

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-7178

(P2012-7178A)

(43) 公開日 平成24年1月12日(2012.1.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 2/38 (2006.01)	C O 8 F 2/38	4 J O 1 1
C O 8 F 4/6592 (2006.01)	C O 8 F 4/6592	4 J 1 0 0
C O 8 F 10/00 (2006.01)	C O 8 F 10/00	4 J 1 2 8
C O 8 F 212/08 (2006.01)	C O 8 F 212/08	

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 72 頁)

(21) 出願番号	特願2011-196379 (P2011-196379)	(71) 出願人	502141050
(22) 出願日	平成23年9月8日 (2011.9.8)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(62) 分割の表示	特願2007-516498 (P2007-516498)		エルシー
原出願日	平成17年5月13日 (2005.5.13)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(31) 優先権主張番号	60/580,330		, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(32) 優先日	平成16年6月16日 (2004.6.16)	(74) 代理人	100092783
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小林 浩
		(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合調整剤を選択するための技術

(57) 【要約】

【課題】オレフィン重合での使用に特に合わされた重合調整剤含有組成物の迅速かつ信頼性のある発見および展開のためのコンビナトリアル法および装置の提供。

【解決手段】本発明は、オレフィンモノマーの均一な付加重合で使用する触媒組成物を同定するためのコンビナトリアル法、遷移金属化合物、共触媒および重合調整剤を含んでなる前記触媒組成物ならびにこれらから得られる触媒組成物および改善されたオレフィン重合工程を提供する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 つまたはそれ以上の付加重合性モノマーの均一な付加重合で使用する触媒組成物を同定するための方法であって、前記触媒組成物が元素周期律表の 3-11 族の金属の触媒前駆体化合物、共触媒および 1 つまたはそれ以上のポリマーまたは工程の性質を改善可能な重合調整剤を含んでなり、前記方法が

A) 元素周期律表の 3-11 族の金属を含んでなる複数の触媒前駆体化合物 i) ; 触媒前駆体化合物を活性な重合触媒に変換する能力のある少なくとも 1 つの共触媒 i i) ; および重合調整剤 i i i) として評価対象とされる少なくとも 1 つの化合物を含んでなる複数の触媒前駆体化合物、を含んでなる少なくとも 1 つのライブラリーを準備すること ;

B) これらと 1 つまたはそれ以上の共触媒 i i) および 1 つまたはそれ以上の重合調整剤 i i i) との反応により、多数のこの触媒前駆体化合物 i) を重合性について試験対象とされる組成物に順次変換すること ;

C) 段階 B) の得られた組成物またはこれらの一部を 1 つまたはそれ以上の付加重合性モノマーとオレフィン付加重合条件下で重合反応器中で接触させること ;

D) 関心のある少なくとも 1 つの工程変数または製品変数を測定すること ; および

E) 前記少なくとも 1 つの工程変数または製品変数を参照することにより、関心のある触媒組成物を選択すること

を含んでなり、2 つまたはそれ以上の出発試剤の間の反応によりこの重合調整剤 i i i) を使用前に製造することを特徴とする方法。

【請求項 2】

1 つまたはそれ以上の付加重合性モノマーの均一な付加重合で使用する触媒組成物を同定するための方法であって、前記触媒組成物が元素周期律表の 3-11 族の金属の触媒前駆体化合物、共触媒および 1 つまたはそれ以上のポリマーまたは工程の性質を改善する能力のある重合調整剤を含んでなり、前記方法が

A) 元素周期律表の 3-11 族の金属を含んでなる少なくとも 1 つの触媒前駆体化合物 i) ; 触媒前駆体化合物 i) を活性な重合触媒に変換するために評価対象とする複数の候補共触媒 i i) を含んでなる少なくとも 1 つのライブラリー ; および重合調整剤として評価対象とされる少なくとも 1 つの化合物 i i i) を準備すること ;

B) 多数のこの共触媒化合物 i i) を順次使用して、これらと 1 つまたはそれ以上の触媒 i) および 1 つまたはそれ以上の重合調整剤 i i i) との反応により、重合性について試験対象とする組成物を作製すること ;

C) この得られた組成物またはこれらの一部を 1 つまたはそれ以上の付加重合性モノマーとオレフィン付加重合条件下で重合反応器中で接触させること ;

D) 関心のある少なくとも 1 つの工程変数または製品変数を測定すること ; および

E) 前記少なくとも 1 つの工程変数または製品変数を参照することにより、関心のある触媒組成物を選択すること

を含んでなり、2 つまたはそれ以上の出発試剤の間の反応によりこの重合調整剤 i i i) を使用前に製造することを特徴とする方法。

【請求項 3】

1 つまたはそれ以上の付加重合性モノマーの均一な付加重合で使用する触媒組成物を同定するための方法であって、前記触媒組成物が元素周期律表の 3-11 族の金属の触媒前駆体化合物、共触媒および 1 つまたはそれ以上のポリマーまたは工程の性質を改善する能力のある重合調整剤を含んでなり、前記方法が

A) 元素周期律表の 3-11 族の金属を含んでなる少なくとも 1 つの触媒前駆体化合物 i) ; 触媒前駆体化合物 i) を活性な重合触媒に変換可能な少なくとも 1 つの共触媒 i i) ; および重合調整剤として評価対象とされる複数の候補化合物 i i i) を含んでなる少なくとも 1 つのライブラリーを準備すること ;

B) 多数のこの候補重合調整剤化合物 i i i) を順次使用して、これらと 1 つまたはそれ以上の触媒 i) および 1 つまたはそれ以上の共触媒 i i) との反応により、重合性に

ついて試験対象とされる組成物を作製すること；

C) この得られた組成物またはこれらの一部を1つまたはそれ以上の付加重合性モノマーとオレフィン付加重合条件下で重合反応器中で接触させること；

D) 関心のある少なくとも1つの工程変数または製品変数を測定すること；および

E) 前記少なくとも1つの工程変数または製品変数を参照することにより、関心のある触媒組成物を選択すること

を含んでなり、2つまたはそれ以上の出発試剤の間の反応によりこの重合調整剤 (i i i) を使用前に製造することの特徴とする方法。

【請求項4】

この重合調整剤が式 $[M^4 A^1_{x'} G_{y'}]_{z'}$ 、

10

(式中、

M^4 は2-13族の金属、Ge、Sn、またはBiであり；

A^1 は独立してアニオン性あるいはポリアニオン性の配位子であり；

x' はゼロよりも大きく、そして6未満あるいは6に等しい数であり；

Gは場合によっては A^1 に結合した、中性ルイス塩基であり；

y' は0-4の数であり；

z' は1-10の数である)

の1つまたはそれ以上の金属化合物と

式 $[(H-J^1)_{z''} A^2]_{z'''}$ 、

20

(式中、

J^1 はN A^3 、P A^3 、SまたはOであり；

z'' は1または2であり；

A^2 は C_{1-20} ヒドロカルビルまたは不活性置換ヒドロカルビルまたはこれらの多価誘導体であり；

A^3 は水素、 C_{1-20} ヒドロカルビルまたは不活性置換ヒドロカルビルまたは共有結合 (A^2 が二価配位子の基であり、そして z'' が1である場合には)；そして

z''' は1-10の数である)

の1つまたはそれ以上の化合物とを反応させることにより作製される、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

30

この重合調整剤が溶液中で作製され、そして単離または精製せずに使用される、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

この重合調整剤がこの出発試剤の炭化水素溶液を接触させることにより作製される、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

段階C)が重合調整剤溶液、モノマー、3-11族金属錯体および共触媒を任意の順序で、あるいは任意のこれらの下位組み合わせ物を形成することにより組み合わせることを含んでなる、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

40

この共触媒がアルモキサン、トリ (フルオロアリール) ボランまたはテトラ (フルオロフェニル) ボレートのアンモニウム塩を含んでなる、請求項4に記載の方法。

【請求項9】

エチレン、プロピレン、エチレンとプロピレンの組み合わせ物または前出のもののいずれかと、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、スチレンまたはエチリデンノルボルネンの組み合わせ物が共重合される、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

この触媒が (1H-シクロペンタ [1] フェナントレン-2-イル) ジメチル (t-ブチルアミド) シランチタンジメチルを含んでなり、この共触媒がテトラキス (ペンタフル

50

オロフェニル) ポレート) トリアルキルアンモニウム塩を含んでなり、そしてエチレンとスチレンの混合物が共重合される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 1】

この共触媒がメチルジ (C₁₄₋₁₈アルキル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ポレート塩の混合物を含んでなる、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 2】

工程変数と製品変数から選択される少なくとも 2 つの変数を参照することにより、関心のある触媒組成物が選択される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 1 3】

この工程変数が高い触媒効率、モノマー消費、高い重合温度での改善された触媒効率および遷移金属化合物に対する重合調整剤のモル比の増加にともなう生産性の漸増または増加であり；そしてこの製品変数が高結晶性ポリマー区分の形成の低下またはエチレンと少なくとも 1 つの共重合性モノマーのコポリマー中へのモノマーの組み込みの増加である、請求項 1 2 に記載の方法。

10

【請求項 1 4】

この工程段階のすべてがコンピューター制御されたロボット処理により同一の反応器容器中で行われ、そしてこのスクリーニング結果が少なくとも 1 つのメモリー素子に保存される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 1 5】

A × B アレーの A 軸の形成にこのライブラリーが使用され、そして前記 A × B アレーの B 軸の形成に組成または工程条件の第 2 の選択が使用され、そして前記 A × B アレーの二次元の対の組の中から関心のある性質を選択するのにリレーショナルデータベースソフトウェアが使用される、請求項 1 4 に記載の方法。

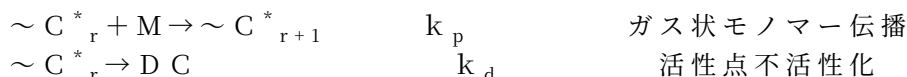
20

【請求項 1 6】

測定される工程変数がこの重合時に消費される少なくとも 1 つのモノマーの量である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 1 7】

段階 d) において関心のある性質が下記の重合モデル



30

(式中、

$\sim C_r^*$ は鎖長 r の成長鎖であり、

M はモノマーであり、

DC は不活性化したポリマー鎖であり、

k_p はガス状モノマーの成長速度定数であり、そして

k_d は活性点不活性化速度定数である)

に基づき、式：

【数 1】

$$\text{uptake} = \frac{k_p \cdot [M]_{\text{liquid}} [C]_0 [1 - \exp(-k_d \cdot t)]}{k_d} \quad \text{Eq 1}$$

40

(式中、

[M] 液体は液相中のガス状モノマー濃度であり、そして

[C]₀ は t = 0 における触媒の初期濃度である)

により Levenberg-Marquart 非線形回帰法により求めて、時間 (t 秒での) に対する全ガス状モノマー吸収として計算される、300 秒後の計算された転換率である、請求項 1 に記載の方法。

50

【請求項 18】

この300秒のモノマー吸収がこの重合調整剤の代わりにトリイソブチルアルミニウムで変成されたメチルアルモキサン(MMAO)を5:1のMMAO:Tiモル比で用いた対応する値よりも大きい、請求項17に記載の方法。

【請求項 19】

少なくとも1つのオレフィンモノマーとスチレンを含んでなる重合性混合物を重合条件下で遷移金属錯体、共触媒および重合調整剤を含んでなる触媒組成物と接触させることにより、オレフィンを重合させるプロセスであって、この重合調整剤がエチルアルミニウムビス(N,N-ジフェニルアミド)およびジ(2,7-ジメチル-6-オクテン-1-イル)アルミニウムN,N-ジフェニルアミドからなる群から選択されることを特徴とするプロセス。

10

【請求項 20】

この金属錯体が4族金属錯体であり、そしてこの共触媒がルイス酸または非配位性コンパチブルアニオンのトリヒドロカルビルアンモニウム塩である、請求項19に記載のプロセス。

【請求項 21】

エチレンとスチレンを含んでなる混合物を重合条件下で金属錯体、共触媒および重合調整剤を含んでなる触媒組成物と接触させることにより、擬ランダムコポリマーを形成するエチレンとスチレンを共重合させるプロセスであって、

この金属錯体が(1H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-イル)ジメチル(ターブチルアミド)シランチタンジメチルを含んでなり；

20

この共触媒がトリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素またはテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートトリアルキルアンモニウム塩を含んでなり；そして

この重合調整剤がエチルアルミニウムビス(N,N-ジフェニルアミド)およびジ(2,7-ジメチル-6-オクテン-1-イル)アルミニウムN,N-ジフェニルアミドからなる群から選択されることを特徴とするプロセス。

【請求項 22】

エチレンと1-オクテンを含んでなる混合物を重合条件下で金属錯体、共触媒および重合調整剤を含んでなる触媒組成物と接触させることにより、コポリマーを形成するエチレンと1-オクテンを共重合させるプロセスであって、

30

この金属錯体がチタンの3-アミノ-置換インデン-1-イル錯体を含んでなり；

この共触媒がトリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素またはテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトリアルキルアンモニウム塩を含んでなり；そして

この重合調整剤がターブタノールとトリオクチルアルミニウムとの1:1モルの反応生成物；2,6-ジフェニルフェノール、2,6-ジ(ターブチル)-4-メチルフェノール、フェノールおよびターブチルジ(メチル)ヒドロキシシランとトリイソブチルアルミニウムとの1:1モルの反応生成物；ジ(n-ペンチル)アミンとトリイソブチルアルミニウムとの2:1モルの反応生成物；2,6-ジフェニルフェノールおよびターブチルジ(メチル)ヒドロキシシランとトリエチルアルミニウムとの2:1モルの反応生成物；2,6-ジフェニルフェノール、2,6-ジ(ターブチル)-4-メチルフェノール、フェノール、ターブタノール、1-ドデカノール、ターブチルジ(メチル)ヒドロキシシランおよびp-メトキシフェノールとトリオクチルアルミニウムとの1:1モルの反応生成物；および2,6-ジフェニルフェノール、2,6-ジ(ターブチル)-4-メチルフェノールおよびターブチルジ(メチル)ヒドロキシシランとトリ(オクチル)アルミニウムとの2:1モルの反応生成物からなる群から選択される化合物を含んでなることを特徴とするプロセス。

40

【請求項 23】

この金属錯体が(N-1,1-ジメチルエチル)-1,1-ジメチル-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(テトラヒドロ-1H-ピロール-1-イル)-1H-インデン-1-イル)シラナミナト-(2-)-N-)-チタン(II)1,3-ペンタジ

50

エンまたは (N-1, 1-ジメチルエチル)-1, 1-(4-n-ブチルフェニル)-1-(1, 2, 3, 3a, 7a-η)-3-(1, 3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデン-1-イル) シラナミナト-(2-)-N-)-ジメチルチタンを含んでなり、そしてこの重合調整剤が (t-ブチルジメチルシロキシ) ジイソブチルアルミニウムまたはビス (t-ブチルジメチルシロキシ) オクチルアルミニウムを含んでなる、請求項 22 に記載のプロセス。

【請求項 24】

エチレンと 1-オクテンを含んでなる混合物を重合条件下で金属錯体、共触媒および重合調整剤を含んでなる触媒組成物と接触させることにより、コポリマーを形成するエチレンと 1-オクテンを共重合させるプロセスであって、

10

この金属錯体がチタンの s-インダセニルシラナミナト錯体を含んでなり；

この共触媒がトリス (ペンタフルオロフェニル) ホウ素またはテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトリアルキルアンモニウム塩を含んでなり；そして

この重合調整剤がフェニルナフチルアミン、トリエチルヒドロキシシラン、n-ブタノール、または安息香酸とトリイソブチルアルミニウムとの 1:1 モルの反応生成物；2, 6-ジフェニルフェノール、4-メチル-2, 6-ジ (t-ブチル) フェノール、トリエチルヒドロキシシラン、n-ブタノールまたは 2-ヒドロキシメチルフランとトリオクチルアルミニウムとの反応生成物；およびフェノールまたは 2- (ヒドロキシメチル) ピリジンとジブチルマグネシウムとの反応生成物からなる群から選択される化合物を含んでなることを特徴とするプロセス。

20

【請求項 25】

この金属錯体が [N-(1, 1-ジメチルエチル)-1, 1-ジメチル-[1, 2, 3, 3a, 8a-η)-1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-2-メチル-s-インダセン-1-イル] シラナミナト (2-)-N] チタン (II) 1, 3-ペンタジエンを含んでなり、そしてこの重合調整剤が (フェニル (ナフチル) アミノ) ジイソブチルアルミニウム、(トリエチルシロキシ) ジイソブチルアルミニウム、(n-ブトキシ)-ジイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムベンゾエート；2, 6-ジフェニルフェノキシ (ジオクチル) アルミニウム、4-メチル-2, 6-ジ t-ブチルフェノキシ) ジオクチルアルミニウム、(トリエチルシロキシ) ジオクチルアルミニウム、(n-ブトキシ)-ジオクチルアルミニウム、(2-フラニルメトキシ) ジオクチルアルミニウム；フェノキシ-n-ブチルマグネシウムまたは (2-ピリジニルメトキシ)-n-ブチルマグネシウムを含んでなる、請求項 24 に記載のプロセス。

30

【請求項 26】

エチレンとプロピレンを含んでなる混合物を重合条件下で金属錯体、共触媒および重合調整剤を含んでなる触媒組成物と接触させることにより、コポリマーを形成するエチレンとプロピレンを共重合させるプロセスであって、

この金属錯体がハフニウムとピリジルアミンの錯体を含んでなり；

この共触媒がトリス (ペンタフルオロフェニル) ホウ素またはテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトリアルキルアンモニウム塩を含んでなり；そして

この重合調整剤がトリ (C₂₋₂₀アルキル) アルミニウムとビス (トリメチルシリル) アミン、1-オクタノール、1-ドデカノール、フェノール、4-メチル-2, 6-ジ (t-ブチル) フェノール、または t-ブチルジメチルシロキサンとの反応生成物を含んでなることを特徴とするプロセス。

40

【請求項 27】

この金属錯体が 2-[N-(2, 6-ジイソプロピルフェニルアミド)-o-イソプロピルフェニルメチル]-6-(2-η-1-ナフチル)-ピリジルハフニウム (IV) ジメチルを含んでなり、この共触媒がメチルジ (C₁₄₋₁₈) 長鎖アルキルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート塩の混合物を含んでなり、そしてこの重合調整剤が (ドデシルオキシ) ジオクチルアルミニウム、(ビス (トリメチルシリル) アミノ) ジオクチルアルミニウム、フェノキシジオクチルアルミニウム、(4-メチル-2, 6

50

ージ（ｵｰﾌﾞﾁﾙ）ﾌｴﾉｷｼ）ｼｵｸﾁﾙｱﾙﾐﾆｳﾑ、（ｵｰﾌﾞﾁﾙｼﾞﾒﾁﾙｼﾛｷｼ）ｼｵｸﾁﾙｱﾙﾐﾆｳﾑ、ﾋｽ（ﾄﾘﾒﾁﾙｼﾘﾙ）ｱﾐﾉｼﾞｴﾁﾙｱﾙﾐﾆｳﾑまたはﾋｽ（ｵｰﾌﾞﾁﾙｼﾞﾒﾁﾙｼﾛｷｼ）ｲｿﾌﾟﾛﾋﾟﾙｱﾙﾐﾆｳﾑを含んでなる、請求項26に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

（クロスリファレンスの記述）

この出願は、2004年6月16日出願の米国特許仮出願番号60／580，330の利益を主張する。

【0002】

本発明は特に重合工程で使用するための新しい触媒組成物の研究分野に関する。特に、本発明は、遷移金属錯体、共触媒および1つまたはそれ以上の重合調整剤を含んでなる組成物を使用する均一および担持された均一触媒反応を行う装置および方法；ならびにこのような組成物のライブラリーを迅速に作り出し、そして試験するための技術に関する。本発明は、また、オレフィン重合において改善された性質を有するある触媒組成物の使用に関する。

【背景技術】

【0003】

生物的、有機および無機合成および研究での使用に大きな数の化合物を迅速にスクリーニングするのに、コンビナトリアルおよび他のハイスループット技術が使用されてきた。コンビナトリアル材料科学は、化学的に多様な化合物あるいは材料のコレクションを作り出すための方法と、そして望ましい性能の特性および性質を求めて化合物または材料のこのライブラリーを迅速に試験あるいはスクリーニングするための方法を一般に指す。このようなコンビナトリアル法の用途の領域は、高温超伝導体、磁気抵抗材料、ルミネッセンス化合物および触媒としての使用のための無機化合物の発見を含むものであった。例として、米国特許第5，712，171号、第5，776，359号、第5，985，356号、第6，004，617号、第6，030，917号、第6，045，671号、第6，248，540号、第6，326，090号、第6，346，290号および第6，627，571号、EP-A-978，499およびWO00／40331を含む。

【0004】

前出の特許リファレンスに加えて、Senkan, Nature, vol.394, pp.350-353 (July 23, 1998); Burgess et al., Angew. Chem. Int. Ed. Eng.. 1996, 35, No.2, pp.220-222; Maier et al., Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1998, 37, No. 19, pp.2644-2647; Reetz et al., Angew. Chem. Int. Ed. Eng., 1998, 37, No. 19, pp.2647-2650; Angew.Chem.Int. Ed.Eng., 1998, 37, No. 17, pp.2333-2336; Morken et al., Science, vol. 280, pp. 267-270 (April 10, 1998); Gilbertson et al., Tetrahedron Letters, vol. 37, no. 36, pp. 6475-6478 (1996), and Boussie et al., JACS. 2003, 125, 4306-4317を含む、多数の学術論文もコンビナトリアル技術を開示した。

【0005】

WO00／40331においては、元素周期律表の3-15族の金属と1つまたはそれ以上の配位子から形成される金属化合物を使用するオレフィン重合触媒を含む均一および担持された均一な配位重合触媒を評価するためのコンビナトリアル装置および方法が開示されている。

【0006】

前出および他のリファレンスはコンビナトリアル材料試験の技術を進歩させたが、なお更なる改善と進歩が所望される。特に、候補材料をスクリーニングするための更に迅速な技術が望まれる。更には、コンビナトリアル技術は単純な金属錯体／共触媒組み合わせ物の発見に適用されてきたが、重合調整剤を含む更に複雑な組成物がコンビナトリアル技術に以前にかけられたことはない。特に、コンビナトリアル法を適用して、重合調整剤を含

10

20

30

40

50

んでなる触媒組成物を迅速にスクリーニングし、評価する必要性がなお存在する。したがって、オレフィン重合での使用に特に合わされた重合調整剤含有組成物の迅速かつ信頼性のある発見および展開のためのコンビナトリアル法および装置に対する必要性がなお存在する。

【0007】

様々の遷移金属錯体とこれらを含む触媒組成物が当分野で以前に知られている。とりわけ、これらの錯体およびこれらを作製する方法が米国特許第5,703,187号、第6,013,819号、第5,189,192号、第5,532,394号、第5,470,993号、第5,486,632号、第5,770,538号、第5,495,036号、第6,015,868号、第6,153,776号、第6,107,421号、第5,866,704号、第6,268,444号、第6,034,022号、第6,150,297号、第6,515,155号、第6,613,921号、第5,972,822号、第5,854,362号、第5,892,076号、第5,817,849号、第6,084,115号、第6,103,657号および第6,284,905号、2003US0204017、2002US0142912、WO2000020377、WO2000/40331およびWO2002038628そのほかに記載されている。

10

【0008】

様々の共触媒、活性化剤および活性化技術は前出の金属錯体との組み合わせでの使用に当分野で同様に知られている。共触媒が開示されているリファレンスの例として、特許および刊行物の前出のリストならびに米国特許第5,064,802号、第5,321,106号、第5,721,185号、第5,372,682号、第5,783,512号、第5,919,983号、第6,344,529号、第6,395,671号、第6,214,760号そのほかを含む。

20

【0009】

オレフィン重合において遷移金属錯体および共触媒との組み合わせでの使用に以前に開示された既知の化合物は、米国特許第5,453,410号、第5,721,183号、第6,074,977号、第6,017,842号、第6,214,760号、第6,387,838号そのほかに記載されている、アルモキサン、アルミニウムアルキルおよび金属アルコキシあるいはアミド化合物を含む。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、特に重合調整剤を含んでなる触媒組成物を使用する均一および担持された均一付加重合で使用されるように合わされた、ライブラリーのコンビナトリアル合成およびこれらのコンビナトリアルライブラリーのスクリーニングを行うための方法および装置を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0011】

この方法論の最も広い概念は、触媒組成物のライブラリーが作製され、そして、特に重合条件下での工程変数または得られたポリマー製品の性質を測定することにより、オレフィン重合活性に対してスクリーニングされるということである。作製されるライブラリーは、通常、有機金属化合物または混合物のアレーまたはこれらの多レベルのアレーから触媒組成物を形成する1つまたはそれ以上の変換段階により形成される。この触媒組成物は、少なくとも遷移金属化合物あるいは錯体、触媒を活性なオレフィン重合組成物に変換する共触媒および重合調整剤を含んでなる。得られた製品は、付加重合条件下での重合活性および／または得られたポリマーの性質に対してスクリーニングされる。本発明は、このような合成およびスクリーニングの実施のための多数の実施形態を提供し、そしてこの実施形態は一緒に組み合わせ得る。

40

【0012】

50

このライブラリーにおいては、各構成員は共通の性質または機能性を有し得るが、構造的な多様性、分子量または試験対象のある他の変数で変わるであろう（有理型変動）。別法としては、このライブラリーは一つにまとめる特徴または構造を持たない多様な化合物の混合物を含有し得る（ランダム変動）。このライブラリーの個別の構成員は一部化学的に有意な形態で相互に異なるが、較正および統計的分析の目的で、ライブラリー構成員のある繰り返しが望まれ得る。場合によっては、親ライブラリーの1つまたはそれ以上の構成員から1つまたはそれ以上のアリコートを探り、そしてこれらを場合によっては任意の更なる成分と組み合わせることにより、1つまたはそれ以上の娘ライブラリーが親ライブラリーから作り出され得る。例えば、各娘ライブラリーは元のライブラリーのレプリカであると考え得るが、1つまたはそれ以上の更なる成分または化学的操作を含む。次に付加重合条件にかけられる、1つまたはそれ以上の触媒ライブラリーを作り出すように、少なくとも1つの遷移金属錯体が前駆体ライブラリーまたは娘ライブラリーの構成員の少なくとも一部に存在しなければならない。製品ライブラリー、すなわちポリマーライブラリーを作り出すように、重合が使用され得る。別法としては、重合は活性に対するスクリーンとして役立つ。例えば反応試剤の量または異なる重合条件、例えば時間、温度、圧力、攪拌速度、試剤添加の順序、不純物タイプおよび量などを変えることにより、工程条件もコンビナトリアル化され得る。この方法は、場合によっては、異なるスクリーニング段階、例えばライブラリーから一部の構成員を取り除く一次スクリーンから二次スクリーンを提供し得る。所望の性質を更に同定するように、ライブラリーの1つまたはそれ以上の構成員またはこの前駆体は、既知の標準、ブランクまたは不活性化合物により置換され得る。

10

20

【0013】

本発明による新規な触媒組成物の探索のために特に合わされた本発明の一つの実施形態は、少なくとも1つの遷移金属錯体またはこれらの前駆体を含んでなる複数の構成員化合物を含む遷移金属錯体ライブラリーから出発する。この錯体は、一般に、組成により、構造により、あるいは組成と構造により異なるであろう。例として、錯体、例えば少なくとも1つの π 結合配位子基または少なくとも1つの電子供与性配位子基を含有する、元素周期律表の3-11族の金属のヒドロカルビル、クロリドあるいはアミド誘導体ならびにこのような化合物のルイス塩基含有誘導体または前出の化合物の混合物を含む。所望ならば、このライブラリーは、前出の遷移金属錯体および／またはこれらの配位子の前駆体から開始し、所望の遷移金属錯体を含んでなる娘ライブラリーの作製に更なる合成レベルを組み込み得る。

30

【0014】

このライブラリー（遷移金属錯体ライブラリー、共触媒ライブラリーまたは重合調整剤ライブラリー）は、スクリーン対象の触媒組成物を形成するために1つまたはそれ以上の試剤または処理を含む1つまたはそれ以上の段階または段階の繰り返しを含み得る1つまたはそれ以上の変換工程にかけられ得る。このような変換工程の例として、金属化、メタセシスまたは遷移金属錯体または前駆体の他の化学的変換、1つまたはそれ以上の溶媒の添加、混合、加熱、冷却、濾過、抽出または単純な熟成および共触媒および1つまたはそれ以上の重合調整剤との最終的な組み合わせを含む。遷移金属錯体、共触媒および重合調整剤の様々な組み合わせ物と、このような共触媒または重合調整剤の形成方法を評価し、スクリーンするために、このような共触媒および重合調整剤またはこれらの作製に使用される成分の別々なライブラリーも遷移金属錯体（またはこれらの前駆体）のライブラリーとの組み合わせで使用され得る。

40

【0015】

前出の操作は、試剤の測定された添加、得られた反応混合物の適切な混合および操作、反応器内容物の加熱およびまたは冷却、生成物の分離および副生成物の除去、溶媒、または他の成分の除去可能なセルまたは他の好適な反応容器の使用を必要とする。望ましくは、各反応セルあるいは容器は密封され、そして不活性雰囲気曝されるか、あるいはそうでなければ揮発性反応器成分の喪失または他の試剤、反応器または反応の汚染を防止するために、雰囲気、他の反応セルおよびライブラリーから単離される。一つの実施形態にお

50

いては、各反応器あるいはセルは、セル中の固体反応器含有物から液体の容易な分離を可能とする濾過手段を備えられるか、あるいは濾過手段にアクセスを有する。この濾過器具はセルの外に搭載され、そして前出の分離を行う目的でセルの中に挿入され、その後で分離の完了時にセルから取り外されるか、あるいは外され得る。別法としては、各セルは、液体成分を分離／除去するために、濾過媒体、例えば反応器内容物と接触したフリットガラス表面およびバルブまたは他の選択手段を含み得る。この装置は、所望ならば、反応セルへの装填の前に、様々の成分、特に重合調整剤を前処理するかあるいは形成するために、別な反応容器を更に含み得る。

【0016】

別の実施形態においては、出発成分（例えば、配位子、有機金属化合物、金属化誘導体、共触媒、重合調整剤、添加物、モノマー、溶媒、不純物など）の混合物が異なる比、順序または方法で組み合わせられる。この重合は製品ライブラリーあるいはアレーを作り出すように様々の条件下で行われる。この実施形態においては、重合工程の条件はコンビナトリアル化されている変数であり得る。コンビナトリアル化され得る好適な工程条件は、出発成分の量および比、工程段階の繰り返し、金属錯体の精製および回収、重合調整剤または触媒組成物、触媒組成成分の添加順序、触媒組成物またはこれらの任意の成分の形成に許容される時間、触媒形成反応温度および圧力、反応物への出発成分添加速度、滞留時間（または生成物除去速度）、重合温度、圧力、反応雰囲気、混合速度および当業者ならば認識する任意の他の条件を含む。

【0017】

加えて、前出の実施形態と一緒に組み合わせ可能である。例えば、本発明は、使用される出発成分において多様性を有することにより；触媒ライブラリーの形成に使用される反応条件（例えば、時間、温度、混合速度または触媒形成で使用される他の条件）において多様性を有することにより；使用される重合条件における多様性により；あるいは前出の変数すべての組み合わせにより実施され得る。ポリマー製品のライブラリーは、重合条件、例えば生成される熱、あるいは更に好ましくは、1つまたはそれ以上のモノマーの消費の測定により、あるいは得られたポリマーの性質、例えば分子量または分子量分布によりスクリーニングされる。ポリマーライブラリーは、また、慣用の分析技術を使用して、あるいは多数の異なる迅速ポリマーキャラクタリゼーション法の一つを使用することにより、関心のあるポリマーが作り出されたかどうかを決めるように試験され得る。

【0018】

ポリマー性質は後反応器条件により悪影響を受ける可能性があるために、製品の性質の物理的試験は候補材料をスクリーニングするための精確なインジケータであり得ない。ポリマーの性質は、酸化防止剤、安定剤および他の保存剤をポリマー試料に添加することにより物理的試験を行うことができるまで形成後しばしば保存される。コンビナトリアル材料試験で通常使用される小さい試料サイズへのこのような添加物の組み込みおよびこれらの使用の適合は、極めて非実用的であり、そして得られたプロトコルに著しい複雑さ、遅れおよびコストを付加する可能性がある。更には、ライブラリーを通じての適切かつ再現性のある組み込みは困難であることがわかり、そして最低でも別の変動の源を導入する可能性がある。したがって、本発明での使用に好ましいスクリーニング方法は、重合時に起こる工程条件の試験および記録である。

【0019】

この方法論の実施形態は、出発材料を組み合わせ、ライブラリーを娘ライブラリー化し、関心のある反応を実施し、そして工程の結果をスクリーニングするために1つまたはそれ以上のステーションを含む、多数の異なるステーションを含む柔軟性のある系に組み合わせられ得る。使用者がライブラリー設計、スクリーニングおよび／またはデータ操作基準を入力することにより、全シリーズの実験を設計し得るように、この系は、系の活動を制御し、モニターし、そして指示する制御系を含む。

【0020】

当業者ならば、本発明のライブラリーにおける多様性を作り出すための様々の方法を認

10

20

30

40

50

識するであろう。このスクリーニングは、好ましくは1つまたはそれ以上の工程パラメータを直接に測定し、ライブラリーの個別構成員を評価するための定量化手段をもたらすことにより、この多様性が関心の持たれる製品または工程を生成したかどうかを決めるのに使用される。この明細書で概説した原理を注意深く適用することによって、本発明者は、遷移金属錯体、共触媒および重合調整剤を含んでなる触媒組成物の同定に特に適合されたコンビナトリアル研究方法を提供することに成功した。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】実施例1-4においてC1、C2、C3、C4およびC5として同定されている金属錯体（触媒前駆体）の化学構造である。

10

【図2】実施例1-4においてC1、C2、C3、C4およびC5として同定されている金属錯体（触媒前駆体）の化学構造である。

【図3】実施例1-4においてC1、C2、C3、C4およびC5として同定されている金属錯体（触媒前駆体）の化学構造である。

【図4】実施例1-4においてC1、C2、C3、C4およびC5として同定されている金属錯体（触媒前駆体）の化学構造である。

【図5】実施例1-4においてC1、C2、C3、C4およびC5として同定されている金属錯体（触媒前駆体）の化学構造である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

20

この明細書中で元素周期律表へのすべての参照は、CRC Press, Inc. 発行の元素周期律表（2001年版権）を引用するものとする。また、族へのあらゆる参照も、この元素周期律表において反映されている族であるものとし、族の番号付けにIUPAC系を用いている。米国特許慣行の目的で、特に合成方法、原材料および当分野での一般的な知識の開示に関して、この明細書中で参考とされる任意の特許、特許出願または公報の内容は、参照して全体で本明細書に組み込まれている（あるいは同等のこれらの米国版は参照して組み込まれている）。特記しない限り、文脈から明白であるか、あるいは当分野で慣用的であるように、すべての部およびパーセントは重量基準である。

【0023】

この明細書中で出現する場合には、用語「含んでなる」およびこれらの派生語は、これらがこの明細書中で開示されているかどうかにかかわらず、あらゆる更なる成分、段階または手順の存在を排除するようには意図されていない。あらゆる疑念を回避するために、用語「含んでなる」の使用によりこの明細書中で請求されるすべての組成は、特記しない限り、あらゆる更なる添加物、補助剤または化合物を含み得る。対照的に、用語「本質的に・・・・からなる」は、この明細書中で出現する場合には、あらゆる続いて起こる列挙から操作に必須でないものを除いてあらゆる他の成分、段階または手順も排除する。用語「・・・・からなる」は、使用される場合には、特に記述されているか、あるいは掲げられているあらゆる成分、段階または手順も排除する。用語「または」は、特記しない限り、個別でならびにあらゆる組み合わせでも掲げられた構成員を指す。

30

【0024】

極めて望ましくは、本発明の方法論は、最適化あるいは本発明のスクリーニング手順にしたがって測定した少なくとも2つの、更に好ましくは少なくとも3つの工程変数または製品変数を最大化することに基づく所望の触媒組成物の選択を包含する。

40

触媒

【0025】

この明細書で使用される遷移金属化合物は、元素周期律表の3-11族、好ましくは4-8族、最も好ましくは4族、すなわちチタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選択される金属の化合物または錯体を含む。好ましい化合物は、1つまたはそれ以上の非局在化された、 π 結合配位子または多価ルイス塩基配位子を含有するものである。例として、メタロセン、半メタロセン、拘束構造および多価のピリジルアミン塩基錯体を含む。この

50

化合物は式 $M K_k X_x Z_z$ またはこれらの二量体により一般的に表される。

式中

【0026】

Mは元素周期律表の3-10族金属、好ましくは4-8族金属、最も好ましくは4族金属から選択される遷移金属であり；

【0027】

Kは独立して各々の起源でKがMに結合する非局在化された π 電子を含有する基であり、前記K基は水素原子を数えずに50個までの原子を含有し、場合によっては、2つまたはそれ以上のK基は一緒に連結して、架橋構造を形成し得、そして更に場合によっては、1つまたはそれ以上のK基はZ、XまたはZとXの両方に結合し得る；

10

【0028】

Xは独立して各々の起源で40個までの非水素原子を有する一価のアニオン性部分であり、場合によっては、1つまたはそれ以上のX基は一緒に結合して、二価あるいは多価のアニオン性基を形成し、そして更に場合によっては、1つまたはそれ以上のX基と1つまたはそれ以上のZ基は一緒に結合して、Mに共有結合し、そしてこれに配位する部分を形成し得る；

【0029】

Zは独立して各々の起源でZがMに配位する少なくとも1つの非共有電子対を含有する50個までの非水素原子の中性の、ルイス塩基供与体配位子であり；

kは0-3の整数であり；

20

xは1-4の整数であり；

zは0-3の数であり；そして

和 $k + x$ はMの形式酸化状態に等しい。

【0030】

好適な金属錯体は、環状あるいは非環状の非局在化された π 結合のアニオン性配位子基であり得る、1-3個の π 結合のアニオン性あるいは中性の配位子基を含有するものを含む。このような π 結合基を例示するのは、共役あるいは非共役の、環状あるいは非環状のジエンおよびジエニル基、アリル基、ボラタベンゼン基、ホスホールおよびアリーニ基である。用語「 π 結合」とは、部分的に非局在化された π 結合からの電子を共有することにより、遷移金属に結合した配位子基の意味である。

30

【0031】

この非局在化された π 結合基中の各原子は、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、ハロヒドロカルビル、ヒドロカルビル置換のヘテロ原子からなる群から選択される基により独立して置換され得る。ここで、このヘテロ原子は元素周期律表の14-16族から選択され、そしてこのようなヒドロカルビル置換のヘテロ原子基は15あるいは16族のヘテロ原子含有部分により更に置換されている。加えて、2つまたはそれ以上のこのような基は一緒になり部分あるいは完全水素化した融合環系を含む融合環系を形成するか、あるいは金属と金属環状体を形成し得る。用語「ヒドロカルビル」の内に含まれるのは、 C_{1-20} 直鎖、分岐鎖および環状アルキル基、 C_{6-20} 芳香族基、 C_{7-20} アルキル置換の芳香族反応試剤および C_{7-20} アリーニ置換のアルキル基である。好適なヒドロカルビル置換のヘテロ原子基は、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、窒素、リンまたは酸素のモノ-、ジ-およびトリ置換基を含む。ここで、このヒドロカルビル基の各々は1-20個の炭素原子を含有する。例として、N、N-ジメチルアミノ、ピローリジニル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、 t -ブチルジメチルシリル、メチルジ(t -ブチル)シリル、トリフェニルゲルミルおよびトリメチルゲルミル基を含む。15あるいは16族のヘテロ原子含有部分の例として、遷移金属またはランタニド金属に結合し、そしてヒドロカルビル基、 π 結合基またはヒドロカルビル置換ヘテロ原子に結合した、アミノ、ホスフィノ、アルコキシ、あるいはアルキルチオ部分またはこれらの二価誘導体、例えば、アミド、ホスフィド、アルキレンオキシあるいはアルキレンチオ基を含む。

40

【0032】

50

好適なアニオン性の非局在化された π 結合基の例として、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、テトラヒドロインデニル、テトラヒドロフルオレニル、オクタヒドロフルオレニル、ペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、ジヒドロアントラセニル、ヘキサヒドロアントラセニル、デカヒドロアントラセニル基、ホスホールおよびボラタベンジル基、ならびにこれらの不活性置換誘導体、特にこれらの C_{1-10} ヒドロカルビル置換あるいはトリス(C_{1-10} ヒドロカルビル)シリル置換誘導体を含む。好ましいアニオン性非局在化された π 結合基は、シクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、テトラメチルシクロペンタジエニル、テトラメチルシリルシクロペンタジエニル、インデニル、2, 3-ジメチルインデニル、フルオレニル、2-メチルインデニル、2-メチル-4-フェニルインデニル、テトラヒドロフルオレニル、オクタヒドロフルオレニル、1-インダセニル、3-ピローリジノインデン-1-イル、3, 4-(シクロペンタ(1)フェナントレン-1-イルおよびテトラヒドロインデニルである。

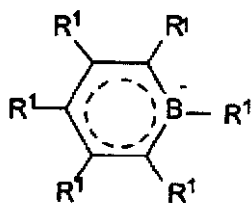
10

【0033】

このボラタベンジル配位子はベンゼンのホウ素含有類似体であるアニオン性配位子である。これらは、当分野で以前から既知であり、G. Herberich, et al., in *Organometallics*, 14, 1, 471-480 (1995)により記述されている。好ましいボラタベンゼンは式：

【化1】

20



に対応する。式中、

R^1 は好ましくは水素、ヒドロカルビル、シリル、ハロまたはゲルミルからなる群から選択される不活性な置換基であり、前記 R^1 は水素を数えずに20個までの原子を有し、そして場合によっては2つの隣接する R^1 基は一緒に連結され得る。このような非局在化された π 結合基の二価誘導体を含む錯体においては、これらの1つの原子は共有結合または共有結合した二価基によりこの錯体の別の原子に結合して、架橋した系を形成する。

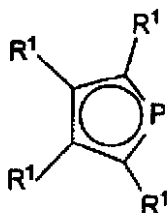
30

【0034】

ホスホールはシクロペンタジエニル基のリン含有類似体であるアニオン性配位子である。これらは、当分野で以前から既知であり、WO 98/50392などにより記述されている。好ましいホスホール配位子は式：

【化2】

40



に対応する。式中、 R^1 は前に定義した通りである。

【0035】

50

この明細書中での使用に好ましい遷移金属錯体は式： $MK_kX_xZ_z$ またはこれらの二量体に対応する。式中： M は4族金属であり；

K は K が M に結合する非局在化された π 電子を含有する基であり、前記 K 基は水素原子を数えずに50個までの原子を含有し、場合によっては、2つの K 基は一緒に連結して、架橋構造を形成し得、そして更に場合によっては、1つの K は、 X または Z に結合し得る；

X は各々の起源で40個までの非水素原子を有する一価のアニオン性部分であり、場合によっては、1つまたはそれ以上の X 基と1つまたはそれ以上の K 基は一緒に結合して、金属環状体を形成し、そして更に場合によっては、1つまたはそれ以上の X 基と1つまたはそれ以上の Z 基は一緒に結合して、 M に共有結合し、そしてこれに配位する部分を形成し得る；

Z は独立して各々の起源で Z が M に配位する少なくとも1つの非共有電子対を含有する50個までの非水素原子の中性の、ルイス塩基供与体配位子であり；

k は0～3の整数であり；

x は1～4の整数であり；

z は0～3の数であり；そして

和 $k+x$ は M の形式酸化状態に等しい。

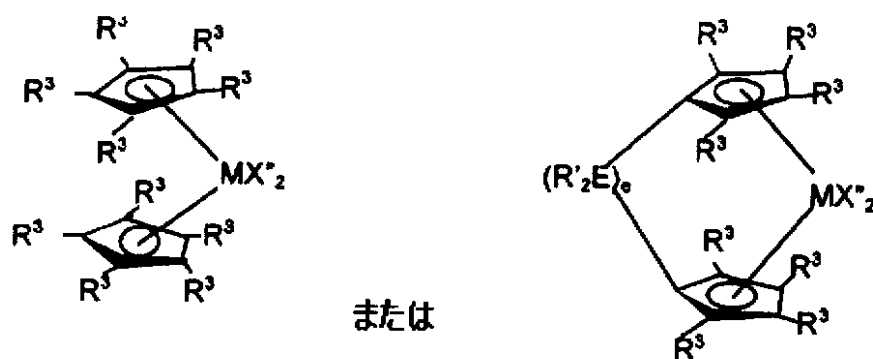
【0036】

好ましい錯体は1個あるいは2個の K 基を含有するものを含む。後者の錯体は2個の K 基を連結する架橋基を含有するものを含む。好ましい架橋基は式 $(ER'_2)_e$ に対応するものである。式中、 E はケイ素、ゲルマニウム、スズまたは炭素であり、 R' は独立して各々の起源で水素またはシリル、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシおよびこれらの組み合わせ物から選択される基であり、前記 R' は30個までの炭素あるいはケイ素原子を有し、そして e は1～8である。好ましくは、 R' は独立して各々の起源でメチル、エチル、プロピル、ベンジル、*tert*-ブチル、フェニル、メトキシ、エトキシまたはフェノキシである。

【0037】

2個の K 基を含有する錯体の例は式：

【化3】



に対応する化合物である。式中：

M はチタン、ジルコニウムまたはハフニウム、好ましくは+2あるいは+4の形式酸化状態のジルコニウムまたはハフニウムであり；

R^3 は、各々の起源で独立して水素、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、シアノ、ハロおよびこれらの組み合わせ物からなる群から選択され、前記 R^3 は20個までの非水素原子を有し、あるいは隣接した R^3 基は一緒になり二価誘導体（すなわち、ヒドロカルバジイル、シラジイルあるいはゲルマジイル基）を形成して、融合環系を形成し、そして

X は独立して各々の起源で40個までの非水素原子のアニオン性配位子基であるか、あるいは2個の X 基は一緒になり40個までの非水素原子の二価アニオン性配位子基を

形成するか、あるいは一緒になり非局在化された π 電子によりMに結合した4～30個の非水素原子を有する共役ジエンであり、この時にはMは+2の形式酸化状態にあり、そして

R'、Eおよびeは前に定義した通りである。

【0038】

2個の π 結合基を含有する例示の架橋された配位子は、ジメチルビス（シクロペンタジエニル）シラン、

ジメチルビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）シラン、

ジメチルビス（2-エチルシクロペンタジエン-1-イル）シラン、

ジメチルビス（2-tert-ブチルシクロペンタジエン-1-イル）シラン、

2, 2-ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）プロパン、

ジメチルビス（インデン-1-イル）シラン、

ジメチルビス（テトラヒドロインデン-1-イル）シラン、

ジメチルビス（フルオレン-1-イル）シラン、

ジメチルビス（テトラヒドロフルオレン-1-イル）シラン、

ジメチルビス（2-メチル-4-フェニルインデン-1-イル）-シラン、

ジメチルビス（2-メチルインデン-1-イル）シラン、

ジメチル（シクロペンタジエニル）（フルオレン-1-イル）シラン、

ジメチル（シクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレン-1-イル）シラン、

ジメチル（シクロペンタジエニル）（テトラヒドロフルオレン-1-イル）シラン、

（1, 1, 2, 2-テトラメチル）-1, 2-ビス（シクロペンタジエニル）ジシラン

、

（1, 2-ビス（シクロペンタジエニル）エタン、および

ジメチル（シクロペンタジエニル）-1-（フルオレン-1-イル）メタン

である。

【0039】

好ましいX"基は、ヒドリド、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、ハロヒドロカルビル、ハロシリル、シリルヒドロカルビルおよびアミノヒドロカルビル基から選択されるか、あるいは2個のX"基は一緒になり共役ジエンの二価誘導体を形成するか、あるいは一緒になりこれらは中性の π 結合共役ジエンを形成する。最も好ましいX"基はC₁₋₂₀ヒドロカルビル基である。

【0040】

本発明での使用に好適な前出の式の金属錯体の例として、

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジベンジル、

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムメチルベンジル、

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムメチルフェニル、

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジフェニル、

ビス（シクロペンタジエニル）チタン-アリル、

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムメチルメトキシド、

ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムメチルクロリド、

ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、

ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）チタンジメチル、

ビス（インデニル）ジルコニウムジメチル、

インデニルフルオレニルジルコニウムジメチル、

ビス（インデニル）ジルコニウムメチル（2-（ジメチルアミノ）ベンジル）、

ビス（インデニル）ジルコニウムメチルトリメチルシリル、

ビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムメチルトリメチルシリル、

ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムメチルベンジル、

ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジベンジル、

10

20

30

40

50

ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムメチルメトキシド、
 ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムメチルクロリド、
 ビス（メチルエチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、
 ビス（ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジベンジル、
 ビス（ｔ－ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、
 ビス（エチルテトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、
 ビス（メチルプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジベンジル、
 ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジベンジル、
 ジメチルシリルビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、
 ジメチルシリルビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）チタン（ⅠⅠⅠ）アリル、 10
 ジメチルシリルビス（ｔ－ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
 ジメチルシリルビス（ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、
 （メチレンビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）チタン（ⅠⅠⅠ）２－（ジメチ
 ルアミノ）ベンジル、
 （メチレンビス（ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）チタン（ⅠⅠⅠ）２－（ジメチル
 アミノ）ベンジル、
 ジメチルシリルビス（インデニル）ジルコニウムベンジルクロリド、
 ジメチルシリルビス（２－メチルインデニル）ジルコニウムジメチル、
 ジメチルシリルビス（２－メチル－４－フェニルインデニル）ジルコニウムジメチル、
 ジメチルシリルビス（２－メチルインデニル）ジルコニウム－１，４－ジフェニル－１ 20
 ，３－ブタジエン、
 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（ⅠⅠ）１
 ，４－ジフェニル－１，３－ブタジエン、
 ジメチルシリルビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウム（ⅠⅠ）１，４－ジフェ
 ニル－１，３－ブタジエン、
 ジメチルシリルビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチルジメ
 チルシリルビス（フルオレニル）ジルコニウムジメチル、
 ジメチルシリルビス（テトラヒドロフルオレニル）ジルコニウムビス（トリメチルシ
 リル）、
 （イソプロピリデン）（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジベン 30
 ジルおよび
 ジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウム
 ジメチル
 を含む。

【００４１】

本発明で使用する更なる類の金属錯体は、先行する式： MKZ_zX_x またはこれらの二
 量体に対応する。式中、M、K、X、xおよびzは前に定義した通りであり、そしてZは
 Kと一緒にMとの金属環状体を形成する50個までの非水素原子の置換基である。

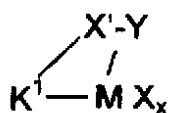
【００４２】

好ましいZ置換基は、Kに直接に結合した、酸素、イオウ、ホウ素または元素周期律表
 の14族の構成員である少なくとも1つの原子と、Mと共有結合で結合した、窒素、リン
 、酸素またはイオウからなる群から選択される異なる原子を含んでなる30個までの非水
 素原子を含有する基を含む。 40

【００４３】

特に、本発明により使用されるこの類の4族金属錯体は、式：

【化 4】



に対応する「拘束構造触媒」を含む。式中：

10

Mはチタンまたはジルコニウム、好ましくは+2、+3、あるいは+4の形式酸化状態のチタンであり；

K^1 は1～5個の R^2 基により場合によっては置換された、非局在化された π 結合配位子基であり、

R^2 は各々の起源で独立して水素、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、シアノ、ハロおよびこれらの組み合わせ物からなる群から選択され、前記 R^2 は20個までの非水素原子を有するか、あるいは隣接する R^2 基は一緒になり二価誘導体（すなわち、ヒドロカラバジイル、シラジイルあるいはゲルマジイル基）を形成して、それにより融合環系を形成し、

各Xはハロ、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシあるいはシリル基であり、前記基は20個までの非水素原子を有するか、あるいは2個のX基は一緒になり中性の C_{5-30} 共役ジエンまたはこれらの二価誘導体を形成し；

20

Yは-O-、-S-、-NR'-、-PR'-であり；そして

X' は SiR'_2 、 CR'_2 、 $SiR'_2SiR'_2$ 、 $CR'_2CR'_2$ 、 $CR'=CR'$ 、 $CR'_2SiR'_2$ または GeR'_2 であり、そして

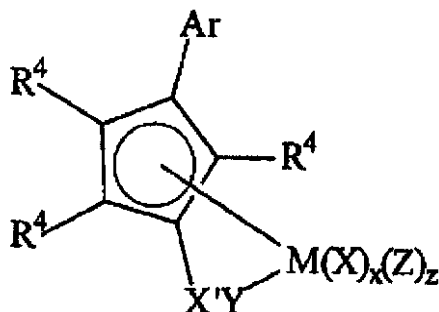
R' は独立して各々の起源で水素またはシリル、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシおよびこれらの組み合わせ物から選択される群であり、前記 R' は30個までの炭素あるいはケイ素原子を有する。

【0044】

前出の拘束構造金属錯体の特定の例として式：

30

【化 5】



40

に対応する化合物を含む。式中、

Arは水素を数えずに6～30個の原子のアリール基であり；

R^4 は独立して各々の起源で水素、Arまたはヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルゲルミル、ハライド、ヒドロカルビルオキシ、トリヒドロカルビルシロキシ、ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ、ジ（ヒドロカルビル）アミノ、ヒドロカルバジイルアミノ、ヒドロカルビルイミノ、ジ（ヒドロカルビル）ホスフィノ

50

、ヒドロカルバジイルホスフィノ、ヒドロカルビルスルフィド、ハロ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ置換ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル置換ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシロキシ置換ヒドロカルビル、ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ置換ヒドロカルビル、ジ（ヒドロカルビル）アミノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビレンアミノ置換ヒドロカルビル、ジ（ヒドロカルビル）ホスフィノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビレンホスフィノ置換ヒドロカルビルまたはヒドロカルビルスルフィド置換ヒドロカルビルから選択される Ar 以外の基であり、前記 R 基は水素原子を数えずに 40 個までの原子を有し；

M はチタンであり；

X' は SiR^6_2 、 CR^6_2 、 $\text{SiR}^6_2\text{SiR}^6_2$ 、 $\text{CR}^6_2\text{CR}^6_2$ 、 $\text{CR}^6=\text{CR}^6$ 、 $\text{CR}^6_2\text{SiR}^6_2$ 、 BR^6 、 BR^6L または GeR^6_2 であり； 10

Y は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^5-$ 、 $-\text{PR}^5-$ ； $-\text{NR}^5_2$ または $-\text{PR}^5_2$ であり；

R^5 は、独立して各々の起源で、ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリルまたはトリヒドロカルビルシリルヒドロカルビルであり、前記 R^5 は水素以外の 20 個までの原子を有し、そして場合によっては 2 個の R^5 基または R^5 は Y または Z と一緒に環系を形成し；

R^6 は、独立して各々の起源で、水素またはヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、 $-\text{NR}^5_2$ およびこれらの組み合わせ物から選択される構成員であり、前記 R^6 は 20 個までの非水素原子を有し、そして場合によっては、2 個の R^6 基または R^6 は Z と一緒に環系を形成し； 20

Z は R^5 、 R^6 または X に場合によっては結合する、中性ジエンまたは単齒状あるいは多齒状ルイス塩基であり；

X は水素、水素を数えずに 60 個までの原子を有する一価のアニオン性配位子基であるか、あるいは 2 個の X 基は二価配位子基であり；

x は 1 または 2 であり；そして

z は 0、1 または 2 である。

この前出の金属錯体の好ましい例は、シクロペンタジエニルあるいはインデニル基の 3- および 4 位の両方で Ar 基により置換されている。

【0045】

この前出の金属錯体の例として、 30

（3-フェニルシクロペンタジエン-1-イル）ジメチル（t-ブチルアミド）シランチタンジクロリド、

（3-フェニルシクロペンタジエン-1-イル）ジメチル（t-ブチルアミド）シランチタンジメチル、

（3-フェニルシクロペンタジエン-1-イル）ジメチル（t-ブチルアミド）シランチタン（II）1，3-ジフェニル-1，3-ブタジエン；

（3-（ピロール-1-イル）シクロペンタジエン-1-イル）ジメチル（t-ブチルアミド）シランチタンジクロリド、

（3-（ピロール-1-イル）シクロペンタジエン-1-イル）ジメチル（t-ブチルアミド）シランチタンジメチル、 40

（3-（ピロール-1-イル）シクロペンタジエン-1-イル）ジメチル（t-ブチルアミド）シランチタン（II）1，4-ジフェニル-1，3-ブタジエン；

（3-（1-メチルピロール-3-イル）シクロペンタジエン-1-イル）ジメチル（t-ブチルアミド）シランチタンジクロリド、

（3-（1-メチルピロール-3-イル）シクロペンタジエン-1-イル）ジメチル（t-ブチルアミド）シランチタンジメチル、

（3-（1-メチルピロール-3-イル）シクロペンタジエン-1-イル）ジメチル（t-ブチルアミド）シランチタン（II）1，4-ジフェニル-1，3-ブタジエン；

（3，4-ジフェニルシクロペンタジエン-1-イル）ジメチル（t-ブチルアミド）シランチタンジクロリド、 50

(3, 4-ジフェニルシクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝｼﾞﾒﾁﾙ、

(3, 4-ジフェニルシクロペンタジエン-1-イル)ジメチル(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝ(II)1, 3-ﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ；

(3-(3-N, N-ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾉ)ﾌｴﾆﾙ)ｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝｼﾞｸﾛﾘﾄﾞ、

(3-(3-N, N-ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾉ)ﾌｴﾆﾙｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝｼﾞﾒﾁﾙ、

(3-(3-N, N-ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾉ)ﾌｴﾆﾙｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝ(II)1, 4-ｼﾞﾌｴﾆﾙ-1, 3-ﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ；

(3-(4-ﾒﾄｷｼﾌｴﾆﾙ)-4-ﾒﾁﾙｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝｼﾞｸﾛﾘﾄﾞ、

(3-(4-ﾒﾄｷｼﾌｴﾆﾙ)-4-ﾌｴﾆﾙｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝｼﾞﾒﾁﾙ、

(3-4-ﾒﾄｷｼﾌｴﾆﾙ)-4-ﾌｴﾆﾙｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝ(II)1, 4-ｼﾞﾌｴﾆﾙ-1, 3-ﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ；

(3-ﾌｴﾆﾙ-4-ﾒﾄｷｼｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝｼﾞｸﾛﾘﾄﾞ、

(3-ﾌｴﾆﾙ-4-ﾒﾄｷｼｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝｼﾞﾒﾁﾙ、

(3-ﾌｴﾆﾙ-4-ﾒﾄｷｼｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝ(II)1, 4-ｼﾞﾌｴﾆﾙ-1, 3-ﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ、

(3-ﾌｴﾆﾙ-4-(N, N-ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾉ)ｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝｼﾞｸﾛﾘﾄﾞ、

(3-ﾌｴﾆﾙ-4-(N, N-ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾉ)ｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝｼﾞﾒﾁﾙ、

(3-ﾌｴﾆﾙ-4-(N, N-ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾉ)ｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝ(II)1, 4-ｼﾞﾌｴﾆﾙ-1, 3-ﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ；

2-ﾒﾁﾙ-(3, 4-ｼﾞ(4-ﾒﾁﾙﾌｴﾆﾙ)ｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝｼﾞｸﾛﾘﾄﾞ、

2-ﾒﾁﾙ-(3, 4-ｼﾞ(4-ﾒﾁﾙﾌｴﾆﾙ)ｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝｼﾞﾒﾁﾙ、

2-ﾒﾁﾙ-(3, 4-ｼﾞ(4-ﾒﾁﾙﾌｴﾆﾙ)ｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝ(II)1, 4-ｼﾞﾌｴﾆﾙ-1, 3-ﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ；

((2, 3-ｼﾞﾌｴﾆﾙ)-4-(N, N-ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾉ)ｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝｼﾞｸﾛﾘﾄﾞ、

((2, 3-ｼﾞﾌｴﾆﾙ)-4-(N, N-ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾉ)ｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝｼﾞﾒﾁﾙ、

((2, 3-ｼﾞﾌｴﾆﾙ)-4-(N, N-ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾉ)ｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝ(II)1, 4-ｼﾞﾌｴﾆﾙ-1, 3-ﾌﾞﾀｼﾞｴﾝ；

(2, 3, 4-ﾄﾘﾌｴﾆﾙ-5-ﾒﾁﾙｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝｼﾞｸﾛﾘﾄﾞ、

(2, 3, 4-ﾄﾘﾌｴﾆﾙ-5-ﾒﾁﾙｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(ｵｰﾌﾞﾁﾙｱﾐﾄﾞ)シランﾁﾀﾝｼﾞﾒﾁﾙ、

(2, 3, 4-ﾄﾘﾌｴﾆﾙ-5-ﾒﾁﾙｼｸﾛﾍﾞﾝﾀｼﾞｴﾝ-1-イル)ｼﾞﾒﾁﾙ(

10

20

30

40

50

t-ブチルアミド) シランチタン (I I) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン;

(3-フェニル-4-メトキシシクロペンタジエン-1-イル) ジメチル (t-ブチルアミド) シランチタンジクロリド、

(3-フェニル-4-メトキシシクロペンタジエン-1-イル) ジメチル (t-ブチルアミド) シランチタンジメチル、

(3-フェニル-4-メトキシシクロペンタジエン-1-イル) ジメチル (t-ブチルアミド) シランチタン (I I) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン;

(2, 3-ジフェニル-4-(n-ブチル) シクロペンタジエン-1-イル) ジメチル (t-ブチルアミド) シランチタンジクロリド、

(2, 3-ジフェニル-4-(n-ブチル) シクロペンタジエン-1-イル) ジメチル (t-ブチルアミド) シランチタンジメチル、

(2, 3-ジフェニル-4-(n-ブチル) シクロペンタジエン-1-イル) ジメチル (t-ブチルアミド) シランチタン (I I) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン;

(2, 3, 4, 5-テトラフェニルシクロペンタジエン-1-イル) ジメチル (t-ブチルアミド) シランチタンジクロリド、

(2, 3, 4, 5-テトラフェニルシクロペンタジエン-1-イル) ジメチル (t-ブチルアミド) シランチタンジメチルおよび

(2, 3, 4, 5-テトラフェニルシクロペンタジエン-1-イル) ジメチル (t-ブチルアミド) シランチタン (I I) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエンを含む。

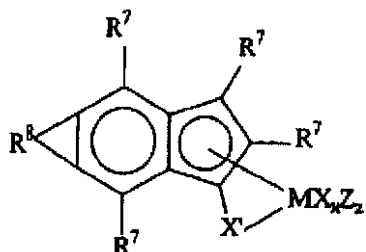
10

20

【0046】

この明細書中で触媒としての使用に好適な金属錯体の更なる例は式

【化6】



30

に対応する多環状錯体である。式中、

Mは+2、+3あるいは+4の形式酸化状態のチタンであり;

R⁷は独立して各々の起源でヒドリド、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、ハライド、ヒドロカルビルオキシ、ヒドロカルビルシロキシ、ヒドロカルビルシリルアミノ、ジ(ヒドロカルビル)アミノ、ヒドロカルビレンアミノ、ジ(ヒドロカルビル)ホスフィノ、ヒドロカルビレン-ホスフィノ、ヒドロカルビルスルフィド、ハロ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ置換ヒドロカルビル、シリル置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシロキシ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリルアミノ置換ヒドロカルビル、ジ(ヒドロカルビル)アミノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビレンアミノ置換ヒドロカルビル、ジ(ヒドロカルビル)ホスフィノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビレン-ホスフィノ置換ヒドロカルビルまたはヒドロカルビルスルフィド置換ヒドロカルビルであり、前記R⁷基は水素を数えずに40個までの原子を有し、そして場合によっては、前出の基の2つ以上は一緒になり二価誘導体を形成し得;

40

R⁸は金属錯体の残りと共に融合系を形成する二価ヒドロカルビレン-あるいは置換ヒドロカルビレン基であり、前記R⁸は水素を数えずに1~30個の原子を含有し;

X'は二価部分またはMへの配位-共有結合を形成することができる、1個のσ結合と中性の2個の電子対を含んでなる部分であり、前記X'はホウ素または元素周期律表の1

50

4 族の構成員を含んでなり、そして窒素、リン、イオウまたは酸素も含んでなり；

X は、環状、非局在化された π 結合配位子基である配位子の類を除いて、60 個までの原子を有する一価のアニオン性配位子基であり、そして場合によっては 2 個の X 基は一緒に二価配位子基を形成し；

Z は独立して各々の起源で 20 個までの原子を有する中性の連結反応化合物であり；

x は 0、1 または 2 であり；そして

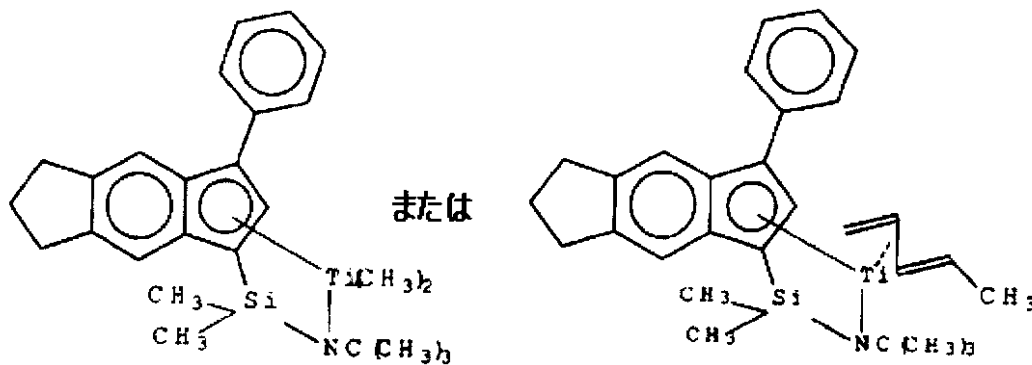
z はゼロまたは 1 である。

【0047】

このような錯体の好ましい例は、式：

10

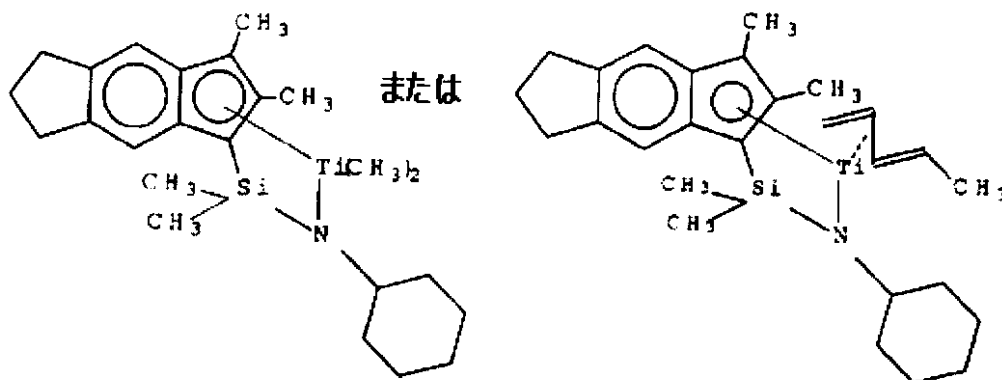
【化 7】



20

に対応する 3-フェニル置換の s-インデセニル錯体、式：

【化 8】

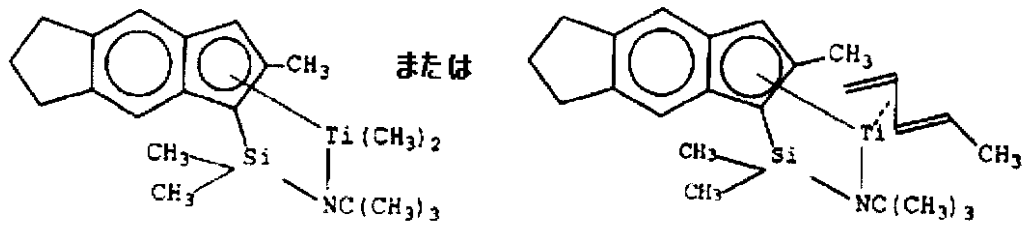


30

に対応する 2, 3-ジメチル置換の s-インデセニル錯体または式：

40

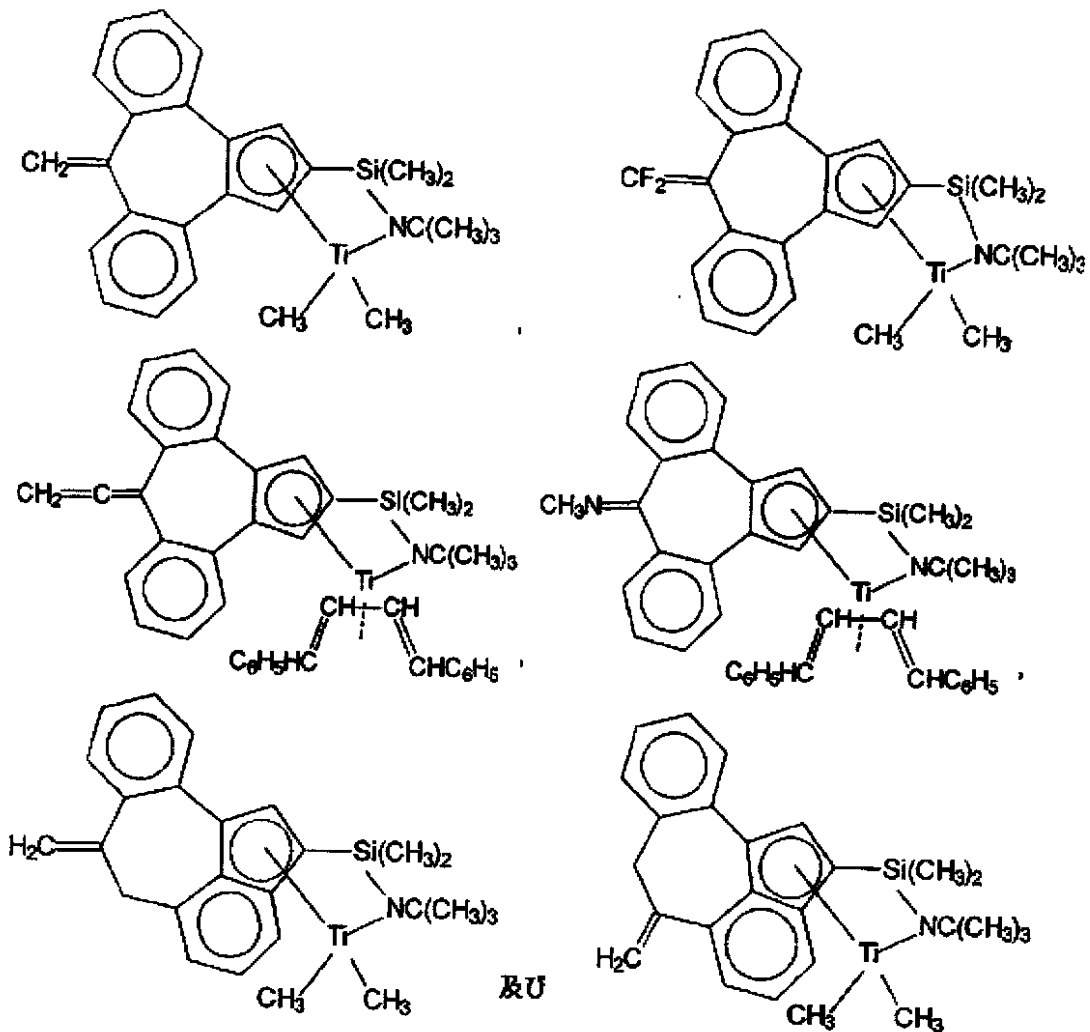
【化 9】



10

に対応する 2-メチル置換の s-インデセニル錯体である。本発明による触媒 (A) として有用に使用される金属錯体の更なる例として、式：

【化 10】



20

30

40

のものを含む。

特定の金属錯体は、

(8-メチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ[e, h]アズレン-1-イル)-N-(1, 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタン(II) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、

50

(8-ジフルオロメチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ [e, h] アズレン-2-イル

50

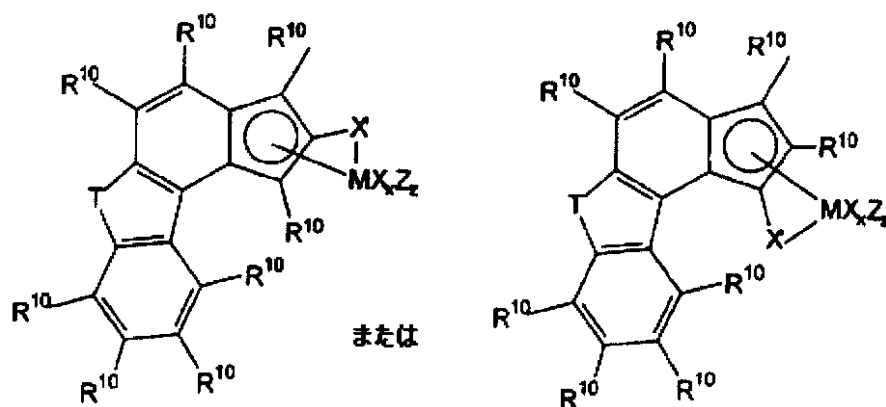
) -N-(1, 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタン(IV)ジクロリド、
 (8-ジフルオロメチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ[e, h]アズレン-2-イル
)-N-(1, 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタン(IV)ジメチル、
 (8-ジフルオロメチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ[e, h]アズレン-2-イル
)-N-(1, 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタン(IV)ジベンジル
 およびこれらの混合物、特に位置異性体の混合物
 を含む。

【0048】

本発明により使用するための金属錯体の更なる例示的な例は式：

10

【化11】



20

に対応する。式中、

Mは+2、+3あるいは+4の形式酸化状態のチタンであり；

Tは-NR⁹-または-O-であり；

R⁹は水素を数えずに10個までの原子のヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、ジヒドロカルビルボリルまたはハロヒドロカルビルであり；

R¹⁰は独立して各々の起源で水素、ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、ゲルミル、ハライド、ヒドロカルビルオキシ、ヒドロカルビルシロキシ、ヒドロカルビルシリルアミノ、ジ(ヒドロカルビル)アミノ、ヒドロカルビレンアミノ、ジ(ヒドロカルビル)ホスフィノ、ヒドロカルビレン-ホスフィノ、ヒドロカルビルスルフィド、ハロ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ置換ヒドロカルビル、シリル置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシロキシ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリルアミノ置換ヒドロカルビル、ジ(ヒドロカルビル)アミノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビレンアミノ置換ヒドロカルビル、ジ(ヒドロカルビル)ホスフィノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビレンホスフィノ置換ヒドロカルビルまたはヒドロカルビルスルフィド置換ヒドロカルビルであり、前記R¹⁰基は水素を数えずに40個までの原子を有し、そして場合によっては前出の隣接するR¹⁰基の2つ以上は一緒になり二価誘導体を形成して、飽和あるいは不飽和融合環を形成し；

30

40

X'は非局在化されたπ電子を欠く二価部分またはMへの配位-共有結合を形成することができる、1個のσ結合と中性の2個の電子対を含んでなる部分であり、前記X'はホウ素または元素周期律表の14族の構成員を含んでなり、そして窒素、リン、イオウまたは酸素も含んでなり；

Xは、環状、非局在化されたπ結合配位子基である配位子の類を除いて、60個までの原子を有する一価のアニオン性配位子基であるか、あるいは2個のX基は一緒になりアニオン性二価配位子基を形成し；

Zは独立して各々の起源で20個までの原子を有する中性の連結性化合物であり；

xは0、1、2または3であり；そして

50

z は 0 または 1 である。

【0049】

極めて好ましくは、T は $=N(CH_3)$ であり、X はハロまたはヒドロカルビルであり、x は 2 であり、X' はジメチルシランであり、z は 0 であり、そして R^{10} は各々の起源で水素、水素を数えずに 20 個までの原子のヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、ジヒドロカルビルアミノ、ヒドロカルビレンアミノ、ジヒドロカルビルアミノ一置換ヒドロカルビル基またはヒドロカルビレンアミノ一置換ヒドロカルビル基であり、そして場合によっては 2 個の R^{10} 基は一緒に連結され得る。

【0050】

本発明の実施で使用され得る前出の式の例示的な金属錯体は、

10

(t -ブチルアミド)ジメチル-[6, 7]ベンゾ-[4, 5:2', 3'] (1-メチルイソインドール)-(3H)-インデン-2-イル)シランチタン(II) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、

(t -ブチルアミド)ジメチル-[6, 7]ベンゾ-[4, 5:2', 3'] (1-メチルイソインドール)-(3H)-インデン-2-イル)シランチタン(II) 1, 3-ペンタジエン、

(t -ブチルアミド)ジメチル-[6, 7]ベンゾ-[4, 5:2', 3'] (1-メチルイソインドール)-(3H)-インデン-2-イル)シランチタン(III) 2-(N, N-ジメチルアミノ)ベンジル、

(t -ブチルアミド)ジメチル-[6, 7]ベンゾ-[4, 5:2', 3'] (1-メチルイソインドール)-(3H)-インデン-2-イル)シランチタン(IV)ジクロリド、

20

(t -ブチルアミド)ジメチル-[6, 7]ベンゾ-[4, 5:2', 3'] (1-メチルイソインドール)-(3H)-インデン-2-イル)シランチタン(IV)ジメチル、

(t -ブチルアミド)ジメチル-[6, 7]ベンゾ-[4, 5:2', 3'] (1-メチルイソインドール)-(3H)-インデン-2-イル)シランチタン(IV)ジベンジル、

(t -ブチルアミド)ジメチル-[6, 7]ベンゾ-[4, 5:2', 3'] (1-メチルイソインドール)-(3H)-インデン-2-イル)シランチタン(IV)ビス(トリメチルシリル)、

30

(シクロヘキシルアミド)ジメチル-[6, 7]ベンゾ-[4, 5:2', 3'] (1-メチルイソインドール)-(3H)-インデン-2-イル)シランチタン(II) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、

(シクロヘキシルアミド)ジメチル-[6, 7]ベンゾ-[4, 5:2', 3'] (1-メチルイソインドール)-(3H)-インデン-2-イル)シランチタン(II) 1, 3-ペンタジエン、

(シクロヘキシルアミド)ジメチル-[6, 7]ベンゾ-[4, 5:2', 3'] (1-メチルイソインドール)-(3H)-インデン-2-イル)シランチタン(III) 2-(N, N-ジメチルアミノ)ベンジル、

40

(シクロヘキシルアミド)ジメチル-[6, 7]ベンゾ-[4, 5:2', 3'] (1-メチルイソインドール)-(3H)-インデン-2-イル)シランチタン(IV)ジクロリド、

(シクロヘキシルアミド)ジメチル-[6, 7]ベンゾ-[4, 5:2', 3'] (1-メチルイソインドール)-(3H)-インデン-2-イル)シランチタン(IV)ジメチル、

(シクロヘキシルアミド)ジメチル-[6, 7]ベンゾ-[4, 5:2', 3'] (1-メチルイソインドール)-(3H)-インデン-2-イル)シランチタン(IV)ジベンジル、

(シクロヘキシルアミド)ジメチル-[6, 7]ベンゾ-[4, 5:2', 3'] (1

50

ーメチルイソインドール) - (3H) - インデン-2-イル) シランチタン (IV) ビス (トリメチルシリル)、

(*t*-ブチルアミド) ジ (p-メチルフェニル) - [6, 7] ベンゾー [4, 5: 2', 3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン-2-イル) シランチタン (II) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、

(*t*-ブチルアミド) ジ (p-メチルフェニル) - [6, 7] ベンゾー [4, 5: 2', 3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン-2-イル) シランチタン (II) 1, 3-ペンタジエン、

(*t*-ブチルアミド) ジ (p-メチルフェニル) - [6, 7] ベンゾー [4, 5: 2', 3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン-2-イル) シランチタン (III) 2 - (N, N-ジメチルアミノ) ベンジル、

(*t*-ブチルアミド) ジ (p-メチルフェニル) - [6, 7] ベンゾー [4, 5: 2', 3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン-2-イル) シランチタン (IV) ジクロリド、

(*t*-ブチルアミド) ジ (p-メチルフェニル) - [6, 7] ベンゾー [4, 5: 2', 3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン-2-イル) シランチタン (IV) ジメチル、

(*t*-ブチルアミド) ジ (p-メチルフェニル) - [6, 7] ベンゾー [4, 5: 2', 3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン-2-イル) シランチタン (IV) ジベンジル、

(*t*-ブチルアミド) ジ (p-メチルフェニル) - [6, 7] ベンゾー [4, 5: 2', 3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン-2-イル) シランチタン (IV) ビス (トリメチルシリル)、

(シクロヘキシルアミド) ジ (p-メチルフェニル) - [6, 7] ベンゾー [4, 5: 2', 3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン-2-イル) シランチタン (II) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、

(シクロヘキシルアミド) ジ (p-メチルフェニル) - [6, 7] ベンゾー [4, 5: 2', 3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン-2-イル) シランチタン (II) 1, 3-ペンタジエン、

(シクロヘキシルアミド) ジ (p-メチルフェニル) - [6, 7] ベンゾー [4, 5: 2', 3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン-2-イル) シランチタン (III) 2 - (N, N-ジメチルアミノ) ベンジル、

(シクロヘキシルアミド) ジ (p-メチルフェニル) - [6, 7] ベンゾー [4, 5: 2', 3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン-2-イル) シランチタン (IV) ジクロリド、

(シクロヘキシルアミド) ジ (p-メチルフェニル) - [6, 7] ベンゾー [4, 5: 2', 3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン-2-イル) シランチタン (IV) ジメチル、

(シクロヘキシルアミド) ジ (p-メチルフェニル) - [6, 7] ベンゾー [4, 5: 2', 3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン-2-イル) シランチタン (IV) ジベンジル; および

(シクロヘキシルアミド) ジ (p-メチルフェニル) - [6, 7] ベンゾー [4, 5: 2', 3'] (1-メチルイソインドール) - (3H) - インデン-2-イル) シランチタン (IV) ビス (トリメチルシリル)

の化合物を更に含む。

【0051】

本発明の実施で使用され得る例示的な4族金属錯体は、

(*tert*-ブチルアミド) (1, 1-ジメチル-2, 3, 4, 9, 10-η-1, 4, 5, 6, 7, 8-ヘキサヒドロナフタレニル) ジメチルシランチタンジメチル、

(*tert*-ブチルアミド) (1, 1, 2, 3-テトラメチル-2, 3, 4, 9, 10

－ η －1, 4, 5, 6, 7, 8－ヘキサヒドロナフタレニル) ジメチルシランチタンジメチル、

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチルシランチタンジベンジル、

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチルシランチタンジメチル、

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1, 2-エタンジイルチタンジメチル、

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -インデニル) ジメチルシランチタンジメチル、

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチルシランチタン(III) 2-(ジメチルアミノ)ベンジル；

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチルシランチタン(III) アリル、

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチルシランチタン(III) 2, 4-ジメチルペンタジエニル、

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチルシランチタン(II) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチルシランチタン(II) 1, 3-ペンタジエン、

(tert-ブチルアミド) (2-メチルインデニル) ジメチルシランチタン(II) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、

(tert-ブチルアミド) (2-メチルインデニル) ジメチルシランチタン(II) 2, 4-ヘキサジエン、

(tert-ブチルアミド) (2-メチルインデニル) ジメチルシランチタン(IV) 2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、

(tert-ブチルアミド) (2-メチルインデニル) ジメチルシランチタン(IV) イソブレン、

(tert-ブチルアミド) (2-メチルインデニル) ジメチルシランチタン(IV) 1, 3-ブタジエン、

(tert-ブチルアミド) (2, 3-ジメチルインデニル) ジメチルシランチタン(IV) 2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、

(tert-ブチルアミド) (2, 3-ジメチルインデニル) ジメチルシランチタン(IV) イソブレン、

(tert-ブチルアミド) (2, 3-ジメチルインデニル) ジメチルシランチタン(IV) ジメチル、

(tert-ブチルアミド) (2, 3-ジメチルインデニル) ジメチルシランチタン(IV) ジベンジル、

(tert-ブチルアミド) (2, 3-ジメチルインデニル) ジメチルシランチタン(IV) 1, 3-ブタジエン、

(tert-ブチルアミド) (2, 3-ジメチルインデニル) ジメチルシランチタン(II) 1, 3-ペンタジエン、

(tert-ブチルアミド) (2, 3-ジメチルインデニル) ジメチルシランチタン(II) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、

(tert-ブチルアミド) (2-メチルインデニル) ジメチルシランチタン(II) 1, 3-ペンタジエン、

(tert-ブチルアミド) (2-メチルインデニル) ジメチルシランチタン(IV) ジメチル、

(tert-ブチルアミド) (2-メチルインデニル) ジメチルシランチタン(IV) ジベンジル、

10

20

30

40

50

(tert-ブチルアミド) (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジメチルシラン
チタン (II) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、

(tert-ブチルアミド) (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジメチルシラン
チタン (II) 1, 3-ペンタジエン、

(tert-ブチルアミド) (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジメチルシラン
チタン (II) 2, 4-ヘキサジエン、

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチル
-シランチタン (IV) 1, 3-ブタジエン、

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチル
シランチタン (IV) 2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチル
シランチタン (IV) イソプレン、

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチル
-シランチタン (II) 1, 4-ジベンジル-1, 3-ブタジエン、

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチル
シランチタン (II) 2, 4-ヘキサジエン、

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジメチル
-シランチタン (II) 3-メチル-1, 3-ペンタジエン、

(tert-ブチルアミド) (2, 4-ジメチルペンタジエン-3-イル) ジメチルシ
ランチタンジメチル、

(tert-ブチルアミド) (6, 6-ジメチルシクロヘキサジエニル) ジメチルシラ
ンチタンジメチル、

(tert-ブチルアミド) (1, 1-ジメチル-2, 3, 4, 9, 10- η -1, 4
, 5, 6, 7, 8-ヘキサヒドロナフタレン-4-イル) ジメチルシランチタンジメチル
、

(tert-ブチルアミド) (1, 1, 2, 3-テトラメチル-2, 3, 4, 9, 10
- η -1, 4, 5, 6, 7, 8-ヘキサヒドロナフタレン-4-イル) ジメチルシランチ
タンジメチル、

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニルメチルフェ
ニルシランチタン (IV) ジメチル、

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニルメチルフェ
ニルシランチタン (II) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、

1- (tert-ブチルアミド) -2- (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル
) エタンジイルチタン (IV) ジメチル、および

1- (tert-ブチルアミド) -2- (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル
) エタンジイルチタン (II) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン

を更に含む。

【0052】

他の非局在化された π 結合錯体、特に他の4族金属を含有するものは、勿論、当業者には明白であり、そしてWO 03/78480、WO 03/78483、WO 02/92610、WO 02/02577、US 2003/0004286および米国特許第6,515,155号、第6,555,634号、第6,150,297号、第6,034,022号、第6,268,444号、第6,015,868号、第5,866,704号および第5,470,993号で開示されている。

【0053】

本発明で使用する多価ルイス塩基錯体は、4族金属誘導体、特にヒドロカルビルアミン置換ヘテロアリール化合物のハフニウム誘導体、特に式 $R^{11}HN-T-R^{12}$ の化合物を含む。好ましくは、この錯体は式：

10

20

30

40

【化 1 2】



に対応する。式中：

R^{11} はアルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリールおよび水素を数えずに1～30個の原子を含有するこれらの不活性置換誘導体から選択され；

10

T^1 は水素以外の1～20個の原子の二価架橋基、好ましくはモノーあるいはジ- C_{1-20} ヒドロカルビル置換メチレンあるいはシラン基であり；そして

R^{12} はルイス塩基官能基を含有する C_{6-20} ヘテロアリール基、特にピリジン-2-イルあるいは置換ピリジン-2-イル基であり；そして

この金属錯体においては、 M^1 は4族金属、好ましくはハフニウムであり；

X^1 はアニオン性、中性あるいはジアニオン性の配位子基であり；

x' はこのような X^1 基の数を示す、0ないし5の数であり；そして

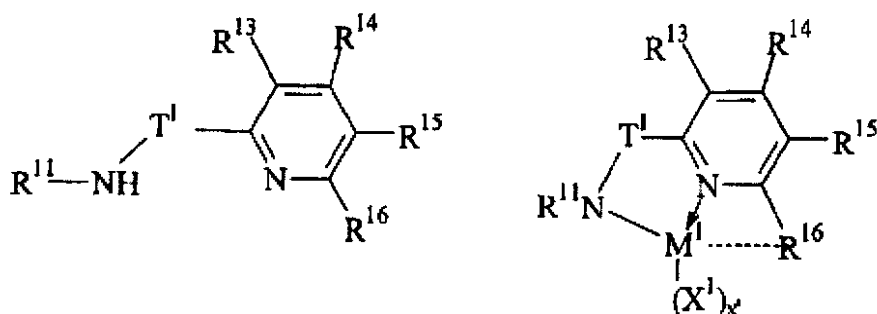
結合、任意の結合および電子供与性相互作用はそれぞれ線、点線および矢印により表される。

20

【0054】

好ましい錯体は、配位子形成がアミン基からの水素脱離および場合によっては特に R^{12} からの1つまたはそれ以上の更なる基の喪失から生じるものである。加えて、ルイス塩基官能基からの電子供与、好ましくは電子対は金属中心に更なる安定性をもたらす。前出の多官能性ルイス塩基化合物および得られた金属錯体の好ましい例は式：

【化 1 3】



30

に対応する。式中：

M^1 、 X^1 、 x' 、 R^{11} および T^1 は前に定義した通りであり、

40

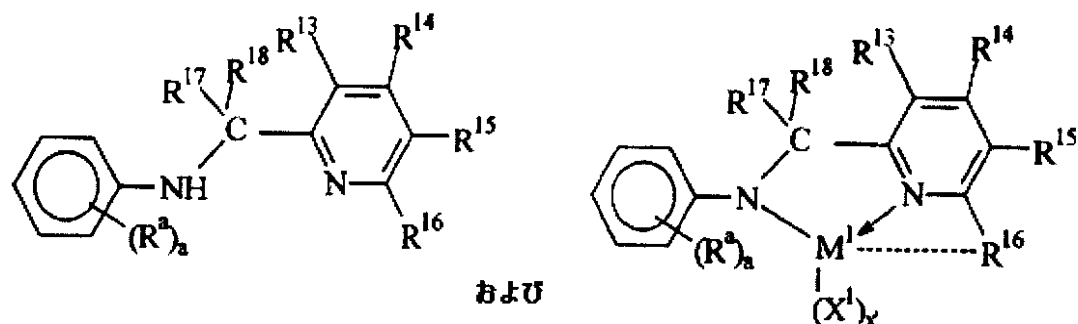
R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は水素、ハロまたは水素を数えずに20個までの原子のアルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、あるいはシリル基であるか、あるいは隣接する R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} あるいは R^{16} 基は一緒に連結して、融合環誘導体を形成し得；そして

結合、任意の結合および電子供与性相互作用はそれぞれ線、点線および矢印により表される。

【0055】

前出の二官能性ルイス塩基化合物および金属錯体の更に好ましい例は式：

【化 1 4】



10

に対応する。式中、

M^1 、 X^1 および x は前に定義した通りであり、

R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は前に定義した通りであり、好ましくは R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は水素または C_{1-4} アルキルであり、そして R^{16} は C_{6-20} アリール、最も好ましくはナフタレニルであり；

R^a は独立して各々の起源で C_{1-4} アルキルであり、そして a は1-5であり、最も好ましくは2つのオルト位置の R^a はイソプロピルまたは t -ブチルであり；

R^{17} および R^{18} は独立して各々の起源で水素、ハロゲンまたは C_{1-20} アルキルあるいはアリール基であり、最も好ましくは R^{17} および R^{18} の一方は水素であり、そして他方は C_{6-20} アリール基、特に融合多環状アリール基、最も好ましくはアントラセニル基であり、そして

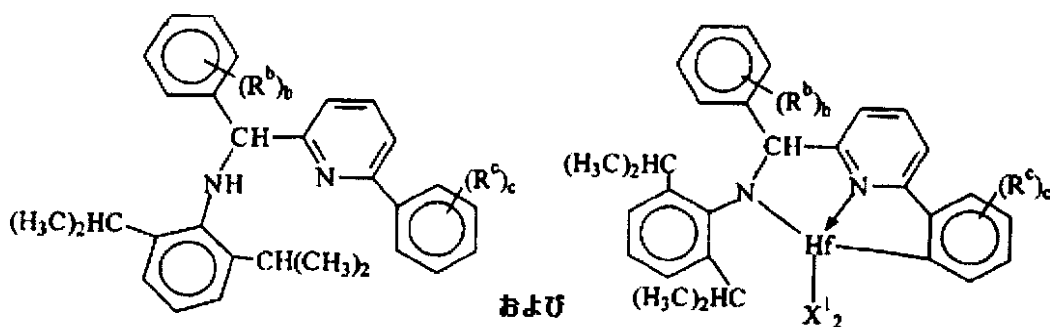
20

結合、任意の結合および電子供与性相互作用はそれぞれ線、点線および矢印により表される。

【0056】

この明細書中での使用に極めて好ましい多官能性Lewis塩基化合物および金属錯体は式

【化 1 5】



30

に対応する。式中、

X^1 は各々の起源でハライド、N，N-ジメチルアミドまたは C_{1-4} アルキルであり、そして好ましくは各々の起源で X はメチルであり；

R^b は独立して各々の起源で水素、ハロゲン、 C_{1-20} アルキルまたは C_{6-20} アリールであり、あるいは2個の隣接する R^b 基は一緒に連結して、環を形成し、そして b は1-5であり；そして

R^c は独立して各々の起源で水素、ハロゲン、 C_{1-20} アルキルまたは C_{6-20} アリールであるか、あるいは2個の隣接する R^c 基は一緒に連結して、環を形成し、そして c は1-5である。

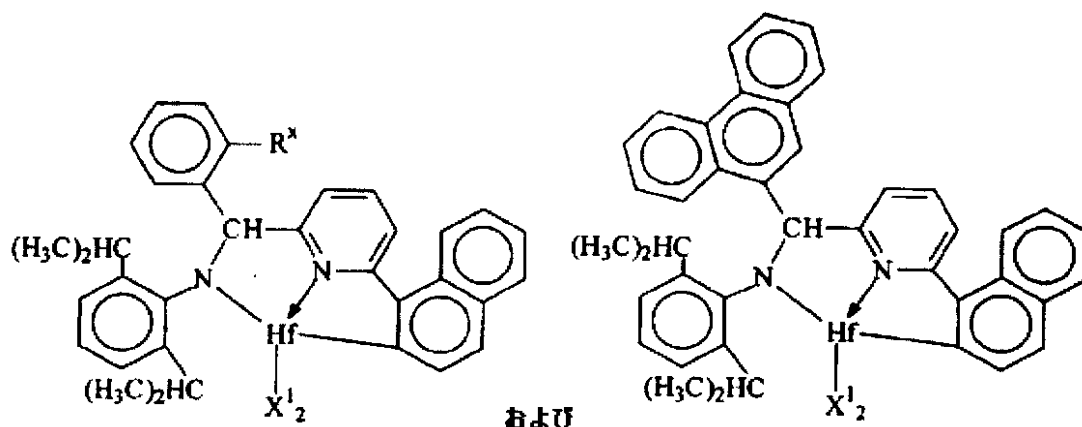
40

【0057】

50

本発明による使用に金属錯体の最も極めて好ましい例は式：

【化 16】



10

の錯体である。式中、

R^x は C_{1-4} アルキルまたはシクロアルキル、好ましくはメチルまたはイソプロピルであり；そして

X^1 は各々の起源でハライド、N，N－ジメチルアミドまたは C_{1-4} アルキル、好ましくはメチルである。

このような金属錯体の特定な例は、

[N－(2，6－ジ(1－メチルエチル)フェニル)アミド] (o－トリル) (α－ナフタレン－2－ジイル (6－ピリジン－2－ジイル) メタン)] ハフニウムジメチル；

[N－(2，6－ジ(1－メチルエチル)フェニル)アミド] (o－トリル) (α－ナフタレン－2－ジイル (6－ピリジン－2－ジイル) メタン)] ハフニウムジ(N，N－ジメチルアミド)；

[N－(2，6－ジ(1－メチルエチル)フェニル)アミド] (o－トリル) (α－ナフタレン－2－ジイル (6－ピリジン－2－ジイル) メタン)] ハフニウムジクロリド；

[N－(2，6－ジ(1－メチルエチル)フェニル)アミド] (2－イソプロピルフェニル) (α－ナフタレン－2－ジイル (6－ピリジン－2－ジイル) メタン)] ハフニウムジメチル；

[N－(2，6－ジ(1－メチルエチル)フェニル)アミド] (2－イソプロピルフェニル) (α－ナフタレン－2－ジイル (6－ピリジン－2－ジイル) メタン)] ハフニウムジ(N，N－ジメチルアミド)；

[N－(2，6－ジ(1－メチルエチル)フェニル)アミド] (2－イソプロピルフェニル) (α－ナフタレン－2－ジイル (6－ピリジン－2－ジイル) メタン)] ハフニウムジクロリド；

[N－(2，6－ジ(1－メチルエチル)フェニル)アミド] (フェナントレン－5－イル) (α－ナフタレン－2－ジイル (6－ピリジン－2－ジイル) メタン)] ハフニウムジメチル；

[N－(2，6－ジ(1－メチルエチル)フェニル)アミド] (フェナントレン－5－イル) (α－ナフタレン－2－ジイル (6－ピリジン－2－ジイル) メタン)] ハフニウムジ(N，N－ジメチルアミド)；および

[N－(2，6－ジ(1－メチルエチル)フェニル)アミド] (フェナントレン－5－イル) (α－ナフタレン－2－ジイル (6－ピリジン－2－ジイル) メタン)] ハフニウムジクロリド

を含む。

40

50

【0058】

本発明で使用される金属錯体の製造に使用される反応条件下で、ピリジン-2-イル基の6-位で置換されている α -ナフタレン基の2-位の水素は、脱離を受け易く、金属が得られたアミド基と α -ナフタレニル基の2-位の両方に共有結合し、ならびに窒素原子の電子対によりピリジニル窒素原子への配位により安定化されている金属錯体を一意的に形成するということが見出された。

【0059】

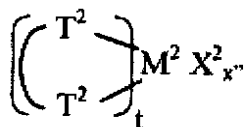
前出の多価ルイス塩基錯体は、遷移金属源と中性の多官能性配位子源を含む標準的な金属化および配位子交換法により便利に製造される。この錯体は、対応する4族金属テトラアミドおよびヒドロカルビル化剤、例えばトリメチルアルミニウムから出発する、アミド脱離およびヒドロカルビル化法によっても製造され得る。他の技術も使用され得る。これらの錯体は、米国特許第6,320,005号および第6,103,657号、PCT公報WO02/38628およびWO03/40195および2003年5月2日出願のUSSN10/429,024の開示から知られている。

10

【0060】

好適な金属化合物は式：

【化17】



20

に対応する4-10族の誘導体を更に含む。式中、

M^2 は元素周期律表の4-10族の金属、好ましくは4族、Ni(II)またはPd(II)、最も好ましくはジルコニウムまたはハフニウムであり；

T^2 は独立して各々の起源で窒素、酸素またはリン含有の基であり；

X^2 はハロ、ヒドロカルビル、またはヒドロカルビルオキシであり；

t は1または2であり；

30

x'' は電荷バランスをもたらすように選択された数であり；そして

T^2 およびNは架橋配位子により連結される。

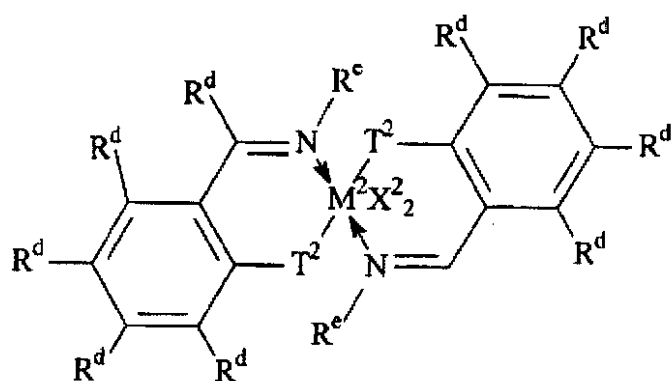
【0061】

このような触媒は、他の開示の内でJ. Am. Chem. Soc, 118, 267-268 (1996), J. Am. Cham. Soc. 117, 6414-6415 (1995) and Organometallics. 16, 1514-1516, (1997)で以前に開示された。

【0062】

前出の金属錯体の好ましい例は式

【化 18】



10

に対応する 4 族金属、特にジルコニウムの芳香族ジイミンまたは芳香族ジオキシイミン錯体である。式中、

M^2 、 X^2 および T^2 は前に定義した通りであり；

R^d は独立して各々の起源で水素、ハロゲンまたは R^e であり；そして

R^e は独立して各々の起源で C_{1-10} ヒドロカルビル、好ましくは C_{1-4} アルキルである。

20

【0063】

この明細書中の使用に更なる好適な金属錯体は、6 族金属の誘導体、特に式 $M^3 (OR^f)_u (NR^f_2)_r X^3_{v-u-r}$ に対応する化合物を含む。式中、

M^3 は 6 族金属、特に +3 の形式酸化状態のクロムであり；

R^f は独立して各々の起源で 3 ~ 20 個の炭素のアルキル基、5 ~ 20 個の炭素のシクロアルキル基、6 ~ 20 個の炭素のアリールあるいはアルキルアリール基またはトリ (C_{1-20}) ヒドロカルビルシリル基であり、そして場合によっては同一のあるいは隣接したアミド基上の 2 個の R^f 基は一緒に連結されて、ヘテロ脂環式環またはこれらのアルキルー、アリールー、シクロアルキルー、あるいはトリヒドロカルビルシリル置換誘導体を形成し得；

30

X^3 は水素を数えずに 20 個までの原子のアニオン性配位子であり、そして場合によっては 1 つまたはそれ以上の X^3 基および／または 1 つまたはそれ以上の OR^f あるいは NR^f_2 基は一緒に連結して、脂肪族あるいは芳香族環を形成し得、

u および r は 0 よりも大きいあるいは等しく、あるいは v 未満あるいは等しい数であり、そして

v は M^3 の原子価である。

【0064】

好ましい R^f 基は 3 ~ 20 個の炭素の二級あるいは三級アルキル基、アリール、アルキルアリールおよびトリヒドロカルビルシリル基を含むか、あるいは単一のアミド上の 2 個の R^f 基は一緒に C_{5-12} アルキレン基である。最も好ましくは、 R^f は各々の起源でイソプロピル、シクロヘキシルまたはトリメチルシリルである。

40

【0065】

好ましい X^3 基は、水素を数えずに 10 個までの原子のヒドリド、ハライド、ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、ヒドロカルビルオキシおよびトリヒドロカルビルシロキシ、最も好ましくはクロリドまたはメチルを含む。

【0066】

好適な 6 族金属化合物の更なる例は、クロムトリス (ビス (トリメチルシリル) アミド)、クロムトリス (ジイソプロピルアミド)、クロムトリス (ジフェニルアミド)、クロムトリス (ジ (2-メチルフェニル) アミド)、クロムトリス (ジシクロヘキシルアミド) およびクロムトリス (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル) を含む。好ましい 6

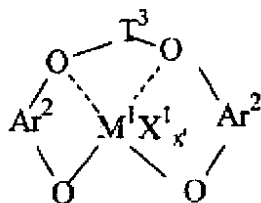
50

族金属化合物はクロムトリス（ビス（トリメチルシリル）アミド）およびクロムトリス（ジイソプロピルアミド）である。この6族金属化合物は、J.C.S..Dalton.(1972), p1580-1584で以前に開示された技術、あるいは他の好適な技術により、対応するトリアルキルクロム化合物と所望の配位子の金属化された塩とをエーテル溶媒中で反応させ、続いて脂肪族炭化水素から回収することにより容易に作製され得る。

【0067】

更なる好適な化合物は式 $(\text{HOAr}^2\text{O})_2\text{T}^3$ のヒドロキシアリール置換ビス（アリーロキシ）配位子の金属錯体を含む。好ましくは、このような錯体は式：

【化19】



に対応する。式中：

T^3 は水素を数えずに2～20個の原子の二価の架橋基、好ましくは置換あるいは非置換の C_{3-6} アルキレン基であり；そして

Ar^2 は独立して各々の起源で C_{6-20} アリーレンあるいは不活性基置換アリーレン基であり；

M^1 は4族金属、好ましくはハフニウムであり；

X^1 はアニオン性、中性あるいはジアニオン性の配位子基であり；

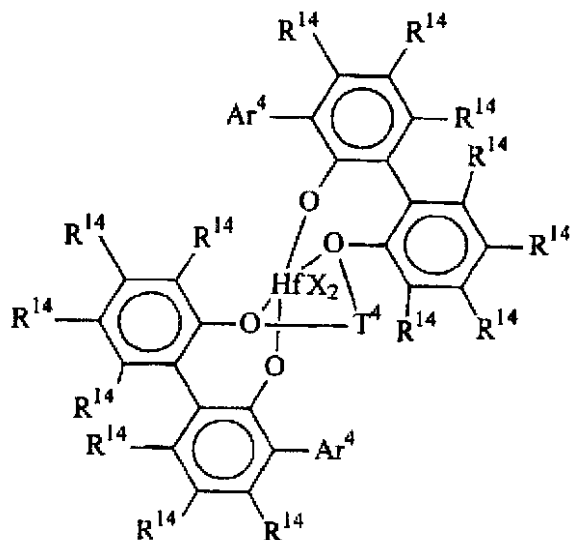
x' はこのような X^1 基の数を示す0～5の数であり；そして

結合、任意の結合および電子供与性相互作用はそれぞれ線、点線および矢印により表される。

【0068】

前出の金属錯体の好ましい例は式：

【化20】



10

20

30

40

50

に対応する。式中、

Ar^4 は C_{6-20} アリールまたはこれらの不活性置換誘導体、特に3,5-ジ(イソプロピル)フェニル、3,5-ジ(イソブチル)フェニル、ジベンゾ-1H-ピロール-1-イルまたはアントラセン-5-イルであり、そして

T^4 は独立して各々の起源で C_{3-6} アルキレンまたはこれらの不活性置換誘導体であり、

R^{14} は独立して各々の起源で水素、ハロ、ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、または水素を数えずに50個までの原子のトリヒドロカルビルシリルヒドロカルビルであり、そして

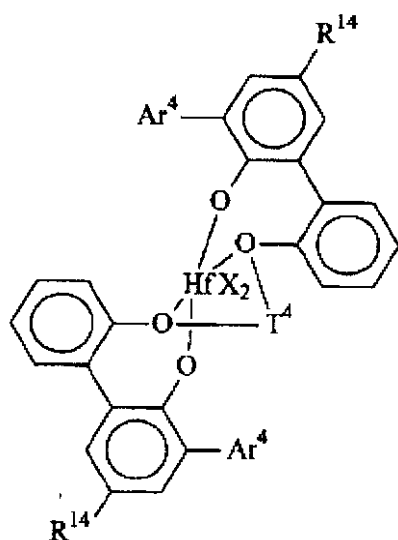
Xは独立して各々の起源でハロあるいはヒドロカルビルあるいは水素を数えずに20個までの原子のトリヒドロカルビルシリル基であるか、あるいは2X基は一緒になり前出のヒドロカルビルあるいはトリヒドロカルビルシリル基の二価誘導体である。

10

【0069】

特に好ましいのは、式

【化21】



20

30

の化合物である。式中、

Ar^4 は3,5-ジ(イソプロピル)フェニル、3,5-ジ(イソブチル)フェニル、ジベンゾ-1H-ピロール-1-イルまたはアントラセン-5-イルであり、

R^{14} は水素、ハロまたは C_{1-4} アルキル、特にメチルであり、

T^4 はプロパン-1,3-ジイルまたはブタン-1,4-ジイルであり、そして

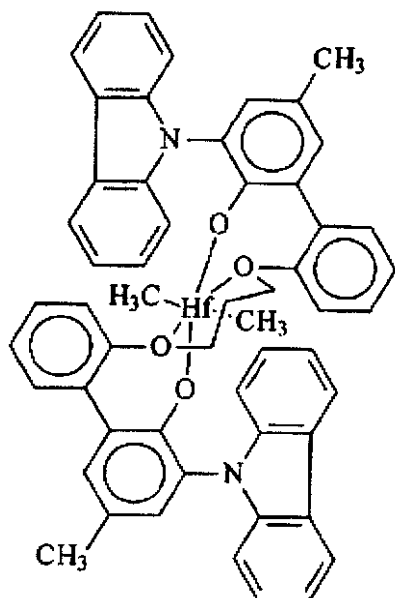
Xはクロロ、メチルまたはベンジルである。

【0070】

最も極めて好ましい金属化合物は式：

40

【化 2 2】



10

に対応する。

【0071】

20

活性化剤化合物

当分野で以前に既知であるものなど、金属錯体はカチオン形成性共触媒と組み合わせることにより遷移金属オレフィン重合錯体と共に使用するのに触媒的に活性となされる。この明細書での使用に好適なカチオン形成性共触媒は、中性ルイス酸、例えば C_{1-30} ヒドロカルビル置換の13族化合物、特に各ヒドロカルビルあるいはハロゲン化ヒドロカルビル基中に1～10個の炭素を有するトリ（ヒドロカルビル）アルミニウム—あるいはトリ（ヒドロカルビル）ホウ素化合物およびこれらのハロゲン化（ペルハロゲン化を含む）誘導体、更に特にペルフッ素化トリ（アリール）ホウ素化合物および最も特にトリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素；非ポリマー型で適合する非配位性イオン形成性化合物（酸性条件下でのこのような化合物の使用を含む）、特にコンパチブルの非配位性アニオンのアンモニウム—、ホスホニウム—、オキシニウム—、カルボニウム—、シリリウム—あるいはスルホニウム塩または適合する非配位性アニオンのフェロセニウム—、鉛—あるいは銀塩の使用；および前出のカチオン形成性共触媒の組み合わせおよび技術を含む。前出の活性化共触媒および活性化技術は、オレフィン重合に対する異なる金属錯体に関してEP—A—277, 003、US—A—5, 153, 157、US—A—5, 064, 802、US—A—5, 321, 106、US—A—5, 721, 185、US—A—5, 350, 723、US—A—5, 425, 872、US—A—5, 625, 087、US—A—5, 883, 204、US—A—5, 919, 983、US—A—5, 783, 512、WO99/15534およびWO99/42467で以前に教示された。

30

【0072】

40

中性ルイス酸の組み合わせ物、特に各アルキル基中に1～4個の炭素を有するトリアルキルアルミニウム化合物と、各ヒドロカルビル基中に1～20個の炭素を有するハロゲン化トリ（ヒドロカルビル）ホウ素化合物、特にトリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素の組み合わせ物、このような中性ルイス酸混合物のポリマー型あるいはオリゴマー型アルモキサンとの更なる組み合わせ物および単一の中性ルイス酸、特にトリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素のポリマー型あるいはオリゴマー型アルモキサンの組み合わせ物が活性化共触媒として使用され得る。金属錯体：トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素：アルモキサンの好ましいモル比は1：1：1～1：5：20、更に好ましくは1：1：1.5～1：5：10である。

【0073】

50

本発明の一つの実施形態において共触媒として有用な好適なイオン形成性化合物は、プロトンを供与する能力のあるブレンステッド酸であるカチオンと、適合する非配位性アニオン A^- を含んでなる。この明細書で使用されているように、用語「非配位性」は、遷移金属含有前駆体錯体およびこれから誘導される触媒誘導体に配位しないか、あるいはこのような錯体に弱く配位して、中性ルイス塩基による置換を受けるのに十分可動のままであるアニオンまたは物質を意味する。非配位性アニオンは、カチオン性金属錯体中で電荷平衡型アニオンとして機能する場合、アニオン性置換基またはこれらの断片を前記カチオンに移し、中性錯体を形成するアニオンを特に指す。「コンパチブルアニオン」は、初めに形成された錯体が分解する場合、中性に分解せず、そして所望の続く重合またはこの錯体の他の使用と非干渉性であるアニオンである。

10

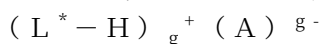
【0074】

好ましいアニオンは、電荷を担持する金属またはメタロイドコアを含んでなる単一の配位錯体を含有し、アニオンがこの2つの成分を組み合わせた場合形成され得る活性触媒種（金属カチオン）の電荷を平衡化可能なものである。また、前記アニオンは、オレフィン系、ジオレフィン系およびアセチレン型不飽和化合物または他の中性ルイス塩基、例えばエーテルまたはニトリルによる置換を受けるのに十分可動性でなければならない。好適な金属は、限定ではないが、アルミニウム、金および白金を含む。好適なメタロイドは、限定ではないが、ホウ素、リンおよびケイ素を含む。勿論、単一の金属またはメタロイド原子を含有する配位錯体を含んでなるアニオンを含有する化合物はよく知られ、そして特にアニオン部分に単一のホウ素原子を含有する多数のこのような化合物は市販されている。

20

【0075】

好ましくは、このような共触媒は一般式：



により表され得る。式中、

L^* は中性ルイス塩基であり；

$(L^*-H)^+$ は L^* の共役ブレンステッド酸であり；

A^{g-} は $g-$ の電荷を有する非配位性のコンパチブルアニオンであり；そして

g は1～3の整数である。

【0076】

更に好ましくは A^{g-} は式 $[M'Q_4]^-$ に対応する。式中、

M' は+3の形式酸化状態のホウ素またはアルミニウムであり；そして

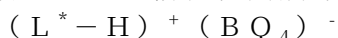
Q は独立して各々の起源でヒドリド、ジアルキルアミド、ハライド、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシド、ハロ置換ヒドロカルビル、ハロ置換ヒドロカルビルオキシおよびハロ置換シリルヒドロカルビル基（ペルハロゲン化ヒドロカルビルー、ペルハロゲン化ヒドロカルビルオキシーおよびペルハロゲン化シリルヒドロカルビル基を含む）から選択され、多くとも1つにおいて起源が Q ハライドであるという前提で前記 Q は20個までの炭素を有する。好適なヒドロカルビルオキシド Q 基の例は $US-A-5,296,433$ で開示されている。

30

【0077】

更に好ましい実施形態においては、 d は1であり、すなわち、この対イオンは単一のマイナス電荷を有し、そして A^- である。本発明の触媒の作製において特に有用であるホウ素を含んでなる活性化共触媒は一般式

40



により表され得る。式中、

L^* は前に定義した通りであり；

B は3の形式酸化状態のホウ素であり；

多くとも1つにおいて起源が Q ヒドロカルビルであるという前提で、 Q は20個までの非水素原子のヒドロカルビルー、ヒドロカルビルオキシー、フッ素化ヒドロカルビルー、フッ素化ヒドロカルビルオキシーまたはフッ素化シリルヒドロカルビル基である。

【0078】

50

好ましいルイス塩基塩はアンモニウム塩、更に好ましくは1つまたはそれ以上のC₁₂₋₄₀アルキル基を含有するトリアルキルアンモニウム塩である。最も好ましくは、Qは各々の起源でフッ素化アリール基、特にペンタフルオロフェニル基である。

【0079】

例示であり、限定ではないが、本発明の改善された触媒で活性化共触媒として使用され得るフッ素化合物の例は、

トリ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）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（*sec*-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

10

、
 N，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
 N，N-ジメチルアニリニウム*n*-ブチルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート

、
 N，N-ジメチルアニリニウムベンジルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
 N，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（4-（*t*-ブチルジメチルシリル）-2，
 3，5，6-テトラフルオロフェニル）ボレート、

N，N-ジメチルアニリニウムテトラキス（4-（トリイソプロピルシリル）-2，3，
 5，6-テトラフルオロフェニル）ボレート、

20

N，N-ジメチルアニリニウムペンタフルオロフェノキシトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、

N，N-ジエチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）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（ペンタフルオロフェニル）ボレート、

ジメチルオクタデ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、
 メチルジオクタデ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、

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、
 メチルオクタデ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、
 メチルオクタドデシルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートお

30

よび

ジオクタデ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；

トリ置換ホスホニウム塩、例えば：

トリ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、
 メチルジオクタデシ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；

40

ジ置換オキソニウム塩、例えば：

ジフェニルオキソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、

ジ（*o*-トリル）オキソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートおよび

ジ（オクタデシル）オキソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；

ジ置換スルホニウム塩、例えば：

ジ（*o*-トリル）スル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

び

メチルオクタデシルスル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。

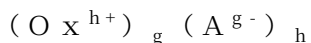
【0080】

50

好ましい $(L^* - H)^+$ カチオンはメチルジオクタデシルアンモニウムカチオン、ジメチルオクタデシルアンモニウムカチオンおよび 1 あるいは 2 個の C_{14-18} アルキル基を含有するトリアルキルアミンの混合物から誘導されるアンモニウムカチオンである。

【0081】

別の好適なイオン形成性の活性化共触媒は式：



により表されるカチオン性酸化剤と非配位性のコンパチブルアニオンの塩を含んでなる。式中、

Ox^{h+} は $h+$ の電荷を有するカチオン性酸化剤であり；

h は 1 ～ 3 の整数であり；そして

A^{g-} および g は以前に定義した通りである。

10

【0082】

カチオン性酸化剤の例はフェロセニウム、ヒドロカルビル置換フェロセニウム、 A^{g+} 、または Pb^{+2} を含む。 A^{g-} の好ましい実施形態は、活性化共触媒、特にテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを含むブレンステッド酸に関して前に定義したアニオンである。

【0083】

別の好適なイオン形成性の活性化共触媒は式：



により表されるカルベニウムイオンと非配位性のコンパチブルアニオンの塩である化合物を含んでなる。式中：

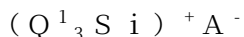
20

$[C]^+$ は C_{1-20} カルベニウムイオンであり；そして

A^- は -1 の電荷を有する非配位性のコンパチブルアニオンである。好ましいカルベニウムイオンはトリチルカチオン、すなわちトリフェニルメチリウムである。

【0084】

更なる好適なイオン形成の活性化共触媒は式



により表されるシリリウムイオンと非配位性のコンパチブルアニオンの塩である化合物を含んでなる。式中：

Q^1 は C_{1-10} ヒドロカルビルであり、そして A^- は前に定義した通りである。

30

【0085】

好ましいシリリウム塩活性化共触媒は、トリメチルシリリウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート、トリエチルシリリ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これらのエーテル置換付加物である。シリリウム塩は J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, as well as Lambert, J.B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443 で以前に全般的に開示された。付加重合触媒に対する活性化共触媒としての上記のシリリウム塩の使用は US-A-5, 625, 087 で開示されている。

【0086】

アルコール、メルカプタン、シラノールおよびオキシムのトリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素とのある錯体も有効な触媒活性化剤であり、そして本発明により使用され得る。このような共触媒は US-A-5, 296, 433 で開示されている。

40

【0087】

この明細書中での使用に好適な活性化共触媒は、また、ポリマー型あるいはオリゴマー型アルモキサン、特に各ヒドロカルビルあるいはハロゲン化ヒドロカルビル基中に 1 ～ 10 個の炭素を有するメチルアルモキサン (MAO)、トリイソブチルアルミニウム変成メチルアルモキサン (MMAO) またはイソブチルアルモキサン；ルイス酸変成アルモキサン、特にベルハロゲン化トリ（ヒドロカルビル）アルミニウム—あるいはベルハロゲン化トリ（ヒドロカルビル）ホウ素変成アルモキサン、最も特にトリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素変成アルモキサンを含む。このような共触媒は米国特許第 6, 214, 760 号、第 6, 160, 146 号、第 6, 140, 521 号および第 6, 696, 379 号

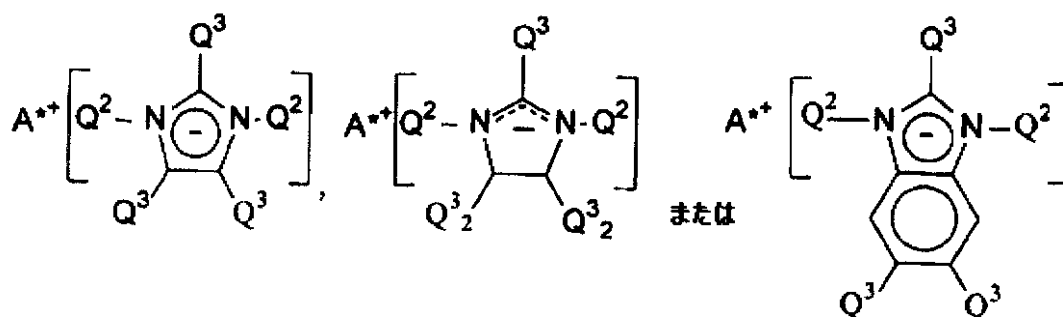
50

で以前に開示されている。

【0088】

拡張アニオンと一般的に呼ばれ、米国特許第6,395,671号で更に開示されている非配位性アニオンを含んでなる共触媒の類は、本発明の金属錯体をオレフィン重合のために活性化するのに、好適に使用され得る。一般に、これらの共触媒（イミダゾリド、置換イミダゾリド、イミダゾリニド、置換イミダゾリニド、ベンズイミダゾリドまたは置換ベンズイミダゾリドアニオンを有するものにより例示されている）は、

【化23】



10

の通り図示され得る。式中：

20

A^{*+} はカチオン、特にプロトン含有カチオンであり、そして好ましくは1個あるいは2個の C_{10-40} アルキル基を含有するトリヒドロカルビルアンモニウムカチオン、特にメチルジ（ C_{14-20} アルキル）アンモニウムカチオンであり、

Q^3 は独立して各々の起源で、水素またはハロ、水素を数えずに30個までの原子のヒドロカルビル、ハロカルビル、ハロヒドロカルビル、シリルヒドロカルビルまたはシリル、（モノー、ジーおよびトリ（ヒドロカルビル）シリルを含む）基、好ましくは C_{1-20} アルキルであり、そして

Q^2 はトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランまたはトリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）である。

【0089】

30

これらの触媒活性化剤の例として、

トリヒドロカルビルアンモニウム塩、特に

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）イミダゾリド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-2-ウンデシルイミダゾリド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-2-ヘプタデシルイミダゾリド

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-4,5-ビス（ウンデシル）イミダゾリド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-4,5-ビス（ヘプタデシル）イミダゾリド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）イミダゾリニド、

40

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-2-ウンデシルイミダゾリニド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-2-ヘプタデシルイミダゾリニド

、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-4,5-ビス（ウンデシル）イミダゾリニド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-4,5-ビス（ヘプタデシル）イミダゾリニド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-5,6-ジメチルベンズイミダゾリド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-5,6-ビス（ウンデシル）ベン

50

ズイミダゾリド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）イミダゾリド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）－２－ウンデシルイミダゾリド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）－２－ヘプタデシルイミダゾリド

、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）－４，５－ビス（ウンデシル）イミダゾリド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）－４，５－ビス（ヘプタデシル）イミダゾリド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）イミダゾリニド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）－２－ウンデシルイミダゾリニド

、ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）－２－ヘプタデシルイミダゾリニド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）－４，５－ビス（ウンデシル）イミダゾリニド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）－４，５－ビス（ヘプタデシル）イミダゾリニド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）－５，６－ジメチルベンズイミダゾリドおよび

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）－５，６－ビス（ウンデシル）ベンズイミダゾリド

のメチルジ（C₁₄₋₂₀アルキル）アンモニウム塩を含む。

【００９０】

他の活性化剤はＰＣＴ公報ＷＯ９８／０７５１５に記載されているもの、例えばトリス（２，２’，２”－ノナフルオロビフェニル）フルオロアルミネートを含む。活性化剤の組み合わせ物、例えば組み合わせ物におけるアルモキサンおよびイオン化活性化剤も本発明により意図される。例えば、ＥＰ－Ａ－Ｏ５７３１２０、ＰＣＴ公報ＷＯ９４／０７９２８およびＷＯ９５／１４０４４および米国特許第５，１５３，１５７号および第５，４５３，４１０号を参照のこと。ＷＯ９８／０９９９６は、これらの水和物を含めてペルクロレート、ペルイオデートおよびイオデートと共の活性化触媒化合物を述べている。ＷＯ 99/18135は有機ボロアルミニウム活性化剤の使用を述べている。ＷＯ 03/10171はブレンステッド酸のルイス酸との付加物である触媒活性化剤を述べている。触媒化合物を活性化するための他の活性化剤または方法は、例えば米国特許第５，８４９，８５２号、第５，８５９，６５３号、第５，８６９，７２３号、ＥＰ－Ａ－６１５９８１およびＰＣＴ公報ＷＯ９８／３２７７５に記載されている。前出の触媒活性化剤のすべてならびに遷移金属錯体の任意の他の既知の活性化剤は本発明により単独あるいは組み合わせで使用され得る。

【００９１】

重合調整剤

最も一般的な意味における本発明での使用の重合調整剤（ＰＭ）組成物は、少なくとも２つの試剤、例えば１つまたはそれ以上のルイス酸と１つまたはそれ以上の有機プロトン化試剤との反応生成物を含んでなる。得られた生成物は、様々の種と動的な相互変換する化合物の間の平衡を含めて、種の混合物を含有し得るということが当業者により認識されるべきである。本発明の一つの実施形態においては、精製および／または単離された反応生成物それ自身よりも前出の試剤を好適な希釈剤、好ましくは炭化水素、例えばヘキサンまたはヘプタン中で組み合わせる時に形成される反応混合物が使用に好ましい。

【００９２】

好適なルイス酸は式： $[M^4A^1x \cdot G_y \cdot]$ の化合物である。式中、

M⁴は２－１３族の金属、Ge、SnまたはBiであり；

A¹は独立してアニオン性あるいはポリアニオン性の配位子であり；

10

20

30

40

50

x' はゼロよりも大きい数であり、そして6未満であるかそれに等しく；

Gは場合によっては A_1 に結合した中性ルイス塩基であり；

y' は0-4の数であり；

z' は1-10の数である。

【0093】

好ましくは、このルイス酸は一般式： $M^4 A_1^{x'} \cdot G_{y'}$ の金属化合物である。式中、 M^4 は族2-13の金属、Ge、SnまたはBiであり； A^1 は独立してアニオン性配位子であり； x' は整数であり、そして M^4 の原子価に等しく；Gは中性ルイス塩基であり；そして y' は0-4の数である。更に好ましくは、 M^4 はMg、B、Ga、AlまたはZnであり； A^1 は C_1-20 ヒドロカルビルまたは不活性置換ヒドロカルビル、特に C_{1-12} アルキルあるいはアリールである。好ましい不活性置換基はハライド、トリメチルシリル、ハロアリールおよびハロアルキルを含む。

10

【0094】

本発明で使用されて重合調整剤を形成する有機プロトン化試剤は式 $[(H-J^1)_{z''} A^2]_{z''}$ の化合物を含む。式中：

J^1 は NA^3 、 PA^3 、SまたはOであり、

z'' は1または2であり、

A^2 は C_{1-20} ヒドロカルビルまたは不活性置換ヒドロカルビル、トリ(C_{1-10} ヒドロカルビル)シリルまたはこれらの多価誘導体であり、

A^3 は水素、 C_{1-20} ヒドロカルビルまたは不活性置換ヒドロカルビルまたは共有結合(A^2 が二価配位子基であり、そして z'' が1である場合には)であり；そして

20

z'' は1-10の数である。

【0095】

好ましい有機プロトン化試剤は、式 $(H-J^1)_{z''} A^2$ の化合物を含む。式中、 J^1 は NA^3 、 PA^3 、SまたはOであり、そして z'' は1または2であり；そして A^2 は C_{1-20} ヒドロカルビルまたは不活性置換ヒドロカルビル、トリ(C_{1-4} ヒドロカルビル)シリルまたはこれらの二価誘導体、特に C_{1-12} アルキル、1,4-ブチレン、トリ(C_{1-4} アルキル)シリルまたはアリールであり、そして A^3 は水素、 C_{1-20} ヒドロカルビルまたは不活性置換ヒドロカルビルまたは共有結合である。好ましい不活性置換基はハライド、トリメチルシリル、ハロアリールまたはハロアルキルである。

30

【0096】

本発明による重合調整剤を使用することにより、1つまたはそれ以上の工程あるいは製品の性質は有益な影響を受ける。例として、同等の重合条件においてモノマーを多く、あるいは少なく組み込むエチレンと、1つまたはそれ以上のモノマー、特に1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンまたはスチレンのコポリマーを製造する、あるいは別法としては、反応混合物中でより高い重合温度またはより低いモノマー濃度において同等なコポリマーを製造する能力を含む。重合調整剤の使用の別の有益な特徴は、ホモポリマーおよびコポリマー製品の分子量分布(M_w/M_n)が狭いことあるいは広いことにより決められる製品形成における選択性が大きいこと、あるいは特定の種、例えば分化された結晶性、溶解性、タクチシティ、融点、メルトフローインデックス、モノマー含量または他の物理的性質を有するポリマー区分が形成を相対的に欠くことあるいは形成が低減することであり得る。PMの使用の更なる望ましい結果は改善された工程の性質、例えば改善されたモノマーの転換効率であり得る。最終的に、別の実施形態においては、候補のPM材料は非標準の反応条件下の性能に基づいて評価され得る。例えば、PMが存在しないと、試剤あるいはモノマー源中の特定の反応試剤または不純物により、重合効率は悪影響を受け得る。例として、モノマー、特にガス化(H_2/H_2O 混合物の反応)により石炭、ピート、セルロース、あるいは他の炭素源と共に、そして得られた混合物の分留により製造される1-オクテンの使用を含む。

40

【0097】

前出の例のすべてにおいて、統計的評価ツールを適用して、個別の重合または他の反応

50

により生成されるデータを精密化することが望ましい。この方式で、信頼できない、あるいは欠陥のある結果が除去可能であり、そしてデータ中の傾向が更に容易に確認可能である。望ましくは、統計的に有意な要求に合致するデータ、特に95パーセント以上の信頼区間を満たすデータが本発明で使用される。加えて、最適な性能は与えられた性質における最大あるいは最小値または与えられた間隔（ピーク形成プロファイル）にわたる結果により、あるいは試験される変数の範囲にわたっての一定の、減少するあるいは増加する結果により表され得るということが理解される。

【0098】

しばしば、ほとんど異ならない重合条件下で多数の候補を評価するために、理論的な重合モデルまたはこのようなデータから誘導可能な別々な結果または変数に基づいて標準的な反応条件下で転換値を計算することが必要である。このように、関心のある変数もこのような理論的なあるいは計算された結果に基づいて、あるいは多数の変数の組み合わせにより選択され得る。

【0099】

この重合調整剤に加えて、慣用の添加物も反応混合物中で1つまたはそれ以上の有益な結果を得るのに使用され得る。例えば、存在する場合には、反応混合物中に存在する有害な不純物を除去するのに掃去剤が使用され得る。好適な掃去剤の例として、金属錯体の活性化を生じるのには不十分である量で使用されるアルモキサン化合物である。特に好ましいアルモキサンは、Akzo Noble Corporationから商品名MMAO-IPおよびMMAO-3Aで市販されているトリイソプロピルアルミニウム変成メチルアルモキサンまたはトリイソブチルアルミニウム変成メチルアルモキサンを含む。通常、使用されるこのような掃去剤のモル量は金属錯体1モル当たり金属（アルミニウム）値基準で1～10モルの範囲にある。

【0100】

選択方法

「ライブラリー」は、この用語がこの明細書中で使用されるように、化学的多様性または工程多様性のいずれかを有する化合物の群を意味する。化学的多様性は、分子または化合物中の原子またはこれらの配列に関して変わる構成員を有するライブラリーを指す。工程多様性は、異なる処理条件に曝され、そして異なる工程履歴の結果として異なる化学的性質を有するか、あるいは有しない構成員を有するライブラリーを指す。異なる処理条件は、化合物と試剤の比、反応時間、反応温度、反応圧力、反応への出発成分添加の速度、滞留時間（または製品取り出し速度）、反応雰囲気、混合速度または当業者ならが認識するであろう他の条件を変化させることを含む。完璧なコンビナトリアル研究および開発プログラムがオレフィン重合反応に対して企図され得るのは多様性を有するライブラリーの作製および関心のある性質または化合物に対するこのようなライブラリーのスクリーニングによるものである。

【0101】

「アレー」は、他のライブラリーまたはライブラリー構成員との組み合わせを促進する1つまたはそれ以上のライブラリーの構成員の空間的な配置を指す。

【0102】

特に、本発明は、触媒組成物としての評価のための様々の経路により遷移金属錯体、これらの共触媒および重合調整剤のライブラリーまたは前出の任意の2つまたはそれ以上のアレーを合成するための方法および装置を提供する。好ましくは、本発明は、オレフィンの重合工程あるいは製品の1つまたはそれ以上の態様を最適化あるいは改善する重合調整剤を同定する方法に関する。触媒組成物のための更なる成分はライブラリーとして配列されるか、あるいは一定の、あるいは標準化された試剤として含まれ得る。特にこの共触媒または活性化剤が研究あるいはスクリーニング対象の変数の一つである場合には、様々の技術による活性化された組成物へのこれらの遷移金属錯体の活性化も含まれ得る。遷移金属錯体、共触媒および／または重合調整剤のライブラリーを作製した後、本発明は、これらのアレーの形成および1つまたはそれ以上の得られた性質のスクリーニングに備える。

スクリーニングは、例えばモノマーおよびコモノマーの選択、溶媒、圧力、温度、攪拌速度、容積、化学量論的な関係および薬品の添加順序を含む、触媒活性について詳細な情報を様々の反応オプションおよび条件下で提供する一連の個別の重合反応器中であり得る。このように、単一あるいは多数のライブラリーまたはアレーに対する重合反応条件のいずれかを「コンビナトリアル化する」ように選択され得る。このことは、様々のライブラリーの個別の構成員が組み合わされ、そして場合によっては1つまたはそれ以上の工程段階にかけられて、触媒組成物を最終的に形成し、1つまたはそれ以上のオレフィン重合性、ポリマーの性質または他の性能の性質について試験されるということの意味する。この付加重合コンビナトリアル法における任意的な段階は、個別の重合反応器中でのスクリーニングの前の一次スクリーンを含み得る。一次スクリーンは、例えばこの触媒ライブラリーのいずれの構成員が均一な溶液を構成するかを簡単に決める光学的なスクリーニングを含んでなる。別の任意的な段階は、重合反応器中で形成される得られたポリマーを更に特徴付けることである。このような更なるスクリーニングは、迅速な液体クロマトグラフィおよび／または光散乱系または得られたポリマーの化学的、物理的あるいは機械的性質の決定を使用し得る。

10

【0103】

前駆体ライブラリー、プロ触媒ライブラリー、触媒ライブラリー、これから形成されるアレーまたは製品ライブラリーの構成員は、通常、空間的にアドレス可能なフォーマットで保存あるいは提供され、各化合物または混合物が通常、液体の形態、例えば溶液またはスラリーで他から分離され、そして密封されたバイアル中に保持されるということの意味する。様々のライブラリーの形成において使用される成分、試剤または溶媒の腐食性の性状により、個別バイアル、すべての反応容器および更にはコンビナトリアル装置全体は好ましくは不活性雰囲気条件下で保持される。すべての操作は不活性雰囲気または高真空条件下で行われる。

20

【0104】

触媒組成物ライブラリーの各構成員が異なる反応により、あるいは異なる反応条件下で、あるいは異なる反応と反応条件の組み合わせにより同一の親ライブラリー構成員から作られるように、プロ触媒ライブラリーを作り出す一つのオプションは、遷移金属錯体、共触媒および／または重合調整剤ライブラリーのストック溶液の生成を含み得る。好ましい実施形態においては、遷移金属錯体ライブラリー、共触媒ライブラリーおよび重合調整剤ライブラリーは、液体の形態で提供され、例えば各化合物は、好ましくは液体、例えば炭化水素、ハロ炭素またはハロ炭化水素中の希薄な形態であるいはスラリー（例えば、固体触媒担体が含まれる場合）として別々の容器中に保存される。好ましくは、親ライブラリーを含んでなる化合物または混合物は、既知の液体取り扱いロボットのロボットアームであり得る針が貫通することができるセプタムまたは他のシール機構を有するバイアル中に保存されるか、あるいは関心のある重合の前に、あるいはそれと同時にこのような成分の組み合わせにより作製される。

30

【0105】

様々の触媒組成物が他のライブラリーまたは標準の組み合わせ物から形成されて、アレーを形成し得る。好ましい実施形態においては、触媒前駆体ライブラリーからの少なくとも1つの構成員は少なくとも1つの共触媒および1つの重合調整剤と組み合わせられる。別法としては、ランダムあるいは非ランダム変動を求める目的で1つまたはそれ以上のアレー構成員の繰り返しを場合によっては含む、統計的なアプローチを使用して、試験対象の様々の成分をランダム化し得る。極めて望ましくは、このライブラリーが組み合わされ、そして少なくとも8個の、好ましくは少なくとも24個の、更に好ましくは少なくとも32個の、そして最も好ましくは少なくとも48個の触媒ライブラリー構成員または得られたアレーの重合工程構成員を形成するように、反応条件が変動される。

40

【0106】

いくつかの実施形態においては、実際に、生成物が得られたならば、このような組み合わせ物の生成物を決定せずに、様々の化合物、特にPM成分が組み合わせられ得る。金属錯

50

体、共触媒および重合調整剤は反応容器に同時にあるいは順次に添加され得る。これらは関心のある反応において使用される任意の更なる反応試剤またはモノマーの添加の前、一緒に、あるいは続いて添加され得る。別法として、この化合物の一部または全部は、続く工程における使用前に予備反応あるいは組み合わせおよび回収あるいは精製され得る。前出の工程のすべてにおいて、任意の単一あるいは多数の組み合わせの物の結果は決められる必要はない。

【0107】

製品ライブラリー（触媒組成物またはポリマー）は、関心のある反応において工程変数をコンビナトリアル化することから得られる異なる構成員を有し得る。コンビナトリアル化され得る工程変数は、タイプ、量および出発成分の比、反応時間、反応温度、反応圧力、反応（または反応器）への出発成分添加の速度および／または方法、滞留時間（すなわち、反応または反応器からの製品取り出しの速度および／または方法）、反応攪拌速度および／または方法、反応停止速度および／または方法、反応雰囲気および当業者が認識するであろう他の条件を含む。

【0108】

当業者ならば、前駆体、調整剤、活性化剤または一緒に組み合わせられて、触媒組成物ライブラリーを形成し得る他の出発成分の膨大な数の異なる可能な組み合わせを認識するであろう。加えて、この組み合わせ法は、異なる出発成分比、異なる温度、溶媒、圧力、混合速度、時間、薬品の添加順序または雰囲気を含む様々の反応条件の組み合わせと組み合わせられて、広範な製品ライブラリーを形成し得る。

【0109】

本発明の方法論においては、ライブラリーは関心のある性質または化合物を求めてスクリーニングされる。このスクリーニングは関心のある反応がリアルタイムで、あるいは反応の後に行われるときに行われる。この明細書で使用されるように、「スクリーニング」は、1つまたはそれ以上の製品あるいは工程変数、好ましくは付加重合条件下での1つまたはそれ以上の工程変数を測定することにより、所望の性質を求めてライブラリーを試験することを指す。1つまたはそれ以上の工程変数のスクリーニングは、所望ならば、関心のある製品の性質の評価と組み合わせ得る。例えば、重合反応器、特に溶液重合反応器中で行われる重合反応は、モノマー消費、温度上昇および／または圧力、粘度、粒子サイズあるいは色により評価可能であり、そしてこれらの結果は1つまたはそれ以上のポリマーの性質と個別に、あるいはまとめて相関付けられる。オンライン工程データとこのように関連付けられ得る好適なポリマー性質の例として、分子量、分子量分布、コモノマー含量、結晶性融点、メルトインデックス、フローインデックスまたはメルトフローの性質、タクチシティ、溶解性、密度などを含む。

【0110】

様々のライブラリーの各々は、液体あるいは液体の状態で保存され、そして組み合わせ、娘ライブラリー化、関心のある反応の実施、スクリーニングあるいはこれらの組み合わせのために保存から取り出され得る。ライブラリーは、ライブラリーを相互に別々に保持する保存ラック中で好ましくは保存される。ライブラリーは既知の自動化ロボットを用いて保存から手動あるいは自動で取り出され得る。このような保存されたライブラリーの取り出しに有用な特定なロボットは、A u r o r a B i o s c i e n c e s または他の既知のロボット供給元から販売されているものないずれの系を含む。ライブラリーを固相で保存する場合には、構成員は、通常、溶解あるいはスラリー化を必要とし、これは、溶解あるいはスラリー化ステーションで、あるいは十分な容積がライブラリー保存に提供される場合には、試料を保持する容器または小室中で行われ得る。希釈ステーションは、ライブラリー構成員を好適な溶媒に溶解させるか、あるいは関心のある反応またはスクリーニングで使用する前にライブラリー構成員の濃厚溶液を希釈する場所である。

【0111】

各遷移金属錯体、共触媒、重合調整剤あるいは触媒組成物のライブラリーは、アレーの形成により1つまたはそれ以上の娘ライブラリーに転換され得る。娘ライブラリーは、親

ライブラリー中の1つまたはそれ以上の構成員から1つまたはそれ以上のアリコートを採用し、そして場合によっては、親ライブラリーとは異なる条件で処理するか、あるいは別な方法で転換して、第2のライブラリーを形成することにより、親ライブラリーから作り出される。親ライブラリーの限定された数の構成員はこの方式で娘ライブラリー化され得、あるいはすべての構成員は娘ライブラリー化されて、少なくとも一度娘ライブラリーを作り出し得る。このように、娘ライブラリーは、構成員の数および試料サイズの点で親ライブラリーよりも小さいか、同じサイズであるか、あるいはより大きくともよい。親ライブラリーの再現を必要とせずに関心のあるマルチ反応のマルチライブラリーまたはマルチスクリーニングを提供するために、娘ライブラリー化が行われる。

【0112】

10

この明細書で使用されるように、「ステーション」は、ライブラリーの構成員に対する1つまたはそれ以上の機能を行う装置における場所である。この機能は、出発成分を組み合わせること、反応により製品ライブラリーを作り出すこと、スクリーニング、精製、分離または上述の他の機能のいずれかを行うことであり得る。このように、このステーションは、ポンプとコンピューター付きの液体取り扱いロボット（当分野で知られているように）を含んでなり、分注、溶解、混合および／または一つの容器から他の容器へ液体を移す。

【0113】

このステーションは、上述の反応器のいずれかを含んでなり得、そして所望ならば装置の残部から離して、例えば不活性雰囲気グローブボックス中に配置され得る。ステーションは、また、所望ならば装置のクリーニング、再コンディショニングまたは再設定により場合によっては分離されて、マルチ機能も行い得る。

20

【0114】

場合によっては、濾過ステーションが設けられる。濾過ステーションは、液体生成物または組成物から固相試剤あるいは生成物を分離するのに有用である。例えば、固相副生成物が得られた場合には、このようなステーションは濾過段階におけるあらゆる液相成分の分離も可能とする。別法としては、可溶性の反応生成物がこの明細書での更なる使用に所望される場合には、所望されない副生成物の除去に濾過が使用され得る。望ましくは、この濾過ステーションは、各濾過後元の工程条件に戻すことにより多数回使用可能である。

【0115】

30

濾過ステーションは、金属錯体、触媒および重合調整剤のライブラリーの合成における容易さをもたらす。触媒組成物の様々の成分は、様々の試剤、溶媒および重合調整剤を組み合わせ、そして過剰の試剤あるいは副生成物を除去しながら、単一の反応器中で液相または液相で提供され得る。この技術は、一般に、過剰な任意の試剤あるいは溶媒の使用、容易な精製または仕上げおよび工程の自動化を可能とする。

【0116】

この明細書中で有用なスクリーニングに好適な技術は、WO 98/15815またはWO 98/15805で開示されているように、赤外（IR）サーモグラフィまたはフーリエ変換赤外（FTIR）分光法または可視光あるいは他の光学的観察を含む。光学的方法を使用することは、通常、出発材料（すなわち、反応試剤および／またはモノマーを入れた触媒組成物ライブラリー構成員）をアレー構成でチャンバー（例えば、真空チャンバーまたは反応試剤モノマーにより加圧されたチャンバーまたは不活性ガスにより加圧されたチャンバー）の中に挿入することを伴う。触媒構成員または製品構成員の出発材料のためにマルチウェルを有するプレート（例えばマイクロタイタープレート）を用いて、関心のある反応はチャンバー中で平行して、あるいは個別的に行われる。このチャンバーは光学カメラに不可視（例えばIRカメラにはフッ化カルシウムまたはサファイア結晶を使用することにより）である窓を有する。関心のある反応を行いながら、この反応をモニターする。例えば、IRカメラまたは熱電対は反応により放出される熱を記録し得る。工程条件をモニターするための好ましい方法は、通常、1つまたはそれ以上のモノマーの流れまたは密封された反応器中の圧力損失または重合条件下で運転される密封された反応器内の時間

40

50

と共の圧力減少を測定することにより、1つまたはそれ以上のモノマーの消費を測定することである。

【0117】

広範で多様な重合条件へに本発明の適用性は広いために、コンビナトリアルアプローチを使用して、異なる付加重合反応での使用に最適な触媒組成物を同定することができる。本発明のコンビナトリアルアプローチの利点は、金属錯体、共触媒および重合調整剤の選択が特定の重合条件に合わされ得るということである。

【0118】

本発明のスクリーニング操作で使用される重合のスケールは、使用される装置によって所望のように改変可能であるが、遷移金属錯体、共触媒および重合調整剤を好ましくは0.01 μ g ~ 1.0 gの、更に好ましくは0.1 μ gと0.1 gの間の量で使用する。当業者ならば、関心のあるライブラリーを生成および／または評価するように反応および反応条件の適切な組（1つまたはそれ以上の不純物の添加を含む）を容易に決めることができる。

10

【0119】

様々のライブラリーの構成員は、マルチ・チューブアレーまたはマルチ・ウエルプレート中で、好ましくはアレーの形態で論理的あるいはランダムな様式で配列可能である。好ましくは、この液体は関心のある化合物または混合物の希薄な溶液あるいはスラリーである。好ましい実施形態においては、A $\times$ Bアレーは関心のある金属錯体、共触媒および重合調整剤の様々の組み合わせにより作製される。しかしながら、場合によっては異なる重合温度、濃度、圧力、モノマーまたは他の反応条件において単一の遷移金属錯体または共触媒を複数の重合調整剤、モノマー、不純物または他の添加物について評価し、そして次に工程を複数の異なる主題化合物について所望のように繰り返すことも可能である。

20

【0120】

関心のある反応条件下でのライブラリー構成員、試剤または工程条件の特別な組み合わせの性能が測定され、そして試験される特定の組み合わせに関連付けられる。非標準条件、系統的変動または他の変数を補償するためのこのデータの調整が適用可能である。加えて、統計的分析を行って、生データを操作し、そしてデータ変動の存在を決め得る。このアレーは、所望ならば、合成および／または評価を迅速に処理し、この試験から得られる情報容量を最大とし、あるいはこのようなデータの迅速な評価を容易にする様式で配列可能である。化合物のライブラリーを組織化する方法は当業者にはよく知られていて、例えば米国特許第5,712,171号に記載されている。このような方法は、この明細書中に記載されている化合物および工程パラメーターによる使用に容易に適合可能である。

30

【0121】

遷移金属錯体、共触媒、重合調整剤または得られた触媒組成物のマルチ合成の変動をスクリーニングすることにより、最適候補の選択が迅速に決定され得る。様々のライブラリーあるいは娘ライブラリーの構成員の所望の物理的および化学的性質は、迅速に最適化可能であり、そして特別なアレーまたはサブアレー内の化学的あるいは物理的变化と直接に関連付け可能である。

【0122】

40

ライブラリー中の様々の構成員を使用する重合は、一般に、マルチ・チューブラックまたはタイタープレート上のマルチ・ウエルプレート中のチューブまたはウエル中で、あるいは不活性担持材料のマトリックス中で重合条件下で最適なこれらの混合物を接触させ、そして1つまたはそれ以上の工程変数、特に熱発生またはモノマー消費をモニターしながら付加重合反応を起こさせることを含む。関心のある重合におけるガス状流れをモニターすることは容易であり、精確であるために、熱発生と場合によっては関連付けられるエチレン消費は、この明細書中でのスクリーニングに最も所望される工程変数である。ポリマーの性質、特にタクシシティ、分子量またはコモノマー組成物の二次スクリーニングは、本発明による工程データと更に場合によっては関連付けられる。

【0123】

50

適切な重合反応器、例えばマルチ・チューブラック中のチューブまたはマルチ・ウエルプレート中のウエルに適切な試剤を添加するのに、ロボットアームとマルチ・ピペット器具が普通に使用される。別法としては、しかしながら望ましくないこととして、主題の重合を行うのに普通の重合反応器が順次使用可能である。望ましいこととして、汚染を避けるために、このチューブはゴムセプタムまたは類似のカバーにより被覆され、そして試剤はこのカバーから挿入された針から添加される。前出の操作に好適な工程装置は、米国特許第6,030,917号、第6,248,540号およびEP-A-978,499で以前に開示された。

【0124】

一つの実施形態においては、この重合はコンピューター制御により行われる。ライブラリーの化合物の各々の同定は、コンピューターで「メモリーマップ」または重合に関するデータを関連付けるための他の手段中に保存可能である。別法としては、この化学は好ましくはマルチ・チューブラックまたはマルチ・ウエルプレート中で手動で実施可能であり、そして得られた情報は所望ならば例えばコンピューター上で保存される。

【0125】

コンビナトリアル化学で普通に使用されるマルチ・ウエルプレートまたはマルチ・チューブアレーのいずれのタイプも使用可能である。好ましくは、ウエルまたはチューブの数は30を超え、そして各マルチ・チューブアレー中の位置の少なくとも60パーセントのチューブがある。このラックの形状は重要でないが、好ましくはラックは正方形あるいは長方形である。このチューブは、例えばプラスチック、ガラスまたは不活性金属、例えばステンレススチールで製造可能である。重合スクリーニングで使用される温度は望ましいこととして100℃を超えて、更に好ましくは110℃を超えて、比較的高いために、好ましくはガラスまたは金属、そして最も好ましくはステンレススチールの反応器が使用される。

【0126】

アレーのウエルおよび／またはチューブに試剤を添加し、あるいは試剤を除去することができる液体取り扱い装置のあらゆるタイプも使用可能である。多数のこのような取り扱い装置はロボットアームとロボット器具の使用を含む。好適な器具はコンビナトリアル化学の当業者によく知られている。個別のセルは、また、望ましくは、液体試剤、生成物または副生成物を除去し、セル中に固体生成物または試剤を残すことができる濾過手段を有するか、あるいはそれにアクセス可能である。ポリマー製品の単離は、市販の遠心揮発分除去装置または蒸発器を用いて実施可能であり、そしてこの工程の自動化された手順の一部である必要はない。

【0127】

重合反応器から試料を採取し、そしてこの内容物を分析することができるあらゆる器具も製品スクリーニングに使用可能である。例として、クロマトグラフ装置、例えば分析用あるいは合成用スケールの高性能液体クロマトグラフィ（HPLC）、GCまたはカラムクロマトグラフィを含む。ポリマーの性質の分析のために、簡単な溶液粘度、メルト粘度、¹H NMR、¹³C NMR、FTIR、キシレン溶解性（XS）試験または他の普通の分析法がポリマーの性質の測定に使用され得る。

【0128】

好ましくは、クロマトグラフカラム（HPLC、GCまたはカラムクロマトグラフィ）を使用する実施形態においては、関心のある化合物がカラムから溶出する場合、この装置は同定する能力を有する。関心のある化合物がカラムから溶出する場合、様々な手段が同定するのに普通に使用されてきて、これらは、紫外（UV）、赤外（IR）、薄層クロマトグラフィ（TLC）、ガスクロマトグラフィ質量分析法（GC-MS）、フレームイオン化検出器（FID）、核磁気共鳴（NMR）および蒸発型光散乱検出器（ELSD）を含む。これらの手段のいずれかおよび当業者に既知の他の手段も単独で、あるいは組み合わせで使用可能である。

【0129】

本発明は、ライブラリー中の化合物と混合物および重合から得られる製品流の同定を保存する能力のあるコンピューターシステムを好ましくは含む。データを管理するソフトウェアはコンピュータ上に保存される。各重合で使用される化合物と結果の同定を関連付けるのに、リレーショナルデータベースソフトウェアが使用可能である。この目的の多数の市販のリレーショナルデータベースソフトウェアプログラムが入手可能であり、当業者には既知である。リレーショナルデータベースソフトウェアはこの明細書中に記載されている工程時に得られるデータの管理に好ましいタイプのソフトウェアであるが、試験化合物の「メモリーマップ」を作り出し、そしてこの情報を重合から得られる情報と関連付けることができるあらゆるソフトウェアも使用可能である。

【0130】

本発明は1つまたはそれ以上の付加重合性モノマーの重合に関して有益に使用される。好ましい付加重合性モノマーはエチレン型不飽和モノマー、アセチレン系化合物、共役あるいは非共役ジエンおよびポリエンを含む。好ましいモノマーは、オレフィン、特に2〜20, 000個の、好ましくは2〜20個の、更に好ましくは2〜8個の炭素原子を有する α -オレフィン、2個以上のこのようなアルファ-オレフィンの組み合わせ物および1個以上のこのような α -オレフィンの1つまたはそれ以上のジオレフィンの組み合わせ物を含む。特に好適な α -オレフィンは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセンおよびこれらの組み合わせ物を含む。他の好ましい付加重合性モノマーは、スチレン、ハローあるいはアルキル置換スチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルシクロブテン、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンおよび1, 7-オクタジエンを含む。

【0131】

この発明の次の特定の実施形態が特に望ましく、添付クレームについての特定の開示を与えるためにここに記載される：

1. 1つまたはそれ以上の付加重合性モノマーの均一な付加重合で使用する触媒組成物を同定するための方法であって、前記触媒組成物が元素周期律表の3-11族の金属の触媒前駆体化合物、共触媒および1つまたはそれ以上のポリマーまたは工程の性質を改善可能な重合調整剤を含んでなり、前記方法が

A) 元素周期律表の3-11族の金属を含んでなる複数の触媒前駆体化合物 i) ; 触媒前駆体化合物を活性な重合触媒に変換する能力のある少なくとも1つの共触媒 i i) ; および重合調整剤 i i i))として評価対象とされる少なくとも1つの化合物を含んでなる複数の触媒前駆体化合物、を含んでなる少なくとも1つのライブラリーを準備すること；

B) これらと1つまたはそれ以上の共触媒 i i))および1つまたはそれ以上の重合調整剤 i i i))との反応により、多数のこの触媒前駆体化合物 i))を重合性について試験対象とされる組成物に順次変換すること；

C) 段階B)の得られた組成物またはこれらの一部を1つまたはそれ以上の付加重合性モノマーとオレフィン付加重合条件下で重合反応器中で接触させること；

D) 関心のある少なくとも1つの工程変数または製品変数を測定すること；および

E) 前記少なくとも1つの工程変数または製品変数を参照することにより、関心のある触媒組成物を選択すること
を含んでなり、2つまたはそれ以上の出発試剤の間の反応によりこの重合調整剤 i i i))を使用前に製造することを特徴とする方法。

【0132】

2. 1つまたはそれ以上の付加重合性モノマーの均一な付加重合で使用する触媒組成物を同定するための方法であって、前記触媒組成物が元素周期律表の3-11族の金属の触媒前駆体化合物、共触媒および1つまたはそれ以上のポリマーまたは工程の性質を改善する能力のある重合調整剤を含んでなり、前記方法が

A) 元素周期律表の3-11族の金属を含んでなる少なくとも1つの触媒前駆体化合

物 i) ; 触媒前駆体化合物 i) を活性な重合触媒に変換するために評価対象とする複数の候補共触媒 i i) を含んでなる少なくとも 1 つのライブラリー ; および重合調整剤として評価対象とされる少なくとも 1 つの化合物 i i i) を準備すること ;

B) 多数のこの共触媒化合物 i i) を順次使用して、これらと 1 つまたはそれ以上の触媒 i) および 1 つまたはそれ以上の重合調整剤 i i i) との反応により、重合性について試験対象とする組成物を作製すること ;

C) この得られた組成物またはこれらの一部を 1 つまたはそれ以上の付加重合性モノマーとオレフィン付加重合条件下で重合反応器中で接触させること ;

D) 関心のある少なくとも 1 つの工程変数または製品変数を測定すること ; および

E) 前記少なくとも 1 つの工程変数または製品変数を参照することにより、関心のある触媒組成物を選択すること
を含んでなり、2 つまたはそれ以上の出発試剤の間の反応によりこの重合調整剤 i i i) を使用前に製造することの特徴とする方法。

【0133】

3. 1 つまたはそれ以上の付加重合性モノマーの均一な付加重合で使用する触媒組成物を同定するための方法であって、前記触媒組成物が元素周期律表の 3-11 族の金属の触媒前駆体化合物、共触媒および 1 つまたはそれ以上のポリマーまたは工程の性質を改善する能力のある重合調整剤を含んでなり、前記方法が

A) 元素周期律表の 3-11 族の金属を含んでなる少なくとも 1 つの触媒前駆体化合物 i) ; 触媒前駆体化合物 i) を活性な重合触媒に変換可能な少なくとも 1 つの共触媒 i i) ; および重合調整剤として評価対象とされる複数の候補化合物 i i i) を含んでなる少なくとも 1 つのライブラリーを準備すること ;

B) 多数のこの候補重合調整剤化合物 i i i) を順次使用して、これらと 1 つまたはそれ以上の触媒 i) および 1 つまたはそれ以上の共触媒 i i) との反応により、重合性について試験対象とされる組成物を作製すること ;

C) この得られた組成物またはこれらの一部を 1 つまたはそれ以上の付加重合性モノマーとオレフィン付加重合条件下で重合反応器中で接触させること ;

D) 関心のある少なくとも 1 つの工程変数または製品変数を測定すること ; および

E) 前記少なくとも 1 つの工程変数または製品変数を参照することにより、関心のある触媒組成物を選択すること
を含んでなり、2 つまたはそれ以上の出発試剤の間の反応によりこの重合調整剤 i i i) を使用前に製造することの特徴とする方法。

【0134】

4. この重合調整剤が式 $[M^4 A^{1'}_x G^{y'}]_{z'}$

(式中、

M^4 は 2-13 族の金属、Ge、Sn、または Bi であり ;

$A^{1'}$ は独立してアニオン性あるいはポリアニオン性の配位子であり ;

x' はゼロよりも大きく、そして 6 未満あるいは 6 に等しい数であり ;

G は場合によっては $A^{1'}$ に結合した、中性ルイス塩基であり ;

y' は 0-4 の数であり ;

z' は 1-10 の数である)

の 1 つまたはそれ以上の金属化合物と

式 $[(H-J^1)_z A^2]_{z''}$

(式中、

J^1 は NA^3 、 PA^3 、S または O であり ;

z'' は 1 または 2 であり ;

A^2 は C_{1-20} ヒドロカルビルまたは不活性置換ヒドロカルビルまたはこれらの多価誘導体であり ;

A^3 は水素、 C_{1-20} ヒドロカルビルまたは不活性置換ヒドロカルビルまたは共有結合 (A^2 が二価配位子の基であり、そして z'' が 1 である場合には) ; そして

10

20

30

40

50

z' は 1 ~ 10 の数である)

の 1 つまたはそれ以上の化合物とを反応させることにより作製される、第一実施形態から第三実施形態のいずれか一項に記載の方法。

【0135】

5. この重合調整剤が溶液中で作製され、そして単離または精製せずに使用される、第四実施形態に記載の方法。

【0136】

6. この重合調整剤がこの出発試剤の炭化水素溶液を接触させることにより作製される、第五実施形態に記載の方法。

【0137】

7. 段階 C) が重合調整剤溶液、モノマー、3-11 族金属錯体および共触媒を任意の順序で、あるいは任意のこれらの下位組み合わせ物を形成することにより組み合わせることを含んでなる、第六実施形態に記載の方法。

【0138】

8. この共触媒がアルモキサン、トリ (フルオロアリール) ボランまたはテトラ (フルオロフェニル) ボレートのアンモニウム塩を含んでなる、第四実施形態に記載の方法。

【0139】

9. エチレン、プロピレン、エチレンとプロピレンの組み合わせ物または前出のもののいずれかと、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、スチレンまたはエチリデンノルボルネンの組み合わせ物が共重合される、第八実施形態に記載の方法。

【0140】

10. この触媒が (1H-シクロペンタ [1] フェナントレン-2-イル) ジメチル (t-ブチルアミド) シランチタンジメチルを含んでなり、この共触媒がテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートのトリアルキルアンモニウム塩を含んでなり、そしてエチレンとスチレンの混合物が共重合される、第九実施形態に記載の方法。

【0141】

11. この共触媒がメチルジ (C₁₄₋₁₈アルキル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート塩の混合物を含んでなる、第八実施形態に記載の方法。

【0142】

12. 工程変数と製品変数から選択される少なくとも 2 つの変数を参照することにより、関心のある触媒組成物が選択される、第四実施形態に記載の方法。

【0143】

13. この工程変数が高い触媒効率、モノマー消費、高い重合温度での改善された触媒効率および遷移金属化合物に対する重合調整剤のモル比の増加にともなう生産性の漸増または増加であり;そしてこの製品変数が高結晶性ポリマー区分の形成の低下またはエチレンと少なくとも 1 つの共重合性コモノマーのコポリマー中へのコモノマーの組み込みの増加である、第十二実施形態に記載の方法。

【0144】

14. この工程段階のすべてがコンピューター制御されたロボット処理により同一の反応器容器中で行われ、そしてこのスクリーニング結果が少なくとも 1 つのメモリー素子に保存される、第四実施形態に記載の方法。

【0145】

15. A×Bアレーの A 軸の形成にこのライブラリーが使用され、そして前記 A×Bアレーの B 軸の形成に組成または工程条件の第 2 の選択が使用され、そして前記 A×Bアレーの二次元の対の組の中から関心のある性質を選択するのにリレーショナルデータベースソフトウェアが使用される、第十四実施形態に記載の方法。

【0146】

16. 測定される工程変数がこの重合時に消費される少なくとも 1 つのモノマーの量である、第四実施形態に記載の方法。

10

20

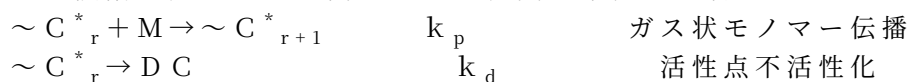
30

40

50

【0147】

17. 段階 d) において関心のある性質が下記の重合モデル



(式中、

$\sim C_r^*$ は鎖長 r の成長鎖であり、

M はモノマーであり、

DC は不活性化したポリマー鎖であり、

k_p はガス状モノマーの成長速度定数であり、そして

k_d は活性点不活性化速度定数である)

10

に基づき、式：

【数2】

$$\text{uptake} = \frac{k_p \cdot [M]_{\text{liquid}} [C]_0 [1 - \exp(-k_d \cdot t)]}{k_d} \quad \text{Eq 1}$$

(式中、

$[M]$ 液体は液相中のガス状モノマー濃度であり、そして

20

$[C]_0$ は $t = 0$ における触媒の初期濃度である)

により Levenberg-Marquart 非線形回帰法により求めて、時間 (t 秒での) に対する全ガス状モノマー吸収として計算される、300秒後の計算された転換率である、第一実施形態に記載の方法。

【0148】

18. この300秒のモノマー吸収がこの重合調整剤の代わりにトリイソブチルアルミニウムで変成されたメチルアルモキサン (MMAO) を5:1のMMAO:Tiモル比で用いた対応する値よりも大きい、第十七実施形態に記載の方法。

【0149】

19. 少なくとも1つのオレフィンモノマーとスチレンを含んでなる重合性混合物を重合条件下で遷移金属錯体、共触媒および重合調整剤を含んでなる触媒組成物と接触させることにより、オレフィンを重合させるプロセスであって、この重合調整剤がエチルアルミニウムビス (N, N-ジフェニルアミド) およびジ (2, 7-ジメチル-6-オクテン-1-イル) アルミニウム N, N-ジフェニルアミドからなる群から選択されることを特徴とするプロセス。

30

【0150】

20. この金属錯体が4族金属錯体であり、そしてこの共触媒がルイス酸または非配位性コンパチブルアニオンのトリヒドロカルビルアンモニウム塩である、第十九実施形態に記載のプロセス。

【0151】

40

21. エチレンとスチレンを含んでなる混合物を重合条件下で金属錯体、共触媒および重合調整剤を含んでなる触媒組成物と接触させることにより、擬ランダムコポリマーを形成するエチレンとスチレンを共重合させるプロセスであって、

この金属錯体が (1H-シクロペンタ [1] フェナントレン-2-イル) ジメチル (t-ブチルアミド) シランチタンジメチルを含んでなり；

この共触媒がトリス (ペンタフルオロフェニル) ホウ素またはテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートトリアルキルアンモニウム塩を含んでなり；そして

この重合調整剤がエチルアルミニウムビス (N, N-ジフェニルアミド) およびジ (2, 7-ジメチル-6-オクテン-1-イル) アルミニウム N, N-ジフェニルアミドからなる群から選択されることを特徴とするプロセス。

50

【0152】

22. エチレンと1-オクテンを含んでなる混合物を重合条件下で金属錯体、共触媒および重合調整剤を含んでなる触媒組成物と接触させることにより、コポリマーを形成するエチレンと1-オクテンを共重合させるプロセスであって、

この金属錯体がチタンの3-アミノ-置換インデン-1-イル錯体を含んでなり；

この共触媒がトリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素またはテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーートのトリアルキルアンモニウム塩を含んでなり；そして

この重合調整剤が α -ブタノールとトリオクチルアルミニウムとの1：1モルの反応生成物；2，6-ジフェニルフェノール、2，6-ジ（ α -ブチル）-4-メチルフェノール、フェノールおよび α -ブチルジ（メチル）ヒドロキシシランとトリイソブチルアルミニウムとの1：1モルの反応生成物；ジ（ n -ペンチル）アミンとトリイソブチルアルミニウムとの2：1モルの反応生成物；2，6-ジフェニルフェノールおよび α -ブチルジ（メチル）ヒドロキシシランとトリエチルアルミニウムとの2：1モルの反応生成物；2，6-ジフェニルフェノール、2，6-ジ（ α -ブチル）-4-メチルフェノール、フェノール、 α -ブタノール、1-ドデカノール、 α -ブチルジ（メチル）ヒドロキシシランおよび p -メトキシフェノールとトリオクチルアルミニウムとの1：1モルの反応生成物；および2，6-ジフェニルフェノール、2，6-ジ（ α -ブチル）-4-メチルフェノールおよび α -ブチルジ（メチル）ヒドロキシシランとトリ（オクチル）アルミニウムとの2：1モルの反応生成物からなる群から選択される化合物を含んでなることを特徴とするプロセス。

10

20

【0153】

23. この金属錯体が（N-1，1-ジメチルエチル）-1，1-ジメチル-1-（（1，2，3，3a，7a- η ）-3-（テトラヒドロ-1H-ピロール-1-イル）-1H-インデン-1-イル）シラナミナト-（2-）-N-）-チタン（II）1，3-ペンタジエンまたは（N-1，1-ジメチルエチル）-1，1-（4- n -ブチルフェニル）-1-（（1，2，3，3a，7a- η ）-3-（1，3-ジヒドロ-2H-イソインドル-2-イル）-1H-インデン-1-イル）シラナミナト-（2-）-N-）-ジメチルチタンを含んでなり、そしてこの重合調整剤が（ α -ブチルジメチルシロキシ）ジイソブチルアルミニウムまたはビス（ α -ブチルジメチルシロキシ）オクチルアルミニウムを含んでなる、第二十二実施形態に記載のプロセス。

30

【0154】

24. エチレンと1-オクテンを含んでなる混合物を重合条件下で金属錯体、共触媒および重合調整剤を含んでなる触媒組成物と接触させることにより、コポリマーを形成するエチレンと1-オクテンを共重合させるプロセスであって、

この金属錯体がチタンの s -インダセニルシラナミナト錯体を含んでなり；

この共触媒がトリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素またはテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーートのトリアルキルアンモニウム塩を含んでなり；そして

この重合調整剤がフェニルナフチルアミン、トリエチルヒドロキシシラン、 n -ブタノール、または安息香酸とトリイソブチルアルミニウムとの1：1モルの反応生成物；2，6-ジフェニルフェノール、4-メチル-2，6-ジ（ α -ブチル）フェノール、トリエチルヒドロキシシラン、 n -ブタノールまたは2-ヒドロキシメチルフランとトリオクチルアルミニウムとの反応生成物；およびフェノールまたは2-（ヒドロキシメチル）ピリジンとジブチルマグネシウムとの反応生成物からなる群から選択される化合物を含んでなることを特徴とするプロセス。

40

【0155】

25. この金属錯体が〔N-（1，1-ジメチルエチル）-1，1-ジメチル-〔1，2，3，3a，8a- η ）-1，5，6，7-テトラヒドロ-2-メチル- s -インダセン-1-イル〕シラナミナト（2-）-N〕チタン（II）1，3-ペンタジエンを含んでなり、そしてこの重合調整剤が（フェニル（ナフチル）アミノ）ジイソブチルアルミニウム、（トリエチルシロキシ）ジイソブチルアルミニウム、（ n -ブトキシ）-ジイソブ

50

チルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムベンゾエート；2，6-ジフェニルフェノキシ（ジオクチル）アルミニウム、4-メチル-2，6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ）ジオクチルアルミニウム、（トリエチルシロキシ）ジオクチルアルミニウム、（*n*-ブトキシ）-ジオクチルアルミニウム、（2-フラニルメトキシ）ジオクチルアルミニウム；フェノキシ-*n*-ブチルマグネシウムまたは（2-ピリジニルメトキシ）-*n*-ブチルマグネシウムを含んでなる、第二十四実施形態に記載のプロセス。

【0156】

26. エチレンとプロピレンを含んでなる混合物を重合条件下で金属錯体、共触媒および重合調整剤を含んでなる触媒組成物と接触させることにより、コポリマーを形成するエチレンとプロピレンを共重合させるプロセスであって、

この金属錯体がハフニウムとピリジルアミンの錯体を含んでなり；

この共触媒がトリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素またはテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトリアルキルアンモニウム塩を含んでなり；そして

この重合調整剤がトリ（ C_{2-20} アルキル）アルミニウムとビス（トリメチルシリル）アミン、1-オクタノール、1-ドデカノール、フェノール、4-メチル-2，6-ジ（*t*-ブチル）フェノール、または*t*-ブチルジメチルシロキサンとの反応生成物を含んでなることを特徴とするプロセス。

【0157】

27. この金属錯体が2-[N-(2，6-ジイソプロピルフェニルアミド)-*o*-イソプロピルフェニルメチル]-6-(2- η -1-ナフチル)-ピリジルハフニウム（I V）ジメチルを含んでなり、この共触媒がメチルジ（ C_{14-18} ）長鎖アルキルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート塩の混合物を含んでなり、そしてこの重合調整剤が（ドデシルオキシ）ジオクチルアルミニウム、（ビス（トリメチルシリル）アミノ）ジオクチルアルミニウム、フェノキシジオクチルアルミニウム、（4-メチル-2，6-ジ（*t*-ブチル）フェノキシ）ジオクチルアルミニウム、（*t*-ブチルジメチルシロキシ）ジオクチルアルミニウム、ビス（トリメチルシリル）アミノジエチルアルミニウムまたはビス（*t*-ブチルジメチルシロキシ）イソプロピルアルミニウムを含んでなる、第二十六実施形態に記載のプロセス。

（実施例）

【0158】

本発明が特に開示されなかったあらゆる成分の不在下でも操作可能であるということは理解される。次の実施例は本発明の更なる例示に提供され、そして限定するものとして解釈されるべきでない。特記しない限り、すべての部およびパーセントは重量基準で表現される。用語「一晚」は、使用される場合には、ほぼ16-18時間の時間を指し、「室温」は、使用される場合には、約20-25℃の温度を指し、そして「混合アルカン」は Exxon Mobil Chemicals, Inc から Isopar E（商標）の商標で市販されている水素化プロピレンオリゴマー、大部分 C_6-C_{12} イソアルカンの混合物を指す。

【0159】

触媒組成物ライブラリー作製

16×13mL 反応器組を備えた Chemspeed（商標）合成装置、モデル ASW 2000（Chemspeed, Inc. から入手し得る）を用いるロボット合成により、重合調整剤として試験するための化合物のライブラリーを作製する。通常、全部で80個の反応器に対して5組の還流コンデンサー付きの16X13mLの反応器をロボットデッキ上に設置する。各ライブラリーに対する試剤をドライボックス中で作製し、そしてロボットデッキに移す。これら試剤をこの作製し、収めるのに使用されるバイアルを使用前にオープン中150℃で少なくとも4時間乾燥するすべての反応を不活性雰囲気で行う。

【0160】

ソフトウェア制御を用いて、この反応器を110℃で少なくとも4時間真空で、続いて

110℃で60分間アルゴンパージ下で加熱して、反応器を乾燥する。次に、この反応器を周囲温度まで冷却する。このカニユーレと試料ループを乾燥窒素により満たし、次に試料ループ（通常、10000あるいは25000μL）の容積をトルエン中の1MのAlEt₃により吸引することにより、試料ループを不動態化する。次に、この溶液をリンスステーションにおいて捨て、そしてカニユーレと試料ループを新しいトルエンによりリンスする。液体取り扱い装置を用いて、80個の反応器を第1の試剤（トリアルキルアルミニウム）溶液により装填する。渦発生装置を開始（800rpm）し、そして反応器のジャケット温度を25℃に設定し、還流コンデンサーを5℃に設定する。次に、第2の試剤溶液（アミンまたはアルコール）を5mL／分の添加速度で反応器に装填する。添加がすべて完結した後、この反応器をアルゴン下で閉じ、そして100℃で5時間加熱し、次に50℃まで冷却し、その後渦発生を停止する。

10

【0161】

次に、試剤トレーを変えて、20mLの試料バイアルを収める。液体取り扱い装置を用いて、各反応器の内容物をセラムキャップ付きの20mLバイアルに移す。次に、この試料を希釈して、所望の重合調整剤のほぼ0.1M溶液を得る。この生成物を移した後、この試料を合成装置パージボックスの窒素雰囲気下でキャップし、そして使用前の貯蔵のためにドライボックスに移す。

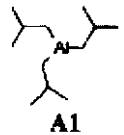
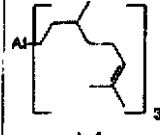
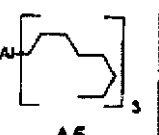
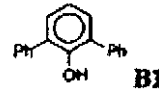
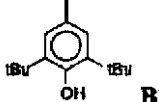
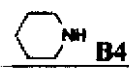
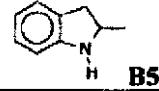
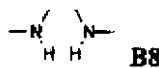
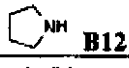
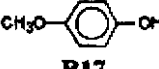
【0162】

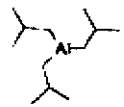
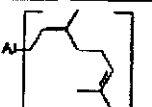
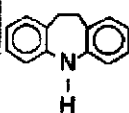
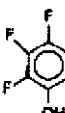
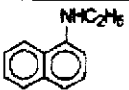
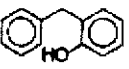
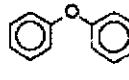
1等量あるいは2等量の第2の試剤（B）を第1の試剤（A）と炭化水素希釈剤、通常ヘキサンまたはヘプタン中で反応させて、更なるスクリーニングのために化合物のライブラリーを生成させる。この試剤を初めに20－25℃で接触させ、続いて還流において数時間加熱する。試験される試剤の対を表1に示す。この生成物は、2等量のB3を1等量のA2を組み合わせるときに得られた（B3）₃A₂（3B群と2A群の生成物）を除いて、対応する化学量論的な反応生成物である。

20

【表 1】

表 1

	 A1		 A2		 A3		 A4		 A5	
	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1
 B1	B1A1	B1 ₂ A1	B1A2	B1 ₂ A2	B1A3	B1 ₂ A3	B1A4	B1 ₂ A4	B1A5	B1 ₂ A5
 B2	B2A1	B2 ₂ A1	B2A2	B2 ₂ A2	B2A3	B2 ₂ A3	B2A4	B2 ₂ A4	B2A5	B2 ₂ A5
Ph ₂ NH, B3	B3A1	B3 ₂ A1	B3A2	B3 ₂ A2	B3A3	B3 ₂ A3	B3A4	B3 ₂ A4	B3A5	B3 ₂ A5
 B4	B4A1	B4 ₂ A1	B4A2	B4 ₂ A2	B4A3	B4 ₂ A3	B4A4	B4 ₂ A4	B4A5	B4 ₂ A5
 B5	B5A1	B5 ₂ A1	B5A2	B5 ₂ A2	B5A3	B5 ₂ A3	B5A4	B5 ₂ A4	B5A5	B5 ₂ A5
(benzyl) ₂ NH B6	B6A1	B6 ₂ A1	B6A2	B6 ₂ A2	B6A3	B6 ₂ A3	B6A4	B6 ₂ A4	B6A5	B6 ₂ A5
(i-Pr) ₂ NH B7	B7A1	B7 ₂ A1	B7A2	B7 ₂ A2	B7A3	B7 ₂ A3	B7A4	B7 ₂ A4	B7A5	B7 ₂ A5
 B8	B8A1	B8 ₂ A1	B8A2	B8 ₂ A2	B8A3	B8 ₂ A3	B8A4	B8 ₂ A4	B8A5	B8 ₂ A5
(Me ₃ Si) ₂ NH B9	B9A1	B9 ₂ A1	B9A2	B9 ₂ A2	B9A3	B9 ₂ A3	B9A4	B9 ₂ A4	B9A5	B9 ₂ A5
Ph-OH, B10	B10A1	B10 ₂ A1	B10A2	B10 ₂ A2	B10A3	B10 ₂ A3	B10A4	B10 ₂ A4	B10A5	B10 ₂ A5
t-Bu-OH, B11	B11A1	B11 ₂ A1	B11A2	B11 ₂ A2	B11A3	B11 ₂ A3	B11A4	B11 ₂ A4	B11A5	B11 ₂ A5
 B12	B12A1	B12 ₂ A1	B12A2	B12 ₂ A2	B12A3	B12 ₂ A3	B12A4	B12 ₂ A4	B12A5	B12 ₂ A5
1-ドデカノール B13	B13A1	B13 ₂ A1	B13A2	B13 ₂ A2	B13A3	B13 ₂ A3	B13A4	B13 ₂ A4	B13A5	B13 ₂ A5
1-オクタデカノール B14	B14A1	B14 ₂ A1	B14A2	B14 ₂ A2	B14A3	B14 ₂ A3	B14A4	B14 ₂ A4	B14A5	B14 ₂ A5
(t-Bu)(Me) ₂ SiOH B15	B15A1	B15 ₂ A1	B15A2	B15 ₂ A2	B15A3	B15 ₂ A3	B15A4	B15 ₂ A4	B15A5	B15 ₂ A5
HN(n-C ₃ H ₇) ₂ B16	B16A1	B16 ₂ A1	B16A2	B16 ₂ A2	B16A3	B16 ₂ A3	B16A4	B16 ₂ A4	B16A5	B16 ₂ A5
 B17	B17A1	B17 ₂ A1	B17A2	B17 ₂ A2	B17A3	B17 ₂ A3	B17A4	B17 ₂ A4	B17A5	B17 ₂ A5

	 A1		Al(Et) ₃ A2		Al(Mc) ₃ A3		 A4		 A5	
	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1
 B18	B18A1	B18 ₂ A1	B18A2	B18 ₂ A2	B18A3	B18 ₂ A3	B18A4	B18 ₂ A4	B18A5	B18 ₂ A5
 B19	B19A1	B19 ₂ A1	B19A2	B19 ₂ A2	B19A3	B19 ₂ A3	B19A4	B19 ₂ A4	B19A5	B19 ₂ A5
 B20	B20A1	B20 ₂ A1	B20A2	B20 ₂ A2	B20A3	B20 ₂ A3	B20A4	B20 ₂ A4	B20A5	B20 ₂ A5
 B21	B21A1	B21 ₂ A1	B21A2	B21 ₂ A2	B21A3	B21 ₂ A3	B21A4	B21 ₂ A4	B21A5	B21 ₂ A5
 B22	B22A1	B22 ₂ A1	B22A2	B22 ₂ A2	B22A3	B22 ₂ A3	B22A4	B22 ₂ A4	B22A5	B22 ₂ A5
 B23	B23A1	B23 ₂ A1	B23A2	B23 ₂ A2	B23A3	B23 ₂ A3	B23A4	B23 ₂ A4	B23A5	B23 ₂ A5

10

20

40

【実施例 1】

【0163】

ポリマー分子量の決定のために迅速ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (HTGPC) を備えた 48 個のセル平行圧力反応器 (PPR) 中でエチレンとスチレンの混合物の重合における前出の組成物の評価を行う。重合を行うために、各セルに 16 mL のガラス挿入物を嵌める。この触媒組成物中で使用される金属錯体は、米国特許第 6,150,297 号の教示にしたがって製造された、(1H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-イル)ジメチル(テ-ブチルアミド)シラン-チタンジメチル(C1)(100ナノモル)である。C1の構造を図1に開示する。この共触媒は、メチルジ(C₁₄₋₁₈)長鎖アルキルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート塩の混合物(110ナノモル)である。この候補の重合調整剤(PM)を5、15、50および200のPM:Tiモル比で、120℃の重合温度で、そして200psi(1.4MPa)の圧力で試験した。各反応器中に存在するスチレンの量は611μL(533マイクロモル)である。試剤の詳細を表2に示す。

【表 2】

表 2

反応試剤	量	濃度 (モル)
トルエン (溶媒)	PM量により様々	無
エチレン	200 psig (1.4MPa)	0.48M
共触媒 0.011M トルエン中	100 μ L (110 ナノモル)	1.71×10^{-5} M
重合調整剤 (PM) 0.050M トルエン/ヘキサン中		
5:1	10 μ L (500 ナノモル)	7.75×10^{-5} M
15:1	30 μ L (1,500 ナノモル)	23.2×10^{-5} M
50:1	100 μ L (5,000 ナノモル)	77.5×10^{-5} M
200:1	400 μ L (20,000 ナノモル)	310×10^{-5} M
スチレン (コモノマー)	611 μ L (533 μ mol)	0.827M
共触媒 0.010M トルエン中	100 μ L (100 ナノモル)	1.55×10^{-5} M
	6450 μ L 全量	

【0164】

各 16 mL のガラス挿入物の空の重量をロボットにより測定する。トルエン (変数) を各反応器セルの中に量り込む。次に、この反応器を攪拌 (800 rpm) し、そして運転温度 120 °C まで加熱する。このとき、すべての反応器をエチレンにより飽和させ、そして各個別反応器を共触媒と重合調整剤の予備混合物により装填し、続いてスチレンを装填する。次に、温度を 120 °C で維持し、そして圧力を 200 psi (1.4 MPa) で維持しながら、触媒を添加することによりこの重合反応を開始する。エチレンを必要に応じて供給しながら、この反応を 10 分間進行させる。運転時間の後、反応器をアルゴン中の 5 パーセントの CO₂ によりクエンチする。すべての反応器をクエンチした後、冷却し、通気させる。揮発分を遠心分離機中真空下で一晩除去する。

【0165】

1) 効率、2) 最少の高結晶性区分の形成および、3) PM/Ti 比の関数としてのエチレン転換の望ましいプロフィールの 3 つの要求に基づいて、重合結果を評価する。1 つまたはそれ以上の前出の基準に合致する重合調整剤を表 3 に示す。トリイソブチルアルミニウム変成メチルアルモキサン (MMAO-3A、Akzo-Noble Corporation から入手し得る) を重合調整剤として使用する標準の触媒組成物 (比較例) に対して効率を測定する。しかしながら、最小および最大の PM 含量 (それぞれ 5 および 200 の Al/Ti 比) に対する結果が統計的に疑わしいために、15 および 50 の Al/Ti 比で得られる結果のみに基づいて効率をスクリーニングする。比較例と等しいか、あるいはそれよりも良好な効率を与える重合調整剤がこの明細書中の使用に好ましい。表 3 中に、この標準による許容し得る効率性能を数字 1 により示す。

【0166】

高結晶性区分 (HCF) はスチレン組み込みのレベルが極めて低く、したがって高結晶

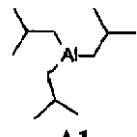
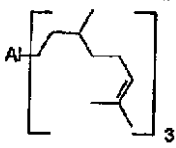
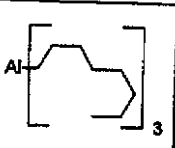
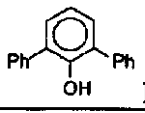
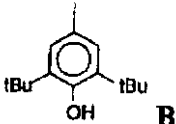
性であるエチレン／スチレンインターポリマー（E S I）を指す。これは一般に溶液重合工程において低溶解性のものであり、そして反応器操作性が劣ることと関連する。このようなH C Fポリマーの存在はこのポリマーのG P Cプロットから識別可能である。高重合温度の使用は、このポリマー中に著しい量のH C Fが存在することと関連する操作性の問題を少なくとも部分的に軽減するが、この存在は製品性質に及ぼす悪影響によっても一般に望ましくない。したがって、最少のH C F形成を生じる重合調整剤が所望される。表3においては、E S IのG P Cプロット中で識別可能な許容し得る（非検出可能な、あるいは最少の）H C Fを数字2により示す。

【0167】

エチレン重合プロファイルは、少なくとも経済的に正当化可能であるP M：T iの範囲内のP M：T iモル比の関数としての最大のエチレン転換の欠如を指す。このような最大の存在は、特に更なる重合調整剤の使用が迅速な触媒効率の損失（ピーク形成プロファイル）を生じる場合には、運転者が重合時の重合調整剤含量を常に調整して、重合活性に及ぼす悪影響を回避することを必要とする。関心のある範囲で増加するか、あるいは高い比における顕著な活性損失無しで平坦部に達する効率プロファイルが最も所望される。表3においては、許容し得る転換性能（平坦部または上昇部）が数字3により識別され、プロファイルの上昇が認められる。少なくとも1つの許容し得るP Mを有する、試験される第2の成分のみを表3に示す。

【表 3】

表 3 : E S I 重合結果

	 A1		Al(Et)₃ A2		Al(Me)₃ A3		 A4		 A5	
	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1
 B1	B1A1 1, 3		B1A2 1, 2	B1 ₂ A2 1			B1A4 1, 3	B1 ₂ A4 1	B1A5 1, 3*	B1 ₂ A5 1, 3*
 B2						B2 ₂ A3 1, 3	B2A4 1, 3.			
Ph ₂ NH, B3		B3 ₂ A1 1, 3*		B3 ₃ A2 ₂ 1, 2, 3			B3A4 1, 2, 3*			
(Me ₃ Si) ₂ NH B9	B9A1 1					B9 ₂ A3 1		B9 ₂ A4 1	B9A5 1, 3*	
Ph-OH, B10									B10A5 1, 3*	
t-Bu-OH, B11										
 B12							B12A4 1, 3		B12A5 1, 3*	
1-ドデカノール B13							B13A4 1, 3			
1-オクタデカノール B14	B14A1 1, 3*	B14 ₂ A 1, 3*					B14A4 1	B14 ₂ A 1, 3*	B14A5 1, 3*	

*試験された範囲全体に対して A 1 / T i 比の関数として上昇するエチレン転換率も呈する

【0168】

所定の金属錯体／共触媒組み合わせ物に対する前出の要求の2つ、最も好ましくは3つ全部を満たす重合調整剤が特に好ましい。試験されたもののうち2つの重合調整剤 B 3₃ A 2₂ および B 3 A 4 (表 3 で太字タイプで示す) のみが前出のスクリーンの3つの要求をすべて満足する。これらの重合調整剤はビス (N, N-ジフェニルアミド) エチルアルミニウムおよび N, N-ジフェニルアミドビス (2, 7-ジメチル-6-オクテン-1-イル) アルミニウムと同定される。

【実施例 2】

【0169】

2 a) 1-オクテンをスチレンの代わりに使用することを除いて、実施例 1 の重合条件を実質的に繰り返し、そして重合を混合アルカン溶媒中 135℃で行って、エラストマー型エチレン／1-オクテンコポリマーを製造する。トリイソブチルアルミニウム (A 1) トリエチルアルミニウム (A 2) およびトリオクチルアルミニウム (A 5) の3種のアルミニウム含有試剤のみを使用して、新しい重合調整剤ライブラリーを作製する。

【0170】

この触媒組成物で使用される触媒前駆体は、米国特許第 6, 268, 444 号の教示に

したがって作製される、チタンの 3-アミノ-置換インデン-1-イル錯体、(N-1, 1-ジメチルエチル)-1, 1-ジメチル-1-((1, 2, 3, 3a, 7a-η)-3-(テトラヒドロ-1H-ピロール-1-イル)-1H-インデン-1-イル)シラナミナト-(2-)-N-)-チタン(II) 1, 3-ペンタジエン(C2)およびUS2003/0004286の教示にしたがって作製される、(N-1, 1-ジメチルエチル)-1, 1-((4-n-ブチルフェニル)-1-((1, 2, 3, 3a, 7a-η)-3-(1, 3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデン-1-イル)シラナミナト-(2-)-N-)-ジメチルチタン(C3)である。C2およびC3の構造を図2および3で開示する。この共触媒はメチルジ(C₁₄₋₁₈)長鎖アルキルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート塩の混合物である。加えて、Ti基準で5:1のモル比の掃去剤のトリイソプロピルアルミニウム変成メチルアルモキサン(MMAO3A, Akzo-Noble Corporationから入手し得る)をすべての配合物において使用して、反応混合物中の不純物と反応させる。

【0171】

範囲を見出す実験を行って、試験される各温度において満足な量の様々の成分を求める。活性が装置の能力を超えることなく測定可能であるように条件を選択する。135℃において、エチレン圧力を194 psig (1.44 MPa)となるように選択し、ヘキサン溶媒の量を6.0 μLとし、そして使用される1-オクテンの量を819 μLとする。更なる代表的な条件を表4に示す。

【表4】

表4

触媒 (C2)	85 μL	17 ナノモル	触媒 (C3)	100 μL	20 ナノモル
共触媒	85 μL	20 ナノモル	共触媒	100 μL	24 ナノモル
MMAO	85 μL	85 ナノモル	MMAO	85 μL	100 ナノモル
PM	85 μL	850 ナノモル	PM	85 μL	1000 ナノモル

【0172】

各実験において、反応器セルを溶媒により装填し、続いて1-オクテン、MMAOおよびPM(コントロールランに対しては、PMを省略する)により装填した。次に、このセルを135℃まで加熱し、そしてエチレンガスにより加圧する。触媒と共触媒を液体取り扱い装置によりバイアル中で予備混合し、そして反応器の中に注入して、重合を開始する。反応時間の10分後あるいは120 psig (0.93 MPa)までの圧力減少時に、二酸化炭素によりクエンチングすることにより、重合を停止する。

【0173】

PM選択を各PPRラン内で2回スクリーニングする。このことは、MMAOをAl:Tiモル比5:1で使用し、そしてPM候補を使用しない4つのコントロール反応と共にライブラリー当たり22個の候補化合物を可能とする。すべてのPM重合に対するPM:Tiモル比は50:1である。各触媒に対する7つのライブラリーをスクリーニングし、合計154個の試験された重合調整剤を準備する。重合結果をPMが存在しない標準的な触媒組成物と比較した活性に基づいて評価する。各触媒に対する上位10個の候補とこれらの相対的な触媒活性を表5に報告する。

【表 5】

表 5 : エチレン / 1-オクテンの 135℃ の重合結果

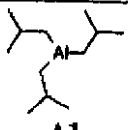
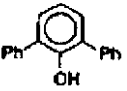
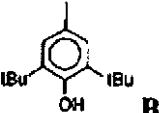
	 A1		Al(Et)₃ A2		 A5	
	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1
 B1	C2 (1.42)			C1 (1.81)	C1 (1.81)	C1 (1.81)
 B2	C2 (1.40)				C1 (1.81) C2 (1.37)	C2 (1.42)
Ph-OH, B10	C2 (1.84)				C2 (1.74)	
t-Bu-OH, B11					C2 (1.70)	
1-ドデカノール B13					C2 (1.74)	
1-オクタデカノール B14						
(t-Bu)(Me) ₂ SiOH B15	C1 (1.75) C2 (1.44)			C1 (1.75)	C1 (1.35)	C1 (1.35) C2 (1.29)
HN(n-C ₅ H ₁₁) ₂ B16		C1 (1.35)				
 B17					C1 (1.60)	

表 5 : エチレン / 1-オクテンの 135℃ の重合結果

【0174】

135℃において、前出の金属錯体の一方または他方と共に、最良の重合調整剤は、
 ーブタノールとトリオクチルアルミニウムとの1：1モルの反応生成物、すなわちジオク
 チルーブトキシアルミニウム；2，6-ジフェニルフェノール、2，6-ジ（ーブチ
 ル）-4-メチルフェノール、フェノールおよびーブチルジ（メチル）ヒドロキシシラ
 ンとトリイソブチルアルミニウムとの1：1モルの反応生成物；ジ（n-ペンチル）アミ
 ンとトリイソブチルアルミニウムとの2：1モルの反応生成物；2，6-ジフェニルフェ
 ノールおよびーブチルジ（メチル）ヒドロキシシランとトリエチルアルミニウムとの2
 ：1モルの反応生成物；2，6-ジフェニルフェノール、2，6-ジ（ーブチル）-4
 -メチルフェノール、フェノール、ーブタノール、1-ドデカノール、ーブチルジ（
 メチル）ヒドロキシシランおよびp-メトキシフェノールとトリオクチルアルミニウムと
 の1：1モルの反応生成物；および2，6-ジフェニルフェノール、2，6-ジ（ーブチ
 ル）-4-メチルフェノールおよびーブチルジ（メチル）ヒドロキシシランとトリ
 （オクチル）アルミニウムとの2：1モルの反応生成物である。これらの反応生成物は、
 （2，6-ジフェニルフェノキシ）ジ（i-ブチル）アルミニウム、（2，6-ジ（ーブチ
 ル）-4-メチルフェノキシ）ジ（i-ブチル）アルミニウム、フェノキシジ（i-ブチ
 ル）アルミニウム、（ーブチルジ（メチル）シロキシ）ジ（i-ブチル）アルミニウ
 ム、（ジ（n-ペンチル）アミノ）ジ（i-ブチル）アルミニウム、ビス（ジ（2，6-

フェニル) フェノキシ) エチル-アルミニウム、ビス((t-ブチル) ジメチルシロキシ) エチルアルミニウム、(2, 6-ジフェニルフェノキシ) ジオクチルアルミニウム、2, 6-ジ(t-ブチル)-4-メチルフェノキシ) ジオクチルアルミニウム、(フェノキシ) ジオクチルアルミニウム、(t-ブトキシ) ジオクチルアルミニウム、(n-ドデシルオキシ) ジオクチルアルミニウム、((t-ブチル) ジ(メチル) シロキシ) ジオクチルアルミニウム、(4-メトキシフェノキシ) ジオクチルアルミニウム、ビス((2, 6-ジフェニル) フェノキシ) オクチルアルミニウム、ビス(2, 6-ジ(t-ブチル)-4-メチルフェノキシ) オクチルアルミニウムおよびビス(t-ブチルジ(メチル) シロキシ) オクチルアルミニウムの化合物を主として含んでなる。3つの前出のPMは、両方の金属錯体、すなわち(t-ブチルジ(メチル)-シロキシ) ジイソブチルアルミニウム、(2, 6-ジ(t-ブチル)-4-メチルフェノキシ) ジオクチルアルミニウムおよびビス(t-ブチルジ(メチル) シロキシ) オクチルアルミニウムと共に改善された活性を与えた。

10

【0175】

2b) 次に、135℃での22個の最良のPM候補を160℃での両方の金属錯体によりエチレン/1-オクテン共重合性について再試験する。この一連の実験においては、エチレン圧力を200 psig (1.48 MPa)まで増加し、そして使用される1-オクテンの量は227 μLである。更なる試剤量を表6に示す。

【表6】

20

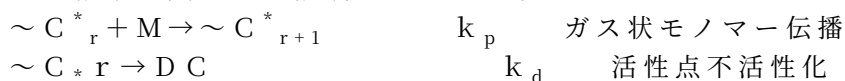
表6

触媒 (C2)	250 μL	50 ナノモル	触媒 (C3)	300 μL	60 ナノモル
共触媒	250 μL	60 ナノモル	共触媒	300 μL	72 ナノモル
MMAO	250 μL	250 ナノモル	MMAO	300 μL	300 ナノモル
PM	250 μL	2500 ナノモル	PM	300 μL	3000 ナノモル

30

【0176】

反応の10分後あるいは120 psig (0.93 MPa)までの圧力低下時に、転換データ収集を停止する。反応を10分前に停止した場合(目標圧力に到達したために)に得られる結果を更によく説明するために、



(式中、

$\sim C_r^*$ は鎖長rの成長鎖であり、

Mはモノマーであり、

DCは不活性化したポリマー鎖であり、

k_p はガス状モノマーの成長速度定数であり、そして

k_d は活性点不活性化速度定数である)

の重合モデルを用いて計算し、式

40

【数3】

$$\text{uptake} = \frac{k_p \cdot [M]_{\text{liquid}} [C]_0 [1 - \exp(-k_d \cdot t)]}{k_d} \quad \text{Eq 1}$$

50

(式中、

[M] 液体は液相中のガス状モノマー濃度であり、そして

[C]₀ は t = 0 における触媒の初期濃度である)

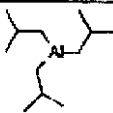
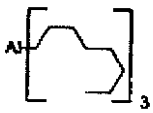
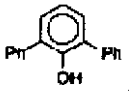
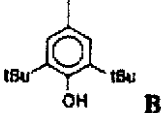
により Levenberg-Marquart 非線形回帰法により求めて、時間 (t 秒での) に対する全ガス状モノマー吸収として計算される、5 分間の転換率に基づいて、活性を評価する。

【0177】

次に、上式を使用して、各 PPR セルから得られる転換率-時間データをフィットさせる。実質的に W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, "Numerical Recipes in C", Second Edition, Cambridge University Press (1997) に記載されている Levenberg-Marquart 非線形回帰法を使用して、上式をこのデータにフィットさせ、そして動的速度定数 k_p および k_d を評価する。次に、各セルに対する見積もられた速度定数を上式に置換することにより、5 分 (t = 300 秒) 後のエチレン転換率 (kPa での圧力低下) を計算し、そして各 PPR セルにおける触媒活性をランク付けするのに使用する。160 °C における両方の触媒に対する上位 10 のランキングを表 7 に示す。PM 候補を使用せず (MMAO 単独) に得られる平均 5 分間のモノマー吸収に対して、結果を各金属錯体に対して 5 : 1 の Al : Ti モル比において表す。(MMAO を用いる対応する平均の 5 分間のモノマー吸収は $C_2 = 541 kPa$ 、 $C_3 = 472 kPa$ である)。添え字 1-10 は順位 1 = 最良、10 = 最悪を示す。すべての示される実験は、MMAO 単独を用いて得られるものよりも、少なくとも 42 パーセント大きい 5 分間のモノマー吸収を有するものであった (すなわち、相対的な活性 = 1.42)。

【表 7】

表 7 : エチレン / 1-オクテンの 160 °C でのモノマー吸収結果 (kPa)

	 Al1		Al(Ft)₃ A2		 A5	
	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1
 B1	C3 (1.63 ⁷)			C2 (1.44 ⁹)	C2 (1.53 ⁷) C3 (1.70 ⁴)	C3 (1.51 ⁸)
 B2	C2 (1.52 ⁸) C3 (1.47 ⁶)				C2 (1.58 ⁶)	
Ph-OH, B10					C2 (1.65 ⁴) C3 (1.69 ⁶)	
t-Bu-OH, B11					C2 (1.70 ²) C3 (1.80 ²)	
 B12						
1-ドデカノール B13					C2 (1.64 ⁵) C3 (1.80 ³)	
1-オクタデカノール B14						
(t-Bu)(Me) ₂ SiOH B15	C2 (1.82 ¹) C3 (1.81 ¹)				C2 (1.42 ¹⁰) C3 (1.44 ¹⁰)	C2 (1.68 ³) C3 (1.69 ³)

【0178】

表5および7を比較することにより、両方の金属錯体に対して135℃における活性の改善および160℃における計算された5分間の活性の改善を示す唯一の触媒／重合調整剤組み合わせ物は、(t-ブチル)ジメチルヒドロキシシランとトリ(i-ブチル)アルミニウムとの1:1モルの反応生成物、すなわち(t-ブチルジメチルシロキシ)-ジ(イソブチル)アルミニウムおよび(t-ブチル)ジメチルヒドロキシシランとトリオクチルアルミニウムの1:2モルの反応生成物、すなわちビス(t-ブチルジメチルシロキシ)オクチルアルミニウムであるということがわかる。

【実施例3】

【0179】

触媒前駆体として使用される金属錯体がチタンのs-インダセニルシラナミナト錯体、
 [N-(1,1-ジメチルエチル)-1,1-ジメチル-[1,2,3,3a,8a-η
]-1,5,6,7-テトラヒドロ-2-メチル-s-インダセン-1-イル]シラナミ
 ナト(2-)-N]チタン(II)1,3-ペンタジエン(C4)(米国特許第5,96
 5,756号の教示にしたがって作製した)であることを除いて、実施例2a)の反応条
 件を実質的に繰り返す。C4の構造を図4に開示する。この共触媒は、触媒前駆体に基づ
 いて1.2:1のモル比で使用されるメチルジ(C₁₄₋₁₈)長鎖アルキルアンモニウムテ
 トラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート塩の混合物である。トリイソプロピルアル
 ミニウム変成メチルアルモキサシ(MMAO-3A, Akzo-Noble Corpora
 tionから入手し得る)を掃去剤としてチタン基準のモル比で5:1で添加する。重
 合温度は135℃である。すべての重合を混合アルカン溶媒(Isopar(商標)E,
 Exxon Mobil Chemicals, Inc.から入手し得る)中50:1、
 25:1および10:1のPM:Tiモル比で行う。初期のエチレン圧力は200psig
 (1.48MPa)であり、そして使用する1-オクテンの量は227μLである。制御
 をPM候補の不在下で行い、すべての他の反応条件を同一のまま留める。10分間の重
 合後1.00よりも大きい相対的なエチレン吸収を示すPM候補とPM:Tiモル比(カ
 ッコ内)を表8に示す。掲げたすべてのPM候補は示した反応試剤の1:1モルの反応生
 成物である。改善された活性を示す化合物は、フェニルナフチルアミン、トリエチルヒド
 ロキシシラン、n-ブタノールまたは安息香酸とトリイソブチルアルミニウムとの反応生
 成物; 2,6-ジフェニルフェノール、4-メチル-2,6-ジ(t-ブチル)フェノール、
 トリエチルヒドロキシシラン、n-ブタノールまたは2-ヒドロキシメチルフランと
 トリオクチルアルミニウムとの反応生成物; およびフェノールまたは2-(ヒドロキシメ
 チル)ピリジンとジブチルマグネシウムとの反応生成物である。これらの金属含有化合物
 は、(フェニル(ナフチル)アミノ)ジイソブチルアルミニウム、(トリエチルシロキシ)
 ジイソブチルアルミニウム、(n-ブトキシ)ジイソブチルアルミニウム、ジイソブチ
 ルアルミニウムベンゾエート; 2,6-ジフェニルフェノキシ(ジオクチル)アルミニウ
 ム、4-メチル-2,6-ジt-ブチルフェノキシ(ジオクチル)アルミニウム、(トリエ
 チルシロキシ)ジオクチルアルミニウム、(n-ブトキシ)ジオクチルアルミニウム、(2-
 フランイルメトキシ)ジオクチルアルミニウム、フェノキシ-n-ブチルマグネシウ
 ムおよび(2-ピリジニルメトキシ)-n-ブチルマグネシウムとして同定される。

【0180】

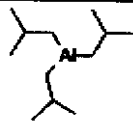
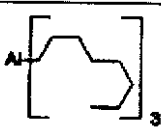
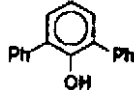
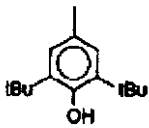
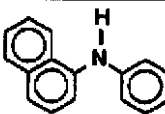
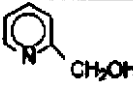
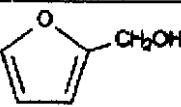
加えて、前出のマルチ反応器を使用することにより、ルイス塩基官能基を欠くアルミニ
 ウム化合物は、本発明の反応条件下で比較的良好な活性を有することが見出された。化合
 物、ジ-i-ブチルアルミニウムヒドリドは、Ti基準で10:1のモル比で1.62の
 相対的な活性を有していた。

【0181】

得られたLLDPEポリマーはすべて実施例2で製造された製品よりも高密度の製品で
 あり、そしてフィルム形成用あるいはブロー成形用樹脂としての使用に好適である。

【表 8】

表 8：エチレン／1－オクテン共重合の相対的なエチレン吸収

	 A1	 A5	$(n-C_4H_9)_2Mg$ A6
 B1	-	1.93 (50) 1.92 (25) 1.92 (10)	-
 B2	-	1.92 (50) 1.93 (10) 1.92 (25)	-
Ph-OH B10	-	-	1.63 (10)
1-ドデカノール B13	-	-	-
(t-Bu)(Me) ₂ SiOH B15	-	-	-
 B24	1.92 (50) 1.92 (10)	-	-
 B25	-	-	1.11 (10)
(C ₂ H ₅) ₃ SiOH B26	1.97 (50) 1.55 (25) 1.55 (10)	1.50 (50) 2.02 (25) 1.38 (10)	-
n-C ₄ H ₉ OH B27	1.57 (50)	1.02 (50) 1.82 (25)	-
 B28	-	1.84 (50) 1.72 (25)	-
 B29	1.11 (50) 1.59 (25) 1.09 (10)	-	-

【実施例 4】

【0182】

実施例 1 のコンビナトリアル反応器を使用して、様々の重合調整剤を用いてエチレンとプロピレン（重量で 50：50）を共重合する。触媒前駆体として使用される金属錯体は 2-〔N-（2，6-ジイソプロピルフェニルアミド）-o-イソプロピルフェニルメチル〕-6-（2-η-1-ナフチル）-ピリジルハフニウム（IV）ジメチル（C5）（2003 年 5 月 2 日出願の US N 60/429,024 の教示にしたがって製造される）である。C5 の構造を図 5 に開示する。使用される共触媒は、ハフニウム基準で 1.2：1 のモル比で使用されるメチルジ（C₁₄₋₁₈）長鎖アルキルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート塩の混合物である。トリイソプロピルアルミニウム変成メチルアルモキサン（MMAO-IP, Akzo-Noble Corporation から入手し得る）を掃去剤としてハフニウム基準で 30：1 のモル比で添加する。混合アルカン溶媒と掃去剤と、続けて重合調整剤（50：1、ハフニウムのモル数基準で）と

共触媒を各セルに添加する。使用される溶媒の量（ほぼ 2 ml）を予め計算して、6.0 ml の最終の反応混合物容積を得る。この反応器を 120℃ の反応温度まで攪拌しながら加熱し、そしてエチレン／プロピレン混合物により加圧（250 psig、1.83 MPa）し、その後金属錯体を添加する。

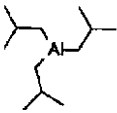
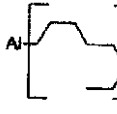
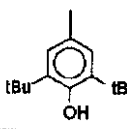
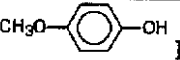
【0183】

重合を 10 分間あるいは 120 パーセントの最大転換率に等しい圧力低下まで行う。MMAO-IP 単独（Hf に対するモル比＝30：1）の使用と比較した相対的なモノマー吸収に基づいて合計 162 個の重合調整剤をスクリーニングする。選択された結果を表 9 に示す。4 個の PM 候補（太字タイプで示す）のみが 1 よりも大きい相対的なモノマー吸収を示す。3 個の PM 候補のみが少なくとも 10 パーセントの改善（相対的なモノマー吸収 > 1.1）を示した。

10

【表 9】

表 9：エチレン／プロピレン共重合の相対的なモノマー吸収

	 A1		Al(Et) ₃ A2		 A5	
	1:1	2:1	1:1	2:1	1:1	2:1
 B2	0.63	0.82	0.22	0.16	1.07	0.90
(Me ₃ Si) ₂ NH B9	0.98	0.86	0.78	0.65	1.15	0.42
Ph-OH, B10	0.99	0.10	0.09	0.04	1.13	0.09
1-ドデカノール B13	0.08	0.07	0.06	0.07	1.17	0.08
(t-Bu)(Me) ₂ SiOH B15	0.95	0.96	0.98	0.84	1.00	0.91
 B17	0.09	0.09	0.05	0.03	0.98	0.05

20

30

【0184】

表 8 および 9 の結果を比較することによって、ある重合、例えばエチレン／1-オクテン共重合に対する好適な性質を有する重合調整剤は、他の反応、例えばエチレン／プロピレン共重合における重合調整剤としての使用に必ずしも適合していないということが見られ得る。コンビナトリアルスクリーニング条件下で、トリオクチルアルミニウムと 1-ドデカノール、ビス（トリメチルシリル）アミン、フェノールおよび 4-メチル-2,6-ジ（*tert*-ブチル）フェノールとの 1：1 反応生成物のみが hafnium pyridylamine 金属錯体、特に 2-[N-(2,6-ジイソプロピルフェニルアミド)-*o*-イソプロピルフェニルメチル]-6-(2- η -1-ナフチル)-ピリジル hafnium (IV) ジメチルおよびアンモニウムボレート活性化剤、特にメチルジ（C₁₄₋₁₈）長鎖アルキルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート塩とアルモキサン掃去剤、特にトリ（イソプロピル）アルミニウム変成メチルアルモキサンの混合物と共に改善されたエチレンの相対的な組み込み速度を示した。これらの重合調整剤は、（ドデシルオキシ）ジオクチルアルミニウム、（ビス（トリメチルシリル）-アミノ）ジオクチルアルミニウム、フェノキシジオクチルアルミニウムおよび（4-メチル-2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノキシ）ジオクチルアルミニウムとして同定される。

40

50

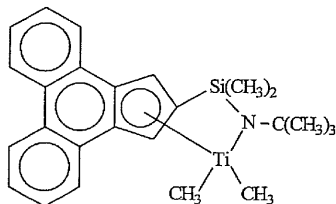
【 0 1 8 5 】

実施例 4 の重合条件を同等の重合条件下で 1 リットルのバッチ反応器にスケールアップする場合には、前出の P M 候補は実際の使用条件下で卓越した性能を示し、成功をもたらす重合調整剤の性能を予測するための前出のスクリーニング法の信頼性を例示する。大規模のバッチ重合条件下の他の好適な重合調整剤は、コンビナトリアル条件下で 1.0 の相対的な活性（表 9 中の B 1 5 A 5）を有する（*t*-ブチルジメチルシロキシ）ジオクチルアルミニウム、コンビナトリアル条件下で 0.78 の相対的な活性（表 9 中の B 9 A 2）を有する（ビス（トリメチルシリル）アミノ）ジエチルアルミニウムおよびコンビナトリアル条件下で 0.96 の相対的な活性（表 9 中の B 1 5₂A 1）を有するビス（*t*-ブチルジメチルシロキシ）イソプロピルアルミニウムを含む。

10

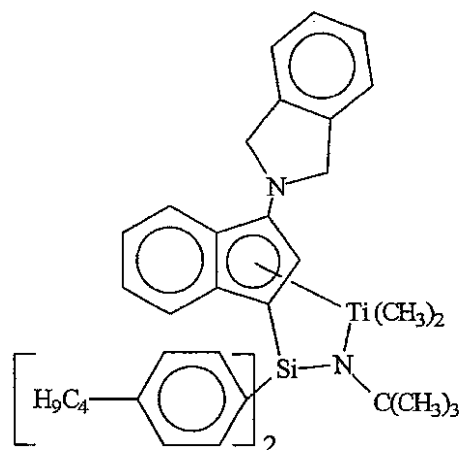
【 図 1 】

Fig. 1



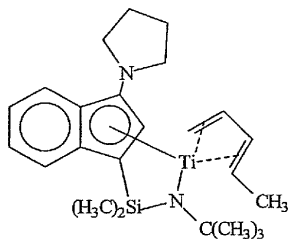
【 図 3 】

Fig. 3



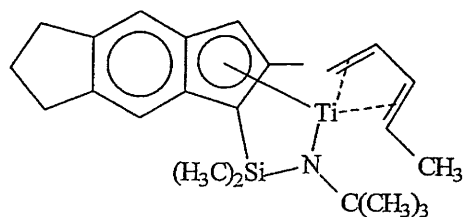
【 図 2 】

Fig. 2



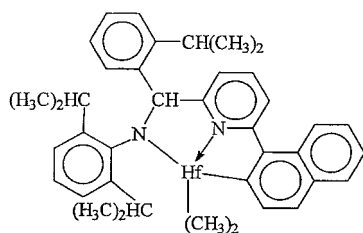
【図 4】

Fig. 4



【図 5】

Fig. 5



【手続補正書】

【提出日】平成23年9月9日(2011.9.9)

【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】

少なくとも1つのオレフィンモノマーとスチレンを含んでなる重合性混合物を重合条件下で遷移金属錯体、共触媒および重合調整剤を含んでなる触媒組成物と接触させることにより、オレフィンを重合させるプロセスであって、この重合調整剤がエチルアルミニウムビス（N，N-ジフェニルアミド）およびジ（2，7-ジメチル-6-オクテン-1-イル）アルミニウムN，N-ジフェニルアミドからなる群から選択されることを特徴とするプロセス。

【請求項 2】

この金属錯体が4族金属錯体であり、そしてこの共触媒がルイス酸または非配位性コンパチブルアニオンのトリヒドロカルビルアンモニウム塩である、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 3】

エチレンとスチレンを含んでなる混合物を重合条件下で金属錯体、共触媒および重合調整剤を含んでなる触媒組成物と接触させることにより、擬ランダムコポリマーを形成するエチレンとスチレンを共重合させるプロセスであって、

この金属錯体が（1H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-イル）ジメチル（t-ブチルアミド）シランチタンジメチルを含んでなり；

この共触媒がトリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素またはテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートトリアルキルアンモニウム塩を含んでなり；そして

この重合調整剤がエチルアルミニウムビス（N，N-ジフェニルアミド）およびジ（2，7-ジメチル-6-オクテン-1-イル）アルミニウムN，N-ジフェニルアミドからなる群から選択されることを特徴とするプロセス。

【請求項4】

エチレンと1-オクテンを含んでなる混合物を重合条件下で金属錯体、共触媒および重合調整剤を含んでなる触媒組成物と接触させることにより、コポリマーを形成するエチレンと1-オクテンを共重合させるプロセスであって、

この金属錯体がチタンの3-アミノ-置換インデン-1-イル錯体を含んでなり；

この共触媒がトリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素またはテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトリアルキルアンモニウム塩を含んでなり；そして

この重合調整剤がt-ブタノールとトリオクチルアルミニウムとの1：1モルの反応生成物；2，6-ジフェニルフェノール、2，6-ジ（t-ブチル）-4-メチルフェノール、フェノールおよびt-ブチルジ（メチル）ヒドロキシシランとトリイソブチルアルミニウムとの1：1モルの反応生成物；ジ（n-ペンチル）アミンとトリイソブチルアルミニウムとの2：1モルの反応生成物；2，6-ジフェニルフェノールおよびt-ブチルジ（メチル）ヒドロキシシランとトリエチルアルミニウムとの2：1モルの反応生成物；2，6-ジフェニルフェノール、2，6-ジ（t-ブチル）-4-メチルフェノール、フェノール、t-ブタノール、1-ドデカノール、t-ブチルジ（メチル）ヒドロキシシランおよびp-メトキシフェノールとトリオクチルアルミニウムとの1：1モルの反応生成物；および2，6-ジフェニルフェノール、2，6-ジ（t-ブチル）-4-メチルフェノールおよびt-ブチルジ（メチル）ヒドロキシシランとトリ（オクチル）アルミニウムとの2：1モルの反応生成物からなる群から選択される化合物を含んでなることを特徴とするプロセス。

【請求項5】

この金属錯体が（N-1，1-ジメチルエチル）-1，1-ジメチル-1-（（1，2，3，3a，7a-η）-3-（テトラヒドロ-1H-ピロール-1-イル）-1H-インデン-1-イル）シラナミナト-（2-）-N-）-チタン（II）1，3-ペンタジエンまたは（N-1，1-ジメチルエチル）-1，1-（4-n-ブチルフェニル）-1-（（1，2，3，3a，7a-η）-3-（1，3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル）-1H-インデン-1-イル）シラナミナト-（2-）-N-）-ジメチルチタンを含んでなり、そしてこの重合調整剤が（t-ブチルジメチルシロキシ）ジイソブチルアルミニウムまたはビス（t-ブチルジメチルシロキシ）オクチルアルミニウムを含んでなる、請求項4に記載のプロセス。

【請求項6】

エチレンと1-オクテンを含んでなる混合物を重合条件下で金属錯体、共触媒および重合調整剤を含んでなる触媒組成物と接触させることにより、コポリマーを形成するエチレンと1-オクテンを共重合させるプロセスであって、

この金属錯体がチタンのs-インダセニルシラナミナト錯体を含んでなり；

この共触媒がトリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素またはテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのトリアルキルアンモニウム塩を含んでなり；そして

この重合調整剤がフェニルナフチルアミン、トリエチルヒドロキシシラン、n-ブタノール、または安息香酸とトリイソブチルアルミニウムとの1：1モルの反応生成物；2，6-ジフェニルフェノール、4-メチル-2，6-ジ（t-ブチル）フェノール、トリエチルヒドロキシシラン、n-ブタノールまたは2-ヒドロキシメチルフランとトリオクチルアルミニウムとの反応生成物；およびフェノールまたは2-（ヒドロキシメチル）ピリジンとジブチルマグネシウムとの反応生成物からなる群から選択される化合物を含んでなることを特徴とするプロセス。

【請求項7】

この金属錯体が [N- (1, 1-ジメチルエチル) - 1, 1-ジメチル- [1, 2, 3, 3a, 8a-η) - 1, 5, 6, 7-テトラヒドロ-2-メチル-s-インダセン-1-イル] シラナミナト (2-) - N] チタン (II) 1, 3-ペンタジエンを含んでなり、そしてこの重合調整剤が (フェニル (ナフチル) アミノ) ジイソブチルアルミニウム、(トリエチルシロキシ) ジイソブチルアルミニウム、(n-ブトキシ) - ジイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムベンゾエート; 2, 6-ジフェニルフェノキシ (ジオクチル) アルミニウム、4-メチル-2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ) ジオクチルアルミニウム、(トリエチルシロキシ) ジオクチルアルミニウム、(n-ブトキシ) - ジオクチルアルミニウム、(2-フラニルメトキシ) ジオクチルアルミニウム; フェノキシ-n-ブチルマグネシウムまたは (2-ピリジニルメトキシ) - n-ブチルマグネシウムを含んでなる、請求項6に記載のプロセス。

【請求項8】

エチレンとプロピレンを含んでなる混合物を重合条件下で金属錯体、共触媒および重合調整剤を含んでなる触媒組成物と接触させることにより、コポリマーを形成するエチレンとプロピレンを共重合させるプロセスであって、

この金属錯体がハフニウムとピリジルアミンの錯体を含んでなり;

この共触媒がトリス (ペンタフルオロフェニル) ホウ素またはテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートのトリアルキルアンモニウム塩を含んでなり; そして

この重合調整剤がトリ (C₂₋₂₀ アルキル) アルミニウムとビス (トリメチルシリル) アミン、1-オクタノール、1-ドデカノール、フェノール、4-メチル-2, 6-ジ (tert-ブチル) フェノール、または tert-ブチルジメチルシロキサンとの反応生成物を含んでなることを特徴とするプロセス。

【請求項9】

この金属錯体が 2- [N- (2, 6-ジイソプロピルフェニルアミド) - o-イソプロピルフェニルメチル] - 6- (2-η-1-ナフチル) - ピリジルハフニウム (IV) ジメチルを含んでなり、この共触媒がメチルジ (C₁₄₋₁₈) 長鎖アルキルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーート塩の混合物を含んでなり、そしてこの重合調整剤が (ドデシルオキシ) ジオクチルアルミニウム、(ビス (トリメチルシリル) アミノ) ジオクチルアルミニウム、フェノキシジオクチルアルミニウム、(4-メチル-2, 6-ジ (tert-ブチル) フェノキシ) ジオクチルアルミニウム、(tert-ブチルジメチルシロキシ) ジオクチルアルミニウム、ビス (トリメチルシリル) アミノジエチルアルミニウムまたはビス (tert-ブチルジメチルシロキシ) イソプロピルアルミニウムを含んでなる、請求項8に記載のプロセス。

フロントページの続き

- (72)発明者 ベイギャデ, デイヨーシュ
アメリカ合衆国 ミシガン州 48640, ミッドランド, ハスキンドライブ 4007
- (72)発明者 キャンプベル, ジュニア., リチャード, イー.
アメリカ合衆国 ミシガン州 48642-3111, ミッドランド, ウッドビュー パス 5301
- (72)発明者 デボラ, デイビッド, ディー.
アメリカ合衆国 ミシガン州 48642, ミッドランド, イースト シャファールード 4881
- (72)発明者 ローマー, ドゥス, アール.
アメリカ合衆国 ミシガン州 48642, ミッドランド, ローウェルコート 4025
- (72)発明者 スティーブンス, ジェイムズ, シー.
アメリカ合衆国 テキサス州 77469, リッチモンド, ピーカン トレイル ドライブ 2026
- (72)発明者 タイマーズ, フランシス, ジェイ.
アメリカ合衆国 ミシガン州 48642, ミッドランド, ルンド ドライブ 4605
- (72)発明者 ツィンストラ, ヘンドリック, イー.
アメリカ合衆国 ミシガン州 48642, ミッドランド, フォスター ロード 5103
- (72)発明者 ヴォセジュプカ, ポール, シー.
アメリカ合衆国 ミシガン州 48640, ミッドランド, イースト チップワ リバー ロード 706

Fターム(参考) 4J011 AA05 AA06 AB10 DB12 NA29 NB04
4J100 AA02P AA19Q AB02Q FA10 FA47 HF00
4J128 AA01 AB01 AC01 AC10 AC28 AD02 AD06 AD07 AD08 AD11
AD13 AD16 BA00A BA01B BA02B BB00A BB00B BC12B BC13B BC28B
EB02 EB07 EB21 EC02