

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-503417

(P2005-503417A)

(43) 公表日 平成17年2月3日(2005.2.3)

(51) Int.C1.⁷

C07F 7/28

C08F 4/642

C08F 10/00

F 1

C07F 7/28

C08F 4/642

C08F 10/00 510

テーマコード(参考)

4H049

4J128

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願2003-528869 (P2003-528869)	(71) 出願人	592035453 コーネル・リサーチ・ファンデーション・ インコーポレイテッド CORNELL RESEARCH FO UNDATION, INCORPORA TED アメリカ合衆国 14850 ニューヨーク州 イサカ、ゾーンウッド・ドライブ 20 番、 スウィート 105
(86) (22) 出願日	平成13年11月2日 (2001.11.2)	(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 葵
(85) 翻訳文提出日	平成16年3月16日 (2004.3.16)	(74) 代理人	100067035 弁理士 岩崎 光隆
(86) 國際出願番号	PCT/US2001/027794	(74) 代理人	100064610 弁理士 中嶋 正二
(87) 國際公開番号	W02003/025025		
(87) 國際公開日	平成15年3月27日 (2003.3.27)		
(31) 優先権主張番号	09/954,199		
(32) 優先日	平成13年9月18日 (2001.9.18)		
(33) 優先権主張國	米国(US)		
(81) 指定国	JP		
特許法第30条第1項適用申請有り			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビス(サリシルアルジミナト)チタン錯体触媒、鎖末端制御機構による高密度シンジオタクチックポリプロピレン、これを含むブロックコポリマー

(57) 【要約】

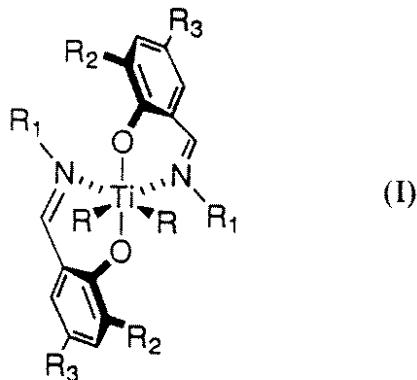
窒素上に任意的に置換されたフェニルまたはシクロヘキシルを持つビス(サリシルアルジミナト)チタン錯体が高度のシンジオ特異的重合を触媒する。r m r型の欠落を有し、0.70以上の[r r r r r]ペントッド含量を持つシンジオタクチックポリプロピレン、およびシンジオタクチックポリプロピレンのブロックとポリ(エチレン-コ-プロピレン)および/またはポリ(アルファ-オレフィン-コ-プロピレン)を含有するブロックコポリマーが得られる。リビングオレフィンポリマー、およびオレフィンで終わるオリゴマーおよびポリマーも産物である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の構造(I) :

【化 1】



10

(式中、Rは、ハロゲン原子、C₁ - C₁₀の分枝または直鎖アルキル基、C₁ - C₆の分枝または直鎖アルコキシド基およびC₁ - C₆の分枝または直鎖アミド基から成る群から選択される。R₁は、2-位がC₁ - C₆の分枝または直鎖アルキル基でまたは電子吸引性原子または基で置換されたフェニル、および3-, 4-, 5-および6-位の1つまたはそれ以上がC₁ - C₆の分枝または直鎖アルキル基または電子吸引性原子または基で任意に置換されたフェニルであり、またはC₁ - C₆の分枝、環状または直鎖アルキル基である。R₂とR₃は、同じか異なるもので、C₄ - C₆の3級アルキル基からなる群から選択される)またはその陽イオン型

20

を有するビス(サリシルアルジミナト)チタン錯体。

【請求項 2】

両Rが同じ、両R₁が同じ、両R₂が同じ、および両R₃が同じである、請求項1の錯体。

30

【請求項 3】

各Rが塩素原子である、請求項1の錯体。

【請求項 4】

各R₁が、フッ素原子である1またはそれ以上の電子吸引性原子により置換されているフェニルである、請求項3の錯体。

【請求項 5】

各R₁が、フッ素原子で少なくとも2-位および6-位が置換されているフェニルである、請求項4の錯体。

【請求項 6】

各R₁が、フッ素原子で2-、3-、4-、5-および6-位が置換されている、請求項5の錯体。

【請求項 7】

10,000から500,000の範囲にあるM_wおよびr m r型の欠落および0.70以上の[r r r r]ペントッド含量を持つシンジオタクチックポリプロピレン。

40

【請求項 8】

1.05から1.35の範囲にあるM_w / M_nを持つ、請求項7のシンジオタクチックポリプロピレン。

【請求項 9】

少なくとも0.95の[r r r r]ペントッド含量を持つ、請求項8のシンジオタクチックポリプロピレン。

【請求項 10】

少なくとも0.95の[r r r r]ペントッド含量を持つ、請求項7のシンジオタクチック

50

ポリプロピレン。

【請求項 1 1】

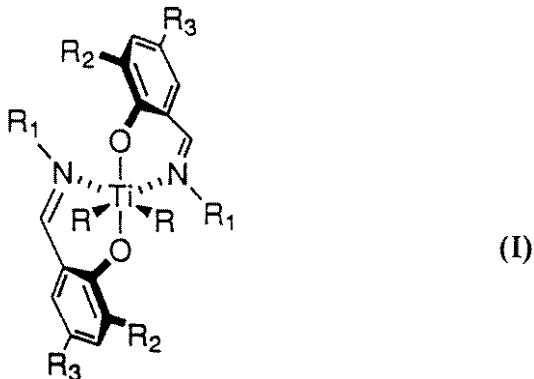
10,000から500,000の範囲にある M_w および1.0から2.0の範囲にある M_w/M_n を持つシンジオタクチックポリ(C_4-C_6 -アルファオレフィン)。

【請求項 1 2】

10,000から500,000の範囲にある M_w およびr m r型の欠落および0.50以上の[r r r r]ペントッド含量を持つシンジオタクチックポリプロピレンを製造する方法であって、下記の構造(I)：

【化 2】

10



20

(式中、Rは、ハロゲン原子、 C_1-C_{10} の分枝または直鎖アルキル基、 C_1-C_6 の分枝または直鎖アルコキシド基、および C_1-C_6 の分枝または直鎖アミド基から成る群から選択される。R₁は、1つから5つの C_1-C_6 の分枝または直鎖アルキル基または1つから5つの電子吸引性原子または基で任意に置換されたフェニルであり、または C_1-C_6 の分枝、環状または直鎖アルキル基である。R₂とR₃は、同じか異なるもので、Hまたは C_1-C_6 の分枝または直鎖アルキル基から成る群から選択される)

を持つ錯体の触媒的有効量および錯体のチタンを陽イオン型に変換する化合物の活性化有効量の存在下、非プロトン性溶媒に溶かしたプロピレンを重合することを含む方法。

30

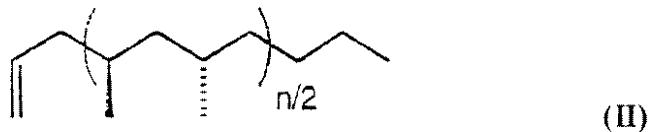
【請求項 1 3】

錯体のチタンを陽イオン型に変換する化合物がアルミニウム含有化合物である、請求項12の方法。

【請求項 1 4】

下記構造：

【化 3】



40

(式中、nは1から750の範囲にある)

を持つプロピレンのオレフィンで終わるポリマーおよびオリゴマー。

【請求項 1 5】

nが1から750の範囲にある構造(II)を持つプロピレンのポリマーおよびオリゴマーを製造する方法であって、構造(I)：

(この構造(I)では、Rは、ハロゲン原子、 C_1-C_{10} の分枝または直鎖アルキル基、 C_1-C_6 の分枝または直鎖アルコキシド基および C_1-C_6 の分枝または直鎖アミド基から成る群から選択される。R₁は、2-および6-位ではなく3-, 4-および5-

50

位の 1 つまたはそれ以上が任意に置換されたフェニルであり、 3 - , 4 - および 5 - 位の 1 つまたはそれ以上での任意の置換は、 C₁ - C₆ の分枝または直鎖アルキル基または電子吸引性原子または基による。 R₂ と R₃ は、同じか異なるもので、 H および C₁ - C₆ の分枝または直鎖アルキル基から成る群から選択される)

を持つ錯体の触媒的有効量および錯体のチタンを陽イオン型に変換する化合物の活性化有効量の存在下、非プロトン性溶媒中プロピレンを重合させることを含む方法。

【請求項 16】

シンジオタクチックポリプロピレンの少なくとも 1 ブロック、およびエチレン含量が重量で 1 から 100 % の範囲にあるポリ(エチレン / プロピレン)の少なくとも 1 ブロックを含み、0.20 から 0.99 の範囲にあるシンジオタクチックポリプロピレンの容量フラクションを含有する、10,000 から 500,000 の範囲にある M_w を持つブロックコポリマー。10

【請求項 17】

シンジオタクチックポリプロピレンの少なくとも 1 ブロックが 0.70 以上の [r r r r] ペンタッド含量を持つ、請求項 16 のブロックコポリマー。

【請求項 18】

シンジオタクチックポリプロピレンの少なくとも 1 ブロックが少なくとも 0.95 の [r r r] ペンタッド含量を持つ、請求項 17 のブロックコポリマー。

【請求項 19】

シンジオタクチックポリプロピレンの 1 ブロックおよびポリ(エチレン - コ - プロピレン)の 1 ブロックから基本的に成り、シンジオタクチックポリプロピレンの容量フラクションが 0.20 から 0.99 の範囲にある、請求項 16 のブロックコポリマー。20

【請求項 20】

シンジオタクチックポリプロピレンのブロック続いてポリ(エチレン - コ - プロピレン)のブロック続いてシンジオタクチックポリプロピレンのブロックから基本的に成り、シンジオタクチックポリプロピレンの容量フラクションが 0.20 から 0.99 の範囲にある、請求項 16 のブロックコポリマー。

【請求項 21】

シンジオタクチックポリプロピレンのブロック続いてポリ(エチレン - コ - プロピレン)のブロック続いてシンジオタクチックポリプロピレンのブロック続いてポリ(エチレン - コ - プロピレン)のブロック続いてシンジオタクチックポリプロピレンのブロックから基本的に成り、シンジオタクチックポリプロピレンの容量フラクションが 0.20 から 0.99 の範囲にある、請求項 16 のブロックコポリマー。30

【請求項 22】

シンジオタクチックポリプロピレンの少なくとも 1 ブロック、および 1 - ブテン含量が重量で 1 から 100 % の範囲にあるポリ(1 - ブテン / プロピレン)の少なくとも 1 ブロックを含み、0.20 から 0.99 の範囲にあるシンジオタクチックポリプロピレンの容量フラクションを含有する、10,000 から 500,000 の範囲にある M_w を持つブロックコポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、認可 CCMR (コーネルセンター物質研究所) 認可番号 DMR 007999 2 に関する全米科学財団の下に合衆国政府の援助で少なくともその一部がなされた。合衆国政府は一定の権利を持っている。40

【0002】

(技術分野)

本発明は、ビス(サリシルアルジミナト)チタン錯体触媒、およびそれと共に鎖末端制御機構により製造可能な高密度シンジオタクチックポリプロピレン、およびシンジオタクチックポリプロピレンとポリ(エチレン - コ - プロピレン)および / またはポリ(アルファ - オレフィン - コ - プロピレン)を含むブロックコポリマーを対象とする。同様にリビン

50

50

グオレフィンポリマー、およびオレフィンで終わるオリゴマーおよびポリマーを対象とする。および、プロピレンからシンジオタクチックポリプロピレン、ブロックコポリマーおよびオレフィンで終わるオリゴマーおよびポリマーを製造する方法も対象とする。

【0003】

(本発明の背景)

一般的な使用、例えば、包装および容器の機能に使われるポリプロピレン類はイソタクチックポリプロピレンである。それは、ポリマーの主鎖を介して仮定の平面の同じ側に連続するモノマー単位の3級炭素原子についたメチル基を持つとして代表的に記述される。イソタクチックポリプロピレンは透明性に欠けており、従って透明性が重要な場合には有用ではない。

10

【0004】

ポリプロピレンの別の種類はシンジオタクチックポリプロピレンである。それは、ポリマーの主鎖を介して仮定の平面の互違側に連続するモノマー単位の3級炭素原子についたメチル基を持つとして記述され得る。シンジオタクチックポリプロピレンは、透明であり、イソタクチックポリプロピレンのような透明性に欠ける性質を持っていない。

【0005】

シンジオタクチックポリプロピレンには2つの型がある。これらの型の1つは、鎖末端制御機構により製造されるとされ、そしてr m r型の欠落を含む。この種の構造に対するNMR分析は、Zambelli et al., Macromolecules, 13, 267-270 (1980)に示されている。本発明以前に製造されたこの型の大部分のシンジオスペシフィックポリプロピレンは、0.63の[r r r r r]ペンタッド含量を持っており (Pellecchia, C. et al., Macromol. Rapid Commun. 17, 333-338 (1996)に記述されている)、これは、より低い[r r r r r]ペンタッド含量、より低い融点のために使用が制限される。例えば、0.63の[r r r r r]ペンタッド含量を持つポリプロピレンから製造された容器は沸騰水に接触させると溶融するだろうし、従って熱い液体の容器には有用ではない。次ぎに別の型のシンジオタクチックポリプロピレンについて述べる。それは位置制御機構により製造され、r m m r型の欠落を含むと言われる。この型のポリプロピレンは欧州公開特許公報0351391 A2 (1990年1月17日出版)に記述されている。高密度シンジオタクチックポリプロピレン ([r r r r r] = 0.97) は位置制御機構により製造されている。Ewen, J. A., et al., J. Am. Chem. Soc., 110, 6255-6256 (1988), Herzog, T. A., et al., J. Am. Chem. Soc., 118, 11988-11989 (1996)、およびVeghini, D., et al., J. Am. Chem. Soc., 121, 564-573 (1999) 参照。この種のシンジオタクチックポリプロピレンは製造工程および/または経済要因のため、まだ商品化されていないようである。

20

30

30

【0006】

(本発明の要旨)

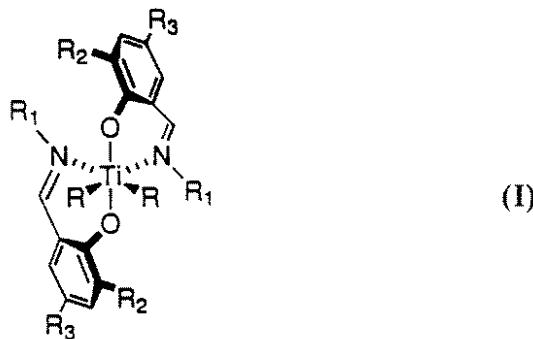
高密度シンジオタクチックポリプロピレンが、触媒として一定のビス(サリシルアルジミナト)チタン錯体化合物を利用して鎖制御機構により製造されうること、同様にシンジオタクチックポリプロピレンのブロックとポリ(エチレン-コ-プロピレン)および/またはポリ(アルファ-オレフィン-コ-プロピレン)のブロックを含むブロックコポリマーも製造されるうること、およびリビング重合が得られうること、および一定の触媒がプロピレンからオレフィンで終わるポリマーやオリゴマーの製造に有用であることは、本発明により明かにされる。

40

【0007】

本発明の1つの実施態様、第1実施態様は、下記の構造を持つビス(サリシルアルジミナト)チタン錯体またはその陽イオン型を対象とする。

【化1】



10

式中、Rは、ハロゲン原子、C₁ - C₁₀の分枝または直鎖アルキル基、C₁ - C₆の分枝または直鎖アルコキシド基およびC₁ - C₆の分枝または直鎖アミド基から成る群から選択される。R₁は、2-位がC₁ - C₆の分枝または直鎖アルキル基または電子吸引性原子または基で置換されたフェニル、および3-, 4-, 5-および6-位の1つまたはそれ以上がC₁ - C₆の分枝または直鎖アルキル基または電子吸引性原子または基で任意に置換されたフェニルであり、またはC₁ - C₆の分枝、環状または直鎖アルキル基である。R₂とR₃は、同じか異なるもので、C₄ - C₆の3級アルキル基からなる群から選択される。錯体は、オレフィンの重合に触媒として有用であり、プロピレンの重合には特に有用である。

20

【0008】

本発明の別の実施態様、第2実施態様は、10,000から500,000の範囲にあるM_wおよびr m r型の欠落および0.70以上の[r r r r]ペントッド含量を持つシンジオタクチックポリプロピレンを対象とする。シンジオタクチックポリプロピレンは、例えば、包装や容器の機能に有用である。

30

【0009】

本発明の別の実施態様、第3実施態様は、10,000から500,000の範囲にあるM_wと1.0から2.0の範囲にあるM_w / M_nを持つシンジオタクチックポリ(C₄ - C₆-アルファオレフィン)を対象とする。これらのシンジオタクチックポリオレフィンは、その柔軟性や透明性によりフィルムやシートに有用である。

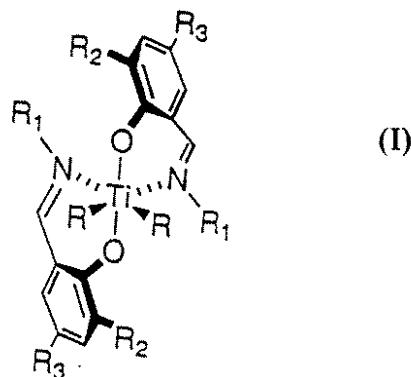
30

【0010】

本発明の別の実施態様、第4実施態様は、10,000から500,000の範囲にあるM_wおよびr m r型の欠落および0.50以上の[r r r r]ペントッド含量を持つシンジオタクチックポリプロピレンを製造する方法を対象とし、下記の構造を持つ錯体の触媒的有效量および錯体のチタンを陽イオン型に変換する化合物の活性化有效量の存在下、非プロトン性溶媒に溶かしたプロピレンを重合することを含む。

40

【化2】



式中、Rは、ハロゲン原子、C₁ - C₁₀の分枝または直鎖アルキル基、C₁ - C₆の分

50

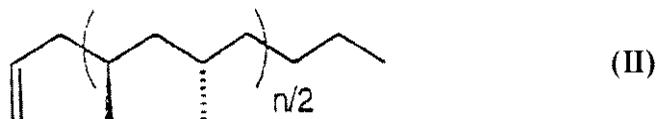
枝または直鎖アルコキシド基、およびC₁ - C₆の分枝または直鎖アミド基から成る群から選択される。R₁は、1つから5つのC₁ - C₆の分枝または直鎖アルキル基または1つから5つの電子吸引性原子または基で任意に置換されたフェニルであり、またはC₁ - C₆の分枝、環状または直鎖アルキル基である。R₂とR₃は、同じか異なるもので、HまたはC₁ - C₆の分枝または直鎖アルキル基から成る群から選択される。シンジオタクチックポリプロピレン産物は包装と容器の機能を持っている。

【0011】

本発明のさらに別の実施態様、第5実施態様は、下記の構造を持つプロピレンのオレフィンで終わるポリマーおよびオリゴマーを対象とする。

【化3】

10



式中、nは1から750までの範囲である。これらの化合物は、例えば、いわゆる‘マクロモノマー’として別の重合に加えるのに有用であり、そしてヘキセンと同様にほとんどのものに混合されうる。

【0012】

20

本発明の別の実施態様、第6実施態様は、nが1から750の範囲にある構造(II)を持つプロピレンのポリマーおよびモノマーを製造する方法を対象とし、構造(I)を持つ錯体の触媒的有効量および錯体のチタンを陽イオン型に変換する化合物の活性化有効量の存在下、非プロトン性溶媒中プロピレンを重合させ、モノマー単位の望ましい数のオレフィンで終わるポリマーまたはオリゴマーが形成されたときに反応を停止させることを含む。なお、この構造(I)で、Rは、ハロゲン原子、C₁ - C₁₀の分枝または直鎖アルキル基、C₁ - C₆の分枝または直鎖アルコキシド基およびC₁ - C₆の分枝または直鎖アミド基から成る群から選択される。R₁は、2-および6-位ではなく3-, 4-および5-位の1つまたはそれ以上が任意に置換されたフェニルであり、3-, 4-および5-位の1つまたはそれ以上での任意の置換は、C₁ - C₆の分枝または直鎖アルキル基または電子吸引性原子または基による。R₂とR₃は、同じか異なるもので、HおよびC₁ - C₆の分枝または直鎖アルキル基から成る群から選択される。

30

【0013】

40

本発明のさらに別の実施態様、第7実施態様は、10,000から500,000の範囲にあるM_wを持つプロックコポリマーを対象とする。このものは、シンジオタクチックポリプロピレンの少なくとも1ブロックとエチレン含量が重量で1から100%の範囲にあるポリ(エチレン/プロピレン)の少なくとも1ブロックを含み、0.20から0.99の範囲にあるシンジオタクチックポリプロピレンの容量フラクションを含有する。種類には、シンジオタクチックポリプロピレンの1ブロックとポリ(エチレン-コ-プロピレン)の1ブロックから基本的に成るプロックコポリマー、シンジオタクチックポリプロピレンのブロック続いてポリ(エチレン-コ-プロピレン)のブロック続いてシンジオタクチックポリプロピレンのブロックから基本的に成るプロックコポリマー、およびシンジオタクチックポリプロピレンのブロック続いてポリ(エチレン-コ-プロピレン)のブロック続いてシンジオタクチックポリプロピレンのブロック続いてポリ(エチレン-コ-プロピレン)のブロック続いてシンジオタクチックポリプロピレンのブロックから基本的に成るプロックコポリマーがある。

【0014】

本発明のさらに別の実施態様、第8実施態様は、10,000から500,000の範囲にあるM_wを持つプロックコポリマーを対象とする。このものは、シンジオタクチックポリプロピレンの少なくとも1ブロックとポリ(アルファ-オレフィン/プロピレン)、例

50

えば、ポリ(C_4 - C_6 アルファ - オレフィン / プロピレン)、例えば、アルファ - オレフィン含量(プロピレンではなく)が重量で 1 から 100 % の範囲にあるポリ(1 - プテン / プロピレン)の少なくとも 1 ブロックを含み、0.20 から 0.99 の範囲にあるシンジオタクチックポリプロピレンの容量フラクションを含有する。

【 0015 】

本発明で言及される鎖末制御および r m r 型の欠落は、Coates, G. W., Chem. Rev. 100, 1223 - 1252 (2000) に記述されている。

【 0016 】

本発明で記述される[r r r r]ペンタッド含量は、Resconi, L., et al., Chem. Rev. 100, 1253 - 1345 (2000) に記述されているように測定される。 10

【 0017 】

術語“電子吸引性原子または基”は、原子または基の結合している原子が水素より電気的に陰性である原子または基を意味するために本発明で使用される。

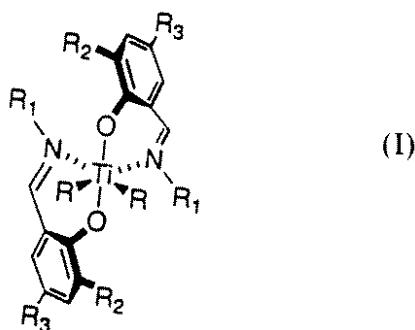
【 0018 】

術語“ M_w ”は、重量平均分子量を意味するために本発明で使用される。そして術語“ M_n ”は、数平均分子量を意味するために本発明で使用され、これらは別に述べない限り、ポリスチレン標準に対し 140 で 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン中ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いて決められる。 20

【 0019 】

下記の構造を持つビス(サリシルアルジミナト)チタン錯体またはその陽イオン型を対象とする本発明の第 1 実施態様について述べる。

【 化 4 】



式中、R は、ハロゲン原子、 C_1 - C_{10} の分枝または直鎖アルキル基、 C_1 - C_6 の分枝または直鎖アルコキシド基および C_1 - C_6 の分枝または直鎖アミド基から成る群から選択される。R₁ は、2 - 位が C_1 - C_6 の分枝または直鎖アルキル基または電子吸引性基で置換されたフェニルであり、そして 3 - , 4 - , 5 - および 6 - 位の 1 つまたはそれ以上が C_1 - C_6 の分枝または直鎖アルキル基または電子吸引性原子または基で任意に置換されたフェニルであり、または C_1 - C_{10} の分枝、環状または直鎖アルキル基である。R₂ と R₃ は、同じか異なるもので、 C_4 - C_6 の 3 級アルキル基から成る基から選択される。 40

【 0020 】

R は、ハロゲン原子、 C_1 - C_{10} の分枝または直鎖アルキル基、 C_1 - C_6 の分枝または直鎖アルコキシド基および C_1 - C_6 の分枝または直鎖アミド基から成る群から選択され式 (I) で記述される。ハロゲン原子は、例えば、塩素、フッ素および臭素原子を含む。 C_1 - C_6 の分枝または直鎖アルキル基は、例えば t - ブチル基を含む。実施例で合成された化合物において、R は塩素原子である。

【 0021 】

R₁ は、2 - 位が C_1 - C_6 の分枝または直鎖アルキル基または電子吸引性原子または基 50

で置換されたフェニルであり、そして 3 - , 4 - , 5 - および 6 - 位の 1 つまたはそれ以上が C₁ - C₆ の分枝または直鎖アルキル基または電子吸引性原子または基で任意に置換されたフェニル、または C₁ - C₁₀ の分枝または直鎖アルキル基であるとして式 (I) で記述される。C₁ - C₆ の分枝または直鎖アルキル基は、例えば、t - ブチルを含む。電子吸引性基は、例えば、フッ素原子、ニトロ基、トリフルオロメチル基、シアノ化物基およびアルデヒド基である。後述の実施例 X において、2 - 位がフッ素で少なくとも置換されたフェニルである R₁ を持つ式 (I) の化合物は、1.0 から 1.35 の範囲にある M_w / M_n により示されるようにプロピレンのリビング重合を触媒することが見出され、そして 2 - 位および 6 - 位が少なくともフッ素で置換されたフェニルである R₁ を持つ式 (I) の化合物は、1.0 から 1.35 の範囲にある M_w / M_n および r m r 型の欠落および 0.70 より大きな [r r r r] ペンタッド含量を持つシンジオタクチックポリプロピレンを生じるためにプロピレンの重合を触媒することが見出された。実施例 X において、2 - , 3 - , 4 - , 5 - , および 6 位がフッ素で置換されたフェニルである R₁ を持つ式 (I) の化合物は、1.0 から 1.35 の範囲にある M_w / M_n 、即ちリビング重合および r m r 型の欠落および少なくとも 0.95 の [r r r r] ペンタッド含量を持つシンジオタクチックポリプロピレンを生じるためにプロピレンの重合を触媒することが見出された。
10

【0022】

R₂ および R₃ は、同じか異なるものとして、および C₄ - C₆ の 3 級アルキル基から成る群から選択されるとして式 (I) で記述される。C₄ - C₆ の 3 級アルキル基である R₂ および R₃ は、R₂ および R₃ の 1 つが H である場合と比較して、より高い活性とより高い M_n を与えるシンジオタクチックポリプロピレンを生じるために、プロピレンの重合を触媒することに関して有利であることが見出された。これは、後述の実施例 X の表 I I において A と H に対する結果の比較により示される。
20

【0023】

本発明で説明した幾つかの例において、錯体は C - 2 対称を持っている。即ち、2 つの R は同じ、2 つの R₁ は同じ、2 つの R₂ は同じ、および 2 つの R₃ は同じである。

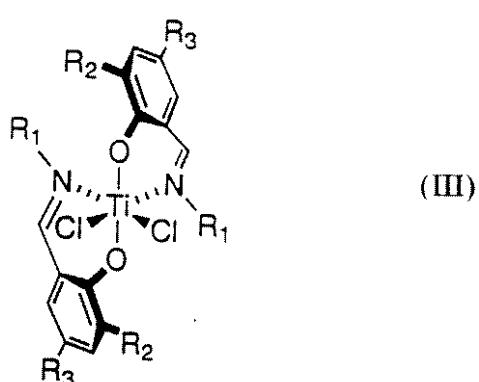
【0024】

錯体の陽イオン型について言及する。これは重合を触媒する活性型である。後で示されるように、錯体は、錯体のチタンを陽イオン型に変換する共触媒により陽イオン型に変換されうる。例えば、R が塩素である場合、アルミ含有共触媒は両方の塩素を押し出しそして 1 つをメチルに変換するために使用されうる。または R がアルキルである場合、共触媒 [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] は 1 つのアルキルを引きぬくために使用されうる。
30

【0025】

実施例で合成された式 (I) の錯体は下記の構造を持っている。

【化 5】



式中、R₁ , R₂ および R₃ は下の表に定義されている。

【表 1】

10

20

30

40

50

表 I

錯体	R ₁	R ₂	R ₃
A	Ph	'Bu	'Bu
B	(4-'Bu)Ph	'Bu	'Bu
C	^c C ₆ H ₁₁	'Bu	'Bu
D	(2-F)Ph	'Bu	'Bu
E	(2,6-F ₂)Ph	'Bu	'Bu
F	(2,4,6-F ₃)Ph	'Bu	'Bu
G	(2,3,4,5,6-F ₅)Ph	'Bu	'Bu
H	(3,5-F ₂)Ph	'Bu	'Bu
I	Ph	'Bu	H

10

表 Iにおいて、^cC₆H₁₁はシクロヘキシルを意味する。

【0026】

表 Iの錯体 D, E, F および G は、本発明の第 1 実施態様に包含され、そして錯体 A, B, C, H および I は、本発明の第 1 実施態様に包含されていない。

【0027】

式 (I) の錯体は、3 - R₂、5 - R₃ - サリシルアルデヒドを、例えば、R₂ および R₃ が t - プチルである 3, 5 - ジ - tert - プチルサリシルアルデヒド、および R₂ が t - プチルおよび R₃ が H である 3 - tert - プチルサリシルアルデヒドを、アニリンまたは置換されたアニリンまたはシクロヘキシルアミン (置換基が R₁ のフェニルに置換基を与える) と、例えば R₁ が 2 - フルオロフェニルである 2 - フルオロアニリンと反応させることにより合成され、配位子が得られ、その配位子が Ti(R)₄、例えば R₁ が Cl である Ti(Cl)₄ と n - プチルリチウムの存在下で反応し、それから再結晶により単離される。3つまたはそれ以上のフッ素置換基がアニリン反応物に存在する場合、アニリン反応物は 3 - R₂、5 - R₃ - サリシルアルデヒドと反応するフルオロアニリンの N - スルフィニル誘導体を形成させることにより活性化される必要がある。例えば、N - スルフィニル - 2, 4, 6 - トリフルオロアニリンが 2, 4, 6 - トリフルオロフェニルである R₁ を得るために使用される。N - スルフィニル誘導体はフルオロアニリンを塩化チオニルと還流することにより形成される。具体的な反応が、後記の実施例 I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX に述べられている。

20

30

40

【0028】

本発明の第 1 実施態様の上記説明のように、式 (I) の化合物は、プロピレンのリビング重合を触媒する。これは存在するモノマーが多ければ多いほど、より長いポリマーが得られることを意味している。重合は反応物が使い切られるまでこのやり方で継続し、または反応はポリマーの末端から触媒の金属をノッキングすることにより停止される。リビング重合の達成は、低い M_w / M_n、例えば、1.0 から 1.35 の範囲にある M_w / M_n により示される。リビング重合は、オレフィン末端基のないシンジオタクチックポリプロピレンを与える。

40

【0029】

次ぎに本発明の第 2 実施態様について述べる。それは、10,000 から 500,000 の範囲にある M_w および r m r 型の欠落および 0.70 以上の [r r r] ペンタッド含量を持つシンジオタクチックポリプロピレンを対象とする。ポリマーは、r m r 型の欠落が再び起こるので、鎖末制御機構により製造される。1つのサブグループにおいて、シンジオタクチックポリプロピレンは、少なくとも 0.95 の [r r r r] ペンタッド含量を持っている。最初のサブグループと重複することのある別のサブグループにおいて、M_w / M_n は 1.05 から 1.35 の範囲にあり、そして実施例で製造された産物において 1.06 から 1.34 の範囲にある。この実施態様のシンジオタクチックポリプロピレンは、表 I

50

の錯体 D が触媒として除外されていることを除いて、下記の第 4 実施態様の方法により製造される。合成の詳細は後述の実施例 X に示されている。幾つかの発表が [r r r r] ペンタッド含量の代わりに [r] を引用していることは注目される；第 4 能力に対する [r] は、鎖末制御の統計量について [r r r r] ペンタッド含量を与える。この実施態様のシンジオタクチックポリプロピレンの合成は、0.70 以上の [r r r r] ペンタッド含量を与える錯体による触媒作用で記述されているように、本発明の第 4 実施態様の方法により実施されうる。

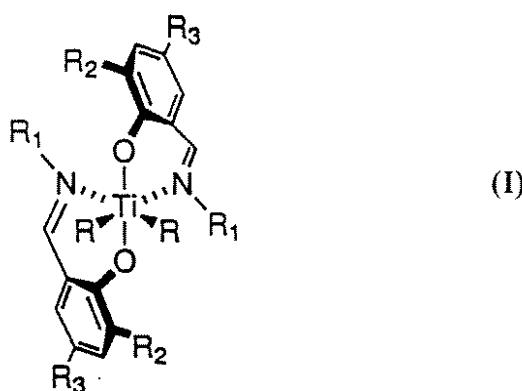
【0030】

次ぎに本発明の第 3 実施態様について述べる。それは 10,000 から 500,000 までの範囲にある M_w と 1.0 から 2.0、例えば 1.0 から 1.5 の範囲にある M_w / M_n を持つシンジオタクチックポリ (C₄ - C₆ - アルファ - オレフィン) を対象とする。10 このポリマーは r m r 型の欠落が存在するとき、鎖末制御機構により製造される。この実施態様のシンジオタクチックポリ (C₄ - C₆ - アルファ - オレフィン) を製造するためには重合されるアルファ - オレフィンは、例えば、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、および 4 - メチル - 1 - ペンテンを含む。これらのポリマーは、式 (I) の錯体の触媒的有効量および第 4 実施態様に記述されているような錯体のチタンを陽イオン型に変換する化合物の活性化有効量、望ましくは錯体のチタンを陽イオン型に変換するアルミニウム含有化合物の活性化有効量の存在下、非プロトン性溶媒、例えばトルエンまたはヘキサン中アルファ - オレフィンを重合させることにより製造されうる。なお、この式 (I) で、R は塩素、R₁ は 2 - 位および 6 - 位が少なくともフッ素で置換されたフェニルであり、そして R₂ および R₃ は t - ブチルである。重合は 0 20 で適切に実施される。アルミニウム含有アクチベーター化合物は、例えばメチルアルミノキサン (MAO) およびポリメチルアルミノキサン (PMAO) (これは非プロトン性溶媒にメチルアルミノキサンよりよく溶け、従って溶液中により容易に留まる) を含む。式 (I) の錯体の量はオレフィン飽和溶液を基にしてオレフィンの溶液 1,000 ml あたり 0.2 から 20 mmol の範囲である。アルミニウム含有アクチベーター化合物は、10 から 1,000 の範囲にある [A1] / [Ti] (Ti は式 (I) の錯体の Ti である) 比で使用される。

【0031】

次ぎに本発明の第 4 実施態様について述べる。それは、10,000 から 500,000 までの範囲の M_w および r m r 型の欠落および 0.5 以上の [r r r r] ペンタッド含量を持つシンジオタクチックポリプロピレンを製造する方法を対象とし、下記の錯体の触媒的有効量および錯体のチタンを陽イオン型に変換する化合物の活性化有効量の存在下、非プロトン性溶媒(好ましくは飽和溶液として)に溶かしたプロピレンを重合させることを含む。30

【化6】



式中、R は、ハロゲン原子、C₁ - C₁₀ の分枝または直鎖アルキル基、C₁ - C₆ の分枝または直鎖アルコキシド基、および C₁ - C₆ の分枝または直鎖アミド基から成る群から選択される。R₁ は、1 から 5 の C₁ - C₆ の分枝または直鎖アルキル基または 1 から 40 50

5の電子吸引性原子または基で任意に置換されたフェニル、またはC₁ - C₁₀の分枝、環状または直鎖アルキル基である。R₂およびR₃は、同じか異なるもので、そしてHまたはC₁ - C₆の分枝または直鎖アルキル基から選択される。非プロトン性溶媒は、例えば、トルエンまたはヘキサンでありうる、好ましくはトルエンである。錯体は上に記述されたように製造可能であり、オレフィンの溶液（オレフィン飽和溶液を基にして）の1,000mlあたり0.2から20mmolの量で使用される。錯体のチタンを陽イオン型に変換する化合物は、例えば、アルミニウム含有化合物である。使用される錯体が、両方のRが塩素である錯体であるとき、アルミニウム含有化合物は、錯体から両方の塩素を引寄せ、そして1つをメチルに変換する働きをする。錯体のチタンを陽イオン型に変換する別の化合物は、[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]である；両方のRがアルキルである錯体が使用されるとき、この共触媒は1つのアルキルを引き離す。錯体のチタンを陽イオン型に変換する化合物類は粘土状である。錯体のチタンを陽イオン型に変えるために使用するアルミニウム含有化合物は、好ましくはメチルアルミニノキサン（MAO）、非常に好ましくはAkzo Nobelから入手可能なポリメチルアルミニノキサン（PMAO）である。使用されるアルミニウム含有化合物は、[Al]/[Ti]を基にして10から1,000までの範囲である。

10

20

30

【0032】

反応温度は、例えば、-20から100までの範囲にすることが出来、そして好ましくは0である、そして反応時間は、例えば、1時間から50時間までの範囲にすることが出来る。0.70以上の[r r r r]ペントッド含量を持つシンジオタクチックポリプロピレンは、表Iの錯体Dに対するものを除いて、この実施態様で上記の式（I）の錯体を使用して得られる。1.0から1.35までの範囲にあるM_w/M_nを持つシンジオタクチックポリプロピレンおよびリビング重合は、この実施態様で上記のR₁が、少なくとも2-位がフッ素で置換されたフェニルである式（I）の錯体を使用して得られる。反応は、例えば、10から300psiで実施出来、そして以下の実施例Xでは0、40psiで実施されている。リビングまたは別の重合において、重合は、触媒の金属をノッキングすることにより産物の末端を外し、例えば、重合溶液の1から10までの容量パーセントの量にメタノール/HCl（容量で10%HCl）を注入して急冷することにより望む時に終了されうる。

30

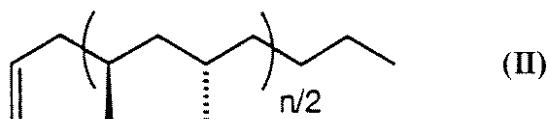
【0033】

次ぎに本発明の第5実施態様について述べる。それは下記の構造を持つプロピレンのオレフィンで終わるポリマーおよびオリゴマーを対象とする。

40

50

【化7】



式中、nは1から750の範囲である。式（II）において、nは、オレフィンで終わる末端基を除いて、ポリマーまたはオリゴマーにおけるプロピレン単位の数である。この実施態様の具体的な例は、n=1, 2, 3, 4, 10, 20, 50または100である式（II）を持っている。これらのポリマーおよびオリゴマーは、リビング重合を生じない方法、例えば、下記した本発明の第6実施態様の方法にあるプロピレンを重合することを含む方法により製造される。

40

50

【0034】

次ぎに本発明の第6実施態様について述べる。それは、nが1から750の範囲にある構造（II）を持つプロピレンのポリマーおよびオリゴマーを製造する方法を対象とする。この方法は、構造（I）を持つ錯体の触媒的有効量および錯体のチタンを陽イオン型に変換する化合物の活性化有効量の存在下に非プロトン性溶媒中、好ましくは飽和溶液として

、プロピレンを重合し、モノマー単位の望ましい数のオレフィンで終わるポリマーまたはオリゴマーが形成されたときに反応を停止させることを含む。なお、この構造(I)で、Rは、ハロゲン原子、C₁ - C₁₀の分枝または直鎖アルキル基、C₁ - C₆の分枝または直鎖アルコキシド基、およびC₁ - C₆の分枝または直鎖アミド基から成る群から選択され、R₁は、2-位および6-位ではなく、3-、4-および5-位の1つまたはそれ以上の位置が任意に置換されたフェニルであり、3-、4-および5-位の1つまたはそれ以上の位置での任意の置換は、C₁ - C₆の分枝または直鎖アルキル基または電子吸引性原子または基による。R₂およびR₃は、同じか異なるもので、そしてHおよびC₁ - C₆の分枝または直鎖アルキル基から成る群から選択される。

【0035】

10

非プロトン性溶媒は、例えば、トルエンまたはヘキサンでありうる、そして好ましくはトルエンである。それらの錯体と合成については上記されている。この実施態様において使用に適した錯体は、上の表(I)の錯体A、HおよびIを含む。触媒的有効量である前記の錯体の量は、プロピレンの溶液(プロピレン飽和溶液を基にして)の1,000mlあたり0.2から20mmolの範囲である。錯体のチタンを陽イオン型に変換する化合物は、本発明の第4実施態様で上記されているものと同じである。錯体のチタンを陽イオン型に変換する化合物がアルミニウム含有錯体であるとき、それは好ましくはMAOであり、非常に好ましくはPMAOであり、活性化有効量、例えば、[A1]/[Ti]を基にして10から1,000で使用される。反応温度は、例えば、-20から100までの範囲にすることが出来、そして好ましくは0であり、そして反応時間は、例えば、1時間から50時間までの範囲にすることが出来る。反応は、ポリマーの望ましい量が形成されるとき、例えば、試料中の固体を秤量することによりおよび全体の反応に対し外挿することにより停止される。

20

【0036】

30

次ぎに本発明の第7実施態様について述べる。それは、シンジオタクチックポリプロピレンの少なくとも1つのプロックとエチレン含量が重量で1から100%の範囲にあるポリ(エチレン/プロピレン)の1つのプロックを含む10,000から500,000の範囲にあるM_wを持つプロックコポリマーを対象とし、0.20から0.99の範囲にあるシンジオタクチックポリプロピレンの容量フラクションを含有する。シンジオタクチックポリプロピレンは、時々以下にSPPと表示される。ポリ(エチレン/プロピレン)は、ポリ(エチレン/プロピレン)のエチレン含量が100%であるとき、ポリエチレンであり、時々以下にPEと表示される。そしてそうでないものはポリ(エチレン-コ-プロピレン)であり、時々以下にEPと表示される。一般的に、プロックコポリマーは、モノマーの連続する付加を持たない上記のシンジオタクチックポリプロピレンを製造する方法により製造されうる。シンジオタクチックポリプロピレンのプロックは、好ましくは0.70以上の[r r r r]ペントッド含量を持っている。

30

【0037】

40

第7実施態様の第1種類において、シンジオタクチックポリプロピレンの1つのプロックと、シンジオタクチックポリプロピレンの容量フラクションが0.20から0.99の範囲にあるポリ(エチレン-コ-プロピレン)の1つのプロックから基本的に成る10,000から500,000の範囲にあるM_wを持つプロックコポリマーが提供される。このプロックコポリマーは、ジプロックと言及されることがある。このプロックコポリマーは次ぎのように製造されうる：第4実施態様についての方法が最初に使用される。ここで、触媒として使用される錯体は、リビング重合を与える錯体、例えば、表Iにある錯体B、C、D、E、FおよびGである。反応において、非プロトン性溶媒は、1から200の範囲にある圧力、例えば、40psiの下、プロピレンガスで好ましくは飽和される。最初の反応よってジオタクチックポリプロピレンが製造された後、残余のプロピレン圧に比べ1から10psiの過剰圧でエチレンが導入され、そして反応が進行して、ポリ(エチレン-コ-プロピレン)のプロックが付加される。望ましいジプロックが得られた後、例えば、メタノール/10容量パーセントHClの注入により反応が停止しうる。そして産物

50

は沈殿および精製により回収される。この型のジブロックは下記の実施例Xで製造され、実施例Xの表II中16記載である。実施例Xで得られたジブロック中のSPP容量フラクションは0.26であった。

【0038】

第7実施態様の第2種類において、シンジオタクチックポリプロピレンのブロック続いてポリ(エチレン-コ-プロピレン)のブロック続いてシンジオタクチックポリプロピレンのブロックから基本的に成る10,000から500,000の範囲にある M_w を持つブロックコポリマーが提供される。ここで、シンジオタクチックポリプロピレンの容量フラクションは0.20から0.99の範囲にある。このブロックコポリマーはトリブロックと言及されることがある。このブロックコポリマーは、ポリ(エチレン-コ-プロピレン)のブロックの望ましい量の形成後、エチレン供給が停止され、反応が残りのエチレンを消費し、その際に最後のブロックのためにプロピレンの重合へと戻ることがあることを除いて、まさに上記のパラグラフに記述されたジブロックと同じように製造されうる。この型のトリブロックは、実施例Xの表II中17、18および19記載に示されているように3回操作を行い、製造されている。表IIの17番目に記載のトリブロックにおけるSPPの容量フラクションは、0.81であった。それは曲がりにくい性質を与える。表IIの18番目および19番目に記載のトリブロックにおけるSPPの容量フラクションは、それぞれ0.31および0.30であった。それはEPブロックが優位を占めるため弾力的な組織を与える。

【0039】

第7実施態様の第3種類において、シンジオタクチックポリプロピレンのブロック続いてポリ(エチレン-コ-プロピレン)のブロック続いてシンジオタクチックポリプロピレンのブロック続いてポリ(エチレン-コ-プロピレン)のブロック続いてシンジオタクチックポリプロピレンのブロックから基本的に成る10,000から500,000の範囲にある M_w を持つブロックコポリマーが提供される。ここで、シンジオタクチックポリプロピレンの容量フラクションは0.20から0.99の範囲にある。このブロックコポリマーはペンタブロックと言及されることがある。このブロックコポリマーは、プロピレン重合がエチレンの付加により2回中断されることを除いて、まさに上のパラグラフに記述されたトリブロックと同じように製造されうる。

【0040】

ポリエチレンブロックを含有するブロックコポリマーは、プロピレンが存在すると、エチレンが高い圧力、例えば200psiで導入され、結果としてPEブロックがEPブロックの代わりに形成されることを除いて、上に記述されたようなポリ(エチレン-コ-プロピレン)のブロック含むコポリマーと同じように製造されうる。あるいは、プロピレンが消費されて、エチレンが低い圧力、例えば5psiで導入されることが可能になる。このようにして製造された構造は、SPP-EP-PEトリブロック、SPP-EP-PE-EP-SPPペンタブロック、PE-EP-SPP-EP-PEペンタブロック、およびPE-EP-PEトリブロックを含む。

【0041】

次ぎに本発明の第8実施態様について述べる。それは、シンジオタクチックポリプロピレンの少なくとも1つのブロックおよびアルファ-オレフィン含量(プロピレンではない)が重量で1から100%までの範囲にあるポリ(アルファ-オレフィン/プロピレン)、例えばポリ(C₄-C₆アルファ-オレフィン/プロピレン)、例えばポリ(1-ブテン/プロピレン)の少なくとも1つのブロックから成る10,000から500,000の範囲にある M_w を持つブロックコポリマーを対象とし、0.20から0.99の範囲にあるシンジオタクチックポリプロピレンの容量フラクションを含有する。術語アルファ-オレフィンは、プロピレンとは異なるアルファ-オレフィンを意味するために、この実施態様の説明に使用され、そして望ましくはC₄-C₆アルファ-オレフィンであり、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、および4-メチル-1-ペンテンを含む。一般的に、ブロックコポリマーは、モノマーの連続的な付加によるのではなく、上記されているシ

10

20

30

40

50

ンジオタクチックポリプロピレンを製造する方法により製造されうる、即ち、SPPおよびEPのプロックコポリマーが製造される方法に類似する。

【0042】

本発明は次ぎの実施例に例示されており、そして/または本発明の実施態様を作成するのに使用する触媒の合成が次ぎの実施例に例示されている。

【実施例】

【0043】

実施例I

錯体Aの合成

Schlenkチューブ(250 mL)に、メタノール(20 mL)、アニリン[1.860 g (20 mmol)]および3,5-ジ-tert-ブチルサリチルアルデヒド[4.687 g (20 mmol)]を入れ、次いで加熱し、8時間還流した。該溶媒容量を減少させ、冷却し、リガンドAの明るい茶褐色の結晶を得た。これを単離し、真空中で乾燥した(5.882 g, 95%)。¹H NMRスペクトルから、それが所望の産物と判った。¹H NMR(CDCI₃, ppm, 20): 1.32 (s, C(CH₃)₃, 9H), 1.47 (s, C(CH₃)₃, 9H), 7.18-7.30 (m, Ar, 4H), 7.36-7.46 (m, Ar, 3H), 8.63 (s, CH, 1H)。リガンドA(0.718 g, 2 mmol)を、窒素下で予め乾燥したSchlenkチューブ中でEt₂O(20 mL)に溶解した。-60°で、該リガンド溶液を、ガス密封シリンジ(gastight syringe)からnBuLi(ヘキサン中1.6M, 1.26 mL)を滴加して処理した。温度が自然に室温まで上昇した後に、攪拌をさらに4時間継続した。別のSchlenkチューブ中で、Et₂O(15 mL)およびトルエン(4 mL)中のTiCl₄(1.0 mmol, 0.1898 g)を、窒素下、-60°に冷却し、その中ヘリガンドのリチウム塩溶液を、カニューレを挿入して滴加した。添加完了後、温度が自然に室温まで上昇する間、攪拌し続けた。該反応液を、さらに16時間攪拌し、窒素下でCeliteを通して濾過した。揮発物質を真空中で除去し、深赤色の細粉末を得、これを-20°でベンゼン/ヘキサン中で再結晶化により精製し、錯体Aの赤色板状結晶(0.672 g, 92%)を得た。溶液中では、2つのジアステレオマーが存在し、C₁-対称アイソマーよりもC₂-対称の種類が多かった。¹H NMR(C₆D₆): 1.15 (s, C(CH₃)₃), 1.20 (s, C(CH₃)₃), 1.42 (s, C(CH₃)₃), 1.60 (s, C(CH₃)₃), 1.83 (s, C(CH₃)₃), 6.52-6.89 (m, Ar), 6.90-7.15 (m, Ar), 7.43 (s, Ar), 7.48-7.76 (m, Ar)。結晶データ(固体状態の構造):斜方晶系、a=16.2388(13) , b=16.7857(13) , c=18.0213(14) , = = = = 90°, V=4912.2(7) ³ , 空間群p2₁ 2₁ 2₁; Z=4, 式量=891.87、C₅₄H₆₄Cl₂N₂O₂Tiおよび密度(calc.)=1.206 g/cm³; R(F)=0.033およびR_w(F)=0.083(I>2(I))。

【0044】

実施例II

錯体Bの合成

Schlenkチューブ(250mL)に、メタノール(20 mL)、3,5-ジ-tert-ブチルサリチルアルデヒド[2.3434 g (10 mmol)]、4-tert-ブチルアニリン[1.4924 g (10 mmol)]を添加した。該溶液を、還流下で10時間加熱し、真空中で該溶媒容量を減少させた。-20°で結晶化により、リガンドBの淡黄色結晶(2.81g, 77%)を得た。¹H NMR(CDCI₃): 1.35 (s, C(CH₃)₃), 1.37 (s, C(CH₃)₃), 1.48 (s, C(CH₃)₃), 7.20-7.25 (m, Ar), 7.40-7.47 (m, Ar), 8.65 (s, CH)。窒素下、Schlenkチューブ中で、リガンドB[1.462 g (4 mmol)]をジエチルエーテル(20 mL)に溶解した。該溶液を-60°に冷却し、n-ブチルリチウム(ヘキサン中1.6 M)[2.5 mL (4 mmol)]をガス密封シリンジから滴加した。室温になった後、攪拌を4時間継続した。該溶液を、-60°でTiCl₄(0.219mL, 2 mmol)のエーテル(15mL)およびトルエン(4 mL)溶液を含む第2のSchlenkチューブに、カニューレから滴加した。該反応混合物を室温で16時間攪拌し、該溶媒を真空中で除去した。残留物を塩化メチレンに再溶解し、Celiteを通して濾過した。該溶媒を再度除去し、該粗生成物をベンゼン/ヘキサン中-20°で再結晶化した。錯体Bの赤茶色の結晶を得た(1.28g, 70%)。溶液中では、2つのジアステレオマーが存在し、C₁-対称のアイソマーよりもC₂-対称の種類が多かった。¹H NMR(CDCI₃): 1.11 (s, C(CH₃)₃), 1.23 (s, C(CH₃)₃), 1.26-1.30 (m, C(CH₃)₃), C₁アイソマー), 1.34 (s, C(CH₃)₃), 6.95-7.10 (m, Ar), 7.12-7.20(50

m, Ar, C₁アイソマー), 7.34(s, Ar), 7.40(d, Ar), 8.04(s, CH)。

【0045】

実施例 I II

錯体 C の合成

Schlenkチューブ (250mL) に、メタノール(20 mL)、3,5-ジ-tert-ブチルサリチルアルデヒド [2.3434g (10 mmol)] およびシクロヘキシリアミン [0.099 g (10 mmol)] を添加した。該溶媒を、還流下で10時間加熱し、真空下で該溶媒容量を減少した。

【0046】

-20 での結晶化により、リガンド C (2.65 g, 84%) の明るい黄色結晶を得た。¹H NMR (CDCl₃): 1.31 (s, C(CH₃)₃), 1.32-1.40 (m, Cy), 1.44 (s, C(CH₃)₃), 1.50-1.90 (m, Cy), 3.20 (m, Cy), 7.15 (d, Ar), 7.37 (d, Ar), 8.38 (s, CH)。窒素下、Schlenkチューブ中で、リガンド C [1.262g (4 mmol)] をジエチルエーテル(20 mL)に溶解した。該溶液を -60 に冷却し、n-ブチルリチウム [2.5 mL (4 mmol)] (ヘキサン中1.6M)をガス密封シリンジから滴加した。室温になった後、攪拌を4時間継続した。該溶液をカニューレから、-60 で、TiCl₄ (0.219 mL, 2 mmol) のエーテル(15 mL)およびトルエン(4mL)溶液を含有する第2のSchlenk チューブ中に滴加した。該反応混合物を、室温で、16時間攪拌し、該溶媒を真空下に除去した。残留物を塩化メチレンに溶解し、Celiteを通して濾過した。該溶媒を再度除去し、粗生成物を -20 で塩化メチレン/ヘキサン中で再結晶化した。錯体 C の赤茶色の結晶を得た (0.60g, 79%)。

【0047】

溶液中では、2つのジアステレオマーが存在し、C₁-対称アイソマーよりもC₂対称の種類が多かった。¹H NMR (CDCl₃): 1.11-1.20 (m, Cy), 1.30 (s, C(CH₃)₃), 1.43-1.54 (m, Cy), 3.90 (m, Cy), 7.12 (d, Ar), 7.14 (d, Ar, C₁アイソマー), 7.42 (d, Ar, C₁アイソマー), 7.53 (d, Ar, C₁アイソマー), 7.58 (d, Ar), 8.12 (s, CH), 8.54 (s, CH, C₁アイソマー)。

【0048】

実施例 I V

錯体 D の合成

Schlenkチューブ (250 mL) に、メタノール(20 mL)、3,5-ジ-tert-ブチルサリチルアルデヒド [1.492 g (6.36 mmol)]、2-フルオロアニリン [0.708 g (6.36 mmol)] を添加した。該溶液を還流下で10時間加熱し、真空下で該溶媒容量を減少した。-20 での結晶化により、リガンド D のオレンジ色の結晶 (1.74 g, 83%)を得た。¹H NMR (CDCl₃): 1.31 (s, C(CH₃)₃), 1.47 (s, C(CH₃)₃), 7.12-7.27 (m, Ar), 7.46 (d, Ar), 8.69 (s, CH)。¹⁹F NMR (CDCl₃): -6.11 (s)。窒素下、Schlenk チューブ中で、リガンド D [0.8583 g (2.62 mmol)] を、ジエチルエーテル(20 mL)に溶解した。該溶液を -60 で冷却し、n-ブチルリチウム (ヘキサン中1.6 M) [1.64 mL (2.62 mmol)] を、ガス密封シリンジから滴加した。室温になった後、攪拌を4時間継続した。該溶液を、-60 で TiCl₄ (0.143 mL, 1.31 mmol) のエーテル(15 mL)およびトルエン(4 mL)溶液を含有する第2のSchlenk チューブにカニューレから滴加した。該反応混合物を室温で16時間攪拌し、該溶媒を真空下で除去した。残留物を塩化メチレンに再溶解し、Celiteを通して濾過した。該溶媒を再度除去し、粗生成物を -20 でトルエン/ヘキサン中で再結晶化した。錯体 D の赤茶色の結晶を得た (0.388g, 39%)。溶液中では、2つのジアステレオマーが存在し、C₁-対称アイソマーよりもC₂-対称の種類が多かった。¹H NMR (CDCl₃): 1.20 (s, C(CH₃)₃、C₁アイソマー), 1.26 (s, C(CH₃)₃), 1.29 (s, C(CH₃)₃), 6.91 (m, Ar), 7.08 (d, Ar), 7.30-7.46 (m, Ar), 7.43 (d, Ar), 8.10 (s, CH), 8.34 (s, CH, C₁アイソマー)。¹⁹FNMR (CDCl₃): 7.22 (d), 10.06 (d)。

【0049】

実施例 V

錯体 E の合成

Schlenk チューブに、2,6-ジフルオロアニリン [1.7436 g (13.5 mmol)]、3,5-ジ-tert-

10

20

30

40

50

t-ブチルサリチルアルデヒド [1.5824 g (6.75 mmol)] および 4 モレキュラー・シープを添加した。該溶液を、120 で 18 時間加熱した。-20 でメタノーから結晶化により、リガンド E を黄色結晶性固体 (1.78g, 76%) として得た。¹H NMR(CDCl₃): 1.33 (s, C(CH₃)₃), 1.45 (s, C(CH₃)₃), 6.94-7.05 (m, Ar), 7.06-7.14 (m, Ar), 7.18 (d, Ar), 7.47 (d, Ar), 8.84 (s, CH). ¹⁹FNMR(CDCl₃): 9.14 (t)。窒素下、Schlenk チューブ中で、リガンド E [0.9584 g (2.77 mmol)] をジエチルエーテル (20 mL) に溶解した。該溶液を -60 に冷却し、n-ブチルリチウム (ヘキサン中 1.6M) [1.64 mL (2.62 mmol)] をガス密封シリンジにより滴加した。室温になった後、攪拌を 4 時間継続した。該溶液を、-60 で TiCl₄ (0.152 mL, 1.39 mmol) のエーテル (15 mL) およびトルエン (4 mL) 溶液を含有する第 2 の Schlenk チューブにカニューレから滴加した。該反応混合物を室温で 16 時間攪拌し、該溶媒を真空中で除去した。残留物を塩化メチレンに溶解し、Celite を通して濾過した。該溶媒を再度除去し、粗生成物をトルエン/ヘキサン中で再結晶化した。錯体 E の赤茶色の結晶 (0.72 g, 64%) を得た。¹H NMR(CDCl₃): 1.26 (s, C(CH₃)₃), 1.30 (s, C(CH₃)₃), 6.43 (m, Ar), 6.87 (t, Ar), 6.95 (m, Ar), 7.15 (d, Ar), 7.51 (d, Ar), 8.19 (s, CH). ¹⁹FNMR (CDCl₃): 13.78 (s), 16.81 (s)。

【0050】

実施例 V I

錯体 F の合成

N - スルフィニル - 2,4,6 - トリフルオロアニリンを、塩化チオニル中で 2,4,6 - トリフルオロアニリンを還流することによって製造した。過剰量の SOCl₂ を留去した。Schlenk チューブに、ベンゼン (25 mL)、3,5-ジ-tert-ブチルサリチルアルデヒド [1.386 g (5.91 mmol)] および N - スルフィニル - 2,4,6 - トリフルオロアニリン [1.15 g (5.91 mmol)] を添加した。該混合物を窒素下で 10 時間還流した。このスルフィニルは SO₂ となり、該反応にとって駆動力となるのが SO₂ である。該溶媒の除去およびメタノール中での再結晶化により、黄色結晶性固体 (1.42 g, 66%) としてリガンド F を得た。¹H NMR (CDCl₃): 1.31 (s, C(CH₃)₃), 1.45 (s, C(CH₃)₃), 6.72-6.80 (m, Ar), 7.16 (d, Ar), 7.47 (d, Ar), 8.81 (s, CH), 13.17 (s, OH). ¹⁹FNMR (CDCl₃): 12.63 (t), 8.72 (m)。窒素下、Schlenk チューブ中で、リガンド F [0.8144 g (2.24 mmol)] をジエチルエーテル (20 mL) に溶解した。該溶液を -60 に冷却し、n-ブチルリチウム [1.40 mL (2.24 mmol)] (ヘキサン中 1.6M) をガス密封シリンジから滴加した。室温になった後、攪拌を 4 時間継続した。該溶液を、-60 で、TiCl₄ (0.123 mL, 1.12 mmol) のエーテル (15 mL) およびトルエン (4 mL) 溶液を含有する第 2 の Schlenk チューブにカニューレから滴加した。該反応混合物を室温で 16 時間攪拌し、該溶媒を真空中で蒸発させた。該残留物を塩化メチレンに溶解し、Celite を通して濾過した。該溶媒を再度除去し、粗生成物をトルエン/ヘキサン中で再結晶化した。錯体 F の赤茶色の結晶 (0.756g, 80%) を得た。¹H NMR (CDCl₃): 1.29 (s, C(CH₃)₃), 1.30 (s, C(CH₃)₃), 6.21 (m, Ar), 6.65 (m, Ar), 7.14 (d, Ar), 7.56 (d, Ar), 8.15 (s, CH). ¹⁹F NMR(CDCl₃): 58.18 (s), 59.78 (s), 62.63 (p)。

【0051】

実施例 V I I

錯体 G の合成

N - スルフィニルペンタフルオロアニリンを、過剰の SOCl₂ においてペンタフルオロアニリンを還流することによって合成した。次いで、N - スルフィニルペンタフルオロアニリン (2.29 g, 10 mmol) を、窒素下、乾燥ベンゼン (20 mL) 中の 3,5-ジ-tert-ブチルサリチルアルデヒド (2.34 g, 10 mmol) に添加した。該溶液を 12 時間加熱還流した。真空中で溶媒を除去すると黄色固体が得られ、-20 でメタノールから結晶化すると黄色結晶性固体 (2.65 g, 66.4%) としてリガンド G を得た。¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): 8.79 (1H, s, CH), 7.52 (1H, d, J = 2.4 Hz, ArH), 7.18 (1H, d, J = 2.4 Hz, ArH), 1.45 (9H, s, C(CH₃)₃), 1.30 (9H, s, C(CH₃)₃), ¹⁹FNMR (CDCl₃, 400MHz): -19.82 (2F, q, J = 15 Hz), -26.51 (1F, t, J = 21Hz), -30.16 (2F, m)。¹³CNMR (CDCl₃, 100MHz): 166.2, 154

10

20

30

40

50

.9, 153.9, 150.5, 136.9, 133.5, 125.1, 123.5, 122.2, 114.4, 108.2, 31.4, 30.4, 27.7, 25.64。-60でリガンドG(0.858g, 2.15mmol)のジエチルエーテル(20mL)攪拌溶液に、ガス密封シリンジを用いてnBuLi(1.34mL, ヘキサン中1.6M, 2.15mmol)を添加した。該溶液を、ゆっくりと室温に温め、さらに4時間攪拌した。次いで該溶液を、-78でジエチルエーテル(16mL)およびトルエン(4mL)のTiCl₄(0.204g, 1.07mmol)溶液にカニューレから滴加した。得られる溶液を、自然に室温まで温め、さらに18時間攪拌した。該溶媒を除去した後、該残留物をトルエンに移し、該沈殿したLiClを、Celite plug上で濾過により除去した。真空下で溶媒を除去して暗赤色粉末を得、トルエン/ヘキサンの混液から結晶化して、所望の錯体Gを暗赤色固体として得た(0.702g, 71%収率)。¹H NMR(CDCl₃, 400MHz): 8.20(2H, s, CH), 7.66(2H, d, J=2.4Hz, ArH), 7.20(2H, d, J=2.4Hz, ArH), 1.32(18H, s, C(CH₃)₃), 1.30(18H, s, C(CH₃)₃)。¹³C NMR(CDCl₃, 100MHz): 198.7, 174.0, 160.9, 144.9, 138.2, 134.4, 130.0, 129.2, 128.4, 125.5, 123.6, 35.5, 34.7, 31.3, 29.5。

【0052】

結晶データ(固体状態の構造):斜方晶系, a=16.2248(7), b=23.7332(10), c=24.9966(11), = = = 90°, V=9625.4(7) ³, 空間群 Pbca; Z=8, 式量=993.68, C₄₂H₄₂Cl₂F₁₀N₂O₂Ti·C₆H₆、密度(calcd.)=1.371g/cm³; R(F)=0.047、Rw(F)=0.114(I>2(I))。

【0053】

実施例V III

錯体Hの合成

Schlenkチューブに、3,5-ジフルオロアニリン[0.9259g(7.17mmol)]、3,5-ジ-tert-ブチルサリチルアルデヒド[1.6806g(7.17mmol)]および4モレキュラー・シープを添加した。該溶液を120で18時間加熱した。-20でメタノールからの結晶化により、リガンドHを茶褐色の結晶固体(1.99g, 80%)として得た。¹H NMR(CDCl₃): 1.31(s, C(CH₃)₃), 1.46(s, C(CH₃)₃), 6.68-6.73(m, Ar), 6.79-6.82(m, Ar), 7.22(d, Ar), 7.48(d, Ar), 8.60(s, CH), 13.14(s, OH)。¹⁹F NMR(CDCl₃): -23.40(t)。窒素下、Schlenkチューブ中で、リガンドH[1.1386g(3.29mmol)]をジエチルエーテル(20mL)に溶解した。該溶液を-60に冷却し、n-ブチルリチウム(ヘキサン中1.6M)[2.06mL(3.29mmol)]をガス密封シリンジから滴加した。室温になった後、攪拌を4時間継続した。該溶液を、-60でTiCl₄(0.181mL, 1.65mmol)のエーテル(15mL)およびトルエン(4mL)溶液を含有する第2のSchlenkチューブににカニューレから滴加した。該反応混合物を室温で16時間攪拌し、該溶媒を真空下で除去した。該残留物を塩化メチレンに溶解し、Celiteを通して濾過した。該溶媒を再度除去し、該粗生成物をトルエン/ヘキサン中で再結晶化した。錯体Hの赤茶色の結晶(0.74g, 55%)を得た。溶液中では、2つのジアステレオマーが存在し、C₁-対称のアイソマーよりもC₂-対称の種類が多かった。¹H NMR(CDCl₃): 1.26(s, C(CH₃)₃), 1.29(s, C(CH₃)₃), C₁アイソマー, 1.30(s, C(CH₃)₃, C₁アイソマー), 1.36(s, C(CH₃)₃), 6.29(m, Ar), 6.42(m, Ar), 6.53(m, Ar), 6.64-6.69(m, Ar, C₁アイソマー), 6.73-6.77(m, Ar, C₁アイソマー), 7.11(d, Ar), 7.15(m, Ar, C₁アイソマー), 7.53(d, Ar), 7.62(d, Ar, C₁アイソマー), 7.68(d, Ar, C₁アイソマー), 7.99(s, CH, C₁アイソマー), 8.03(s, CH, C₁アイソマー), 8.08(s, CH)。¹⁹F NMR(CDCl₃): 622.94(s), 23.96(s), 24.99(t)。

【0054】

実施例IX

錯体Iの合成

Schlenkチューブ(250mL)に、メタノール(20mL)、3-tert-ブチルサリチルアルデヒド[1.7823g(10mmol)]およびアニリン[0.93g(10mmol)]を添加した。該溶液を還流下で、10時間加熱し、真空下で該溶媒容量を減少させた。-20での結晶化により、オレンジ-黄色結晶のリガンドI(2.23g, 88%)を得た。¹H NMR(CDCl₃): 1.45(s, C(CH₃)₃), 6.80(t, Ar), 7.12(m, Ar), 7.40(m, Ar), 8.60(s, CH)。窒素下、Schlenkチューブ中で、リガンドI[1.013g(4mmol)]を、ジエチルエーテル(20mL)に溶解し

た。該溶液を - 60 に冷却し、n-ブチルリチウム [2.5 mL (4 mmol)] (ヘキサン中1.6M)をガス密封シリングから滴加した。室温になった後、攪拌を4時間継続した。該溶液を - 60 で、TiCl₄ (0.219 mL, 2 mmol)のエーテル(15mL)およびトルエン(4 mL)溶液を含有する第2のSchlenkチューブにカニューレから滴加した。該反応混合物を室温で16時間攪拌し、該溶媒を真空中に除去した。残留物を塩化メチレンに溶解し、Celiteを通して濾過した。該溶媒を再度除去し、粗生成物を - 20 でベンゼン/ヘキサン中で再結晶化した。錯体Iの赤茶色の結晶を得た(1.08 g, 78%)。溶液中では、2つのジアステロマーが存在し、C₁-対称アイソマーよりもC₂-対称の種類が多かった。¹H NMR(CDCl₃): 1.34 (s, C (CH₃)₃), 6.74-6.84 (m, Ar), 6.98-7.30 (m, Ar), 7.40-7.43 (m, Ar), 7.54-7.63 (m, Ar), 7.91 (s, CH, C₁ アイソマー), 8.04 (s, CH, C₁ アイソマー), 8.06 (s, CH)。 10

【0055】

実施例X

シンジオタクチックポリプロピレンおよびシンジオタクチックポリプロピレンブロックを含有するブロックコポリマーの製造

下記常法を、シンジオタクチックポリプロピレンの製造のために使用した: 6 oz Lab-Crest(登録商標) : マグネチックスターラーバーを備えた圧力反応器(Andrews Glass)を、最初に、動的真空(20m Torr)および高温(200)下に調整し、次いで 所望量のPMAOおよびトルエン(150 mL)で充填した。該反応器を、氷浴中、0 で平衡化した。この時点で、該反応器の空気をプロピレンガスで3回交換し、次いで、該溶液を過剰圧下(40psi)にプロピレンで飽和した。所望量のチタン触媒を、室温、窒素下でトルエン(8mL)に溶解し、該溶液をガス密封シリングから反応器に添加し、重合化を開始した。所望の時間の後、反応器から取り出した。該ポリマーを、多量のメタノール/HCl中で沈殿させ、濾過し、メタノールで洗浄し、次いで、重量が一定になるまで真空中で乾燥した。 20

【0056】

下記方法を、シンジオ-プロピレン-ブロック-ポリ(エチレン-コ-プロピレン)の製造のために使用した。: マグネチックスターラーバーを備えた6 oz Lab-Crest 圧力反応器(Andrews Glass)を、最初に動的真空(20m Torr)および高温 (200)下で調整し、次いで、PMAO (15 mmol)およびトルエン(150 mL)で充填した。該反応器を0 に冷却し、空気をプロピレンガスで3回交換し、次いで、加圧下(40 psi)にプロピレンで飽和した。次いで、チタン錯体(0.10 mmol)のトルエン(6mL)溶液をガス密封シリングから反応器に添加し、重合化を開始する。最初のプロピレン重合化の後、試料(5-mL)をガス密封シリングから取り出し、5 psi過剰圧でエチルレンを反応器に入れた。さらに重合時間の1時間後、該反応をメタノール/HCl (2 mL, 10重量% HCl)の注入により停止した。反応器から取り出した後、該ポリマーを、多量のメタノール/HCl中で沈殿させ、濾過し、メタノールで洗浄し、次いで、重量が一定になるまで真空中で乾燥した。 30

【0057】

下記一般的な方法を、シンジオ-ポリプロピレンブロックポリ(エチレン-コ-プロピレン)-ブロック-シンジオ-プロピレンの製造に用いた。: マグネチックスターラーバーを備えた6 oz Lab-Crest 圧力反応器(Andrews Glass)を、最初に動的真空(20m ton)および高温 (200)下で調整し、次いでPMAO (15 mmol)およびトルエン(150 mL)で充填した。反応器を0 に冷却し、空気をプロピレンガスで3回交換し、次いで、加圧下(40 psi)にプロピレンで飽和した。チタン錯体(0.10 mmol)のトルエン(6 mL)溶液を、次いで、ガス密封シリングから反応器に添加し、重合化を開始した。最初のプロピレン重合化の後、試料 (5 mL)をガス密封シリングにより取り出し、5 psi過剰圧でエチレンを反応器に導入した。表IIに記載のように追加の重合化の時間の後、試料分析のために取り出し、エチレン源をシャットアウトした。該反応は、残留エチレンを迅速に消費し、所望の時間中プロピレン重合化へと戻る。次いで、該反応をメタノール/HCl (2 mL, 10% vol HCl)の注入により停止した。反応器から取り出した後、ポリマーを、多量のメタノール10% HCl中で沈殿させ、濾過し、メタノールで洗浄し、次いで、重量が一定になるまで真空中で乾 40

50

燥した。

【0058】

別の反応条件および結果を、下の表IIおよびその脚注に示した。表IIにおいて、"r_n"は反応を意味し、Pはプロピレンを意味し、Eはエチレンを意味する。使用したMAOはPMAOであった。

【0059】

【表2】

表 II^a

10

錯体	Rxn 時間 (h)	T _{rnx} (°C)	モノマー	収量 (g)	活性 ^b	M _n ^c	M _w /M _n ^c	[rrrr]
A	24	0	P	4.20	1.75	9,910	2.14	0.78
B	24	0	P	3.62	1.51	16,943	1.44	0.87
C	24	0	P	3.70	1.54	8,850	1.59	0.73
D	24	0	P	0.38	0.16	3,010	1.07	0.52
E	24	0	P	0.56	0.23	15,487	1.06	0.83
F	24	0	P	2.48	1.03	40,208	1.08	0.95
G	0.25	0	P	0.49	19.6	11,100	1.09	0.96
G	0.50	0	P	0.97	19.4	24,500	1.08	0.96
G	1.5	0	P	1.79	11.9	44,700	1.11	0.96
G	3.1	0	P	3.84	12.4	75,800	1.08	0.96
G	5.2	0	P	5.34	10.3	95,900	1.11	0.96
G	66 ^d	0	P	14.2	2.15	307,700	1.34	0.96
G	24	20	P	7.43	3.09	102,500 ^e	1.13 ^e	0.96
H	24	0	P	23.4	9.75	13,584	1.91	0.81
I	24	0	P	3.00	1.25	5,000	2.59	0.79
G	2.0 / 1.0 ^f	0	P / E	11.2	NA	38,400 / 145,100 ^g	1.11 / 1.12 ^g	0.96
G	2.0 / 0.33 / 2.0 ^h	0	P / E / P	NA	NA	30,900 / 44,200 / 70,300 ⁱ	1.07 / 1.08 / 1.08 ⁱ	0.96 ⁱ
G	2.0 / 1.0 / 2.0 ^j	0	P / E / P	NA	NA	38,000 / 169,000 / 189,000 ⁱ	1.06 / 1.09 / 1.13 ⁱ	0.96 ⁱ
G	2.0 / 0.50 / 3.0 ^k	0	P / E / P	NA	NA	36,000 / 217,000 / 260,000 ⁱ	1.11 / 1.11 / 1.18 ⁱ	0.96 ⁱ

20

30

50

^a 一般条件：トルエン(6 mL)中の錯体(0.1 mmol)をプロピレン飽和(40 psi) MAO溶液(150 mL トルエン; [Al]/[Ti] = 150)に添加した。

^b kg PP/(mol Ti · h)

^c ポリスチレン標準に対して、140で1,2,4-トリクロロベンゼン中でGPCによって測定した。

^d Ti(0.04 mmol)およびMAO(6 mmol)のトルエン溶液(150 mL)。

^e GPC対PP標準

^f プロピレン(40 psi)と2時間反応後、1-10 psi過剰圧のエチレンを1時間添加した。

^g 最初のポリプロピレンブロックおよび最終のポリ(プロピレン)-ブロックポリ(エチレン-コ-プロピレン)ジブロックポリマーについてのデータ。

^h プロピレン(40 psi)と2時間反応の後、1-10 psiの過剰圧でエチレンを20分間添加した；エチレン供給を終えると、エチレンが消費され、該反応が2時間プロピレンホモ重合化に戻るのに任せる。

【0060】

ⁱ 最初のポリプロピレン・ブロック、ポリ(プロピレン)-ブロックポリ(エチレン-コ-プロピレン)ジブロックポリマー、最後のポリ(プロピレン)-ブロックポリ(エチレン-コ-プロピレン)-ブロックポリ(プロピレン)トリブロックポリマーについてのデータ。

^j プロピレン(40 psi)と2時間反応の後、1-10 psiの過剰圧でエチレンを1時間添加した；エチレン供給を終えると、エチレンが消費され、該反応が2時間プロピレンホモ重合化に戻るのに任せる。

10

【0061】

^k プロピレン(30 psi)と2時間反応の後、1-10 psiの過剰圧でエチレンを30分間添加した；エチレン供給を終えると、エチレンが消費され、該反応が3時間プロピレンホモ重合化に戻るのに任せる。

【0062】

^l 最初のトリブロック操作(表IIにおける操作17)でポリプロピレン・ブロックが堅い特性を持っていることを除いて、これら全てのポリマーは可塑特性を有する。

【0063】

表IIにおいて、最初の15の記載は、シンジオタクチックポリプロピレンの製造を示し、16番目の記載はSPP-EPジブロックを示し、17番目、18番目および19番目の記載は、SPP-EP-SPPブロックを示す。錯体A、HおよびIが使用される表IIにおける記載はオレフィンで終わる産物を提供する。錯体Hについての記載の産物は、式(I)で、n=323である。

20

【0064】

表IIの脚注kの方法を第3のブロックについてのプロピレンホモ重合化を2時間までに改変し、さらに5psiの過剰圧でエチレンを30分間添加して、エチレン供給を終え、該反応が2時間プロピレンホモ重合化に戻るのに任せておけば、SPP-EP-SPP-EP-SPPペンタブロックが形成する。

【0065】

表IIの脚注fの方法を改変して、1時間1ブテンの過剰圧をエチレンの過剰圧に置換すると、ポリ(プロピレン)-ブロックポリ(1-ブテン-コ-プロピレン)ジブロックポリマーが形成する。

30

【0066】

実施例XⅠ

下記方法を、シンジオタクチックポリ(1-ブテン)の製造のために使用した。6 oz Lab-Crest & commat;マグネチックスターラーバーを備えた圧力反応器(Andrews Glass)を、最初に動的真空および高温下で調整し、次いで、PMAO(15 mmol)およびトルエン(150 ml)で充填した。反応器を0°、氷浴で平衡にした。この時点で、(10 ml)1-ブテンを添加した。次いで、錯体G(0.1 mmol)を室温で窒素下にトルエン1-ブテン(8ml)に溶解し、該溶液をガス密封シリンドから反応器に添加し、重合化を開始した。12時間後、反応器から取り出した。ポリマーを、多量のメタノール/HCl中で沈殿させ、濾過し、メタノールで洗浄し、重量が一定になるまで真空で乾燥した。ポリ(1-ブテン)産物は、約60,000のM_n、約1.15のM_w/M_nおよび約0.95の[rrrr]を持つ。

40

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
27 March 2003 (27.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/025025 A1

(51) International Patent Classification: C08F 4/64, 110/06, 110/08, 110/14, 210/06, C07C 2/02, C07F 7/28

(21) International Application Number: PCT/US01/27794

(22) International Filing Date: 2 November 2001 (02.11.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/954,199 18 September 2001 (18.09.2001) US

(71) Applicant: CORNELL RESEARCH FOUNDATION, INC. [US/US]; Suite 105, 20 Thornwood Drive, Ithaca, NY 14850 (US).

(72) Inventors: COATES, Geoffrey, W.; 13 Beckett Way, Ithaca, NY 14850 (US); TIAN, Jun; 3331 Luella Blvd., Apt. 3306, LaPorte, TX 77571 (US); HUSTAD, Phillip, D.; 1441 Crescent Place, Ithaca, NY 14850 (US).

(74) Agent: SPECTOR, Eric, S. Jones, Tullar & Cooper, P.C., P.O. Box 2266 Eads Station, Arlington, VA 22202 (US).

(31) Designated State (national): JP

Published:
with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



A1

WO 03/025025

(54) Title: BIS(SALICYLALIMINATO)TITANIUM COMPLEX CATALYSTS, HIGHLY SYNDIOTACTIC POLYPROPYLENE BY A CHAIN-END CONTROL MECHANISM, BLOCK COPOLYMERS CONTAINING THIS

(57) Abstract: Bis(salicylaliminato)titanium complex with optionally substituted phenyl or cyclohexyl on nitrogen catalyzes highly syndiospecific polymerization of propylene. Syndiotactic polypropylene with defects of the type rrr having [rrr] content greater than 0.70 and block copolymer containing block(s) of the syndiotactic polypropylene and block(s) of poly(ethylene-co-propylene) and/or poly(alpha-olefin-co-propylene) are obtained. Certain of the catalysts provide living polymerization. Living olefin polymers and olefin terminated oligomers and polymers are also products.

BIS(SALICYLALDIMINATO)TITANIUM COMPLEX CATALYSTS,
HIGHLY SYNDIOTACTIC POLYPROPYLENE BY A CHAIN-END
CONTROL MECHANISM, BLOCK COPOLYMERS CONTAINING THIS

The invention was made at least in part with United States Government support under National Science Foundation related grant CCMR (Cornell Center for Materials Research) Grant Number DMR 0079992. The United States Government has certain rights in the invention.

Technical Field

This invention is directed to bis(salicylaldiminato)titanium complex catalysts, and highly syndiotactic polypropylene makable therewith by a chain-end control mechanism, and block copolymers containing the syndiotactic polypropylene and poly(ethylene-co-propylene) and/or poly(alpha-olefin-co-propylene), as well as to living olefin polymers and to olefin terminated oligomers and polymers and to methods of making syndiotactic polypropylene, block copolymers and olefin-terminated oligomers and polymers from propylene.

Background of the Invention

The kind of polypropylene in general use, for example, for packaging and container functionality, is isotactic polypropylene. It is typically described as having the methyl groups attached to the tertiary carbon atoms of successive monomeric units on the same side of a hypothetical plane through the main chain of the polymer. Isotactic polypropylene lacks clarity and thus is not useful in cases where this is important.

Another kind of polypropylene is syndiotactic polypropylene. It may be described as having the methyl groups attached to the tertiary carbon of successive monomeric units on alternate sides of a hypothetical plane through the main chain of the polymer. Syndiotactic polypropylene is clear, that is it does not have the lack of clarity characteristic of isotactic polypropylene.

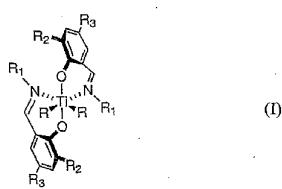
There are two types of syndiotactic polypropylene. One of these types is referred to as being made by a chain-end control mechanism and contains defects of the rnm type. NMR analysis for this kind of structure is shown in Zambelli, et al., *Macromolecules*, 13, 267-270

(1980). The most syndiospecific polypropylene of this type made before this invention has [rrrr] pentad content of 0.63 (described in Pellecchia, C., et al., *Macromol. Rapid Commun.* 17, 333-338 (1996)) which limits the usage since the lower the [rrrr] pentad content, the lower the melting point. For example, a container made from polypropylene with [rrrr] pentad content of 0.63 will melt on contact with boiling water and thus is useless for containers for hot liquids. We turn now to the other type of syndiotactic polypropylene. It is referred to as being made by a site-control mechanism and as containing defects of the *mnmr* type. This type of polypropylene is described in European Patent Application Publication 0351391 A2 (published January 17, 1990). Highly syndiotactic polypropylene (frrrr = 0.97) has been made by a site-control mechanism. See Ewen, J. A., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 6255-6256 (1988), Herzog, T. A., et al., *J. Am. Chem. Soc.* 118, 11988-11989 (1996), and Vegliini, D., et al., *J. Am. Chem. Soc.* 121, 564-573 (1999). This kind of syndiotactic polypropylene has not yet been commercialized apparently because of processing and/or economic factors.

Summary of the Invention

It has been discovered herein that highly syndiospecific polypropylene can be made by a chain-control mechanism by utilizing certain bis(salicylaldimino)titanium complex compounds as catalysts as well as block copolymers containing block(s) of the syndiotactic polypropylene and block(s) of poly(ethylene-co-propylene) and/or poly(alpha-olefin-co-propylene) and that living polymerization can be obtained and that certain of the catalysts are useful in the production of olefin terminated polymers and oligomers from propylene.

The invention herein in one embodiment, denoted the first embodiment, is directed to a bis(salicylaldimino)titanium complex having the structure:

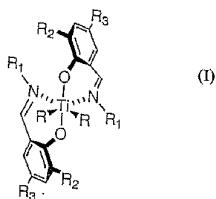


where R is selected from the group consisting of halogen atoms, C₁-C₁₀ branched or straight chain alkyl groups, C₁-C₆ branched or straight chain alkoxy groups, and C₁-C₆ branched or straight chain amino groups, R₁ is phenyl substituted with C₁-C₆ branched or straight chain alkyl group or electron withdrawing atom or group at the 2-position and optionally substituted with C₁-C₆ branched or straight chain alkyl groups or electron withdrawing atom or group at one or more of the 3-, 4-, 5- and 6-positions, or is C₁-C₁₀ branched, cyclic or straight chain alkyl group, and R₂ and R₃ are the same or different and are selected from the group consisting of C₄-C₆ tertiary alkyl groups; or cationic form thereof. The complexes are useful as catalysts for polymerization of olefins and are especially useful for polymerization of propylene.

The invention herein in another embodiment, denoted the second embodiment, is directed to syndiotactic polypropylene having M_w ranging from 10,000 to 500,000 and defects of the type rrrr and [rrrr] pentad content greater than 0.70. The syndiotactic polypropylene is useful, for example, for packaging and container functionality.

The invention herein in another embodiment, denoted the third embodiment, is directed to syndiotactic poly(C₄-C₆-alpha olefins) having a M_w ranging from 10,000 to 500,000 and M_w/M_n ranging from 1.0 to 2.0. These syndiotactic polyolefins are useful for films and sheets because of their flexibility and transparency.

The invention herein in another embodiment, denoted the fourth embodiment, is directed to a method of preparing syndiotactic polypropylene having M_w ranging from 10,000 to 500,000 and defects of the type rrrr and [rrrr] pentad content greater than 0.50 comprising polymerizing propylene dissolved in an aprotic solvent in the presence of a catalytically effective amount of a complex having the structure:



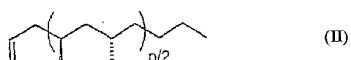
WO 03/025025

PCT/US01/27794

-4-

where R is selected from the group consisting of halogen atoms, C₁-C₁₀ branched or straight chain alkyl groups, C₁-C₆ branched or straight chain alkoxide groups, and C₁-C₆ branched or straight chain amido groups, R₁ is phenyl optionally substituted with one to five C₁-C₆ branched or straight chain alkyl groups or one to five electron withdrawing atoms or groups, or is C₁-C₁₀ branched, cyclic or straight chain alkyl group, and R₂ and R₃ are the same or different and are selected from the group consisting of H or C₁-C₆ branched or straight chain alkyl group, and an activating effective amount of compound that converts titanium of the complex to cationic form. The syndiotactic polypropylene product has packaging and container functionality.

The invention herein in still another embodiment, denoted the fifth embodiment, is directed to olefin terminated polymers and oligomers of propylene having the structure:



where n ranges from 1 to 750. These compounds are useful, for example, to add as so-called 'macromonomers' to other polymerizations and can be incorporated about as well as hexene.

The invention in another embodiment denoted the sixth embodiment is directed to a method of preparing polymers and oligomers of propylene having the structure (II) where n ranges from 1 to 750 comprising polymerizing propylene in an aprotic solvent in the presence of a catalytically effective amount of complex having the structure (I) where R is selected from the group consisting of halogen atoms, C₁-C₁₀ branched or straight chain alkyl groups, C₁-C₆ branched or straight chain alkoxide groups, and C₁-C₆ branched or straight chain amido groups, R₁ is phenyl optionally substituted at one or more of the 3-, 4-, and 5-positions but not at the 2- and 6-positions, the optional substitution at one or more of the 3-, 4- and 5-positions being with C₁-C₆ branched or straight chain alkyl group or electron withdrawing atom or group, and R₂ and R₃ are the same or different and are selected from the group consisting of H and C₁-C₆ branched or straight chain alkyl groups and an activating effective amount of

compound that converts titanium of the complex to cationic form, and quenching the reaction when olefin-terminated polymer or oligomer of desired number of monomer units is formed.

The invention herein in still another embodiment, denoted the seventh embodiment, is directed to block copolymer having M_w ranging from 10,000 to 500,000 comprising at least one block of syndiotactic polypropylene and at least one block of poly(ethylene/propylene) where the ethylene content ranges from 1 to 100% by weight, containing a volume fraction of syndiotactic polypropylene ranging from 0.20 to 0.99. Species include block copolymer consisting essentially of one block of syndiotactic polypropylene and one block of poly(ethylene-co-propylene), block copolymer consisting essentially of a block of syndiotactic polypropylene followed by a block of poly(ethylene-co-propylene) followed by a block of syndiotactic polypropylene, and block copolymer consisting essentially of a block of syndiotactic polypropylene followed by a block of poly(ethylene-co-propylene) followed by a block of syndiotactic polypropylene followed by a block of poly(ethylene-co-propylene) followed by a block of syndiotactic polypropylene.

The invention in still another embodiment, denoted the eighth embodiment is directed to block copolymer having M_w ranging from 10,000 to 500,000 comprising at least one block of syndiotactic polypropylene and at least one block of poly(alpha-olefin/propylene), e.g., poly(C₄-C₆ alpha-olefin/propylene), e.g., poly(1-butene/propylene) where the alpha-olefin content (not propylene) ranges from 1 to 100% by weight, containing a volume fraction of syndiotactic polypropylene ranging from 0.20 to 0.99.

Chain-end control and defects of the type nmr as referred to herein are described in Coates, G. W., Chem. Rev. 100, 1223-1252 (2000).

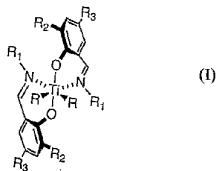
The [rrrr] pentad contents described herein are measured as described in Resconi, L., et al., Chem. Rev. 100, 1253-1345 (2000).

The term "electron withdrawing atom or group" is used herein to mean atom or group where the connecting atom of the atom or group is more electronegative than hydrogen.

The term " M_w " is used herein to mean weight average molecular weight, and the term " M_n " is used herein to mean number average molecular weight and these are determined using gel permeation chromatography (GPC) in 1, 2, 4-trichlorobenzene at 140°C versus polystyrene standards, unless otherwise stated.

Detailed Description

We turn now to the first embodiment of the invention which is directed to a bis(salicylaldiminato)titanium complex having the structure:



where R is selected from the group consisting of halogen atoms, C₁-C₁₀ branched or straight chain alkyl groups, C₁-C₆ branched or straight chain alkoxide groups and C₁-C₆ branched or straight chain amido groups, R₁ is phenyl substituted with C₁-C₆ branched or straight chain alkyl group or electron withdrawing group at the 2-position and optionally substituted with C₁-C₆ branched or straight chain alkyl group or electron withdrawing atom or group at one or more of the 3-, 4-, 5- and 6-positions, or is C₁-C₁₀ branched, cyclic or straight chain alkyl group, and R₂ and R₃ are the same or different and are selected from the group consisting of C₄-C₆ tertiary alkyl groups; or cationic form thereof.

R is described in conjunction with formula (I) as being selected from the group consisting of halogen atoms, C₁-C₁₀ branched or straight chain alkyl groups and C₁-C₆ branched or straight chain alkoxide groups and C₁-C₆ branched or straight chain amido groups. The halogen atoms include, for example, chlorine, fluorine and bromine atoms. The C₁-C₆ branched or straight chain alkyl groups include, for example t-butyl groups. In the compounds synthesized in the working examples, R is a chlorine atom.

R₁ is described in conjunction with formula (I) as being phenyl substituted with C₁-C₆ branched or straight chain alkyl group or electron withdrawing atom or group at the 2-position and optionally substituted with C₁-C₆ branched or straight chain alkyl group or electron withdrawing atom or group at one or more of the 3-, 4-, 5- and 6-positions, or is C₁-C₁₀ branched, cyclic or straight chain alkyl group. The C₁-C₆ branched or straight chain alkyl groups include, for example, t-butyl. The electron withdrawing groups include, for example,

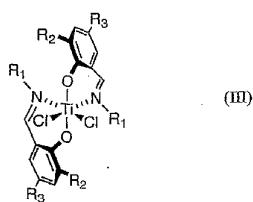
fluorine atoms, nitro groups, trifluoromethyl groups, cyanide groups, and aldehyde groups. In Example X hereinafter, compounds of the formula (I) with R_1 being phenyl substituted at least at the 2-position with fluoro were found to catalyze living polymerization of propylene as shown by M_w/M_n in the range of 1.0 to 1.35, and compounds of the formula (I) with R_1 being phenyl substituted with fluoro at least at the 2- and 6-positions were found to catalyze polymerization of propylene to give syndiotactic polypropylene with M_w/M_n in the range of 1.0 to 1.35 and defects of the type rrr and [rrr] pentad content greater than 0.70. In Example X, compound of the formula (I) with R_1 being phenyl substituted with fluoro at the 2-, 3-, 4-, 5- and 6-positions, was found to catalyze polymerization of propylene to give syndiotactic polypropylene with M_w/M_n in the range of 1.0 to 1.35, i.e., living polymerization, and defects of the type rrr and [rrr] pentad content of at least 0.95.

R_2 and R_3 are described in conjunction with formula (I) as being the same or different and as being selected from the group consisting of C_4 - C_6 tertiary alkyl groups. R_2 and R_3 being C_4 - C_6 tertiary alkyl group was found to be advantageous in respect to catalyzing polymerization of propylene to give syndiotactic polypropylene compared to where one of R_2 and R_3 is H in providing higher activity and higher M_n as indicated by a comparison of results for A and H in Table II of Example X hereinafter.

In several cases represented herein, the complexes have C-2 symmetry, i.e., both R_2 s are the same, both R_3 s are the same, both R_2 s are the same, and both R_3 s are the same.

Cationic form of the complex is referred to. This is the form active to catalyze polymerization. As indicated later, the complex can be converted to cationic form by co-catalyst that converts titanium of the complex to cationic form, e.g., when R is chlorine, an aluminum-containing co-catalyst can be used to pull off both chlorines and convert one to methyl or where R is alkyl, the co-catalyst $[Pb_3C][B(C_6F_5)_4]$ can be used to abstract one alkyl.

Complexes of the formula (I) synthesized in the working examples have the structural formula:



where R_1 , R_2 and R_3 are defined as in Table I below:

Table I

Complex	R_1	R_2	R_3
A	Ph	'Bu	'Bu
B	(4-'Bu)Ph	'Bu	'Bu
C	$^6C_6H_{11}$	'Bu	'Bu
D	(2-F)Ph	'Bu	'Bu
E	(2,6-F ₂)Ph	'Bu	'Bu
F	(2,4,6-F ₃)Ph	'Bu	'Bu
G	(2,3,4,5,6-F ₅)Ph	'Bu	'Bu
H	(3,5-F ₂)Ph	'Bu	'Bu
I	Ph	'Bu	H

In Table I, $^6C_6H_{11}$ means cyclohexyl.

Complexes D, E, F and G of Table I are embraced by the first embodiment of the invention herein and complexes A, B, C, H and I are not embraced by the first embodiment of the invention herein.

The complexes of the formula (I) can be synthesized by reaction of 3- R_2 , 5- R_3 -salicylaldehyde, e.g., 3,5-di-tert-butylsalicylaldehyde where R_2 and R_3 are to be t-butyl and 3-tert-butylsalicylaldehyde where R_2 is to be t-butyl and R_3 is to be H, with aniline or substituted aniline or cyclohexylamine where the substituents provide the substituents on phenyl of R_1 , e.g., 2-fluoroaniline where R_1 is to be 2-fluorophenyl, to obtain a ligand, and reacting the ligand with $Ti(R)_4$, e.g., $Ti(Cl)_4$ where R is to be Cl, in the presence of n-butyllithium and then

isolating by crystallization. Where three or more fluorine substituents are on aniline reactant, the aniline reactant needs to be activated by forming the N-sulfinyl derivative of the fluoroaniline which is then reacted with the 3-R₂, 5-R₃-salicylaldehyde, e.g., N-sulfinyl-2,4,6-trifluoroaniline is used to obtain R₁ which is 2,4,5-trifluorophenyl. The N-sulfinyl derivative is formed by refluxing the fluoroaniline with thionyl chloride. Specific reactions are set forth in working examples I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII and IX, later herein.

In the above description of the first embodiment of the invention, compounds of the formula (I) are said to catalyze living polymerization of propylene. This means that the more of the monomer that is present, the longer the polymer obtained. The polymerization continues in this fashion until reactant is used up or the reaction is quenched by knocking the metal of the catalyst from the end of the polymer. The obtaining of living polymerization is shown by a low M_w/M_n, e.g., M_w/M_n ranging from 1.0 to 1.35. Living polymerization provides syndiotactic polypropylene without olefin end group.

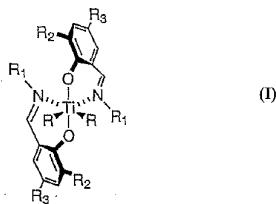
We turn now to the second embodiment of the invention, which is directed to syndiotactic polypropylene having M_w ranging from 10,000 to 500,000 and defects of the type rnr and [rrrr] pentad content greater than 0.70. The polymer is made by a chain-end control mechanism since defects of the type rnr are recited. In one subgroup, the syndiotactic polypropylene has [rrrr] pentad content of at least 0.95. In another subgroup which can be overlapping with the first subgroup, M_w/M_n ranges from 1.05 to 1.35 and in products made in working examples ranges from 1.06 to 1.34. The syndiotactic polypropylene of this embodiment is made by the method of the fourth embodiment described below except that complex D of Table 1 is excluded as the catalyst. Details of synthesis are presented in working Example X which is set forth later. It is noted that some publications refer to [r] instead of [rrrr] pentad content; [r]⁴ to the fourth power gives [rrrr] pentad content for chain-end control statistics. Synthesis of the syndiotactic polypropylene of this embodiment can be carried out by the method of the fourth embodiment herein as described in conjunction with catalysis by complexes providing [rrrr] pentad content greater than 0.70.

We turn now to the third embodiment, which is directed to syndiotactic poly(C₄-C₆-alpha-olefins) having a M_w ranging from 10,000 to 500,000 and M_w/M_n ranging from 1.0 to 2.0, e.g., 1.0 to 1.5. The polymers are made by a chain-end control mechanism when defects of the type rnr are present. The alpha-olefins which are polymerized to prepare the

-10-

syndiotactic poly(C_4 - C_6 -alpha-olefins) of this embodiment include, for example, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, and 4-methyl-1-pentene. These polymers can be prepared by polymerizing the alpha-olefin in an aprotic solvent, e.g., toluene or hexanes, in the presence of catalytically effective amount of complex of formula (I) where R is chlorine, R₁ is phenyl substituted with fluoro at least at the 2- and 6-positions and R₂ and R₃ are t-butyl and an activating effective amount of compound that converts titanium of the complex to cationic form as described in conjunction with the fourth embodiment, preferably an aluminum-containing compound that converts titanium of the complex to cationic form. The polymerization is appropriately carried out at 0°C. Aluminum-containing activator compounds include, for example, methyl aluminoxane (MAO) and polymethyl aluminoxane (PMAO) (which is more soluble than methyl aluminoxane in the aprotic solvent and thus more readily stays in solution). The amount of complex of formula (I) ranges from 0.2 to 20 mmol per 1,000 ml of solution of olefin on an olefin saturated solution basis. The aluminum-containing compound activator is used in a [Al]/[Ti] (the Ti being the Ti in the complex of formula (I)) ratio ranging from 10 to 1,000.

We turn now to the fourth embodiment of the invention, which is directed to a method of preparing syndiotactic polypropylene having a M_w ranging from 10,000 to 500,000 and defects of the type rnr and [rrr] pentad content greater than 0.50 comprising polymerizing propylene dissolved in an aprotic solvent (preferably as a saturated solution) in the presence of a catalytically effective amount of complex:

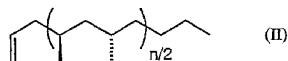


where R is selected from the group consisting of halogen atoms, C₁-C₁₀ branched or straight chain alkyl groups, C₁-C₆ branched or straight chain alkoxide groups, and C₁-C₆ branched or straight chain amido groups, R₁ is phenyl optionally substituted with one to five C₁-C₆ branched or straight chain alkyl groups or one to five electron withdrawing atoms or groups, or is C₁-C₁₀ branched, cyclic or straight chain alkyl group, and R₂ and R₃ are the same or different and are selected from the group consisting of H or C₁-C₆ branched or straight chain alkyl groups, and an activating effective amount of compound that converts titanium of the complex to cationic form. The complex can be prepared as described above and is used in an amount from 0.2 to 20 mmol per 1,000 ml of solution of olefin (on an olefin saturated solution basis). The compound that converts titanium of the complex to cationic form is, for example, an aluminum-containing compound. When the complex used is one where both Rs are chlorine, the aluminum-containing compound functions by pulling both chlorines from the complex and converting one to methyl. Another compound that converts titanium of the complex to cationic form is [Ph₃ C] [B(C₆ F₅)₄], when complex is used where both Rs are alkyl, this co-catalyst abstracts one alkyl. A class of compounds that converts titanium of the complex to cationic form are clays. An aluminum-containing compound for use to convert titanium of the complex to cationic form preferably is methyl aluminoxane (MAO), very preferably polymethyl aluminoxane (PMAO) which is available from Akzo Nobel. The amount of aluminum-containing compound used ranges from 10 to 1,000 on a [Al]/[Ti] basis. Reaction temperature can range, for example, from -20 to 100°C and is preferably 0°C and reaction times can range, e.g., from 1 hour to 50 hours. Syndiotactic polypropylene with [rrrr] pentad content greater than 0.70 is obtained using complex of formula (I) as described above in conjunction with this embodiment, except for complex D of Table I. Syndiotactic polypropylene with M_w/M_n in the range of 1.0 to 1.35 and living polymerization are obtained using complex of formula (I) as described above in conjunction with this embodiment where R₁ is phenyl substituted at least at the 2-position with fluorine. The reaction can be carried out, for example, at 01 to 300 psi and is carried out at 40 psi at 0°C in Example X hereinafter. In living or other polymerization, the polymerization can be ended when desired by knocking the metal of the catalyst off the end of the product, e.g., by quenching by injection of

-12-

methanol/HCl (10% by volume HCl) in amount of from 1 to 10 volume percent of the polymerization solution.

We turn now to the fifth embodiment of the invention, which is directed to olefin terminated polymers and oligomers of propylene having the structure:



where n ranges from 1 to 750. In the formula (II), n is the number of propylene units in the polymer or oligomer except for the olefin terminating end groups. Specific examples of this embodiment have the formula (II), where $n = 1, 2, 3, 4, 10, 20, 50$ or 100 . These polymers and oligomers are prepared by a method comprising polymerizing propylene in a method which does not give living polymerization, e.g., in the method of the sixth embodiment of the invention described below.

We turn now to the sixth embodiment of the invention which is directed to a method of preparing polymers and oligomers of propylene having the structure (II) where n ranges from 1 to 750 comprising polymerizing propylene in an aprotic solvent, preferably as a saturated solution, in the presence of a catalytically effective amount of complex having the structure (I) where R is selected from the group consisting of halogen atoms, C_1 - C_{10} branched or straight chain alkyl groups, C_1 - C_6 branched or straight chain alkoxide groups, and C_1 - C_6 branched or straight chain amido groups, R_1 is phenyl optionally substituted at one or more of the 3-, 4-, and 5-positions but not at the 2- and 6-positions, the optional substitution at one or more of the 3-, 4- and 5-positions being with C_1 - C_6 branched or straight chain alkyl group or electron withdrawing atom or group, and R_2 and R_3 are the same or different and are selected from the group consisting of H and C_1 - C_6 branched or straight chain alkyl groups and an activating effective amount of compound that converts titanium of the complex to cationic form, and quenching the reaction when olefin-terminated polymer or oligomer of desired number of monomer units is formed.

WO 03/025025

PCT/US01/27794

-13-

The aprotic solvent can be, for example, toluene or hexanes and preferably is toluene. The complex and synthesis thereof is described above. Suitable complexes for use in this embodiment include complexes A, H and I of Table I above. The amount of said complex which is a catalytically effective amount ranges from 0.2 to 20 mmol per 1,000 ml of solution of propylene (on a propylene saturated solution basis). The compound that converts titanium of the complex to cationic form is the same as that described above in conjunction with the fourth embodiment of the invention herein. When the compound that converts titanium of the complex to cationic form is an aluminum-containing complex, it is preferably MAO, very preferably PMAO, used in an activating effective amount, for example, from 10 to 1,000 on a [Al/Ti] basis. Reaction temperature can range, for example, from -20 to 100°C and preferably is 0°C, and reaction time can range, for example, from 1 hour to 50 hours. The reaction is quenched when desired amount of polymer is formed, e.g., by weighing solids in a sample and extrapolating to the whole reaction.

We turn now to the seventh embodiment of the invention, which is directed to block copolymer having M_w ranging from 10,000 to 500,000 comprising at least one block of syndiotactic polypropylene and one block of poly(ethylene/propylene) where the ethylene content ranges from 1 to 100% by weight, containing a volume fraction of syndiotactic polypropylene ranging from 0.20 to 0.99. The syndiotactic polypropylene is sometimes denoted SPP hereinafter. The poly(ethylene/propylene) is polyethylene, sometimes denoted PE hereinafter, when the ethylene content of the poly(ethylene/propylene) is 100% and otherwise is poly(ethylene-co-propylene), sometimes denoted EP hereinafter. In general, the block polymers can be made by the methods for making syndiotactic polypropylene described hereinbefore but with sequential addition of monomers. The blocks of syndiotactic polypropylene preferably have [rrrr] pentad content greater than 0.70.

In one species of the seventh embodiment, there is provided a block copolymer having M_w ranging from 10,000 to 500,000 consisting essentially of one block of syndiotactic polypropylene and one block of poly(ethylene-co-propylene) where the volume fraction of syndiotactic polypropylene ranges from 0.20 to 0.99. This block copolymer may be referred to as a diblock. This block copolymer can be made as follows: The method for fourth embodiment is used initially where the complex used as catalyst is one that gives living polymerization, e.g., complexes B, C, D, E, F and G in Table I. In the reaction, the aprotic

WO 03/025025

PCT/US01/27794

-14-

solvent is preferably saturated with propylene gas under a pressure ranging from 1 to 200, e.g., 40 psi. After the initial reaction whereby syndiotactic polypropylene is produced, ethylene at an overpressure of 1 to 10 psi compared to residual propylene pressure, is introduced and reaction proceeds to add a block of poly(ethylene-co-propylene). After a desired diblock is obtained, the reaction may be quenched, e.g., by injection of methanol/10 volume percent HCl, and product is recovered by precipitation and purification. Diblock of this type is made in Example X hereafter and is the 16th entry in Table II of Example X. The volume fraction of SPP in the diblock obtained in Example X was 0.26.

In a second species of the seventh embodiment, there is provided a block copolymer having a M_w ranging from 10,000 to 500,000 consisting essentially of a block of syndiotactic polypropylene followed by a block of poly(ethylene-co-propylene) followed by a block of syndiotactic polypropylene, where the volume fraction of syndiotactic polypropylene ranges from 0.20 to 0.99. This block copolymer may be referred to as a triblock. This block copolymer can be made the same as the diblock as described in the paragraph directly above, except that after the desired amount of formation of block of poly(ethylene-co-propylene), the ethylene feed is discontinued and the reaction consumes residual ethylene whereupon there is reversion to polymerization of propylene for the final block. Triblock of this type is made in Example X in three runs as indicated by the seventeenth, eighteenth and nineteenth entries in Table II of Example X. The volume fraction of SPP in the triblock of the seventeenth entry of Table II was 0.81 which gives a stiff characteristic. The volume fractions of SPP in the triblocks of the eighteenth and nineteenth entries of Table II were respectively 0.31 and 0.30 which provides an elastomeric regime since the EP block dominates.

In a third species of the seventh embodiment, there is provided a block copolymer having a M_w ranging from 10,000 to 500,000 consisting essentially of a block of syndiotactic polypropylene followed by a block of poly(ethylene-co-propylene) followed by a block of syndiotactic polypropylene followed by a block of poly(ethylene-co-propylene) followed by a block of syndiotactic polypropylene, where the volume fraction of syndiotactic polypropylene ranges from 0.20 to 0.99. This block copolymer may be referred to as a pentablock. This block copolymer can be made the same as the triblock as described in the paragraph directly above, except that the propylene polymerization is interrupted twice by the addition of ethylene.

WO 03/025025

PCT/US01/27794

-15-

The block copolymers containing polyethylene block(s) can be made the same as the block copolymers containing block(s) of poly(ethylene-co-propylene) as described above, except for the ethylene being introduced at higher pressure if propylene is present, e.g., 200 psi, so PE blocks are formed instead of EP blocks. Alternatively, the propylene can be allowed to be consumed and the ethylene introduced at low pressure, e.g., 5 psi. Structures made in this way include SPP-EP-PE triblock, SPP-EP-PE-EP-SPP pentablock, PE-EP-SPP-EP-PE pentablock, and PE-EP-PE triblock.

We turn now to the eighth embodiment of the invention herein which is directed to block copolymer having M_w ranging from 10,000 to 500,000 comprising at least one block of syndiotactic polypropylene and at least one block of poly(alpha-olefin/propylene), e.g., poly(C_4 - C_6 alpha-olefin/propylene), e.g., poly(1-butene/propylene), where the alpha-olefin content (not propylene) ranges from 1 to 100% by weight, containing a volume fraction of syndiotactic polypropylene ranging from 0.20 to 0.99. The term alpha-olefin is used in the description of this embodiment to mean alpha-olefin different from propylene and is preferably C_4 - C_6 -alpha-olefin and includes 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, and 4-methyl-1-pentene. In general, the block copolymers can be made by the methods for making syndiotactic polypropylene described hereinbefore but with sequential addition of monomers, i.e., analogous to the way block copolymers of SPP and EP are made.

The invention is illustrated in and/or syntheses of catalysts for use in preparing embodiments of the invention are illustrated in the following working examples.

EXAMPLE I

SYNTHESIS OF COMPLEX A

To a 250 mL Schlenk tube, 20 mL of methanol, 1.860 g (20 mmol) aniline and 4.687 g (20 mmol) 3,5-di-tert-butylsalicylaldehyde were introduced, and then heated up to reflux for 8 h. Upon reducing the solvent volume and cooling down afforded a bright brown crystals of Ligand A, which was isolated and dried under vacuum (5.882 g, 95%). 1 H-NMR spectrum showed that it was the desired product. 1 H NMR ($CDCl_3$, ppm, 20°C): δ 1.32 (s, $C(CH_3)_3$, 9H), 1.47 (s, $C(CH_3)_3$, 9H), 7.18 - 7.30 (m, Ar, 4H), 7.36 - 7.46 (m, Ar, 3H), 8.63 (s, CH, 1H). Ligand A (0.718 g, 2 mmol) was dissolved in 20 mL Et_2O in a pre-dried Schlenk tube under nitrogen. At -60°C, the ligand solution was treated dropwise by nBuLi (1.26 mL, 1.6 M

in hexanes) via gas-tight syringe. After the temperature naturally rose to room temperature, the stirring was continued for another 4 h. $TiCl_4$ (1.0 mmol, 0.1898 g) in 15 mL Et_2O and 4 mL toluene in another Schlenk tube was cooled down to -60°C under nitrogen, into which the lithium salt solution of the ligand was dropwise cannulated in. After completion of the addition, stirring was continued while naturally increasing to room temperature. The reaction was further stirred for another 16 h before it was filtered through Celite under nitrogen. The volatile was removed under vacuum, obtaining a deep red fine powder, which was purified via recrystallization in benzene/hexanes at -20°C, affording red plate crystals of complex A (0.672 g, 92%). In solution, two diastereomers were present, with a C_2 -symmetric species predominating over a C_1 -symmetric isomer. 1H NMR (C_6D_6): δ 1.15 (s, $C(CH_3)_3$), 1.20 (s, $C(CH_3)_3$), 1.42 (s, $C(CH_3)_3$), 1.60 (s, $C(CH_3)_3$), 1.83 (s, $C(CH_3)_3$), 6.52 - 6.89 (m, Ar), 6.90 - 7.15 (m, Ar), 7.43 (s, Ar), 7.48 - 7.76 (m, Ar). Crystal data (solid state structure): orthorhombic, $a = 16.2388(13)$ Å, $b = 16.7857(13)$ Å, $c = 18.0213(14)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 4912.2(7)$ Å³, space group $p2_12_12_1$; $Z = 4$, formula weight = 891.87 for $C_{54}H_{64}Cl_2N_2O_2Ti$, and density (calcd.) = 1.206 g/cm³; $R(F) = 0.033$ and $R_w(F) = 0.083$ ($I > 2\sigma(I)$)

EXAMPLE II
SYNTHESIS OF COMPLEX B

To a 250-mL Schlenk tube were added 20 mL of methanol, 2.3434 g (10 mmol) of 3,5-di-tert-butylsalicylaldehyde, and 1.4924 g (10 mmol) of 4-tert-butylaniline. The solution was heated under reflux for 10 hours, followed by reduction of the solvent volume under vacuum. Crystallization at -20°C afforded pale yellow crystals of Ligand B (2.81 g, 77%). 1H NMR ($CDCl_3$): δ 1.35 (s, $C(CH_3)_3$), 1.37 (s, $C(CH_3)_3$), 1.48 (s, $C(CH_3)_3$), 7.20-7.25 (m, Ar), 7.40-7.47 (m, Ar), 8.65 (s, CH). In a Schlenk tube under nitrogen, 1.462 g (4 mmol) of Ligand B was dissolved in 20 mL of diethyl ether. The solution was cooled to -60°C and 2.5 mL (4 mmol) of n-butyllithium (1.6 M in hexane) was added dropwise via gastight syringe. After warming to room temperature, stirring was continued for 4 hours. This solution was added dropwise via cannula to a second Schlenk tube containing a solution of $TiCl_4$ (0.219 mL, 2 mmol) in ether (15 mL) and toluene (4 mL) at -60°C. The reaction mixture was stirred at room temperature for 16 hours and the solvent was removed under vacuum. Residues were redissolved in methylene chloride and filtered through Celite. The solvent was removed once

-17-

again, and the crude product was recrystallized in benzene/hexanes at -20°C. Red-brown crystals of Complex B were obtained (1.28 g, 70%). In solution, two diastereomers were present, with a C₂-symmetric species predominating over a C₁-symmetric isomer. ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.11 (s, C(CH₃)₃), 1.23 (s, C(CH₃)₃), 1.26-1.30 (m, C(CH₃)₃), C₁ isomer), 1.34 (s, C(CH₃)₃), 6.95-7.10 (m, Ar), 7.12-7.20 (m, Ar, C₁ isomer), 7.34 (s, Ar), 7.40 (d, Ar), 8.04 (s, CH).

EXAMPLE III
SYNTHESIS OF COMPLEX C

To a 250-mL Schlenk tube were added 20 mL of methanol, 2.3434 g (10 mmol) of 3,5-di-tert-butylsalicylaldehyde, and 0.099 g (10 mmol) of cyclohexylamine. The solution was heated under reflux for 10 hours, followed by reduction of the solvent volume under vacuum. Crystallization at -20°C afforded bright yellow crystals of Ligand C (2.65 g, 84%). ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.31 (s, C(CH₃)₃), 1.32-1.40 (m, Cy), 1.44 (s, C(CH₃)₃), 1.50-1.90 (m, Cy), 3.20 (m, Cy), 7.15 (d, Ar), 7.37 (d, Ar), 8.38 (s, CH). In a Schlenk tube under nitrogen, 1.262 g (4 mmol) of Ligand C was dissolved in 20 mL of diethyl ether. The solution was cooled to -60°C and 2.5 mL (4 mmol) of n-butyllithium (1.6 M in hexane) was added dropwise via gastight syringe. After warming to room temperature, stirring was continued for 4 hours. This solution was added dropwise via cannula to a second Schlenk tube containing a solution of TiCl₄ (0.219 mL, 2 mmol) in ether (15 mL) and toluene (4 mL) at -60°C. The reaction mixture was stirred at room temperature for 16 hours and the solvent was removed under vacuum. Residues were redissolved in methylene chloride and filtered through Celite. The solvent was removed once again, and the crude product was recrystallized in methylene chloride/hexanes at -20°C. Red-brown crystals of Complex C were obtained (0.60 g, 79%). In solution, two diastereomers were present, with a C₂-symmetric species predominating over a C₁-symmetric isomer. ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.11-1.20 (m, Cy), 1.30 (s, C(CH₃)₃), 1.43-1.54 (m, Cy), 3.90 (m, Cy), 7.12 (d, Ar), 7.14 (d, Ar, C₁ isomer), 7.42 (d, Ar, C₁ isomer), 7.53 (d, Ar, C₁ isomer), 7.58 (d, Ar), 8.12 (s, CH), 8.54 (s, CH, C₁ isomer).

WO 03/025025

PCT/US01/27794

-18-

EXAMPLE IVSYNTHESIS OF COMPLEX D

To a 250-mL Schlenk tube were added 20 mL of methanol, 1.492 g (6.36 mmol) of 3,5-di-tert-butylsalicylaldehyde, and 0.708 g (6.36 mmol) of 2-fluoroaniline. The solution was heated under reflux for 10 hours, followed by reduction of the solvent volume under vacuum. Crystallization at -20°C afforded orange crystals of Ligand D (1.74 g, 83%). ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.31 (s, C(CH₃)₃), 1.47 (s, C(CH₃)₃), 7.12-7.27 (m, Ar), 7.46 (d, Ar), 8.69 (s, CH). ¹⁹F NMR (CDCl₃): δ -6.11 (s). In a Schlenk tube under nitrogen, 0.8583 g (2.62 mmol) of Ligand D was dissolved in 20 mL of diethyl ether. The solution was cooled to -60°C and 1.64 mL (2.62 mmol) of n-butyllithium (1.6 M in hexane) was added dropwise via gastight syringe. After warming to room temperature, stirring was continued for 4 hours. This solution was added dropwise via cannula to a second Schlenk tube containing a solution of TiCl₄ (0.143 mL, 1.31 mmol) in ether (15 mL) and toluene (4 mL) at -60°C. The reaction mixture was stirred at room temperature for 16 hours and the solvent was removed under vacuum. Residues were redissolved in methylene chloride and filtered through Celite. The solvent was removed once again, and the crude product was recrystallized in tohene/hexanes at -20°C. Red-brown crystals of Complex D were obtained (0.388 g, 39%). In solution, two diastereomers were present, with a C₂-symmetric species predominating over a C₁-symmetric isomer. ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.20 (s, C(CH₃)₃, C₁ isomer), 1.26 (s, C(CH₃)₃), 1.29 (s, C(CH₃)₃), 6.91 (m, Ar), 7.08 (d, Ar), 7.30-7.46 (m, Ar), 7.43 (d, Ar), 8.10 (s, CH), 8.34 (s, CH, C₁ isomer). ¹⁹F NMR (CDCl₃): δ 7.22 (d), 10.06 (d).

EXAMPLE VSYNTHESIS OF COMPLEX E

To a Schlenk tube were added 1.7436 g (13.5 mmol) of 2,6-difluoroaniline, 1.5824 g (6.75 mmol) of 3,5-di-tert-butylsalicylaldehyde, and 4 Å molecular sieves. The solution was heated at 120°C for 18 hours. Crystallization from methanol at -20°C produced Ligand E as a yellow crystalline solid (1.78 g, 76%). ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.33 (s, C(CH₃)₃), 1.45 (s, C(CH₃)₃), 6.94-7.05 (m, Ar), 7.06-7.14 (m, Ar), 7.18 (d, Ar), 7.47 (d, Ar), 8.84 (s, CH). ¹⁹F NMR (CDCl₃): δ 9.14 (t). In a Schlenk tube under nitrogen, 0.9584 g (2.77 mmol) of Ligand E was dissolved in 20 mL of diethyl ether. The solution was cooled to -60°C and 1.64 mL

WO 03/025025

PCT/US01/27794

-19-

(2.62 mmol) of n-butyllithium (1.6 M in hexane) was added dropwise via gastight syringe. After warming to room temperature, stirring was continued for 4 hours. This solution was added dropwise via cannula to a second Schlenk tube containing a solution of $TiCl_4$ (0.152 mL, 1.39 mmol) in ether (15 mL) and toluene (4 mL) at -60°C. The reaction mixture was stirred at room temperature for 16 hours and the solvent was removed under vacuum. Residues were redissolved in methylene chloride and filtered through Celite. The solvent was removed once again, and the crude product was recrystallized in toluene/hexanes. Red-brown crystals of Complex E were obtained (0.72 g, 64%). 1H NMR ($CDCl_3$): δ 1.26 (s, $C(CH_3)_3$), 1.30 (s, $C(CH_3)_3$), 6.43 (m, Ar), 6.87 (t, Ar), 6.95 (m, Ar), 7.15 (d, Ar), 7.51 (d, Ar), 8.19 (s, CH). ^{19}F NMR ($CDCl_3$): δ 13.78 (s), 16.81 (s).

EXAMPLE VI
SYNTHESIS OF COMPLEX F

N-sulfinyl-2,4,6-trifluoroaniline was prepared by refluxing 2,4,6-trifluoroaniline in thionyl chloride. Excess $SOCl_2$ was removed by distillation. To a Schlenk tube were added 25 mL of benzene, 1.386 g (5.91 mmol) 3,5-di-tert-butylsalicylaldehyde, and 1.15 g (5.91 mmol) of N-sulfinyl-2,4,6-trifluoroaniline. This mixture was refluxed under nitrogen for 10 hours. The sulfinyl becomes SO_2 and the driving force for the reaction is SO_2 . Removal of the solvent and recrystallization in methanol produced Ligand F as a yellow crystalline solid (1.42 g, 66%). 1H NMR ($CDCl_3$): δ 1.31 (s, $C(CH_3)_3$), 1.45 (s, $C(CH_3)_3$), 6.72-6.80 (m, Ar), 7.16 (d, Ar), 7.47 (d, Ar), 8.81 (s, CH), 13.17 (s, OH). ^{19}F NMR ($CDCl_3$): δ -12.63 (t), 8.72 (m). In a Schlenk tube under nitrogen, 0.8144 g (2.24 mmol) of Ligand F was dissolved in 20 mL of diethyl ether. The solution was cooled to -60°C and 1.40 mL (2.24 mmol) of n-butyllithium (1.6 M in hexane) was added dropwise via gastight syringe. After warming to room temperature, stirring was continued for 4 hours. This solution was added dropwise via cannula to a second Schlenk tube containing a solution of $TiCl_4$ (0.123 mL, 1.12 mmol) in ether (15 mL) and toluene (4 mL) at -60°C. The reaction mixture was stirred at room temperature for 16 hours and the solvent was removed under vacuum. Residues were redissolved in methylene chloride and filtered through Celite. The solvent was removed once again, and the crude product was recrystallized in toluene/hexanes. Red-brown crystals of Complex F were obtained (0.756 g, 80%). 1H NMR ($CDCl_3$): δ 1.29 (s, $C(CH_3)_3$), 1.30 (s,

WO 03/025025

PCT/US01/27794

-20-

$\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 6.21 (m, Ar), 6.65 (m, Ar), 7.14 (d, Ar), 7.56 (d, Ar), 8.15 (s, CH). ^{19}F NMR (CDCl_3): δ 58.18 (s), 59.78 (s), 62.63 (p).

EXAMPLE VII
SYNTHESIS OF COMPLEX G

N -sulfinylpentfluoroaniline was synthesized by refluxing pentfluoroaniline in excess SOCl_2 . N -sulfinylpentfluoroaniline (2.29 g, 10 mmol) was then added to 3,5-di-*tert*-butylsalicylaldehyde (2.34 g, 10 mmol) in 20 mL dry benzene under nitrogen, and this solution was heated to reflux for 12 h. Removal of solvent under vacuum gave a yellow solid that was crystallized from methanol at -20°C, providing ligand G as a yellow crystalline solid (2.65 g, 66.4%). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.79 (1H, s, CH), 7.52 (1H, d, J = 2.4 Hz, ArH), 7.18 (1H, d, J = 2.4 Hz, ArH), 1.45 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.30 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). ^{19}F NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ -19.82 (2F, q, J = 15 Hz), -26.51 (1F, t, J = 21 Hz), -30.16 (2F, m). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 166.2, 154.9, 153.9, 150.5, 136.9, 133.5, 125.1, 123.5, 122.2, 114.4, 108.2, 31.4, 30.4, 27.7, 25.64. To a stirred solution of ligand G (0.858 g, 2.15 mmol) in diethyl ether (20 mL) at -60°C was added *n*BuLi (1.34 mL, 1.6 M in hexanes, 2.15 mmol) dropwise using a gas-tight syringe. This solution was allowed to slowly warm to room temperature and stirred for an additional 4 h. This solution was then added dropwise via cannula to a solution of TiCl_4 (0.204 g, 1.07 mmol) in diethyl ether (16 mL) and toluene (4 mL) at -78°C. The resulting solution was allowed to warm naturally to room temperature and stirred an additional 16 h. After removal of solvent, the residue was taken up in toluene and the precipitated LiCl was removed by filtration over a Celite plug. Removal of solvent in vacuo gave a deep red powder that was crystallized from a mixture of toluene/hexane to give the desired complex G as a deep red crystalline solid (0.702 g, 71% yield). ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 8.20 (2H, s, CH), 7.66 (2H, d, J = 2.4 Hz, ArH), 7.20 (2H, d, J = 2.4 Hz, ArH), 1.32 (18H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.30 (18H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ 198.7, 174.0, 160.9, 144.9, 138.2, 134.4, 130.0, 129.2, 128.4, 125.5, 123.6, 35.5, 34.7, 31.3, 29.5. Crystal data (solid state structure): orthorhombic, a = 16.2248(7) Å, b = 23.7332(10) Å, c = 24.9966(11) Å, α = β = γ = 90°, V = 9625.4(7) Å³, space group $Pbca$; Z = 8, formula weight = 993.68 for $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ti}\cdot\text{C}_6\text{H}_6$, and density (calc.) = 1.371 g/cm³; $R(F)$ = 0.047 and $R_{w(F)}$ = 0.114 ($I > 2\sigma(I)$).

-21-

EXAMPLE VIIISYNTHESIS OF COMPLEX H

To a Schlenk tube were added 0.9259 g (7.17 mmol) of 3,5-difluoroaniline, 1.6806 g (7.17 mmol) of 3,5-di-tert-butylsalicylaldehyde, and 4 Å molecular sieves. The solution was heated at 120°C for 18 hours. Crystallization from methanol at -20°C produced Ligand H as a brown crystalline solid (1.99 g, 80%). ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.31 (s, C(CH₃)₃), 1.46 (s, C(CH₃)₃), 6.68-6.73 (m, Ar), 6.79-6.82 (m, Ar), 7.22 (d, Ar), 7.48 (d, Ar), 8.60 (s, CH), 13.14 (s, OH). ¹⁹F NMR (CDCl₃): δ -23.40 (t). In a Schlenk tube under nitrogen, 1.1386 g (3.29 mmol) of Ligand H was dissolved in 20 mL of diethyl ether. The solution was cooled to -60°C and 2.06 mL (3.29 mmol) of n-butyllithium (1.6 M in hexane) was added dropwise via gastight syringe. After warming to room temperature, stirring was continued for 4 hours. This solution was added dropwise via cannula to a second Schlenk tube containing a solution of TiCl₄ (0.181 mL, 1.65 mmol) in ether (15 mL) and toluene (4 mL) at -60°C. The reaction mixture was stirred at room temperature for 16 hours and the solvent was removed under vacuum. Residues were redissolved in methylene chloride and filtered through Celite. The solvent was removed once again, and the crude product was recrystallized in toluene/hexanes. Red-brown crystals of Complex H were obtained (0.74 g, 55%). In solution, two diastereomers were present, with a C₂-symmetric species predominating over a C₁-symmetric isomer. ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.26 (s, C(CH₃)₃), 1.29 (s, C(CH₃)₃), C₁ isomer), 1.30 (s, C(CH₃)₃, C₁ isomer), 1.36 (s, C(CH₃)₃), 6.29 (m, Ar), 6.42 (m, Ar), 6.53 (m, Ar), 6.64-6.69 (m, Ar, C₁ isomer), 6.73-6.77 (m, Ar, C₁ isomer), 7.11 (d, Ar), 7.15 (m, Ar, C₁ isomer), 7.53 (d, Ar), 7.62 (d, Ar, C₁ isomer), 7.68 (d, Ar, C₁ isomer), 7.99 (s, CH, C₁ isomer), 8.03 (s, CH, C₁ isomer), 8.08 (s, CH). ¹⁹F NMR (CDCl₃): δ 22.94 (s), 23.96 (s), 24.99 (t).

EXAMPLE IXSYNTHESIS OF COMPLEX I

To a 250-mL Schlenk tube were added 20 mL of methanol, 1.7823 g (10 mmol) of 3-tert-butylsalicylaldehyde, and 0.93 g (10 mmol) of aniline. The solution was heated under reflux for 10 hours, followed by reduction of the solvent volume under vacuum. Crystallization at -20°C afforded orange-yellow crystals of Ligand I (2.23 g, 88%). ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.45 (s, C(CH₃)₃), 6.80 (t, Ar), 7.12 (m, Ar), 7.40 (m, Ar), 8.60 (s, CH). In a

WO 03/025025

PCT/US01/27794

-22-

Schlenk tube under nitrogen, 1.013 g (4 mmol) of Ligand I was dissolved in 20 mL of diethyl ether. The solution was cooled to -60°C and 2.5 mL (4 mmol) of n-butyllithium (1.6 M in hexane) was added dropwise via gastight syringe. After warming to room temperature, stirring was continued for 4 hours. This solution was added dropwise via cannula to a second Schlenk tube containing a solution of TiCl₄ (0.219 mL, 2 mmol) in ether (15 mL) and toluene (4 mL) at -60°C. The reaction mixture was stirred at room temperature for 16 hours and the solvent was removed under vacuum. Residues were redissolved in methylene chloride and filtered through Celite. The solvent was removed once again, and the crude product was recrystallized in benzene/hexanes at -20°C. Red-brown crystals of Complex I were obtained (1.08 g, 78%). In solution, two diastereomers were present, with a C₂-symmetric species predominating over a C₁-symmetric isomer. ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.34 (s, C(CH₃)₃), 6.74-6.84 (m, Ar), 6.98-7.30 (m, Ar), 7.40-7.43 (m, Ar), 7.54-7.63 (m, Ar), 7.91 (s, CH, C₁ isomer), 8.04 (s, CH, C₁ isomer), 8.06 (s, CH).

EXAMPLE X

PREPARATION OF SYNDIOTACTIC POLYPROPYLENE AND OF BLOCK COPOLYMERS CONTAINING SYNDIOTACTIC POLYPROPYLENE BLOCKS

The following general procedure was used for preparation of syndiotactic polypropylene: A 6 oz Lab-Crest® pressure reaction vessel (Andrews Glass) equipped with a magnetic stir bar was first conditioned under dynamic vacuum (20 mTorr) and high temperature (200°C) and then charged with a desired amount of PMAO and toluene (150 mL). The reactor was the equilibrated at 0°C in an ice bath. At this point, the reactor atmosphere was exchanged with propylene gas three times, and then the solution was saturated with propylene under pressure (40 psi). The required amount of the titanium catalyst was dissolved in toluene (8 mL) at RT under nitrogen, and the solution was added to the reactor via gas-tight syringe to initiate the polymerization. After the desired period of time, the reactor was vented. The polymer was precipitated in copious methanol/HCl, filtered, washed with methanol, and then dried in vacuo to constant weight.

The following procedure was used for preparation of syndio-propylene-block-poly(ethylene-co-propylene): A 6 oz Lab-Crest® pressure reaction vessel (Andrews Glass) equipped with a magnetic stir bar was first conditioned under dynamic vacuum (20 mTorr)

-23-

and high temperature (200°C) and then charged with PMAO (15 mmol) and toluene (150 mL). The reactor was cooled to 0°C, and the atmosphere was exchanged with propylene gas three times, and then saturated with propylene under pressure (40 psi). A solution of titanium complex (0.10 mmol) in toluene (6 mL) was then added to the reactor via gas-tight syringe to initiate the polymerization. After the initial propylene polymerization, a 5-mL sample was removed via gas-tight syringe, and ethylene at 5 psi overpressure was introduced into the reactor. After 1 hour of additional polymerization time, the reaction was quenched by injection of methanol/HCl (2 mL, 10% vol HCl). After venting the reactor, the polymer was precipitated in copious methanol/HCl, filtered, washed with methanol, and then dried in vacuo to constant weight.

The following general procedure was used for preparation of syndio-polypropylene-block-poly(ethylene-co-propylene)-block-syndio-propylene: A 6 oz Lab-Crest® pressure reaction vessel (Andrews Glass) equipped with a magnetic stir bar was first conditioned under dynamic vacuum (20 mTorr) and high temperature (200°C) and then charged with PMAO (15 mmol) and toluene (150 mL). The reactor was cooled to 0°C, and the atmosphere was exchanged with propylene gas three times, and then saturated with propylene under pressure (40 psi). A solution of titanium complex (0.10 mmol) in toluene (6 mL) was then added to the reactor via gas-tight syringe to initiate the polymerization. After the initial propylene polymerization, a 5-mL sample was removed via gas-tight syringe, and ethylene at 5 psi overpressure was introduced into the reactor. After the reaction times as stated in Table II hereinafter of additional polymerization time, a sample was removed for analysis and the ethylene source was shut off. The reaction quickly consumed the residual ethylene and reverted to propylene polymerization for the desired amount of time. Then the reaction was quenched by injection of methanol/HCl (2 mL, 10% vol HCl). After venting the reactor, the polymer was precipitated in copious methanol 10% HCl, filtered, washed with methanol, and then dried in vacuo to constant weight.

Other reaction conditions and results are given in Table II below and in the footnotes thereto. In Table II, "rxn" means reaction, P means propylene, and E means ethylene. The MAO used was PMAO.

WO 03/025025

PCT/US01/27794

-24-

TABLE II^a

Complex	Rxn time (h)	T _{rxn} (°C)	Monomer	Yield (g)	Activity ^b	M _n ^c	M _w /M _n ^e	[rrr] ^f
A	24	0	P	4.20	1.75	9,910	2.14	0.78
B	24	0	P	3.62	1.51	16,943	1.44	0.87
C	24	0	P	3.70	1.54	8,850	1.59	0.73
D	24	0	P	0.38	0.16	3,010	1.07	0.52
E	24	0	P	0.56	0.23	15,487	1.06	0.83
F	24	0	P	2.48	1.03	40,208	1.08	0.95
G	0.25	0	P	0.49	19.6	11,100	1.09	0.96
G	0.50	0	P	0.97	19.4	24,500	1.08	0.96
G	1.5	0	P	1.79	11.9	44,700	1.11	0.96
G	3.1	0	P	3.84	12.4	75,800	1.08	0.96
G	5.2	0	P	5.34	10.3	95,900	1.11	0.96
G	66 ^d	0	P	14.2	2.15	307,700	1.34	0.96
G	24	20	P	7.43	3.09	102,500 ^e	1.13 ^g	0.96
H	24	0	P	23.4	9.75	13,584	1.91	0.81
I	24	0	P	3.00	1.25	5,000	2.59	0.79
G	2.0 / 1.0 ^f	0	P / E	11.2	NA	38,400 / 145,100 ^g	1.11 / 1.12 ^g	0.96
G	2.0 / 0.33 / 2.0 ^b	0	P / E / P	NA	NA	30,900 / 44,200 / 70,300 ^g	1.07 / 1.08 / 1.08 ^g	0.96 ^g
G	2.0 / 1.0 / 2.0 ^b	0	P / E / P	NA	NA	38,000 / 169,000 / 189,000 ^g	1.06 / 1.09 / 1.13 ^g	0.96 ^g
G	2.0 / 0.50 / 3.0 ^k	0	P / E / P	NA	NA	36,000 / 217,000 / 260,000 ^g	1.11 / 1.11 / 1.18 ^g	0.96 ^g

^a General conditions: Complex (0.1 mmol) in toluene (6 mL) added to a propylene saturated (40 psi) MAO solution (150 mL toluene; [Al]/[Ti] = 150).

^b kg PP/(mol Ti • h).

^c Determined by GPC in 1,2,4-trichlorobenzene at 140 °C versus polystyrene standards.

^d 0.04 mmol Ti and 6 mmol MAO in 150 mL toluene.

^e GPC versus PP standards.

^f After reaction with propylene (40 psi) for 2 hours, a 1-10 psi overpressure of ethylene was added for 1 hour.

WO 03/025025

PCT/US01/27794

-25-

^a Data for the initial polypropylene block and the final poly(propylene)-block-poly(ethylene-co-propylene) diblock polymer.

^b After reaction with propylene (40 psi) for 2 hours, a 1-10 psi overpressure of ethylene was added for 20 minutes; once ethylene flow was terminated the ethylene was consumed and the reaction was allowed to return to propylene homopolymerization for 2 hours.

^c Data for the initial polypropylene block, the poly(propylene)-block-poly(ethylene-co-propylene) diblock polymer, and the final poly(propylene)-block-poly(ethylene-co-propylene)-block-poly(propylene) triblock polymer.

^d After reaction with propylene (40 psi) for 2 hours, a 1-10 psi overpressure of ethylene was added for 1 hour; once ethylene flow was terminated the ethylene was consumed and the reaction was allowed to return to propylene homopolymerization for 2 hours.

^e After reaction with propylene (30 psi) for 2 hours, a 1-10 psi overpressure of ethylene was added for 30 minutes; once ethylene flow was terminated the ethylene was consumed and the reaction was allowed to return to propylene homopolymerization for 3 hours.

^f All of these polymers have elastomeric properties except in the first triblock run (run 17 in Table II), the polypropylene blocks give a stiff characteristic.

In Table II, the first 15 entries represent preparation of syndiotactic polypropylene, the sixteenth entry represents preparation of SPP-EP diblock and the seventeenth, eighteenth and nineteenth entries represent preparation of SPP-EP-SPP triblock. The entries in Table II where complexes A, H and I were used provide olefin terminated product. The product for the entry for Complex H has the formula (II) where $n = 323$.

SPP-EP-SPP-EP-SPP pentablock is formed when the procedure of footnote k to Table II is modified to propylene homopolymerization for the third block to 2 hours whereupon a 5 psi overpressure of ethylene is added for 30 minutes whereupon ethylene flow is terminated and reaction is allowed to return to propylene homopolymerization for 2 hours.

Poly(propylene)-block-poly(1-butene-co-propylene) diblock polymer is formed when the procedure for note f to Table II, is modified to substitute an overpressure of 1-butene for 1 hour for the overpressure of ethylene.

WO 03/025025

PCT/US01/27794

-26-

EXAMPLE XI

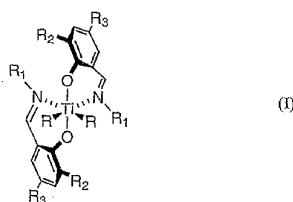
The following procedure is used for the preparation of syndiotactic poly(1-butene). A 6 oz Lab-Crest® pressure vessel (Andrews Glass) equipped with a magnetic stir bar is first conditioned under dynamic vacuum and high temperature and then charged with 15 mmol PMAO and toluene (150 ml). The reactor is equilibrated at 0°C in an ice bath. At this point, 10 ml of 1-butene is added. Then 0.1 mmol complex G is dissolved in toluene (8 ml) at RT under nitrogen, and the solution is added to the reactor via gas-tight syringe to initiate the polymerization. After 12 hours, the reactor is vented. The polymer is precipitated in copious methanol/HCl, filtered, washed with methanol and dried in vacuo to constant weight. The poly(1-butene) product has M_n of about 60,000, M_w/M_n of about 1.15 and [rrrr] of about 0.95.

Variations

Many variation will be obvious to those skilled in the art. Therefore, the invention is defined by the claims.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. Bis(salicyaldimino)titanium complex having the structure:

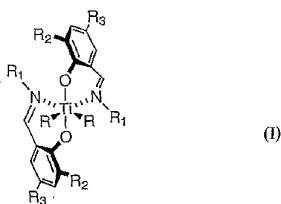


where R is selected from the group consisting of halogen atoms, C₁-C₁₀ branched or straight chain alkyl groups, C₁-C₆ branched or straight chain alkoxide group and C₁-C₆ branched or straight chain amido groups, R₁ is phenyl substituted with C₁-C₆ branched or straight chain alkyl group or electron withdrawing atom or group at the 2-position and optionally substituted with C₁-C₆ branched or straight chain alkyl group or electron withdrawing atom or group at one or more of the 3-, 4-, 5- and 6-positions, or is C₁-C₁₀ branched, cyclic or straight chain alkyl group, and R₂ and R₃ are the same or different and are selected from the group consisting of C₁-C₆ tertiary alkyl groups; or cationic form thereof.

2. The complex of Claim 1 where both R_s are the same, both R₁s are the same, both R₂s are the same, and both R₃s are the same.
3. The complex of Claim 1 where each R is a chlorine atom.
4. The complex of Claim 3, wherein each R₁ is phenyl substituted with one or more electron withdrawing atoms which are fluorine atoms.
5. The complex of Claim 4 where each R₁ is phenyl which is substituted at least at the 2-position and the 6-position with fluorine.
6. The complex of Claim 5 where each R₁ is substituted at the 2-, 3-, 4-, 5- and 6-positions with fluorine.
7. Syndiotactic polypropylene having M_w ranging from 10,000 to 500,000 and defects of the type rrr and [rrrr] pentad content greater than 0.70.

-28-

8. The syndiotactic polypropylene of Claim 7 having M_w/M_n ranging from 1.05 to 1.35.
9. The syndiotactic polypropylene of Claim 8 having [rrrr] pentad content of at least 0.95
10. The syndiotactic polypropylene of Claim 7 having [rrrr] pentad content of at least 0.95.
11. Syndiotactic poly(C₄-C₈-alpha olefin) having a M_w ranging from 10,000 to 500,000 and M_w/M_n ranging from 1.0 to 2.0.
12. A method of preparing syndiotactic polypropylene having M_w ranging from 10,000 to 500,000 and defects of the type rrr and [rrrr] pentad content greater than 0.50 comprising polymerizing propylene dissolved in an aprotic solvent in the presence of a catalytically effective amount of a complex having the structure:

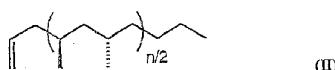


where R is selected from the group consisting of halogen atoms, C₁-C₁₀ branched or straight chain alkyl groups, C₁-C₆ branched or straight chain alkoxide groups, and C₁-C₆ branched or straight chain amido groups, R₁ is phenyl or cyclohexyl optionally substituted with one to five C₁-C₆ branched or straight chain alkyl groups or one to five electron withdrawing atoms or groups, or is C₁-C₁₀ branched, cyclic or straight chain alkyl group, and R₂ and R₃ are the same or different and are selected from the group consisting of H or C₁-C₆ branched or straight chain alkyl groups and an activating effective amount of compound that converts titanium of the complex to cationic form.

-29-

13. The method of Claim 12 where the compound that converts titanium of the complex to cationic form is an aluminum-containing compound.

14. Olefin terminated polymers and oligomers of propylene having the structure:



where n ranges from 1 to 750.

15. A method of preparing polymers and oligomers of propylene having the structure (II) where n ranges from 1 to 750, comprising polymerizing propylene in an aprotic solvent in the presence of a catalytically effective amount of complex having the structure (I) where R is selected from the group consisting of halogen atoms, C₁-C₁₀ branched or straight chain alkyl groups, C₁-C₆ branched or straight chain alkoxide groups, and C₁-C₆ branched or straight chain amido groups, R₁ is phenyl optionally substituted at one or more of the 3-, 4-, and 5-positions, the optional substitution at one or more of the 3-, 4-, and 5-positions being with C₁-C₆ branched or straight chain alkyl group or electron withdrawing atom or group, and R₂ and R₃ are the same or different and are selected from the group consisting of H and C₁-C₆ branched or straight chain alkyl groups and an activating effective amount of compound that converts titanium of the complex to cationic form.

16. Block copolymer having M_w ranging from 10,000 to 500,000 comprising at least one block of syndiotactic polypropylene and at least one block of poly(ethylene/propylene) where the ethylene content ranges from 1 to 100% by weight, containing a volume fraction of syndiotactic polypropylene ranging from 0.20 to 0.99.

17. The block copolymer of Claim 16 where the at least one block of syndiotactic polypropylene has [rrrr] pentad content greater than 0.70.

18. The block copolymer of Claim 17 where the at least one block of syndiotactic polypropylene has [rrrr] pentad content of at least 0.95.

19. The block copolymer of Claim 16 consisting essentially of one block of syndiotactic polypropylene and one block of poly(ethylene-co-propylene) where the volume fraction of syndiotactic polypropylene ranges from 0.20 to 0.99.

WO 03/025025

PCT/US01/27794

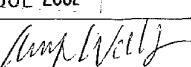
-30-

20. The block copolymer of Claim 16 consisting essentially of a block of syndiotactic polypropylene followed by a block of poly(ethylene-co-propylene) followed by a block of syndiotactic polypropylene, where the volume fraction of syndiotactic polypropylene ranges from 0.20 to 0.99.

21. The block copolymer of Claim 16 consisting essentially of a block of syndiotactic polypropylene followed by a block of poly(ethylene-co-propylene) followed by a block of syndiotactic polypropylene followed by a block of poly(ethylene-co-propylene) followed by a block of syndiotactic polypropylene, where the volume fraction of syndiotactic polypropylene ranges from 0.20 to 0.99.

22. Block copolymer having M_n ranging from 10,000 to 500,000 comprising at least one block of syndiotactic polypropylene and at least one block of poly(1-butene/propylene) where the 1-butene content ranges from 1 to 100% by weight, containing a volume fraction of syndiotactic polypropylene ranging from 0.20 to 0.99.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/27794												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(7): C08F 4/64, 110/06, 110/08, 110/14, 210/06; C07C 2/02; C07F 7/28 US CL: 526/161, 172, 348, 348.5, 348.6, 351; 550/51, 54; 585/202 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 526/161, 172, 348, 348.5, 348.6, 351; 550/51, 54; 585/202														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EAST														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 5,708,101 A (BERCAW et al.) 13 January 1998, col. 14, examples 4a-5a.</td> <td style="padding: 2px;">7, 10</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">TIAN et al., A New Catalyst for Highly Syndiospecific Living Olefin Polymerization: Homopolymers and Block Copolymers from Ethylene and Propylene, J. Amer. Chem. Soc., 04 May 2001, Vol. 123, pg. 5134-5135.</td> <td style="padding: 2px;">1-13, 16-22</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">TIAN et al., Development of a Diversity-Based Approach for the Discovery of Stereoselective Polymerization Catalysts: Identification of a Catalyst for the Synthesis of Syndiotactic Polypropylene, Angewandte Chemie International Edition, 15 October 2000, Vol. 39, pp. 3627-3629.</td> <td style="padding: 2px;">1-7, 12, 13</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 5,708,101 A (BERCAW et al.) 13 January 1998, col. 14, examples 4a-5a.	7, 10	X	TIAN et al., A New Catalyst for Highly Syndiospecific Living Olefin Polymerization: Homopolymers and Block Copolymers from Ethylene and Propylene, J. Amer. Chem. Soc., 04 May 2001, Vol. 123, pg. 5134-5135.	1-13, 16-22	X	TIAN et al., Development of a Diversity-Based Approach for the Discovery of Stereoselective Polymerization Catalysts: Identification of a Catalyst for the Synthesis of Syndiotactic Polypropylene, Angewandte Chemie International Edition, 15 October 2000, Vol. 39, pp. 3627-3629.	1-7, 12, 13
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	US 5,708,101 A (BERCAW et al.) 13 January 1998, col. 14, examples 4a-5a.	7, 10												
X	TIAN et al., A New Catalyst for Highly Syndiospecific Living Olefin Polymerization: Homopolymers and Block Copolymers from Ethylene and Propylene, J. Amer. Chem. Soc., 04 May 2001, Vol. 123, pg. 5134-5135.	1-13, 16-22												
X	TIAN et al., Development of a Diversity-Based Approach for the Discovery of Stereoselective Polymerization Catalysts: Identification of a Catalyst for the Synthesis of Syndiotactic Polypropylene, Angewandte Chemie International Edition, 15 October 2000, Vol. 39, pp. 3627-3629.	1-7, 12, 13												
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See parent family annex.														
* Special categories of cited documents "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may cast doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search 07 JUNE 2002		Date of mailing international search report 09 JUL 2002												
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box FCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 308-9230		Authorized officer ROBERTO RABAGO  Telephone No. (703) 308-0681												

Form PCT/ISA/10 (second sheet) (July 1995)*

フロントページの続き

(74)代理人 100072730

弁理士 小島 一晃

(72)発明者 ジェフリー・ダブリュー・コーン

アメリカ合衆国 1 4 8 5 0 ニューヨーク州イサカ、ベケット・ウェイ 13 番

(72)発明者 ジュン・ティアン

アメリカ合衆国 7 7 5 7 1 テキサス州ラボルテ、アパートメント 3306、ルエラ・ブルーバード
3331 番

(72)発明者 フィリップ・ディ・ハスタッド

アメリカ合衆国 1 4 8 5 0 ニューヨーク州イサカ、クレセント・プレイス 1441 番

F ターム(参考) 4H049 VN05 VP01 VQ12 VQ19 VQ93 VR32 VR42 VS12 VU14 VW02

4J128 AA01 AB01 AC05 AD16 BA01B BB01B BC25B CB52A CB64A DA02
EA01 EB04 EC01 ED01 ED03 FA02 GA01 GA12 GB02