屈折計を使用して実施した。

10

モル質量は、“Polymer Laboratories”によって認証されたポリスチレン標準を使用する相対較正法によって測定した。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 C 0 7 F 5/00 (2006.01) C 0 7 F 5/00 D  
 C 0 7 F 7/08 (2006.01) C 0 7 F 7/08 C

(73)特許権者 506316557

センター ナショナル ド ラ ルシェルシュ サイエントフィーク  
 フランス エフ - 7 5 7 9 4 パリ セデックス 1 6 リュー ミシェル アンジェ 3

(73)特許権者 508140899

エコール スペリユール ド シミ - フィジーク - エレクトロニーク ド リヨン (セベエ)  
 フランス エフ - 6 9 6 1 6 ヴィュールバンヌ セデックス プールヴァール デュ 1 1 ノ  
 ヴァンブル 1 9 1 8 4 3 ボワト ポスタル 2 0 7 7

(74)代理人 100082005

弁理士 熊倉 禎男

(74)代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(74)代理人 100111796

弁理士 服部 博信

(72)発明者 テュイリエ ジュリアン

フランス エフ - 6 3 1 0 0 クレルモン フェラン リュー スリー 3 2

(72)発明者 ボワゾン クリストフ

フランス エフ - 0 1 3 9 0 トラモイエ リュー ド レグリーズ 3 0 3 ビス

(72)発明者 スピッツ ロジェ

フランス エフ - 6 9 0 0 6 リヨン リュー ジャン ブローキン 3 0

審査官 小久保 敦規

(56)参考文献 中国特許第 1 1 4 6 5 6 9 (C N , C )

Khvostov, A. V.; Nesterov, V. V.; Bulychiev, B. M.; Sizov, A. I.; Antipin, M. Y., a  
 nsa-Ytterbocene(III) chloride and borohydride with a short bridge and bulky substi  
 tuents: synthesis and crystal structures of [meso-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si[3-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>]2Yb(μ<sub>2</sub>-  
 Cl)]<sub>2</sub> and meso-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si[3-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiC<sub>5</sub>H<sub>3</sub>]2Yb[(μ<sub>2</sub>-H)3BH](THF), Journal of Organometallic  
 Chemistry, NL, 1999年, 589(2), 222-225

KHVOSTOV A V, JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, スイス, ELSEVIER-SEQUOIA S.A., 1998年 8月14日, V564 N1-2, P5-12

VISSEAU M, JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, スイス, ELSEVIER-SEQUOIA S.A., 2005年10月 4日, V691, P86-92

Barbier-Baudry, Denise; Bouyer, Frederic; Bruno, Ana Sofia Madureira; Visseaux, Marc, Lanthanide borohydrido complexes for MMA polymerization: Syndio- vs. isotactic control, Applied Organometallic Chemistry, 2006年, 20(1), 24-31

BARBIER-BAUDRY D, JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, スイス, ELSEVIER-SEQUOIA S.A., 2002年 3月15日, V647 N1-2, P167-179

Schumann, Herbert; Keitsch, Markus R.; Demtschuk, Joerg; Muehle, Stefan, Organometallic

c compounds of the lanthanides. Part 127. Synthesis of monomeric bis(cyclopentadienyl)lanthanide tetrahydroborates with bulky cyclopentadienyl ligands. Single crystal x-ray structures of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{SmBH}_4(\text{THF})]$  and  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Y}(\mu\text{-H})_2\text{BH}_2(\text{THF})]$ , *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, ドイツ, 1998年, 624(11), 1811-1818

Lappert, Michael F.; Singh, Anirudh; Atwood, Jerry L.; Hunter, William E., Metallocene (III) tetrahydridoborates of the Group IIIB elements and the x-ray structure of  $[\text{Sc}\{\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\mu\text{-H})_2\text{BH}_2]$ , *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 英国, 1983年, (5), 206-7

Schumann, Herbert; Genthe, Wolfgang; Bruncks, Norbert; Pickardt, Joachim, Organometallic compounds of the lanthanides. 15. Synthesis and x-ray crystal structure of monomeric alkylidicyclopentadienyllanthanide compounds, *Organometallics*, 米国, 1982年, 1(9), 1194-200

Marks, Tobin J.; Gryn timer, Gregory W., Organolanthanide tetrahydroborates. Ligand geometry and coordinative saturation, *Inorganic Chemistry*, 米国, 1976年, 15(6), 1302-7

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 F 5 / 0 0

C 0 7 F 1 7 / 0 0

C 0 8 F 4 / 6 0 - 4 / 7 0

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )