

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5411502号
(P5411502)

(45) 発行日 平成26年2月12日(2014.2.12)

(24) 登録日 平成25年11月15日(2013.11.15)

(51) Int.Cl.

F 1

C08F 293/00	(2006.01)	C08F 293/00
C08F 4/646	(2006.01)	C08F 4/646
C08L 23/00	(2006.01)	C08L 23/00
C08L 53/00	(2006.01)	C08L 53/00

請求項の数 9 (全 76 頁)

(21) 出願番号	特願2008-531357 (P2008-531357)
(86) (22) 出願日	平成18年9月14日 (2006.9.14)
(65) 公表番号	特表2009-509002 (P2009-509002A)
(43) 公表日	平成21年3月5日 (2009.3.5)
(86) 國際出願番号	PCT/US2006/036048
(87) 國際公開番号	W02007/035492
(87) 國際公開日	平成19年3月29日 (2007.3.29)
審査請求日	平成21年9月14日 (2009.9.14)
(31) 優先権主張番号	60/717,544
(32) 優先日	平成17年9月15日 (2005.9.15)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

早期審査対象出願

前置審査

(73) 特許権者	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ エル エルシー
	アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 , ミッドランド, ダウ センター 204 O
(74) 代理人	100092783 弁理士 小林 浩
(74) 代理人	100120134 弁理士 大森 規雄
(74) 代理人	100156476 弁理士 潮 太朗
(74) 代理人	100104282 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】重合性シャトリング剤による接触オレフィンブロック共重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

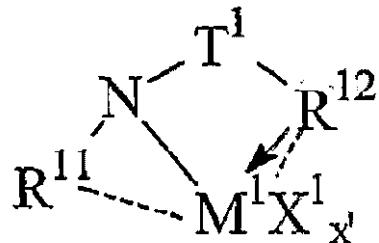
分岐ポリマーを調製する方法であって、分岐ポリマーの形成を特徴とする条件で、金属化合物又は複合体をそれぞれ含む第1の付加重合触媒および第2の付加重合触媒と共に触媒との存在下、1以上のオレフィン系モノマーと重合性シャトリング剤とを重合するステップを含み、

前記重合性シャトリング剤(PSA)が、前記付加重合触媒と置換可能な金属中心官能基および1つ以上の重合性部分を有し、

前記重合性シャトリング剤が、前記重合性部分が前記第1の付加重合触媒により成長するポリマー鎖に結合することにより重合され、前記ポリマー鎖中の分岐中心を確立し、重合された前記シャトリング剤の前記金属中心官能基が前記第2の付加重合触媒と置換されることにより、前記第2の付加重合触媒により成長するポリマー断片を、前記金属中心官能基および前記第2の付加重合触媒の間で交換し、さらに、前記ポリマー鎖中の前記第1または第2の付加重合触媒の活性部位による重合で分岐ポリマーを形成し、

前記付加重合触媒が、式、

【化1】



10

(式中、

R^{11} は、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール及びこれらの不活性置換誘導体であって、1～30個の原子（水素又は2価の誘導体を含まず）を含有するものから選択され；

T^1 は、水素以外の1～41個の原子を持つ2価の架橋基であり；

R^{12} は、ルイス塩基官能基を含有する C_{5-20} ヘテロアリール基であり；

M^1 は、第4族金属であり；

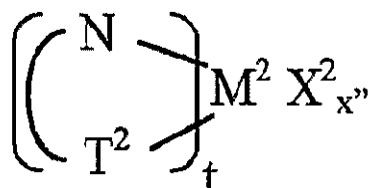
X^1 は、アニオン性、中性又はジアニオン性リガンド基であり；

X' は、このような X^1 基の数を表す0～5の数であり；及び

結合、任意の結合、及び電子供与性相互作用は、それぞれ、線、点線及び矢印によって表す）に対応する金属複合体、又は式、

20

【化2】



30

(式中、

M^2 は、元素周期表の第4～10属の金属であり；

T^2 は、窒素、酸素又はリン含有基であり；

X^2 は、ハロ、ヒドロカルビル又はヒドロカルビルオキシであり；

t は1又は2であり；

X' は、電荷バランスを提供するように選択される数であり；及び

T^2 及びNは、架橋リガンドにより結合されている）に対応する金属複合体を含む、前記調製方法。

【請求項2】

少なくともいくつかの分岐部分が、2種以上のモノマー単位の重合で形成された長鎖分岐である、請求項1に記載の方法。

40

【請求項3】

ポリマーの異なるセグメントが、異なるプロセス条件下で調製される、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

2種以上の重合触媒が、連続的に連結された別々の重合反応器内で使用される、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

重合が、単一の反応器内で行われる、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

50

T^1 が、水素以外の1～20個の原子を有する2価の架橋基である、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

T^1 が、モノ又はジ C_{1-20} ヒドロカルビル置換メチレン又はシラン基の2価の架橋基である、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

R^{12} が、ピリジン-2-イル-又は置換ピリジン-2-イル基又はそれらの2価の誘導体を含有する C_{5-20} ヘテロアリール基である、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

M^1 がハフニウムである、請求項1に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、モノマー、又は2以上のモノマーの混合物、例えば、エチレン及び1以上のコモノマーの混合物を重合し、特異な物性を有するインターポリマー生成物を形成する方法、そのようなインターポリマーを調製する方法、及び結果として得られるポリマー生成物に関する。他の態様では、本発明は、これらのポリマーから調製される製品に関する。ある実施形態では、本発明のポリマーは、2以上の領域又はセグメント(ブロック)と、少なくとも1種の分岐中心とを含み、各ブロックは、一般的に均一な化学組成を特徴とする。これらの分岐状「擬似ブロック」共重合体及びこれを含むポリマーブレンドは、忠実品、例えば、成形、押出し又は他の方法による成形品、フィルム、シート、及び発泡品の製造に有用に使用され、接着剤、積層品、ポリマーブレンド又は他の最終用途における構成品又は成分として有用である。得られた生成物は、自動車用部品、例えば、外形、バンパー及び装備品、包装用材料、電気ケーブル絶縁体、及び他の用途の製造に使用される。本発明によるポリマーのブレンドは、1以上の天然又は合成ポリマーとともに調製されてもよい。

20

【0002】

相互参照の記述

本出願は、2005年9月15日出願の米国仮特許出願第60/717,544号の恩典を主張する。

30

【背景技術】

【0003】

ブロック型構造を含有するポリマーは、しばしば、ランダム共重合体及びブレンド品と比べて優れた特性を有することは長い間知られてきた。例えば、スチレンとブタジエンのトリブロック共重合体(SBS)、及び同じものの水素化物のトリブロック共重合体(SEBS)は、耐熱性と弾性との優れた組合せを有する。他のブロック共重合体も当分野で公知である。一般的に、熱可塑性弾性体(TPE)として知られるブロック共重合体は、同じポリマー内に、「硬質」あるいは結晶性又はガラス質ブロックを連結する「軟質」又は弾性状ブロックセグメントが存在するため、所望の特性を有する。硬質セグメントの融点又はガラス転移温度以下の温度で、ポリマーは弾性特性を示す。高温で、ポリマーは流动し始め、熱可塑性挙動を示す。ブロック共重合体を調整する公知の方法として、アニオン性重合法及び制御されたフリーラジカル重合法が挙げられる。残念なことに、ブロック共重合体を調製するこれらの方法は、相対的完全性に対する重合に関し、順次モノマー添加を必要とし、そのような方法で有用に使用することができるモノマーの種類は、比較的限定される。例えば、SBS型ブロック共重合体を形成するスチレン及びブタジエンのアニオン性重合では、各ポリマー鎖は化学量論的量の開始剤を必要とし、得られるポリマーは、好ましくは1.0～1.3の非常に狭い分子量分布 M_w/M_n を有する。すなわち、ポリマーブロックの長さは実質的に同じである。さらに、アニオン及びフリーラジカル法は、比較的遅く、その結果、方法の経済性が低く、また、-オレフィンの重合には簡単に適用されない。

40

50

【0004】

先の研究者らは、ある均一な配位重合触媒を使用して、重合中に連鎖移動を抑制することによって、例えば、連鎖移動剤の不在下、及び - ヒドリド脱離による連鎖移動又は他の連鎖移動方法を本質的に排除するのに十分な低温で、重合を行うことによって、実質的に「ブロックのような」構造を有するポリマーを調製することができると記載する。そのような条件下での、高転化率と組合せた異なるモノマーの順次添加は、異なるモノマー含量の配列又はセグメントを有するポリマーを形成する結果となると言われていた。そのような触媒組成物及び方法の数種の例がCoates, Hustad及びReinartzによって、Angew. Chem., Int. Ed., 41, 2236-2257 (2002)及び米国特許公開第2003/0114623号明細書で検討されている。

10

【0005】

残念ながら、そのような方法は、順次モノマー添加を必要とし、その結果、活性触媒中心1つ当たり1個のみのポリマー鎖しか生成せず、触媒生産性を限定する。加えて、比較的低い方法温度で高い転化率を要求することにより、方法操作コストが増加し、そのような方法の商業的な実施を不相応にしている。さらに、触媒を、それぞれのポリマーの種類の生成に最適化することができず、従って、方法全体としては、最大効率及び/又は品質未満のポリマーブロック又はセグメントの生成となる。例えば、早期に停止されたポリマーがある量で形成されることは、一般的に不可避であり、劣ったポリマー特性を有するブレンドの形成という結果になる。

【0006】

20

ある金属アルキル化合物及び他の化合物、例えば水素を連鎖移動剤として使用し、オレフィン重合において鎖成長を中断することは、当分野では周知である。加えて、オレフィン重合においてそのような化合物、特に、アルミニウムアルキル化合物を、捕捉剤として又は共触媒として使用することは公知である。Macromolecules, 33, 9192-9199 (2000)では、あるアルミニウムトリアルキル化合物を、ある対のジルコノセン触媒組成物と組合せて、連鎖移動剤として使用し、アイソタクチック鎖及びアタクチック鎖の両方のセグメントを含有する少量のポリマーフラクションを含有するポリプロピレン混合物を得た。Liua及びRytter, Macromolecular Rapid Comm., 22, 952-956 (2001)、ならびにBrussels及びRytter, Macromolecules, 36, 3026-3034 (2003)では、エチレン及び1-ヘキセンの混合物を、トリメチルアルミニウム連鎖移動剤を含有する類似の触媒組成物によって重合した。後者の文献で、筆者は、従来の研究を以下の方法でまとめている(いくつかの列挙は省く)。

30

【0007】

「2種のメタロセンの混合と公知の重合挙動とを、ポリマー微細構造を制御するために使用することができる。数種の研究が、2種のメタロセンを混合することによるエチレン重合で行われている。共通する観察は、異なるMwを持つポリエチレンを別々に与える触媒を組合せることによって、より広く、ある場合は2頂MWDを持つポリエチレンを得ることができることであった。[S]oares及びKimm (J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 38, 1408-1432 (2000))は、シリカに支持されたEt-(Ind)₂ZrCl₂/Cp₂HfCl₂及びEt-(Ind)₂ZrCl₂/CGCの混合物(制限幾何触媒)のエチレン/1-ヘキセン共重合によって代表される、二重シングルサイト触媒によって製造されたポリマーのMWD二様性を試験するために、判断基準を開発した。Heiland及びKaminsky (Makromol. Chem., 193, 601-610 (1992))は、エタン及び1-ブテンの共重合において、Et-(Ind)₂ZrCl₂及びハフニウム類縁体の混合物を研究した。

40

【0008】

これらの研究は、2つの異なる部位間の相互反応のいかなる示唆、例えば、代替部位で停止された鎖の再吸着によるものも含有しない。しかし、そのような報告が、プロパンの重合のために発行されている。Chienら (J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 37, 2439-2445 (1999), Makromol., 30, 3447-3458 (1997))は、均一な二元ジルコノセン

50

触媒によるプロパン重合を研究した。アイソタクチックポリプロピレン (i-PP)、アタクチックポリプロピレン (a-PP) 及びステレオプロックフラクション (i-PP-b-a-PP) のブレンドは、アイソ特異的及び非特異的前駆体と、ボレート及びTIBAを共触媒として含む、二元システムで得られた。アイソ特異的及びシンジオ特異的ジルコノセンの二元混合物の使用により、アイソタクチックポリプロピレン (i-PP)、シンジオタクチックポリプロピレン (s-PP)、及びステレオプロックフラクション (i-PP-b-s-PP) のブレンドを得た。ステレオプロックフラクションの形成のためのメカニズムによって、2つの異なる触媒部位の間の伝搬鎖の交換の関与が提案された。Przybyla 及び Fink (Acta Polym., 50, 77-83 (1999)) は、プロパン重合のために同じシリカに支持された2つの異なる種類のメタロセン (アイソ特異的及びシンジオ特異的) を使用した。著者らは、あるタイプのシリカ支持体に関し、触媒システム中で活性種の間で連鎖移動が起こり、ステレオプロック PP が得られたと報告した。Liebler 及び Brintzinger (Macromol. 3, 9192-9199 (2000)) は、成長するポリマー鎖の1種のメタロセンから他のものへの移動がどのようにして起こるかについてのより詳しい説明を提示した。著者らは、2種の異なるansa-ジルコノセンの触媒混合物によるプロパン重合を研究した。異なる触媒を、先ず、アルキルポリマー交換に対するそれらの傾向について、アルキルアルミニウム活性化剤を用い、個別に研究し、次いで、ステレオプロック構造を持つポリマーを製造するそれらの能力に関し、対で研究した。著者らは、異なる立体選択性を有するジルコノセン触媒の混合物によるステレオプロックポリマーの形成は、共触媒のZr触媒中心とAl中心との間の効率的なポリマー交換を条件とすると報告した。
10

【0009】

次いで、Brusath 及び Ryttær は、エチレン / 1-ヘキセンの混合物を重合するペアジルコノセン触媒を使用した著者ら自身の観察を開示し、重合活性、コモノマーの導入、及びメチルアルモキサン共触媒を使用したポリマー微細構造に関して、二重部位触媒の影響の効果を報告した。

【0010】

前記結果の分析は、Ryttær 及び共同研究者らは、活性触媒部位の両方の連鎖移動剤からのポリマー鎖の再吸着可能な触媒、共触媒及び第三成分の組合せを利用することができなかったようであり、すなわち、著者らは、2方向再吸着を得ることに失敗したことを示している。トリメチルアルミニウムの存在による連鎖停止反応は、おそらく、最小コモノマーを導入する触媒から形成されたポリマーに関して起こり、その後、さらなるポリマー交換により触媒部位が開き、次いで連続重合が起こったことを示しているが、ポリマーリガンドの逆流の証拠が文献にはないようである。実際、後の情報では、Ryttær ら, Polymer, 45, 7853-7861 (2004) は、先の実験において、触媒部位の間で連鎖移動は行われなかつたと報告した。類似の重合が国際公開第98/34970号パンフレットに報告された。
30

【0011】

米国特許第6,380,341号及び第6,169,151号明細書では、「流動性」メタロセン触媒、すなわち、異なる重合特性、例えば、異なる反応性比を有する2つの立体異性体の間の転換を比較的容易にすることができるメタロセンの使用は、「ブロック」構造を有するオレフィン共重合体の生成の結果となると言わた。残念ながら、そのようなメタロセンの個々の立体異性体は、一般的に、ポリマー形成特性において有意な相違を持たず、例えば、所与のモノマー混合物から決められた反応条件下で、高結晶性及びアモルファスプロック共重合体セグメントを形成することは不可能である。さらに、触媒の2つの「流動性」形態の相対比は変化できないので、「流動性」触媒を使用して、ポリマー・ブロック組成物を変える、又はそれぞれのブロックの比を変えることはできない。
40

【0012】

JACS, 2004, 126, 10701-10712で、Gibsonらは、分子量分布における「接触リビング重合」の効果について見当している。著者は、接触リビング重合をこのように定義す
50

る。

【0013】

「・・・アルミニウムに対する連鎖移動が単一の移動メカニズムを構成し、遷移金属とアルミニウム中心との間での成長するポリマー鎖の交換が非常に速くかつ可逆的であれば、ポリマー鎖は、アルミニウム中心上に成長するようである。これは、アルミニウム上の接触連鎖成長反応として合理的に記載することができる。・・・このタイプの鎖成長反応の魅力的な出現は、-H移動が伝搬反応を達成するときに生じるシュルツゲージ-フローリー分布とは対照的に、生成物分子量のポアソン分布である。」

【0014】

著者らは、触媒を含有する鉄を $ZnEt_2$ 、 $ZnMe_2$ 又は $Zn(i-Pr)_2$ と組合わせて使用したエチレンの接触リビング単独重合の結果を報告した。アルミニウム、ホウ素、スズ、リチウム、マグネシウム及び鉛のホモレプティックな (Homoleptic) アルキルは、接触鎖成長を誘発しない。 $GaMe_3$ を共触媒として用いることによって、狭い分子量分布を有するポリマーが生成する。しかし、時間依存性生成物分布の分析の後、著者らは、この反応は、「単純な接触鎖成長反応ではない」と結論付けた。類似の触媒を使用する類似の方法が、米国特許第5,210,338号、第5,276,220号及び第6,444,867号明細書に記載されている。

10

【0015】

以前の研究者らは、単一のチーグラー-ナッター型触媒を、連続して配置した複数の反応器内で使用して、ブロック共重合体を形成する特許請求の範囲を作った。そのような技術の例として、米国特許第3,970,719号及び第4,039,632号明細書が挙げられる。実質的なブロック共重合体形成は、これらの反応条件下では起こらないことは今や公知である。

20

【0016】

長鎖分岐 (LCB) の存在によって、あるポリマー特性、特に加工性及び溶融強度が改良されることは、当分野では公知である。ポリマー中の LCB の存在は、主骨格ポリマー鎖に結合する、 C_{3-8} オレフィンコモノマー残余物のどのようなものより長い長さのポリマー部分の発生を特徴とする。従来技術では、長鎖分岐は、重合触媒それ自身の作用による、あるいは架橋剤の使用による、ビニルで停止されたマクロマーの導入 (意図的に加えられた、あるいは重合中にインサイチューで形成される、例えば、-ヒドリド脱離により) によって、ポリマー内に生成する。これらの方法は、一般的に、ビニルで停止されたマクロマー又は架橋部分のポリマーへの導入が不完全で、及び / 又は所与のプロセス条件用の LCB の範囲全体の制御が欠如している。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

したがって、当分野では、特異な特性を有する共重合体を、商業的な利用に適合する高収率な方法で調製することができる重合方法の必要性が残っている。さらに、重合性シャトリング剤 (polymerizable shuttling agent) (PSA) を使用して、長鎖分岐を含む分岐を、得られる共重合体、特に擬似ブロック共重合体に導入することによって、2 以上のコモノマー、例えばエチレンと、1 以上のコモノマーとの共重合体を含むポリマーを調製する、改良された方法を提供することが望まれている。また、ビニル官能化マクロ分子のインサイチューでの形成を必要としない、オレフィンポリマー、特に擬似ブロック共重合体中に、制御された量の長鎖分岐を生成する方法を提供することも望まれている。さらに、前記分岐共重合体生成物を連続重合方法で調製する改良された方法を提供することも望まれている。

40

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明によれば、今や、少なくとも 1 種の特異な形態を有する付加重合性モノマーの分岐共重合体が提供される。本発明のポリマーは、少なくとも 1 種の付加重合触媒、共触媒

50

及び重合性シャトリング剤（P S A）を含む組成物を持つ付加重合条件下での1以上の付加重合性モノマーの重合によって、特異的に形成される。好ましい実施形態では、得られるポリマーは、差別化されたポリマー組成物又は特性の複数のブロック又はセグメント、特に、分岐ポリマー構造において、異なるコモノマー導入レベルを含むブロック又はセグメントを含む。ブロックは触媒的に調製されるという事実のため、これらは、ランダムな化学構造を有し、得られた共重合体構造において、ランダムに結合している。したがって、得られたポリマーを、「擬似ブロック」共重合体という。これら分岐共重合体の特定のものは、実質的に線状であり、触媒及びプロセス条件の選択により、長鎖分岐の量を制御することができる（前もって製造されたポリマーセグメントの再導入により）。得られたポリマーは、複数に分岐され、「くし」型の分子構造を有するのが非常に好ましい。さらに、本発明の共重合体の特定のものは、長鎖分岐のいくつかのフラクションがそれ自体分岐している「分岐部分上の分岐部分」構成を有する。一般的に、得られたポリマーは、ゲルフラクションの減少によって証明される架橋されたポリマー形成の発生率が減少している。本発明のポリマーは、2%未満の架橋ゲルフラクションを含むことが好ましく、さらに好ましくは1%未満の架橋ゲルフラクション、最も好ましくは0.5%未満の架橋ゲルフラクションである。

【0019】

ポリマーは、分岐又は複数分岐に導く、1以上の重合性シャトリング剤の1以上の導入された残余物によって結合された、少なくともいくらかのポリマーセグメントで構成されているので、得られたポリマー組成物は、同じ総体化学組成のランダム共重合体又はポリマー混合物、及び分岐能を持たない連鎖シャトリング剤（chain shuttling agent）で調製された擬似ブロック共重合体と比較して、特異な物性及び化学特性を有する。本発明の分岐ブロック共重合体の線状擬似ブロック共重合体を超える利点として、改善された加工性及びより高い溶融強度が挙げられる。重合性シャトリング剤の導入による分岐部分は、それぞれ、比較的長く、すなわち、2以上の重合されたモノマー単位、好ましくは2~100個、最も好ましくは3~20個の重合されたモノマー単位で構成され、理想的には、各分岐部分は、擬似ブロック形態も有する。

【0020】

特に、本発明は、方法及び結果として得られる分岐共重合体を提供する実施形態を含み、該方法は、重合反応器内で、少なくとも1種のオレフィン重合触媒及びP S Aの存在下、1以上のオレフィン系モノマーを重合し、複数の分岐部分を含むポリマーの形成を起こすステップを含む。少なくともいくつかの分岐部分は、理想的には、2又はそれ以上、より好ましくは2~100、最も好ましくは3~20個のモノマー単位の重合から形成される長鎖分岐部分である。ポリマーは、さらに、異なるプロセス条件下でのポリマーの異なるセグメントの重合による擬似ブロック化学構造の存在を特徴とするのが好ましい。

【0021】

本発明のさらなる実施形態では、方法及び結果として得られる分岐状擬似ブロック共重合体が提供され、該方法は、重合反応器内で、2以上のオレフィン重合触媒及びP S Aの存在下、1以上のオレフィン系モノマーを重合し、複数の分岐部分を含むポリマーの形成を起こすステップを含む。ポリマーは、さらに、擬似ブロック化学構成の存在を特徴とすることが好ましい。

【0022】

本発明の別の実施形態では、共重合体、特に、エチレン及び共重合性コモノマー、プロピレン及び少なくとも1種の4~20個の炭素を有する共重合性コモノマー、又は4-メチル-1-ペンテン及び少なくとも1種の4~20個の炭素を有する異なる共重合性コモノマーを、重合された形態で含む共重合体であって、該共重合体は、2以上の、好ましくは2又は3個の異なる化学特性又は物性を含む分子内領域、特に分岐ポリマー構造内で結合された、差別化されたコモノマー導入の領域を含むような共重合体を提供する。

【0023】

本発明の別の実施形態では、方法及び結果として得られる分岐状擬似ブロック共重合体

10

20

30

40

50

が提供され、該方法は、重合反応器内で、オレフィン重合触媒及びP S Aの存在下、1以上のオレフィン系モノマーを重合し、少なくともいくらかの量の、ポリマーに重合されたシャトリング剤官能基を含有する初期ポリマーの形成を起こすステップと、反応生成物を、第一反応器又はゾーンから、第一重合反応器又はゾーンの条件とは区別し得る重合条件下で操作する第2重合反応器又はゾーンへ放出するステップと、シャトリング剤官能基を含有する少なくともいくつかの初期ポリマーを、第2重合反応器又はゾーン内の活性触媒部位へ移動するステップと、初期ポリマーのいくらか又は全てに結合し、かつ初期ポリマーセグメントとは区別し得るポリマー特性を有する第二ポリマーセグメントを形成するように、第2重合反応器又はゾーン内で重合を行うステップとを含む。

10

【0024】

さらに別の本発明の実施形態では、方法及び結果として得られる分岐状擬似ブロック共重合体を提供し、該方法は、重合反応器内で、オレフィン重合触媒及びP S Aの存在下、1以上のオレフィン系モノマーを重合し、シャトリング剤によって停止され、かつポリマー中に付加重合性官能基を含有する少なくともいくらかの量の初期ポリマーの形成を起こすステップと、

P S Aの付加重合性官能基によって、いくらか又は全ての初期ポリマーに結合された第二ポリマーセグメントを形成するように、同じ又は異なる重合反応器内で、場合によっては、1以上の付加重合触媒、共触媒、モノマー又は連鎖シャトリング剤の存在下、重合を継続するステップとを含む。

20

【0025】

本発明のさらなる実施形態では、方法及び結果として得られる分岐共重合体が提供され、該方法は、2種の触媒(A及びB)及びP S Aの存在下で、エチレンと、1以上の-オレフィンコモノマーを重合するステップであって、触媒Aは、P S Aに関し、良コモノマー導入剤であるが貧繰返し剤であり、かつ触媒Bは、P S Aに関し、貧コモノマーであるが良繰返し剤であるステップと、実質的にエチレン及び1以上の-オレフィンのランダム共重合体の骨格と、重合形態のエチレンから本質的になる、又はエチレンと、骨格ポリマーと比較して減らされた量の、共重合された-オレフィンコモノマーとを含む分岐部分とを含む得られる共重合体を回収するステップとを含む。換言すれば、結果として得られるポリマーは、比較的高密度のポリエチレンの分岐部分を持つ、比較的低密度のポリエチレンの骨格を有する。

30

【0026】

重合性部分、特にP S A部分を含有するビニル基を供給することによって、反応の間にそれらを生成するというより、重合反応の開始時に、例えば、-ヒドリド脱離を介して、ポリマー生成物中の長鎖分岐のレベルを上げることが達成可能となる。さらに、L C Bの程度を、単位用量のP S Aを重合反応系へ添加することにより、容易に制御する。本明細書におけるポリマー生成物は、少なくともいくらかの量の、2以上の区別し得る、重合性シャトリング剤の残余物により結合されたブロックサイズの最確分布を特徴とするブロック又はセグメントを含有するポリマーを含むことが強く望まれる。本明細書のポリマーは全て、公知の技術に従って、多官能性カップリング剤の使用によって結合させた分岐ブロック共重合体を形成するため、プロトン源を使用して停止させ、末端連鎖シャトリング剤を、ビニル-、ヒドロキシリ-、アミン-、シラン、カルボン酸-、カルボン酸エステル、アイオノマー又は他の官能基に変換することにより、マトリックス、架橋又は硬化した組成物を形成し、又は官能化する。

40

【0027】

重合性シャトリング剤は、1以上の重合性部分、好ましくは、ビニル基を含有し、くし型擬似ブロック共重合体を形成する結果となるのが望ましい。一般的に、そのような共重合体は、複数の分岐点を含有する、識別可能な骨格又は中央ポリマー鎖を特徴とする。分岐部分は、線状であっても、さらに同じように分岐されていてもよい。理想的には、ポリ

50

マー部分の全てが、実質的に擬似ブロック形態を特徴とする。

【0028】

P S A (少なくとも 1 種の重合性基をその中に有する) も重合性基を持たない連鎖シャトリング剤 (C S A) も、同じ方法で使用してもよい。C S A は、触媒部位を形成する活性ポリマーと相互反応し、成長するポリマー鎖を一時的に取り外し、次いで、それを同じ又は異なる触媒部位に移し戻すことができる。重合において、C S A の存在は、重要なポリマー鎖の停止を起こすことなく、正常な鎖成長を妨害する。P S A の存在は、得られるポリマーブロックのサイズ及び分布と同時にポリマー分岐の度合いを制御することを助ける。C S A だけが、ポリマー平均ブロックサイズを減少させることに役立つ。P S A 及び非重合性 C S A の両方を使用することによって、ポリマー及び分岐の「ブロック性」を、独立して制御することができる。すなわち、ポリマーブロックの量及びサイズ (ブロック性) の両方を制御し、及びその際の分岐の程度を制御しながら、擬似ブロック共重合体を調製することができる。さらに本発明の他の実施形態では、「多中心シャトリング剤」(すなわち、1 より多いの連鎖繰返しを起こすことができる部分を有する非重合性 C S A) を、重合性シャトリング剤も含む重合系に 1 回又は複数回加えることによって、重合性シャトリング剤から得られる正常な分岐官能基に加えて、そのような多中心シャトリング剤から得られるポリマーに、1 以上の複数の分岐された残余物を導入する。結果として得られるポリマーは、重合中に 2 つの中心又はそれ以上の中心の連鎖シャトリング剤を使用するか否かに依存して、1 以上の分岐中心を含有する。結果として得られるポリマー生成物は、少なくともいくらかの量の、第一分子量を有する第一ポリマーと、少なくともいくらかの量の、使用される多中心シャトリング剤中の繰返し中心の数に応じて、第一ポリマーの分子量の約 2 倍、3 倍、又はそれ以上の分子量を有する第二ポリマーとの存在を特徴とする。ポリマーは全て、擬似ブロック共重合体の形態の存在を特徴とすることが好ましい。
。

【0029】

本発明の最後の実施形態では、(1) 有機又は無機ポリマー、好ましくは、エチレン又はプロピレンのホモポリマー及び / 又はエチレン又はプロピレンと、1 以上の共重合性コモノマーとの共重合体と、(2) 本発明による、又は本発明の方法により製造された 1 以上の分岐ポリマーとを含むポリマー混合物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

本明細書中の元素周期表に関係する全ての言及は、C R C P r e s s 社 2 0 0 3 によって刊行された著作権で保護される元素周期表を参照する。属に関するいかなる言及も、属に番号をつける I U P A C システムを使用するこの元素周期表を反映させた属をいう。反対のことが記載されていない限り、内容から暗黙にわからない限り、あるいは当分野で習慣になっていない限り、すべての部及び % は、重量基準である。米国特許の実務の目的に關し、本明細書で参照した特許、特許出願又は刊行物の内容は、その全体を特に、合成技術、定義 (本明細書で提示した定義と矛盾しない範囲で) 及び当分野の一般的知識に關し、参照によって本明細書に組入れられる (又はその同等の U S バージョンも参照によってそのように組入れられる)。

【0031】

用語「含む」及びその誘導体は、同じことが本明細書に記載されていても、記載されていなくても、いかなる追加の部分、成分、ステップ又は手順の存在を除外することを意図するものではない。一切の懸念を避けるため、用語「含む」が全体にわたって使用されている、本明細書で主張されている全ての組成物は、反対のことが記載されていない限り、ポリマーであろうと他のものであろうと、追加の添加物、補助剤又は化合物を含んでもよい。対照的に、用語「本質的に ~ からなる」は、実施に本質でないものを除いて、引き続く列挙の範囲から他の部分、成分、ステップ又は手段を除外する。用語「からなる」は、特別に記載又は列挙していない、どのような部分、成分、ステップ又は手段も除外するものである。用語「又は」は、他に記載がない限り、個々に列挙しているもの及びいかなる

10

20

30

40

50

組合せもいう。

【0032】

用語「ポリマー」は、ホモポリマー、すなわち、単一のモノマーから調製された均質なポリマー及び少なくとも2種のモノマーの反応により調製されたポリマー、あるいはたとえ単一のモノマーから形成されても、その中に化学的に差別化されたセグメント又はブロックを含有するものを意味する共重合体（本明細書においてインターポリマーと相互互換的にいう。）も含む。より詳しくは、用語「ポリエチレン」は、エチレンのホモポリマーと、エチレン及び1以上のC₃₋₈-オレフィンの共重合体とを含む。用語「結晶性」が使用される場合、これは、示差走査熱量測定法（DSC）又は同等の技術で測定した、一次転移点又は結晶性融点（T_m）を有するポリマーをいう。該用語は、用語「半結晶性」と相互互換的に使用してもよい。用語「アモルファス」は、結晶性融点を持たないポリマーをいう。用語「弹性体」又は「弹性状」は、0 未満の、より好ましくは-15 未満の、最も好ましくは-25 未満のT_gを有するポリマー又はポリマーセグメントを言い、応力を加えることによってサンプルを変形した場合、変形する力が取り除かれた時、一般的に、該サンプルは、そのサイズ及び形が回復し得る。具体的には、本明細書で使用される弹性又は弹性状は、付勢をかけた時の物質の該特性は、材料を破壊されることなく、その長さが偏りのない長さより長い25%伸長することを可能にし、力を取り除いた時、伸びの少なくとも40%の回復を起こすことを意味する。弹性状材料の定義を満足する仮説の例として、長さを少なくとも1.25cm伸ばされ、1.25cm伸ばされて開放されたある材料の1cmのサンプルが、その長さを1.15cm以下回復することが挙げられる。多くの弹性材料が、それらの弛緩状態の長さの25%より大きく超えて伸ばされ、これらの多くは、伸ばしている力を取り除いたとき、実質的に最初の弛緩状態の長さに回復する。

【0033】

「くし型」ポリマーは、2以上の分岐点が、共通のポリマー骨格上に存在することを特徴とするポリマーである。それぞれのペンダント分岐はさらに分岐される。複数レベルの分岐を含有（過度に分岐した）するポリマー、及び単一の、複数の中心のある分岐点を、本明細書では、「デンドリマー」又は「樹枝状」という。

【0034】

用語「擬似ブロック共重合体」は、種々のコモノマー含量、結晶性、密度、立体規則性、領域エラー又は他の特性のような、異なる化学特性又は物性の2以上のブロック又はセグメントを含む共重合体を指す。非隣接ブロックは、同一の化学組成物にとって必ずしも必要ではなく、他の全てのブロック又は領域の組成から、1以上の先に記載した点に関して変化してもよい。ランダム共重合体に比較して、擬似ブロック共重合体は、熱可塑性/弹性特性のような、真性ブロック共重合体の1以上の所望の特性を達成するために、化学特性、特にブロック又はセグメントとそれぞれのブロックに対し十分なブロック長さとの間の結晶性において、十分な違いを有し、同時に、従来のオレフィン重合方法、特に触媒量の重合触媒を使用する連続溶液重合方法による製造に修正可能である。擬似ブロック共重合体のそれぞれのブロックは、シュルツゲージ-フローリー分布というよりポアソン分布に適合するPDIを有するのが望ましい。

【0035】

本発明の方法の一実施形態で、PSAは、一度に、1回より多く（間欠的に）、あるいは連続して各重合反応器又は重合において使用される重合ゾーンに加えられてもよいことは当業者には容易に理解される。PSAは、反応混合物に、重合開始の前、重合を開始させると同時に、あるいは少なくとも重合を行っている重要な時間帯の間、特に複数の反応器が利用される場合、最初の反応器に加えることが強く望まれる。PSA及び反応混合物の十分な混合は、能動的又は静電混合装置によって、又は反応混合物の混合又は移送において使用されるいかなる攪拌又はポンプ装置の使用によって、実施してもよい。

【0036】

本明細書で使用される化学化合物に關し、他に具体的に示されていない限り、単数形は

10

20

30

40

50

、全ての異性体を含み、逆も同様である（例えば、「ヘキサン」は、ヘキサンの全ての異性体を個々に又は集合的に含む）。用語「化合物」及び「複合体」は、本明細書では、相互互換的に使用され、有機、無機及び有機金属化合物をいう。用語「原子」は、イオン状態に關係なく、すなわち、それが電荷、部分的電荷を有する、又は他の原子に結合しているかどうかに關係なく、元素の最小構成成分をいう。用語「ヘテロ原子」は、炭素及び水素以外の原子をいう。好ましいヘテロ原子として、F、Cl、Br、N、O、P、B、S、Si、Sb、Al、Sn、As、Se及びGeが挙げられる。

【0037】

用語「ヒドロカルビル」は、水素及び炭素原子のみを含有する1価の置換基を言い、分岐又は非分岐状の、飽和又は不飽和の、環状又は非環状の種を含む。例示として、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルカジエニル、シクロアルケニル、シクロアルカジエニル、アリール及びアルキニル基が挙げられる。「置換ヒドロカルビル」は、1以上の非ヒドロカルビル置換基で置換されたヒドロカルビル基をいう。用語「ヘテロ原子含有ヒドロカルビル」又は「ヘテロヒドロカルビル」は、水素又は炭素以外の少なくとも1種の原子が、1以上の炭素原子及び1以上の水素原子とともに存在する1価の基をいう。用語「ヘテロカルビル」は、1以上の炭素原子と1以上のヘテロ原子とを含有し、水素原子を含有しない基をいう。炭素原子と任意のヘテロ原子との間の結合、及び任意の2個のヘテロ原子の間の結合は、飽和でも不飽和でもよい。従って、ヘテロシクロアルキルで置換されたアルキル基、置換ヘテロシクロアルキル、ヘテロアリール、置換ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ジヒドロカルビルボリル、ジヒドロカルビルホスフィノ、ジヒドロカルビルアミノ、トリヒドロカルビルシリル、ヒドロカルビルチオ又はヒドロカルビルセレノ基は、用語ヘテロアルキルの範囲内である。適切なヘテロアルキル基の例として、シアノ、ベンゾイル、(2-ピリジル)メチル-及びトリフルオロメチル基が挙げられる。

【0038】

本明細書で使用される用語「芳香族」は、(4 + 2)電子（式中、4は1以上の整数である）を含有する多原子、環状、共役環構造をいう。2以上の多原子環状環を含有する環構造に關し本明細書で使用される用語「縮合された」は、その少なくとも2個の環に關し、少なくとも1対の隣接する原子対が両方の環に含まれていることを意味する。用語「アリール」は、1価の芳香族置換基を言い、單一の芳香族環でも、互いに縮合された、共有結合で結合した、又はメチレン又はエチレン部分のような共通の基に結合した複数の芳香族環でもよい。中でも、芳香族環は、フェニル、ナフチル、アントラセニル及びビフェニルを含む。

【0039】

「置換アリール」は、任意の炭素に結合する1以上の水素原子が、1以上の官能基、例えば、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、ハロゲン、アルキルハロ（例えば、CF₃）、ヒドロキシ、アミノ、ホスフィド、アルコキシ、アミノ、チオ、ニトロ、及び芳香族環に縮合された、共有結合で結合された、又はメチレン又はエチレン部分のような共通の基に結合した飽和及び不飽和環状炭化水素によって置き換えられているアリール基をいう。共通の結合基は、ベンゾフェノンにおけるカルボニル、ジフェニルエーテルにおける酸素、又はジフェニルアミンにおける窒素であってもよい。

【0040】

用語「コモノマー導入指數」は、考慮中である触媒によって調製された共重合体に導入されたコモノマーのパーセントをいう。本発明の一実施形態において、異なる重合条件下でのコモノマー導入指數において、最も大きな相違を有する金属複合体又は触媒組成の選択により、同じコモノマー組成分布に關し、密度のようなブロック又はセグメント特性における最も大きな相違を有する2以上のモノマーからの共重合体をもたらす。コモノマー導入指數は、一般的に、NMR分光分析技術の使用によって測定する。また、公知の理論技術によるモノマー反応性及び反応器動力学に基づいて確立される。

10

20

30

40

50

【0041】

極めて好ましい実施形態では、本発明のポリマーは、ブロック長さ及びブロック組成の最確分布を有する擬似ブロック共重合体を含む。3又はそれ以上のセグメント（区別し得るブロックによって分離されたブロック）を含有するポリマーでは、各ブロックは、同じ又は化学的に異なってもよく、一般的に、特性の分布を特徴とする。先に記載した結果は、ポリマー鎖を、異なる重合条件、特に形成の間異なる触媒に供すれば、達成することができる。異なる重合条件には、異なるモノマー、コモノマー又はモノマー／コモノマー比の使用、異なる重合温度、種々のモノマーの圧力又は分圧、異なる触媒、单一中心又は多中心連鎖シャトリング剤の同時使用、異なるモノマー勾配、又は区別し得るポリマーセグメントの形成に導く他の相違が含まれる。この場合、本発明の方法に起因するポリマーの少なくとも一部が、分子内で配置された、差別化されたポリマーセグメントを含んでもよい。10

【0042】

本発明によれば、適切な重合性シャトリング剤へ、及び適切な重合性シャトリング剤からのポリマーセグメントの迅速な移動が可能な高度に活性な触媒組成物を選択することにより、高度に分岐されたポリマーを含む分岐状生成物が形成され、特異な特性を有するポリマー生成物を得る。少なくとも1種の重合性シャトリング剤及び成長しているポリマー鎖の迅速かつ効率的な交換が可能な触媒の使用により、ポリマーは、不連続なポリマー成長及び移動を受け、その結果、くし型又は樹枝状分子構造を持つポリマーが少なくともいくつか形成する。20

【0043】

モノマー

本発明の共重合体の調製において使用される適切なモノマーとしては、任意の付加重合性モノマー、好ましくは任意のオレフィン又はジオレフィン系モノマー、さらに好ましくは任意の-オレフィン、最も好ましくはエチレン及び少なくとも1種の共重合性コモノマー、プロピレン及び少なくとも1種の4～20個の炭素を有する共重合性コモノマー、又は4-メチル-1-ペンテン及び少なくとも1種の異なる4～20個の炭素を有する共重合性コモノマーである。適切なモノマーの例として、2～30個の、好ましくは2～20個の炭素原子の直鎖、又は分岐状の-オレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキサン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン及び1-エイコセン；3～30個、好ましくは3～20個の炭素原子のシクロオレフィン、例えば、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン及び2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン；及びポリオレフィン、例えば、ブタジエン、イソブレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン及び5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエン；芳香族ビニル化合物、例えば、モノ又はポリアルキルスチレン（スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、メチルスチレン及びp-エチルスチレンを含む）、及び官能基含有誘導体、例えば、メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、o-クロロスチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼン、3-フェニルプロペン、4-フェニルプロペン及び-メチルスチレン、塩化ビニル、1,2-ジフルオロエチレン、1,2-ジクロロエチレン、テトラフルオロエチレン及び3,3-トリフルオロ-1-プロペンが挙げられ、ただし、モノマーは、使用される条件下で重合性で4050

ある。

【0044】

本明細書で少なくとも1種のPSAと組合わせて使用される好ましいモノマー又はモノマーの混合物として、エチレン；プロピレン；エチレンと、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン及びスチレンからなる群より選択される1以上のモノマーとの混合物；及びエチレン、プロピレン及び共役又は非共役ジエンの混合物が挙げられる。

【0045】

連鎖シャトリング剤

用語「シャトリング剤」又は「連鎖シャトリング剤」は、重合の条件下、種々の活性触媒部位の間でポリマー移動を起こすことができる化合物又は化合物の混合物をいう。すなわち、ポリマー断片の移動は、容易な方法で活性触媒部位に及び該部位からの両方で起こる。シャトリング剤と対照的に、「連鎖移動剤」は、ポリマー鎖成長の停止を起こし、触媒から移動剤への成長しているポリマーの移動は1回ということになる。連鎖シャトリング剤とポリマー鎖との間に形成される中間体は、鎖停止が比較的まれな、十分に安定であることが望ましい。特に、安定な連鎖繰返し部分は、元素周期表の第2～14族から選択される金属から誘導され、1以上の、配位重合触媒によって調製される成長ポリマー鎖に可逆的に結合することができる、利用可能な原子価を有する金属中心を含むのが好ましい。シャトリング剤の使用によって得られる少なくとも0.5%、好ましくは少なくとも1%、より好ましくは少なくとも2%、及び最も望ましくは少なくとも3%で、50、90、95又は99%までのポリマーは、シャトリング剤の成長ポリマー鎖への導入によって得られるブロックを含有することが望ましい。

【0046】

用語「多中心シャトリング剤」は、1個より多くの、好ましくは2又は3個の、多価連結基によって結合された連鎖繰返し部分を含有する化合物又は分子をいう。連鎖繰返し部分が成長するポリマー鎖に結合すると同時に、連鎖繰返し部分の損失の後に残る多価連結基が、2以上の活性触媒部位に導入あるいは結合して、2以上の、多価連結基の末端にポリマーを挿入することができる活性配位重合を含有する触媒組成物を形成する。少なくとも0.5%、好ましくは少なくとも1%、より好ましくは少なくとも2%、最も望ましくは少なくとも3%であって、50、90、95又は99%までの高分子ポリマー成分が、多中心シャトリング剤の使用によって調製された、又はその使用によって形成されたポリマーブレンド中に存在するのが望ましい。

【0047】

用語「重合性シャトリング剤」は、シャトリング剤を言い、活性触媒部位に移動された部分が、重合性セグメント単独、又は金属中心又は他の繰返し官能基に結合したセグメントを含む多中心シャトリング剤を含む。例として、エチレン不飽和、例えばビニル基（ポリビニル基、例えば、共役又は非共役ジエン、あるいはジビニルフェニレン官能基が挙げられる）を含む化合物又は複合体が挙げられる。また、そのような重合性官能基は、繰返し交換が起こる前又は後に反応混合物中で、付加重合性モノマーと重合されてもよい。一度ポリマー鎖中に重合されれば、シャトリング剤の連鎖繰返し部（例えば、金属中心）は、触媒部位と入れ替わり、あるいは停止が起こるまで連鎖シャトリング剤に結合したままである。先に記載した場合、重合性シャトリング剤は、得られたポリマー鎖に結合したままであり、一方ポリマーは、交換された触媒部位及び他の残っている任意の活性触媒部位によって形成が続く。

【0048】

成長するポリマー鎖に結合される間、シャトリング剤（重合性シャトリング剤を除く）は、ポリマー構造を変更しない、又は追加のモノマーを包含しないことが望ましい。すなわち、シャトリング剤は、関心のある重合に関し、重要な触媒特性も持たない。むしろ、シャトリング剤は、金属アルキル、又はポリマー部分と他のタイプの相互反応を形成し、ポリマー部分の他の活性重合触媒部位への移動が起こるまで、重合を阻止する。ある状況

10

20

30

40

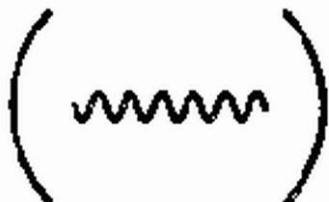
50

下では、続いて形成されたポリマー領域は、重合の間の他の時に形成されたポリマーと区別し得る物性又は化学特性、例えば、異なるモノマー又はコモノマーの独自性、コモノマー組成分布における相違、結晶性、密度、立体規則性、領域エラー又は他の特性を持つ。前記方法の後続の繰返しは、ポリマー交換の速度、反応器又は1つの反応器内のゾーンの数、反応器又はゾーン間の移動、異なる触媒の数、反応器内のモノマー勾配、又は重合に影響する他の要因に応じて、先に形成したポリマー組成物とは異なる特性又は繰返しを有するセグメント又はブロックを形成する結果となる。本発明のポリマーは、組成及びノ又は最も可能性のあるグロック長さ分布において相違する少なくとも2個の個々のブロック又はセグメントを特徴とすることが望ましい。個々のブロックは、ポリマー内で変更された組成を有し、及び1.2を超える、好ましくは1.5を超えるPDI(M_w/M_n)を有することがより好ましい。普通、ポリマー組成物全体のPDIは、1.8を超え、あるいは2.0を超え、2.0まで、一般的に1.0までである。

【0049】

重合性連鎖シャトリング剤と2個の触媒とを使用する本発明の方法は、図1によってさらに明らかにされ、そこには、重合性ビニル基と、連鎖繰返し官能基、M'、例えば、2価のリガンド基、Lによって結合された金属中心とを含有するエチレン、1及び重合性シャトリング剤、3のモノマー混合物が図示されている。2個の触媒、それぞれ

【化3】

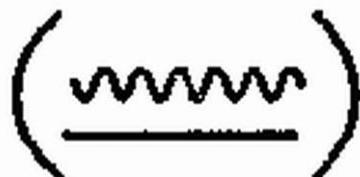


10

20

及び

【化4】



30

によって表された差別化されたポリマーを調製することができるC及びC'も反応器内には存在する。

【0050】

ステップ1)では、PSAが、重合性官能基を使用して、成長するポリマー鎖に、触媒(C)の1つによって重合され、ペンダント連鎖繰返し官能基L-M'を含有するランダムエチレン/PSA共重合体を形成する。触媒C'によって形成される類似の共重合体は示されていない。あるいは、触媒C'は、コモノマーを導入することができない。すなわち、触媒を、望ましい場合、触媒の1つだけが、PSAの有意量を導入し、及び他は高度に結晶性のエチレンホモポリマーブロックを製造するように、重合性シャトリング剤に関し、導入能を基に選択されてもよい。ステップ2)では、金属中心官能基、M'が触媒C'で置換されるように連鎖繰返しが行われる。触媒C部分による同様の交換も行われるが、示していない。方法は、重合性部分が活性触媒部位に移動する時はいつも、ポリマー鎖中の分岐中心を確立する。ステップ1)及び2)は、同じ効果が反対の配列において起こり得る。さらに、ステップ2)で示される連鎖繰返しは、ポリマー鎖への導入が起こる前又は後に、1個又は数個の活性触媒中心に1回又は数回起こり得る。全ての触媒が交換方法において同じように活性である必要はなく、すなわち、制限された平衡状態であり、種々のシャトリング剤リガンド(すなわち、ポリマー添加の種々の段階で形成される、ポリ

40

50

マーの種々の残余物を含有する金属中心)は、PSAが重合中に連続して加えられるかどうか、反応器がバッチ式又は連続式重合条件下で操作されるかどうか、反応器がプラグ流れで行われるか、強混合型反応器で操作されるかどうか、及び操作する者によって選択される他の条件に応じて、活性触媒部位へ移動され、種々の異なるポリマー種の形成を可能にする。

【0051】

ステップ3では、活性触媒部位C又はC'が、PSA交換の後に存在する場合、連続重合が起こる。これは、触媒C及びC'の両方が同じポリマー鎖に存在する場合、場合によっては差別化されたポリマーブロックを有する、分岐共重合体を形成する結果となる。方法は、重合及び繰返し条件が反応器内で維持される限り、何度繰り返してもよい。触媒C及びC'によって形成されたそれぞれのポリマーブロックは、例えば、コモノマー導入レベル、立体規則性、Mw又は他のポリマー特性によって区別されてもよい。ステップ4で、例えば、極性化合物の添加による、重合及び繰返し方法の停止によって、本発明の分岐ポリマーを形成する。分岐点は、異なる活性触媒部位によって、異なるポリマーの種類の骨格及び分岐を持つPSAの残余物によって生じる。

10

【0052】

図示していないが、ステップ1)で図示されている導入が、ポリマー骨格に沿って複数回起り、複数の分岐された、くし型ポリマー構造を得てもよいことは、当業者であれば理解する。さらに、触媒C'を、PSAが該触媒から形成される結果物であるポリマーに導入されるように選択される場合及び/又は初期導入から形成されたポリマー鎖がどちらかの触媒と往復する場合、分岐-オン-分岐形態を持つポリマー鎖がいくつか得られる。追加のポリマー、例えば、触媒C及びC'だけで形成された非分岐ポリマー(図示せず)も、同様に、反応混合物中に存在するかもしれない。

20

【0053】

均一な重合条件下で、成長ポリマーブロックは実質的に均質であり、一方、ポリマーブロックのサイズは、サイズの分布、好ましくは最確分布と一致する。異なる重合条件、例えば、モノマー勾配、異なるプロセス条件下で操作される複数の反応器などを使用する場合、反応性ポリマーセグメントも、化学特性又は物性における相違に基づいて区別されてもよい。連鎖繰返し及びさらなる成長が、先に記載したように、任意の回数で続いてよい。しかし、得られる生成物混合物は、ある場合は、複数の分岐ポリマー及びそれ自体複数に分岐されている分岐部分を含む、少なくともいくつかの分岐ポリマーを含有することは容易にわかる。

30

【0054】

図2では、マルチ分岐ブロック共重合体、例えば、1以上の触媒、モノマー、例えば、エチレン又はプロピレン、あるいはエチレン及びC₃₋₈-オレフィンのようなモノマー混合物、及び重合性シャトリング剤を使用して調製される共重合体が図示されている。ポリマーは、モノマーのランダム共重合体と、先に説明したようなPSA挿入によって生じる分岐点12を数多く含有する重合性連鎖シャトリング剤、10とを含む。均質重合条件下では、連続重合中で形成するポリマー、すなわち、ポリマーセグメント、14の全ては、その分子量は変化してもよいが、実質的に同一である。分岐共重合体は、複数の区別し得るセグメント、例えば、先に検討したように、非分岐された、分岐された、又は複数分岐されたものを含有する。

40

【0055】

末端金属中心、16が配置されている場合はいつも、ポリマー生成物を、停止反応、例えば、水、又は他の極性源との反応によって回収し、あるいは望ましい場合は官能化して、ビニル、水酸基、シラン、カルボン酸、カルボン酸エステル、アイオノマー、又は他の官能性末端基を形成させてもよい。あるいは、ポリマーセグメントを、多官能性カップリング剤(図示せず)、特に、二官能性カップリング剤、例えば、ジクロロジメチルシラン、トリレンジイソシアネート又はエチレンジクロライドとカップリングし、回収する。

【0056】

50

当業者は、本発明の重合性シャトリング剤が、1より多い重合性基、例えば、ジビニル置換シャトリング剤を含有してもよいことを認識する。一般的なポリマー方法では、架橋は望ましくないが、これにより、架橋マトリックスを形成する結果となり、事実、本発明の利点の1つは、架橋ポリマー又はゲル形成が比較的欠如していることである。さらに、本発明の方法は、どれも、2、3、4個、又はそれ以上の活性中心を始めから含有する多中心シャトリング剤を使用してもよく、約2倍、3倍、4倍又はその他の倍数の分子量の残存するポリマー及び線状、分岐又は星状形態を有するポリマーをいくらかの量含有するポリマー混合物を形成する結果となる。

【0057】

連鎖繰返しの速度は、ポリマー停止反応と同じ又はより速く、ポリマー停止反応より10倍まで、あるいは100倍まで速いのが理想的であり、重合の速度に関し、これは重要である。好ましいシャトリング剤は、1000炭素当たり0.1~10ポリマー分岐を提供するのに十分な速度で、金属移動を起こす。これにより、連鎖シャトリング剤で停止され、有意量の高分岐共重合体に導く連続したモノマー挿入を可能にする分岐ポリマー鎖を有意量形成するのを可能になる。

【0058】

異なるシャトリング剤又は触媒と薬剤の混合物を選択することによって、コモノマー組成、温度、圧力、任意の鎖停止剤、例えば、H₂、あるいは他の反応条件を変化させることによって、別々の反応器、又はプラグ流れ条件下で操作する反応器のゾーンを使用することによって、種々の密度又はコモノマー濃度、モノマー含量及び/又は他の区別される特性のセグメントを有する分岐ポリマーを調製することができる。

【0059】

さらに、本発明のポリマー組成物の形成と同時にある量の従来のランダム共重合体も形成され、樹脂ブレンドとなる。触媒及び重合性シャトリング剤の正しい選択によって、全て、比較的大きなポリマーセグメント又はブロック、あるいは前記ブレンドと、さらなるランダム共重合体とを含有する複数の分岐共重合体を得ることができる。

【0060】

本発明による非常に所望のポリマーは、分岐ポリオレフィン、特に、擬似ブロック共重合体構成を含有するエチレン及びC₃₋₈コモノマーの複数分岐共重合体を含む。追加の非常に望ましいポリマーは、くし型のポリマー構成を有する。すなわち、ポリマーは、それぞれ、長鎖分岐の有意量を欠くポリマーを含む、複数の分岐点を含有する骨格ポリマーを少なくともいくらか含有する。そのようなポリマーは、PSAだけを連続重合の初期段階、特にプラグ流れ条件下で操作される反応器に加える1実施形態において形成される。そのようなくし型ポリマーの一例を、分岐点22を有し、PSA導入によって形成されるランダム共重合体骨格セグメント20と、PSAが実質的に不在で形成される、比較的線状のセグメント24とが示された図3に図示する。

【0061】

重合性シャトリング剤に加えて使用される場合、適切なシャトリング剤として、元素周期表の第1~13族、好ましくは第1、2、12又は13族の金属の金属化合物又は複合体であって、少なくとも1種のC₁₋₂₀ヒドロカルビル基を含有する化合物又は複合体、好ましくは、各ヒドロカルビル基中に1~12個の炭素を含有する、ヒドロカルビル置換アルミニウム、ガリウム又は亜鉛化合物、及びそれらと中性ルイス塩基又は他の安定化基との反応生成物が挙げられる。好ましいヒドロカルビル基は、アルキル基、好ましくは線状又は分岐状C₂₋₈アルキル基である。本発明の使用に最も好ましいシャトリング剤は、トリアルキルアルミニウム及びジアルキル亜鉛化合物であり、特に、トリエチルアルミニウム、トリ(i-プロピル)アルミニウム、トリ(i-ブチル)アルミニウム、トリ(n-ヘキシル)アルミニウム、トリ(n-オクチル)アルミニウム、トリエチルガリウム又はジエチル亜鉛である。追加の適切なシャトリング剤として、前記有機金属化合物、好ましくはトリ(C₁₋₈)アルキルアルミニウム又はジ(C₁₋₈)アルキル亜鉛化合物、特にトリエチルアルミニウム、トリ(i-プロピル)アルミニウム、トリ(i-ブチル)アルミニウム、トリ(n-ヘキシル)アルミニウム、トリ(n-オクチル)アルミニウム、トリエチルガリウム又はジエチル亜鉛である。

10

20

30

40

50

ウム、トリ(*n* - ヘキシル)アルミニウム、トリ(*n* - オクチル)アルミニウム又はジエチル亜鉛と、化学量論的量(ヒドロカルビル基の数に対して)未満の第2アミン又はヒドロキシル化合物、特にビス(トリメチルシリル)アミン、*t* - ブチル(ジメチル)シロキサン、2 - ヒドロキシメチルピリジン、ジ(*n* - ペンチル)アミン、2, 6 - ジ(*t* - ブチル)フェノール、エチル(1 - ナフチル)アミン、ビス(2, 3, 6, 7 - ジベンゾ - 1 - アザシクロヘプタンアミン)、又は2, 6 - ジフェニルフェノールとを組合わせることによって形成される反応生成物又は混合物が挙げられる。十分なアミン又はヒドロキシル試薬を、1個の金属原子当たり1個のヒドロカルビル基が残るように使用するのが望ましい。シャトリング剤として本発明の使用に最も望ましい先に記載した組合せの第一反応生成物は、*n* - オクチルアルミニウムジ(ビス(トリメチルシリル)アミン)、*i* - プロピルアルミニウムビス(ジメチル(*t* - ブチル)シロキシド)及び*n* - オクチルアルミニウムジ(ピリジニル - 2 - メトキシド)、*i* - ブチルアルミニウムビス(ジメチル(*t* - ブチル)シロキサン)、*i* - ブチルアルミニウムビス(ジ(トリメチルシリル)アミン)、*n* - オクチルアルミニウムジ(ピリジン - 2 - メトキシド)、*i* - ブチルアルミニウムビス(ジ(*n* - ペンチル)アミン)、*n* - オクチルアルミニウムビス(2, 6 - ジ - *t* - ブチルフェノキシド)、*n* - オクチルアルミニウムジ(エチル(1 - ナフチル)アミン)、エチルアルミニウムビス(*t* - ブチルジメチルシロキシド)、エチルアルミニウムジ(ビス(トリメチルシリル)アミン)、エチルアルミニウムビス(2, 3, 6, 7 - ジベンゾ - 1 - アザシクロヘプタンアミン)、*n* - オクチルアルミニウムビス(2, 3, 6, 7 - ジベンゾ - 1 - アザシクロヘプタンアミド)、*n* - オクチルアルミニウムビス(ジメチル(*t* - ブチル)シロキシド、エチル亜鉛(2, 6 - ジフェニルフェノキシド)、及びエチル亜鉛(*t* - ブトキシド)が挙げられる。

【0062】

好ましいシャトリング剤は、最も早い移動速度のポリマー移動及び最も高い移動効率(鎖停止反応の発生率の減少)を有する。そのようなシャトリング剤を、低濃度で使用してもよく、それでも、所望の繰返しの度合いを達成する。反応器内の効率的な分子量のポリマーを低下させ、それによって、反応混合物の粘度を下げ、結果的に操作コストを下げるということのため、単一の交換部位を持つ連鎖シャトリング剤を、使用することが強く望まれる。

【0063】

本明細書で使用するのに適切な多中心シャトリング剤は、1分子当たり2以上の連鎖繰返し部分を含有する化合物又は複合体であって、配位重合触媒によって調製されるポリマー鎖と、可逆的電子相互反応を形成することができる化合物又は複合体である。さらに、連鎖繰返し部分の喪失時に形成する多中心残余物は、活性触媒組成物と相互反応し、最終的に、残余物の2以上の部位でポリマーを成長させなければならない。好ましい多中心シャトリング剤は、式: (M')_mL' (式中、M'は、連鎖繰返し部分、好ましくは、連結基L'からの分離によって形成される連鎖シャトリング剤の1価の誘導体であり、mは、2~6の整数、好ましくは2又は3である)に対応する化合物である。好ましいL'基は、有機基、特に、炭化水素又は不活性置換炭化水素基、最も好ましくはアルカジイル又はアルカトリイル基、及びそれらの不活性置換誘導体である。最も好ましいL'基は、C₂₋₂₀ヒドロカルビレンである。適切なM'基の具体的な例として、1価の亜鉛又はアルミニウムラジカル、及びそれらの複合体を含有するルイス塩基、最も好ましくは、-Z_n(PG)及びA₁(PG)₂(式中、PGは保護基、好ましくは、水素、ハロ、ヒドロカルビル、トリ(ヒドロカルビル)シリル、ハロ置換ヒドロカルビル及びハロ置換トリ(ヒドロカルビル)シリルから選択される基が挙げられる。当業者であれば、前記M'及びL'種は、重合中にインサイチューで形成し、個別に分離し又は回収することができない、過渡的に帯電した種であると考えられると認識する。

【0064】

前記多中心シャトリング剤の例として、(1, 2 - エチレン)ジ(塩化亜鉛)、(1, 2 - エチレン)ジ(臭化亜鉛)、(1, 2 - エチレン)ジ(エチル亜鉛)、(1, 2 - エ

10

20

30

40

50

チレン)ビス(トリメチル)シリル亜鉛)、(1,4-ブチレン)ジ(塩化亜鉛)、(1,4-ブチレン)ジ(臭化亜鉛)、(1,4-ブチレン)ジ(エチル亜鉛)、(1,4-ブチレン)ビス((トリメチル)シリル亜鉛)、ビス(1,2-エチレンニ亜鉛)、ビス(1,3-プロピレンニ亜鉛)、ビス(1,4-ブチレンニ亜鉛)、メチルトリ(1,2-エチレン臭化亜鉛)、(1,2-エチレン)ビス(ジクロロアルミニウム)及び(1,2-エチレン)ビス(ジエチルアルミニウム)が挙げられる。

【0065】

適切な重合性シャトリング剤は、シャトリング剤官能基、M'に結合するリガンド又は基の中に少なくとも1種の重合性官能基を含む化合物である。従って、そのような化合物は、式： $(M')_m L$ (式中、M'及びmは先に規定した通りであり、Lは重合性官能基である)で表してもよい。好ましいL基として、エチレン性不飽和ヒドロカルビル基、特に、1以上の金属中心に結合するビニル置換ヒドロカルビル又はヒドロカルビレン基であって、場合によっては電荷バランスを保つためにさらに置換基を含有する基が挙げられる。適切な重合性シャトリング剤として、ビニルメチル亜鉛、(2-プロペン-1-イル)メチル亜鉛、(2-ブテン-2-イル)メチル亜鉛、(2-ブテン-3-イル)メチル亜鉛、(3-ブテン-1-イル)メチル亜鉛、(1-ブテン-2-イル)メチル亜鉛、(1,3-ブタジエン-1-イル)メチル亜鉛、1,4-ジフェニル-(1,2,3,4-⁴-1,3-ブタジエン)ベンジル亜鉛、ジ(3-ブテン-1-イル)亜鉛、(p-ビニルベンジル)メチル亜鉛、(7-オクテニル)メチル亜鉛、ジ(7-オクテニル)亜鉛、ジアリル亜鉛、(ビニル)エチル亜鉛、(p-ビニルベンジル)エチル亜鉛、(ビニル)1-ドデシル亜鉛、(2-プロパン-1-イル)(トリメチルシリルメチル)亜鉛、(1,4-ブチレン)ジ((2-プロパン-1-イル)亜鉛)、5-ヘキセニル臭化亜鉛、(2-プロパン-1-イル)ジメチルアルミニウム、ジ(2-プロパン-1-イル)アルミニウムプロマイド、ジ(5-ヘキセニル)亜鉛、5-ヘキセニルエチル亜鉛及び(5-ヘキセニル)t-ブチル亜鉛が挙げられるが、これらに限定されない。

【0066】

触媒

本明細書での使用に適切な触媒として、任意の所望の組成又は種類のポリマーを調製するのに適する化合物又は化合物の混合物が挙げられる。不均一な触媒も均一な触媒も使用してよい。不均一な触媒の例として、周知のチーグラー-ナッター組成物、特に、第2族金属ハライド又は混合ハライド及びアルコキシド上にサポートされた第4族金属ハライド、及び周知のクロミウム又はバナジウム系触媒が挙げられる。しかし、溶液中における狭い分子量のポリマーセグメントの使用及び製造の容易さに関し、ここで使用する触媒は、比較的純粋な有機金属化合物又は金属複合体、特に、元素周期表の第3~15族又はランタノイド系列から選択される金属に基づく化合物又は複合体を含む均一な触媒が好ましい。

【0067】

本明細書での使用に好ましい金属複合体として、1以上の非局在化、結合リガンド又は多価ルイス塩基リガンドを含有する、元素周期表の第3~15族から選択される金属の複合体が挙げられる。例として、メタロセン複合体、半メタロセン複合体、制限幾何複合体、及び多価ピリジルアミン複合体又は他のポリキレート化複合体が挙げられる。複合体は、一般的に、式： $M K_k X_x Z_z$ 又はそのダイマーで表され、式中、

Mは、元素周期表の第3~15族、好ましくは第3~10属、さらに好ましくは第4~10属、最も好ましくは第4族から選択される金属であり；

Kは、各存在で独立して、KをMに結合させる、非局在化 電子又は1以上の電子対を含有する基であって、該K基は、水素原子を除く50個までの原子を含有し、場合によっては、2以上のK基は、一緒に結合して、架橋構造を形成してもよく、さらに場合によっては1以上のK基は、Z、X又はZ及びXの両方に結合してもよく；

Xは、各存在で独立して、40個までの水素ではない原子を有する1価のアニオン性部分であって、場合によっては、1以上のX基は、一緒に結合し、2価又は多価のアニオン性

10

20

30

40

50

基を形成してもよく、さらに場合によっては、1以上のX基及び1以上のZ基は、互いに結合し、Mに共有結合で結合されそれに配位する部分を形成してもよく；

Zは、各存在で独立して、ZがMに配位する非共有電子対を少なくとも1種含有する、50個までの水素ではない原子の中性ルイス塩基ドナーリガンドであり；

kは、0～3の整数であり；

xは、1～4の整数であり；

zは、0～3の数であり；及び

k+xの合計は、Mの形式的な酸化状態と等しい。

【0068】

適切な金属複合体として、1～3個の結合されたアニオン性又は中性リガンド基を含有するものが挙げられ、これらは環状又は非環状非局在化結合アニオン性リガンド基であってもよい。そのような結合基の代表的なものは、共役又は非共役、環状又は非環状ジエン及びジエニル基、アリル基、ボラタベンゼン基、ホスホル基及びアレーン基である。「結合された」という用語は、部分的非局在化結合からの電子を共有することにより、リガンド基が遷移金属に結合することを意味する。

【0069】

非局在化結合基の各原子は、独立して、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、ハロヒドロカルビル、ヒドロカルビル置換ヘテロ原子からなる群より選択されるラジカルで置換されてもよく、ここで、ヘテロ原子は、元素周期表の第14～16族から選択され、ヒドロカルビル置換ヘテロ原子ラジカルは、さらに第15又は16ヘテロ原子を含有する部分で置換されている。さらに、2以上のそのようなラジカルは、一緒になって、部分的又は完全に水素化縮合された環構造を含む縮合された環構造を形成してもよく、あるいは、これらは、金属とメタロサイクルを形成してもよい。用語「ヒドロカルビル」には、C₁₋₂₀直鎖、分岐状及び環状アルキルラジカル、C₆₋₂₀芳香族ラジカル、C₇₋₂₀アルキル置換芳香族ラジカル及びC₇₋₂₀アリール置換アルキルラジカルが含まれる。適切なヒドロカルビル置換ヘテロ原子ラジカルとして、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、窒素、リン又は酸素のモノ、ジ及びトリ置換ラジカルであって、各ヒドロカルビル基は、1～20個の炭素原子を含有するラジカルが挙げられる。例として、N₃、N₂-ジメチルアミノ、ピロリジニル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、メチルジ(t-ブチル)シリル、トリフェニルゲルミル及びトリメチルゲルミル基が挙げられる。第15又は16族ヘテロ原子を含有する部分の例として、アミノ、ホスフィノ、アルコキシ又はアルキルチオ部分又はその2価の誘導体、例えば、遷移金属又はラントニド金属に結合した、ヒドロカルビル基に結合した、アミド、ホスフィド、アルキレンオキシ又はアルキレンチオ基、結合基、又はヒドロカルビル置換ヘテロ原子が挙げられる。

【0070】

適切なアニオン性、非局在化結合基の例として、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、テトラヒドロインデニル、テトラヒドロフルオレニル、オクタヒドロフルオレニル、ペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、ジヒドロアントラセニル、ヘキサヒドロアントラセニル、デカヒドロアントラセニル基、ホスホール及びボラタベンジル(boratabenzyl)基、及びその不活性な置換誘導体、特にそのC₁₋₁₀ヒドロカルビル置換誘導体又はトリス(C₁₋₁₀ヒドロカルビル)シリル置換誘導体が挙げられる。好みしいアニオン性非局在化結合基は、シクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、テトラメチルシクロペンタジエニル、テトラメチルシリルシクロペンタジエニル、インデニル、2,3-ジメチルインデニル、フルオレニル、2-メチルインデニル、2-メチル-4-フェニルインデニル、テトラヒドロフルオレニル、オクタヒドロフルオレニル、1-インダセニル、3-ピロリジノインデン-1-イル、3,4-(シクロペンタ()フェナントレン-1-イル及びテトラヒドロインデニルである。

【0071】

ボラタベンゼニル(boratabenzyl)リガンドは、ベンゼンの類縁体を含有するボロンであるアニオン性リガンドである。それらは、先にG.Herberich et al., Organometallic

10

20

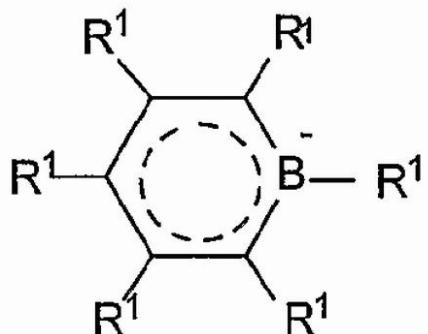
30

40

50

s, 14, 1, 471-480(1995)に記載され、当分野で公知である。好ましいボラタベンゼニルリガンドは、式、

【化5】



10

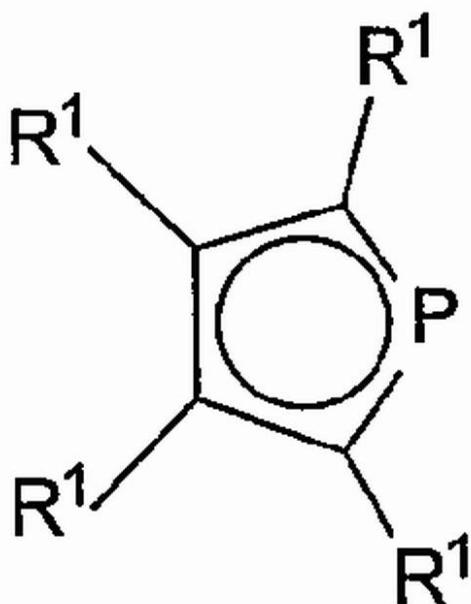
(式中、R¹は不活性置換基であり、好ましくは、水素、ヒドロカルビル、シリル、ハロ又はゲルミルからなる群より選択され、該R¹は、20個までの水素ではない原子を有し、場合によっては2個の隣接するR¹基は一緒に結合してもよい)に対応する。そのような非局在化結合基の2価の誘導体を包含する複合体中の1原子は、複合体の他の原子に、共有結合又は共有結合された2価の基によって結合され、架橋構造を形成する。

【0072】

20

ホスホールは、リンを含有する、シクロペントジエニル基の類縁体であるアニオン性リガンドである。それらは、国際公開第98/50392号パンフレット及びその他に記載され、当分野で先に公知である。好ましいホスホールリガンドは、式、

【化6】



30

40

(式中、R¹は先に規定する通りである)に対応する。

【0073】

本明細書の使用に好ましい遷移金属複合体は、式： $MK_kX_xZ_z$ 、又はそのダイマーに對応する。

(式中、

Mは第4族金属であり；

Kは、KがMに結合する非局在化原子を含有する基であって、該K基は、水素原子を含まない50個までの原子を含有し、場合によっては2個のK基は一緒に結合して架橋構造

50

を形成してもよく、さらに場合によっては、1個のKがX又はZに結合してもよく；Xは、各存在で、40個までの水素原子ではない原子を有する、1価のアニオン性部分であり、場合によっては、1以上のX基及び1以上のK基は、一緒に結合し、メタロサイクルを形成してもよく、さらに場合によっては、1以上のX基及び1以上のZ基は一緒に結合し、Mに共有結合し、それに配位する部分を形成してもよく；Zは、各存在で独立して、50個までの水素ではない原子の中性ルイス塩基ドナーリガンドであって、ZがMに配位する非共有電子対を少なくとも1種含有するリガンドであり；kは0～3の整数であり；xは1～4の整数であり；zは、0～3の数であり；
k+xの合計は、Mの形式的な酸化状態と等しい。)

【0074】

好みしい複合体として、1個又は2個のK基を含有するものが挙げられる。後者の複合体として、2個のK基を結合する架橋基を含有するものが挙げられる。好みしい架橋基として、式($E R'_{2e}$)_e (式中、Eは、ケイ素、ゲルマニウム、スズ又は炭素であり、R'は、各存在で独立して、水素又はシリル、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ及びこれらの組合せから選択される基であり、該R'は、30個までの炭素又はケイ素原子を有し、eは1～8である)に相当するものが挙げられる。R'は各存在で独立して、メチル、エチル、プロピル、ベンジル、tert-ブチル、フェニル、メトキシ、エトキシ又はフェノキシが好みしい。

【0075】

2個のK基を含有する複合体の例は、式、

【化7】



(式中、

Mは、+2又は+4の形式的な酸化状態において、チタニウム、ジルコニウム又はハフニウム、好みしくは、ジルコニウム又はハフニウムであり；

R³は、各存在で独立して、水素、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、シアノ、ハロ及びこれらの組合せからなる群より選択され、該R³は、20個までの水素ではない原子を有し、あるいは隣接するR³基は、互いに一緒にになって、2価の誘導体(すなわち、ヒドロカルバジル、シラジル又はゲルマジル基)を形成し、これにより縮合された環構造を形成し；

X'は、各存在で独立して、40個までの水素ではない原子のアニオン性リガンド基であり、あるいは2個のX'基が、一緒にになって、40個までの水素ではない原子の2価のアニオン性リガンド基、又は一緒にになって4～30個の水素ではない原子を有する共役ジエンであって、非局在化電子によってMに結合するジエンを形成し、この時、Mは、+2の形式的な酸化状態にあり；

10

20

30

40

50

R'、E及びeは先に規定した通りである)に相当する化合物である。

【0076】

2個の結合基を含有する代表的な架橋リガンドは、ジメチルビス(シクロペントジエニル)シラン、ジメチルビス(テトラメチルシクロペントジエニル)シラン、ジメチルビス(2-エチルシクロペントジエン-1-イル)シラン、ジメチルビス(2-t-ブチルシクロペントジエン-1-イル)シラン、2,2-ビス(テトラメチルシクロペントジエニル)プロパン、ジメチルビス(インデン-1-イル)シラン、ジメチルビス(テトラヒドロインデン-1-イル)シラン、ジメチルビス(フルオレン-1-イル)シラン、ジメチルビス(テトラヒドロフルオレン-1-イル)シラン、ジメチルビス(2-メチル-4-フェニルインデン-1-イル)シラン、ジメチルビス(2-メチルインデン-1-イル)シラン、ジメチル(シクロペントジエニル)(フルオレン-1-イル)シラン、ジメチル(シクロペントジエニル)(テトラヒドロフルオレン-1-イル)シラン、(1,1,2,2-テトラメチル)-1,2-ビス(シクロペントジエニル)ジシラン、(1,2-ビス(シクロペントジエニル)エタン、及びジメチル(シクロペントジエニル)-1-(フルオレン-1-イル)メタンである。

【0077】

好ましいX'基は、ヒドリド、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、ハロヒドロカルビル、ハロシリル、シリルヒドロカルビル及びアミノヒドロカルビル基から選択され、あるいは2個のX'基が一緒にになって、共役ジエンの2価の誘導体、あるいはそれらは一緒にになって、中性結合共役ジエンを形成する。最も好ましいX'基は、C₁₋₂₀ヒドロカルビル基である。

【0078】

本発明において使用に適する前記式の金属複合体の例として、
 ビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムジメチル、
 ビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムジベンジル、
 ビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムメチルベンジル、
 ビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムメチルフェニル、
 ビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムジフェニル、
 ビス(シクロペントジエニル)チタニウムアリル、
 ビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムメチルメトキシド、
 ビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムメチルクロライド、
 ビス(ペタメチルシクロペントジエニル)ジルコニウムジメチル、
 ビス(ペタメチルシクロペントジエニル)チタニウムジメチル、
 ビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、
 インデニルフルオレニルジルコニウムジメチル、
 ビス(インデニル)ジルコニウムメチル(2-(ジメチルアミノ)ベンジル)、
 ビス(インデニル)ジルコニウムメチルトリメチルシリル、
 ビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムメチルトリメチルシリル、
 ビス(ペタメチルシクロペントジエニル)ジルコニウムメチルベンジル、
 ビス(ペタメチルシクロペントジエニル)ジルコニウムジベンジル、
 ビス(ペタメチルシクロペントジエニル)ジルコニウムメチルメトキシド、
 ビス(ペタメチルシクロペントジエニル)ジルコニウムメチルクロライド、
 ビス(メチルエチルシクロペントジエニル)ジルコニウムジメチル、
 ビス(ブチルシクロペントジエニル)ジルコニウムジベンジル、
 ビス(t-ブチルシクロペントジエニル)ジルコニウムジメチル、
 ビス(エチルテトラメチルシクロペントジエニル)ジルコニウムジメチル、
 ビス(メチルプロピルシクロペントジエニル)ジルコニウムジベンジル、
 ビス(トリメチルシリルシクロペントジエニル)ジルコニウムジベンジル、
 ジメチルシリルビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムジメチル、

ジメチルシリルビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタニウム(II)アリル
 、
 ジメチルシリルビス(*t* - ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、
 ジメチルシリルビス(*n* - ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、
 (メチレンビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)チタニウム(II) 2 - (ジメチルアミノ)ベンジル、
 (メチレンビス(*n* - ブチルシクロペンタジエニル)チタニウム(II) 2 - (ジメチルアミノ)ベンジル、
 ジメチルシリルビス(インデニル)ジルコニウムベンジルクロライド、
 ジメチルシリルビス(2 - メチルインデニル)ジルコニウムジメチル、
 ジメチルシリルビス(2 - メチル - 4 - フェニルインデニル)ジルコニウムジメチル、
 ジメチルシリルビス(2 - メチルインデニル)ジルコニウム - 1 , 4 - ジフェニル - 1 ,
 3 - ブタジエン、
 ジメチルシリルビス(2 - メチル - 4 - フェニルインデニル)ジルコニウム(II) 1 ,
 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタジエン、
 ジメチルシリルビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウム(II) 1 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタジエン、
 ジメチルシリルビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、
 ジメチルシリルビス(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、
 ジメチルシリル - ビス(テトラヒドロフルオレニル)ジルコニウムビス(トリメチルシリル)、
 (イソプロピリデン)(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジベンジル、及び
 ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジメチルが挙げられる。
 10
 20
 30

【0079】

本発明で利用される金属複合体のさらなるクラスは、先の式 : MKZ_zX_x 、又はそのダイマー(式中、M、K、X、x及びzは、先に規定した通りであり、Zは、50個までの水素ではない原子の置換基であって、Kと一緒にになって、Mを持つメタロサイクルを形成する)に相当する。

30

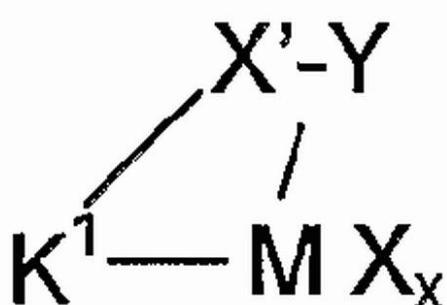
【0080】

好ましいZ置換基として、30個までの水素ではない原子を含有し、酸素、イオウ、ホウ素、又は元素周期表の第14族のメンバーである原子であって、Kに直接結合する原子の少なくとも1種と、窒素、リン、酸素又はイオウからなる群より選択される異なる原子であって、Mに共有結合で結合する原子とを含む基が挙げられる。

【0081】

より具体的には、本発明により使用される第4族金属複合体のこのクラスとして、式、

【化8】



(式中、

Mは、+2、+3又は+4正式酸化状態で、チタニウム又はジルコニウム、好ましくはチ

40

50

タニウムであり；

K^1 は、非局在化結合リガンド基であって、場合によっては、1～5個の R^2 基で置換され；

R^2 は、各存在で独立して、水素、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、シアノ、ハロ及びこれらの組合せからなる群より選択され、該 R^2 は、20個までの水素ではない原子を有し、又は隣接する R^2 基が一緒になって、2価の誘導体（すなわち、ヒドロカルバジル、シラジイル又はゲルマジイル基）を形成して、縮合された環構造を形成し；

各 X は、ハロ、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ又はシリル基であり、該基は、20個までの水素ではない原子を有し、又は2個の X 基が一緒になって、中性 C_{5-30} 共役ジエン又はその2価の誘導体を形成し；

X は1又は2であり；

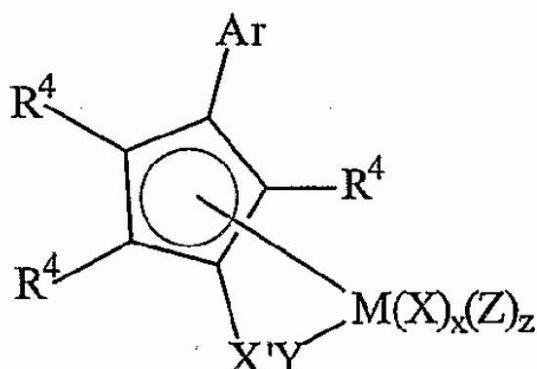
Y は、-O-、-S-、-NR'-、-PR'-であり；

X' は、 SiR'_2 、 CR'_2 、 $SiR'_2SiR'_2$ 、 $CR'_2CR'_2$ 、 $CR' = CR'$ 、 $CR'_2SiR'_2$ 又は GeR'_2 （式中、 R' は、各存在で独立して、水素又はシリル、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ及びこれらの組合せから選択される基であり、該 R' は、30個までの炭素又はケイ素原子を有する）に相当する「制限幾何触媒」が挙げられる。

【0082】

前記制限幾何金属複合体の具体的な例として、式、

【化9】



,

（式中、

Ar は、6～30個の水素以外の原子のアリール基であり；

R^4 は、各存在で独立して、水素、 Ar 、又はヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルゲルミル、ハライド、ヒドロカルビルオキシ、トリヒドロカルビルシリル、ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ、ジ（ヒドロカルビル）アミノ、ヒドロカルバジルアミノ、ヒドロカルビルイミノ、ジ（ヒドロカルビル）ホスフィノ、ヒドロカルバジルホスフィノ、ヒドロカルビルスルフィド、ハロ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ置換ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル置換ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル置換ヒドロカルビル、ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ置換ヒドロカルビル、ジ（ヒドロカルビル）アミノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビレンアミノ置換ヒドロカルビル、ジ（ヒドロカルビル）ホスフィノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビレンホスフィノ置換ヒドロカルビル又はヒドロカルビルスルフィド置換ヒドロカルビルから選択される Ar 以外の基であり、該 R 基は、40個までの水素原子以外の原子を有し、場合によっては2個の隣接する R^4 基は一緒に結合して、ポリ環状縮合環基を形成してもよく；

M はチタニウムであり；

X' は、 SiR^6_2 、 CR^6_2 、 $SiR^6_2SiR^6_2$ 、 $CR^6_2CR^6_2$ 、 $CR^6 = CR^6$ 、 $CR^6_2SiR^6_2$ 、 BR^6 、 BR^6L' 、又は GeR^6_2 であり；

Y は、-O-、-S-、-NR⁵-、-PR⁵-、-NR⁵₂又はPR⁵₂であり；

10

20

30

40

50

R^5 は、各存在で独立して、ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル又はトリヒドロカルビルシリルヒドロカルビルであり、該 R^5 は、20個までの水素以外の原子を有し、場合によっては、2個の R^5 基又は R^5 とY又はZとが一緒になって環構造を形成し；

R^6 は、各存在で独立して、水素、又はヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、-NR₂及びこれらの組合せから選択される基であり、該 R^6 は、20個までの水素ではない原子を有し、場合によっては、2個の R^6 基、又は R^6 とZとが一緒になって環構造を形成し；

Zは、場合によっては R^5 、 R^6 又はXに結合する中性ジエン、モノデンテート(monodentate)又はポリデンテートルイス塩基であり；

Xは、水素、60個までの水素ではない原子を有する1価のアニオン性リガンド基、又は2個のX基が一緒に結合して2価のリガンド基を形成し；

Xは1又は2であり；

Zは0、1又は2である)に相当する化合物が挙げられる。

【0083】

前記金属複合体の好ましい例は、シクロペントジエニル又はインデニル基の3位又は4位が両方ともAr基で置換されている。

【0084】

前記金属複合体の例として、

(3-フェニルシクロペントジエニル-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタニウムジクロライド、

(3-フェニルシクロペントジエニル-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタニウムジメチル、

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

(3-(ピロール-1-イル)シクロペントジエニル-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタニウムジクロライド、

(3-(ピロール-1-イル)シクロペントジエニル-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタニウムジメチル、

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

(3-(1-メチルピロール-3-イル)シクロペントジエニル-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタニウムジクロライド、

(3-(1-メチルピロール-3-イル)シクロペントジエニル-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタニウムジメチル、

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

(3,4-ジフェニルシクロペントジエニル-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタニウムジクロライド、

(3,4-ジフェニルシクロペントジエニル-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタニウムジメチル、

(3,4-ジフェニルシクロペントジエニル-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタニウム(II)1,3-ペンタジエン；

(3-(3-N,N-ジメチルアミノ)フェニル)シクロペントジエニル-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタニウムジクロライド、

(3-(3-N,N-ジメチルアミノ)フェニルシクロペントジエニル-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタニウムジメチル、

(3-(3-N,N-ジメチルアミノ)フェニルシクロペントジエニル-1-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタニウム(II)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン；

(3-(4-メトキシフェニル)-4-メチルシクロペントジエニル-1-イル)ジメチル

10

20

30

40

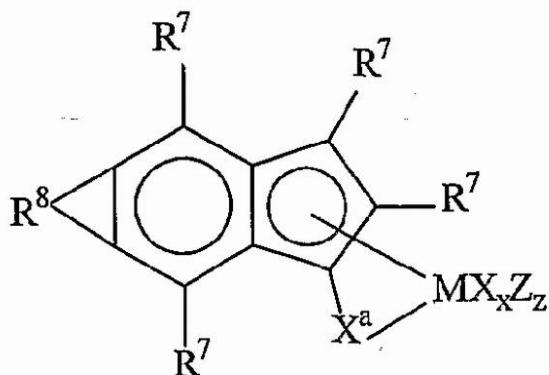
50

t - ブチルアミド) シランチタニウム (II) 1 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタジエン ;
 (2 , 3 , 4 , 5 - テトラフェニルシクロペンタジエン - 1 - イル) ジメチル (t - ブチルアミド) シランチタニウムジクロライド、
 (2 , 3 , 4 , 5 - テトラフェニルシクロペンタジエン - 1 - イル) ジメチル (t - ブチルアミド) シランチタニウムジメチル、及び
 (2 , 3 , 4 , 5 - テトラフェニルシクロペンタジエン - 1 - イル) ジメチル (t - ブチルアミド) シランチタニウム (II) 1 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタジエンが挙げられる。

【0085】

10

本明細書の使用に適切な金属複合体の追加の例として、
 式、
 【化10】



20

(式中、

Mは、+2、+3又は+4の形式的な酸化状態で、チタニウムであり；

R⁷は各存在で独立して、ヒドリド、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、ハライド、ヒドロカルビルオキシ、ヒドロカルビルシロキシ、ヒドロカルビルシリルアミノ、ジ(ヒドロカルビル)アミノ、ヒドロカルビレンアミノ、ジ(ヒドロカルビル)ホスフィノ、ヒドロカルビレン-ホスフィノ、ヒドロカルビルスルフィド、ハロ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ置換ヒドロカルビル、シリル置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシロキシ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリルアミノ置換ヒドロカルビル、ジ(ヒドロカルビル)アミノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビレンアミノ置換ヒドロカルビル、ジ(ヒドロカルビル)ホスフィノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビレンホスフィノ置換ヒドロカルビル又はヒドロカルビルスルフィド置換ヒドロカルビルであり、該R⁷基は、40個までの水素ではない原子を有し、場合によっては、2以上の前記基と一緒にになって、2価の誘導体を形成してもよく；

R⁸は、金属複合体の残部と縮合構造を形成する、2価のヒドロカルビレン又は置換ヒドロカルビレン基であり、該R⁸は、1~30個の水素ではない原子を含有し；

X^aは、2価の部分、又は1個の - 結合と、Mと配位共有結合を形成し得る、中性の2個の電子対とを含む部分であり、該X^aは、ホウ素又は元素周期表の第14族のメンバーを含み、及び窒素、リン、イオウ又は酸素も含み；

Xは、60個までの原子を有する、1価のアニオン性リガンド基であって、環状、非局在化、結合リガンド基であるリガンドのクラスは除き、場合によっては、2個のX基が一緒にになって、2価のリガンド基を形成し；

Zは、各存在で独立して、20個までの原子を有する中性配位性化合物であり；

xは0、1又は2であり；

zは0又は1である)に対応するポリ環状複合体がある。

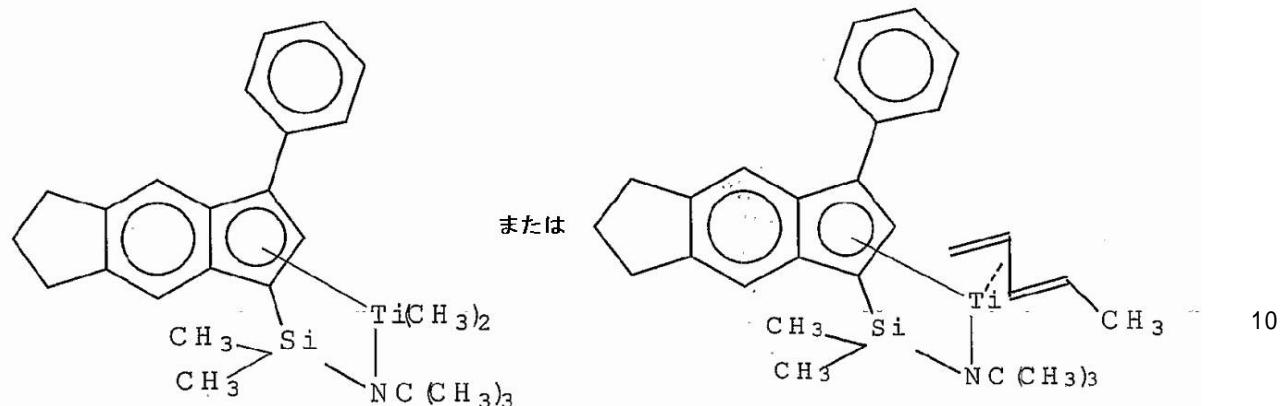
【0086】

そのような複合体の好ましい例は、式、

40

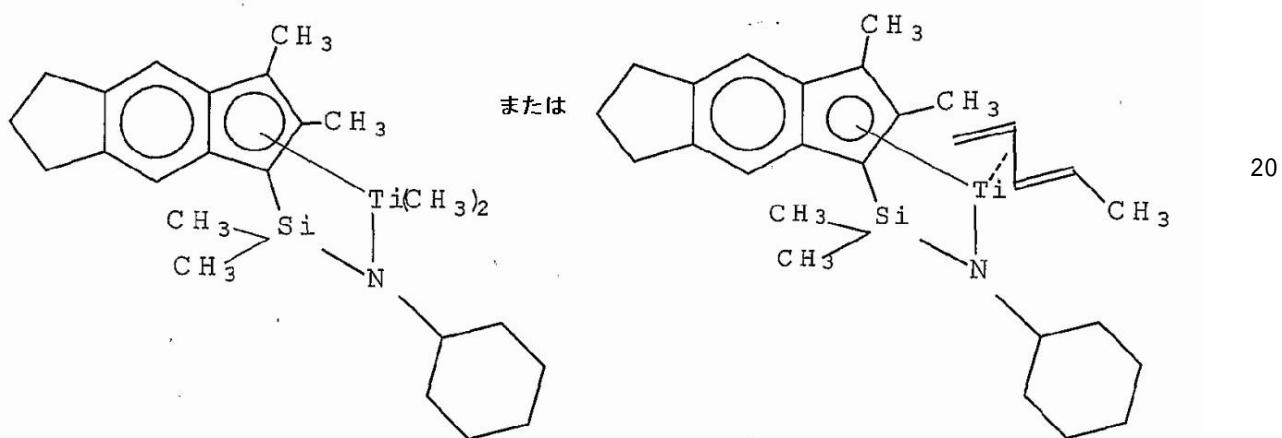
50

【化11】



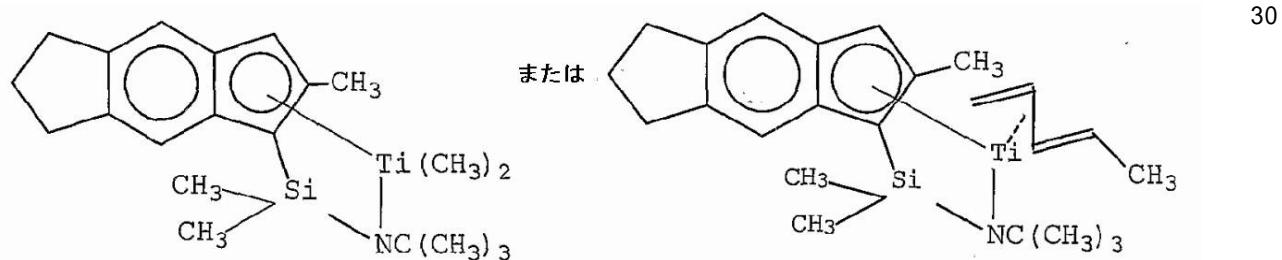
に対応する 3 - フェニル - 置換 - インデセニル複合体、式、

【化12】



に対応する 2 , 3 - ジメチル置換 - インデセニル複合体、又は式、

【化13】



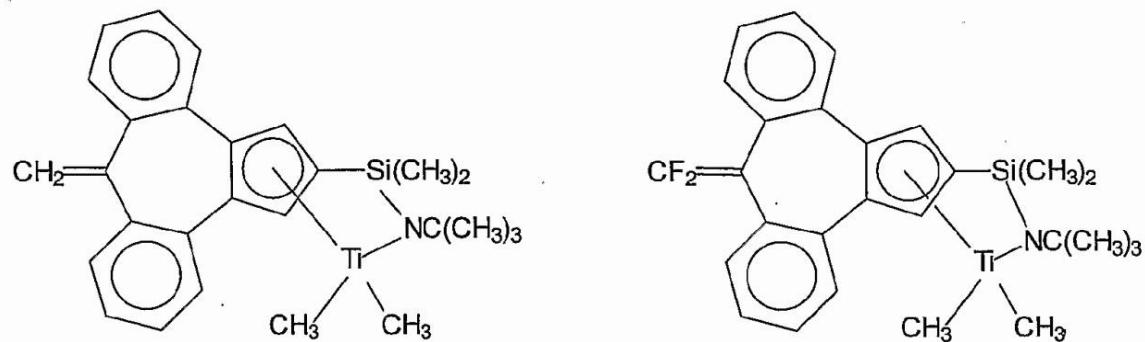
に対応する 2 - メチル - 置換 - インデセニル複合体である。

【0087】

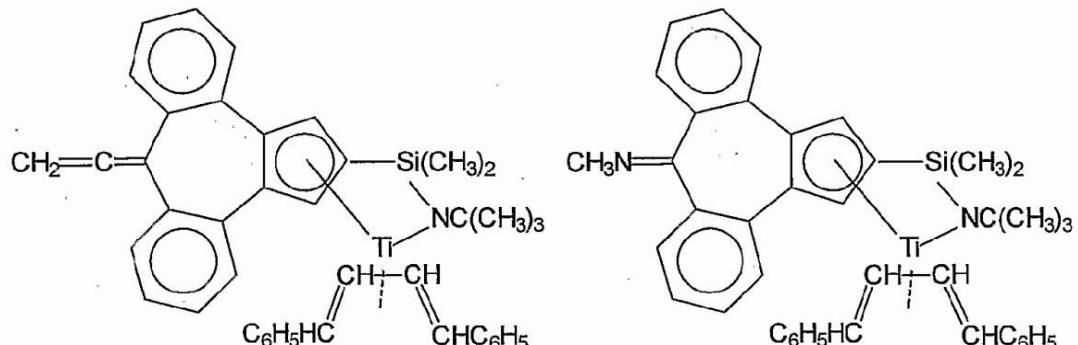
本発明に従って有用に使用される金属複合体の追加の例として、以下の式で表されるものが挙げられる。

40

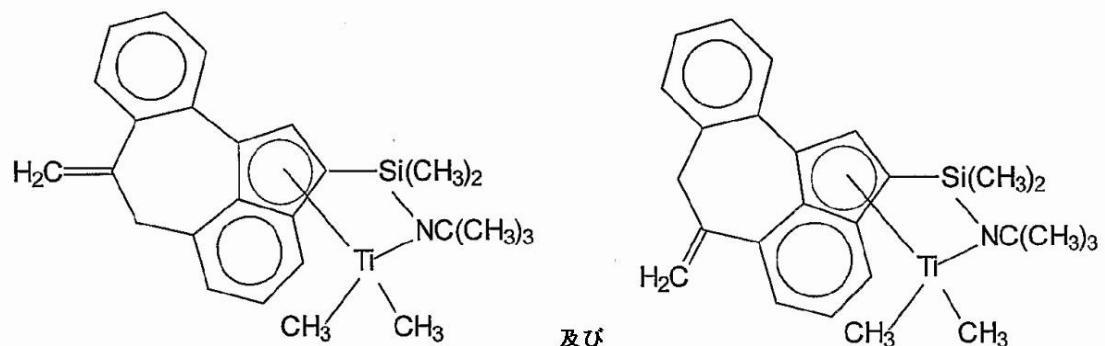
【化14】



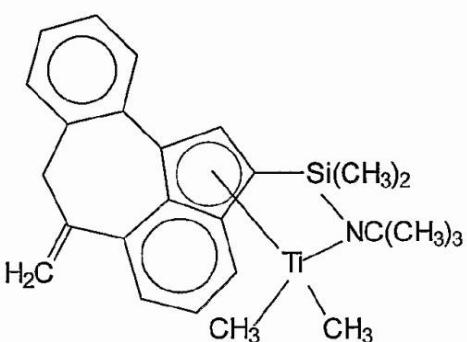
10



20



及び



30

【0088】

具体的な金属複合体として、以下が挙げられる。

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

(8 - メチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [e , h] アズレン - 1 - イル) - N - (1 , 1 - ジメチルエチル) ジメチルシランアミドチタニウム (I I) 1 , 3 - ペンタジエン

(8 - メチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [e , h] アズレン - 1 - イル) - N - (1 , 1 - ジメチルエチル) ジメチルシランアミドチタニウム (I I I) 2 - (N , N - ジメチルアミノ) ベンジル、

(8 - メチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [e , h] アズレン - 1 - イル) - N - (1 , 1 - ジメチルエチル) ジメチルシランアミドチタニウム (I V) ジクロライド、

(8 - メチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [e , h] アズレン - 1 - イル) - N - (1 , 1 - ジメチルエチル) ジメチルシランアミドチタニウム (I V) ジメチル、

(8 - メチレン - 1 , 8 - ジヒドロジベンゾ [e , h] アズレン - 1 - イル) - N - (1 , 1 - ジメチルエチル) ジメチルシランアミドチタニウム (I V) ジベンジル、

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

40

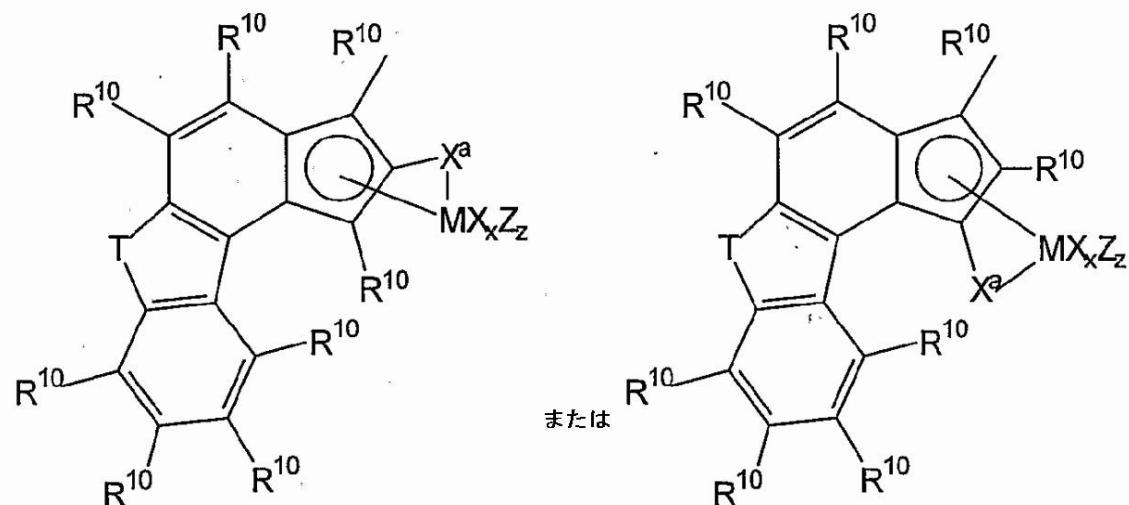
50

(8-ジフルオロメチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ[e, h]アズレン-1-イル)
 -N-(1, 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタニウム(II)1, 3-ペ
 ンタジエン、
 (8-ジフルオロメチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ[e, h]アズレン-1-イル)
 -N-(1, 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタニウム(III)2-(N
 , N-ジメチルアミノ)ベンジル、
 (8-ジフルオロメチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ[e, h]アズレン-1-イル)
 -N-(1, 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタニウム(IV)ジクロライ
 ド、
 (8-ジフルオロメチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ[e, h]アズレン-1-イル) 10
 -N-(1, 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタニウム(IV)ジメチル、
 (8-ジフルオロメチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ[e, h]アズレン-1-イル)
 -N-(1, 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタニウム(IV)ジベンジル
 、
 (8-メチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ[e, h]アズレン-2-イル) -N-(1
 , 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタニウム(II)1, 4-ジフェニル-
 1, 3-ブタジエン、
 (8-メチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ[e, h]アズレン-2-イル) -N-(1
 , 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタニウム(II)1, 3-ペ
 ンタジエン、
 (8-メチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ[e, h]アズレン-2-イル) -N-(1
 , 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタニウム(III)2-(N, N-ジメ
 チルアミノ)ベンジル、
 (8-メチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ[e, h]アズレン-2-イル) -N-(1
 , 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタニウム(IV)ジクロライド、
 (8-メチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ[e, h]アズレン-2-イル) -N-(1
 , 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタニウム(IV)ジメチル、
 (8-メチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ[e, h]アズレン-2-イル) -N-(1
 , 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタニウム(IV)ジベンジル、
 (8-ジフルオロメチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ[e, h]アズレン-2-イル) 30
 -N-(1, 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタニウム(II)1, 4-ジ
 フェニル-1, 3-ブタジエン、
 (8-ジフルオロメチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ[e, h]アズレン-2-イル)
 -N-(1, 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタニウム(II)1, 3-ペ
 ンタジエン、
 (8-ジフルオロメチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ[e, h]アズレン-2-イル)
 -N-(1, 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタニウム(III)2-(N
 , N-ジメチルアミノ)ベンジル、
 (8-ジフルオロメチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ[e, h]アズレン-2-イル)
 -N-(1, 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタニウム(IV)ジクロライ
 ド、
 (8-ジフルオロメチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ[e, h]アズレン-2-イル)
 -N-(1, 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタニウム(IV)ジメチル
 、
 (8-ジフルオロメチレン-1, 8-ジヒドロジベンゾ[e, h]アズレン-2-イル)
 -N-(1, 1-ジメチルエチル)ジメチルシランアミドチタニウム(IV)ジベンジル
 , 及びこれらの混合物、特に、位置異性体の混合物。 40

【0089】

本発明による使用のための金属複合体のさらなる例示は、式、

【化15】



10

20

30

40

に対応する。

(式中、Mは、+2、+3又は+4の形式的な酸化状態で、チタニウムであり；

Tは、-NR⁹-又はO-であり；

R⁹は、水素ではない10個までの原子のヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、ジヒドロカルビルボリル、又はハロヒドロカルビルであり；

R¹⁰は、各存在で独立して、水素、ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、ゲルミル、ハライド、ヒドロカルビルオキシ、ヒドロカルビルシロキシ、ヒドロカルビルシリルアミノ、ジ(ヒドロカルビル)アミノ、ヒドロカルビレンアミノ、ジ(ヒドロカルビル)ホスフィノ、ヒドロカルビレン-ホスフィノ、ヒドロカルビルスルフィド、ハロ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ置換ヒドロカルビル、シリル置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシロキシ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリルアミノ置換ヒドロカルビル、ジ(ヒドロカルビル)アミノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビレンアミノ置換ヒドロカルビル、ジ(ヒドロカルビル)ホスフィノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビレンホスフィノ置換ヒドロカルビル、又はヒドロカルビルスルフィド置換ヒドロカルビルであり、該R¹⁰基は、40個までの水素原子を除く原子を有し、場合によっては、2以上の隣接するR¹⁰基は一緒になって、2価の誘導体を形成して、飽和又は不飽和縮合環を形成してもよく；

X¹は、非局在化電子において欠けている2価部分、あるいはそのような部分は、1個の結合とMに配位共有結合を形成することができる中性2電子対とを含み、前記X'は、ホウ素又は元素周期表の第14族のメンバーを含み、窒素、リン、硫黄又は酸素も含み；

Xは、60個までの原子を有する1価のアニオン性リガンド基であって、非局在化電子を介してMに結合する環状リガンド基であるリガンドのクラスは除き、又は2個のX基は、一緒になって2価のアニオン性リガンド基であり；

Zは、各存在で独立して、20個までの原子を有する中性配位性化合物であり；

xは、0、1、2又は3であり；

zは0又は1である。)

【0090】

非常に好ましいTは=N(CH₃)、Xはハロ又はヒドロカルビル、xは2、X'はジメチルシラン、zは0、及びR¹⁰は、それぞれの存在で、水素、20個までの水素を除く原子の、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、ジヒドロカルビルアミノ、ヒドロカルビレンアミノ、ジヒドロカルビルアミノ置換ヒドロカルビル基、又はヒドロカルビレンアミノ置換ヒドロカルビル基であり、場合によっては、2個のR¹⁰基は、一緒に結合してもよい。

【0091】

50

本発明の実施に使用してもよい、前記式の例示的な金属複合体として、さらに以下の化合物が挙げられる。

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

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

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

(t - プチルアミド)ジメチル - [6, 7]ベンゾ - [4, 5: 2', 3'] (1 - メチルイソインドール) - (3H) - インデン - 2 - イル)シランチタニウム (IV) ジクロライド、

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

10

20

30

40

50

(t - プチルアミド) ジ (p - メチルフェニル) - [6 , 7] ベンゾ - [4 , 5 : 2 ' , 3 '] (1 - メチルイソインドール) - (3 H) - インデン - 2 - イル) シランチタニウム (I I I) 2 - (N , N - ジメチルアミノ) ベンジル、
 (t - プチルアミド) ジ (p - メチルフェニル) - [6 , 7] ベンゾ - [4 , 5 : 2 ' , 3 '] (1 - メチルイソインドール) - (3 H) - インデン - 2 - イル) シランチタニウム (I V) ジクロライド、
 (t - プチルアミド) ジ (p - メチルフェニル) - [6 , 7] ベンゾ - [4 , 5 : 2 ' , 3 '] (1 - メチルイソインドール) - (3 H) - インデン - 2 - イル) シランチタニウム (I V) ジメチル、
 (t - プチルアミド) ジ (p - メチルフェニル) - [6 , 7] ベンゾ - [4 , 5 : 2 ' , 3 '] (1 - メチルイソインドール) - (3 H) - インデン - 2 - イル) シランチタニウム (I V) ジベンジル、
 (t - プチルアミド) ジ (p - メチルフェニル) - [6 , 7] ベンゾ - [4 , 5 : 2 ' , 3 '] (1 - メチルイソインドール) - (3 H) - インデン - 2 - イル) シランチタニウム (I V) ビス (トリメチルシリル)、
 (シクロヘキシルアミド) ジ (p - メチルフェニル) - [6 , 7] ベンゾ - [4 , 5 : 2 ' , 3 '] (1 - メチルイソインドール) - (3 H) - インデン - 2 - イル) シランチタニウム (I I) 1 , 4 - ジフェニル - 1 , 3 - ブタジエン、
 (シクロヘキシルアミド) ジ (p - メチルフェニル) - [6 , 7] ベンゾ - [4 , 5 : 2 ' , 3 '] (1 - メチルイソインドール) - (3 H) - インデン - 2 - イル) シランチタニウム (I I) 1 , 3 - ペンタジエン、
 (シクロヘキシルアミド) ジ (p - メチルフェニル) - [6 , 7] ベンゾ - [4 , 5 : 2 ' , 3 '] (1 - メチルイソインドール) - (3 H) - インデン - 2 - イル) シランチタニウム (I I I) 2 - (N , N - ジメチルアミノ) ベンジル、
 (シクロヘキシルアミド) ジ (p - メチルフェニル) - [6 , 7] ベンゾ - [4 , 5 : 2 ' , 3 '] (1 - メチルイソインドール) - (3 H) - インデン - 2 - イル) シランチタニウム (I V) ジクロライド、
 (シクロヘキシルアミド) ジ (p - メチルフェニル) - [6 , 7] ベンゾ - [4 , 5 : 2 ' , 3 '] (1 - メチルイソインドール) - (3 H) - インデン - 2 - イル) シランチタニウム (I V) ジメチル、
 (シクロヘキシルアミド) ジ (p - メチルフェニル) - [6 , 7] ベンゾ - [4 , 5 : 2 ' , 3 '] (1 - メチルイソインドール) - (3 H) - インデン - 2 - イル) シランチタニウム (I V) ジベンジル、及び
 (シクロヘキシルアミド) ジ (p - メチルフェニル) - [6 , 7] ベンゾ - [4 , 5 : 2 ' , 3 '] (1 - メチルイソインドール) - (3 H) - インデン - 2 - イル) シランチタニウム (I V) ビス (トリメチルシリル)。

【 0 0 9 2 】

本発明の実施に使用してもよい例示的な第4族金属複合体として、さらに以下が挙げられる。

(t e r t - プチルアミド) (1 , 1 - ジメチル - 2 , 3 , 4 , 9 , 1 0 - - 1 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - ヘキサヒドロナフタレニル) ジメチルシランチタニウムジメチル、
 (t e r t - プチルアミド) (1 , 1 , 2 , 3 - テトラメチル - 2 , 3 , 4 , 9 , 1 0 - - 1 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 - ヘキサヒドロナフタレニル) ジメチルシランチタニウムジメチル、
 (t e r t - プチルアミド) (テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル) ジメチルシランチタニウムジベンジル、
 (t e r t - プチルアミド) (テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル) ジメチルシランチタニウムジメチル、
 (t e r t - プチルアミド) (テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル) - 1 , 2 - エタンジイルチタニウムジメチル、

10

20

30

40

50

(tert-ブチルアミド) (テトラメチル-⁵-インデンイル)ジメチルシランチタニウムジメチル、
 (tert-ブチルアミド) (テトラメチル-⁵-シクロ pentatジエニル)ジメチルシランチタニウム(II)2-(ジメチルアミノ)ベンジル、
 (tert-ブチルアミド) (テトラメチル-⁵-シクロ pentatジエニル)ジメチルシランチタニウム(II)アリル、
 (tert-ブチルアミド) (テトラメチル-⁵-シクロ pentatジエニル)ジメチルシランチタニウム(II)2,4-ジメチルペンタジエニル、
 (tert-ブチルアミド) (テトラメチル-⁵-シクロ pentatジエニル)ジメチルシランチタニウム(II)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、
 (tert-ブチルアミド) (テトラメチル-⁵-シクロ pentatジエニル)ジメチルシランチタニウム(II)1,3-ペンタジエン、
 (tert-ブチルアミド) (2-メチルインデンイル)ジメチルシランチタニウム(I)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、
 (tert-ブチルアミド) (2-メチルインデンイル)ジメチルシランチタニウム(I)2,4-ヘキサジエン、
 (tert-ブチルアミド) (2-メチルインデンイル)ジメチルシランチタニウム(I)V)2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、
 (tert-ブチルアミド) (2-メチルインデンイル)ジメチルシランチタニウム(I)V)イソブレン、
 (tert-ブチルアミド) (2-メチルインデンイル)ジメチルシランチタニウム(I)V)1,3-ブタジエン、
 (tert-ブチルアミド) (2,3-ジメチルインデンイル)ジメチルシランチタニウム(I)V)2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、
 (tert-ブチルアミド) (2,3-ジメチルインデンイル)ジメチルシランチタニウム(I)V)イソブレン、
 (tert-ブチルアミド) (2,3-ジメチルインデンイル)ジメチルシランチタニウム(I)V)ジメチル、
 (tert-ブチルアミド) (2,3-ジメチルインデンイル)ジメチルシランチタニウム(I)V)ジベンジル、
 (tert-ブチルアミド) (2,3-ジメチルインデンイル)ジメチルシランチタニウム(I)V)1,3-ブタジエン、
 (tert-ブチルアミド) (2,3-ジメチルインデンイル)ジメチルシランチタニウム(I)I)1,3-ペンタジエン、
 (tert-ブチルアミド) (2,3-ジメチルインデンイル)ジメチルシランチタニウム(I)I)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、
 (tert-ブチルアミド) (2-メチルインデンイル)ジメチルシランチタニウム(I)I)1,3-ペンタジエン、
 (tert-ブチルアミド) (2-メチルインデンイル)ジメチルシランチタニウム(I)V)ジメチル、
 (tert-ブチルアミド) (2-メチルインデンイル)ジメチルシランチタニウム(I)V)ジベンジル、
 (tert-ブチルアミド) (2-メチル-4-フェニルインデンイル)ジメチルシランチタニウム(II)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、
 (tert-ブチルアミド) (2-メチル-4-フェニルインデンイル)ジメチルシランチタニウム(II)1,3-ペンタジエン、
 (tert-ブチルアミド) (2-メチル-4-フェニルインデンイル)ジメチルシランチタニウム(II)2,4-ヘキサジエン
 (tert-ブチルアミド) (テトラメチル-⁵-シクロ pentatジエニル)ジメチルシランチタニウム(I)V)1,3-ブタジエン、

10

20

30

40

50

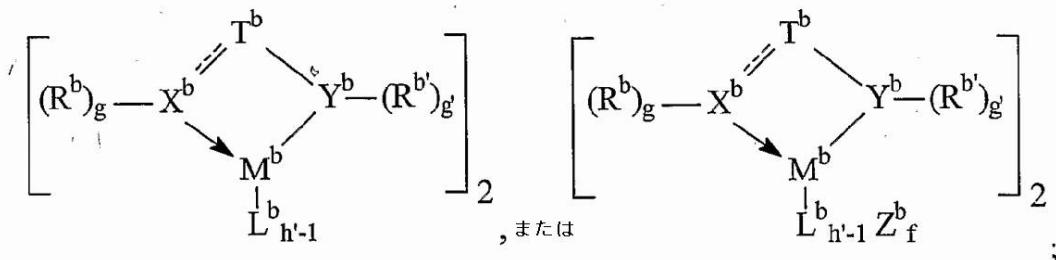
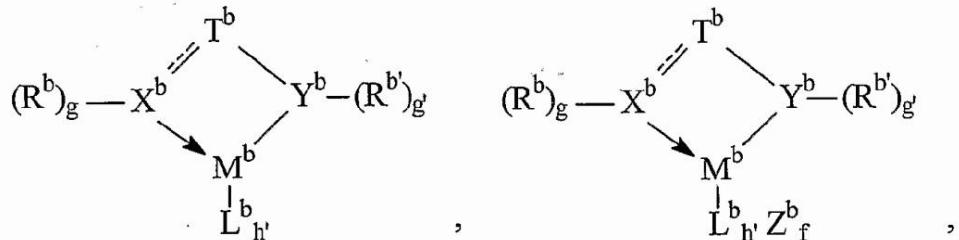
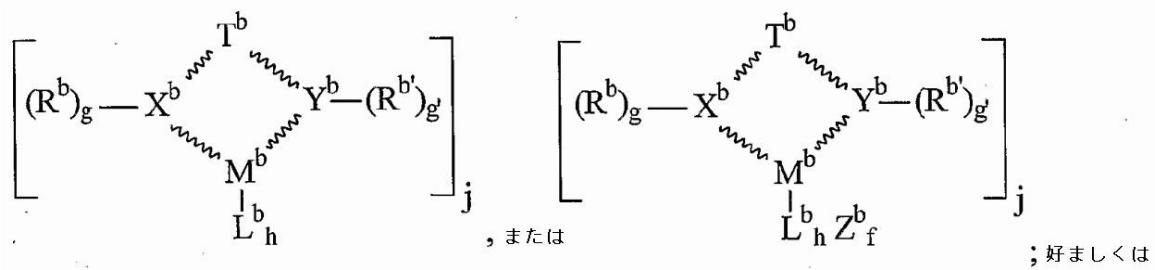
(tert-ブチルアミド) (テトラメチル-⁵-シクロ pentadienyl)ジメチルシリ
ランチタニウム (IV) 2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、
(tert-ブチルアミド) (テトラメチル-⁵-シクロ pentadienyl)ジメチルシリ
ランチタニウム (IV) イソブレン、
(tert-ブチルアミド) (テトラメチル-⁵-シクロ pentadienyl)ジメチルシリ
ランチタニウム (II) 1, 4-ジベンジル-1, 3-ブタジエン、
(tert-ブチルアミド) (テトラメチル-⁵-シクロ pentadienyl)ジメチルシリ
ランチタニウム (II) 2, 4-ヘキサジエン、
(tert-ブチルアミド) (テトラメチル-⁵-シクロ pentadienyl)ジメチルシリ
ランチタニウム (II) 3-メチル-1, 3-ペンタジエン、
(tert-ブチルアミド) (2, 4-ジメチル pentadienyl-3-イル)ジメチルシリ
ランチタニウムジメチル、
(tert-ブチルアミド) (6, 6-ジメチルシクロヘキサジエニル)ジメチルシリ
ランチタニウムジメチル、
(tert-ブチルアミド) (1, 1-ジメチル-2, 3, 4, 9, 10- -1, 4,
5, 6, 7, 8-ヘキサヒドロナフタレン-4-イル)ジメチルシリ
ランチタニウムジメチル、
(tert-ブチルアミド) (1, 1, 2, 3-テトラメチル-2, 3, 4, 9, 10-
-1, 4, 5, 6, 7, 8-ヘキサヒドロナフタレン-4-イル)ジメチルシリ
ランチタニウムジメチル、
(tert-ブチルアミド) (テトラメチル-⁵-シクロ pentadienyl)メチルフェニ
ルシリ
ランチタニウム (IV) ジメチル、
(tert-ブチルアミド) (テトラメチル-⁵-シクロ pentadienyl)メチルフェニ
ルシリ
ランチタニウム (II) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、
1-(tert-ブチルアミド)-2-(テトラメチル-⁵-シクロ pentadienyl)
エタンジイルチタニウム (IV) ジメチル、及び
1-(tert-ブチルアミド)-2-(テトラメチル-⁵-シクロ pentadienyl)
エタンジイル-チタニウム (II) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン。
【0093】

他の非局在化 結合複合体、特に、他の第4族金属を含有するものも、当然、当業者には明らかになる。中でも、国際公開第03/78480号、第03/78483号、第02/92610号、第02/02577号パンフレット、米国特許出願第US 2003/0004286号及び米国特許第6,515,155号、第6,555,634号、第6,150,297号、第6,034,022号、第6,268,444号、第6,015,868号、第5,866,704号及び第5,470,993号明細書に開示されている。

【0094】

本明細書で有用に使用される金属複合体の他の例として、式、

【化16】



好ましくは

に対応する多価ルイス塩基化合物が挙げられる。

上記式中、 T^b は、架橋基であり、好ましくは、2個又はそれ以上の水素以外の原子を含有し、 X^b 及び $Y^{b'}$ は、それぞれ独立して、窒素、硫黄、酸素及びリンからなる群より選択され；より好ましくは X^b 及び $Y^{b'}$ は、両方とも窒素であり、R^b及びR^{b'}は、各存在で独立して、水素又は場合によっては1以上のヘテロ原子を含有するC₁₋₅₀ヒドロカルビル基、又はその不活性置換誘導体である。適切なR^b及びR^{b'}基の限定ではない例示として、アルキル、アルケニル、アリール、アラルキル、(ポリ)アルキルアリール及びシクロアルキル基、ならびにこれらの窒素、リン、酸素及びハロゲン置換誘導体が挙げられる。適切なR^b及びR^{b'}基の具体的な例として、メチル、エチル、イソプロピル、オクチル、フェニル、2,6-ジメチルフェニル、2,6-ジ(イソブロピル)フェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、ペンタフルオロフェニル、3,5-トリフルオロメチルフェニル及びベンジルが挙げられる。

gは0又は1である。

M^bは、元素周期表の第3～15族、又はランタノイド系列から選択される金属元素である。好ましくは、M^bは、第3～13族金属であり、より好ましくはM^bは、第4～10属金属である。L^bは、1～50個の水素ではない原子を含有する1価、2価、又は3価のアニオン性リガンドである。適切なL^b基の例として、ハライド；ヒドリド；ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ；ジ(ヒドロカルビル)アミド；ヒドロカルビレンアミド、ジ(ヒドロカルビル)ホスフィド；ヒドロカルビルスルフィド；ヒドロカルビルオキシ；トリ(ヒドロカルビルシリル)アルキル；及びカルボン酸塩が挙げられる。より好ましいL^b基は、C₁₋₂₀アルキル、C₇₋₂₀アラルキル、及び塩化物である。

hは、1～6の整数であり、好ましくは1～4の整数、より好ましくは1～3の整数であり、jは、1又は2であり、h×jの値は、電荷バランスを取るように選択される。

Z^bは、M^bに配位した中性リガンド基であり、50個までの水素ではない原子を含有する

10

20

30

40

50

。好ましい Z^b 基として、脂肪族及び芳香族アミン類、ホスフィン類及びエーテル類、アルケン、アルカジエン、及びこれらの不活性置換誘導体が挙げられる。適切な不活性置換基として、ハロゲン、アルコキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ジ(ヒドロカルビル)アミン、トリ(ヒドロカルビル)シリル、及びニトリル基が挙げられる。好ましい Z^b 基として、トリフェニルホスフィン、テトラヒドロフラン、ピリジン、及び 1, 4-ジフェニルブタジエンが挙げられる。

f は、1 ~ 3 の整数である。

2 又は 3 個の T^b 、 R^b 及び $R^{b'}$ は、一緒に結合し、單一又は複数の環構造を形成してもよい。

h は、1 ~ 6 の整数であり、好ましくは 1 ~ 4 の整数、より好ましくは 1 ~ 3 の整数である。 10

【化 17】



は、電子的相互反応の任意の形を示し、ネットクーロン吸引力、特に配位又は共有結合を含み、多重結合を含有する。

矢印は、配位結合を示し、及び 20

点線は、場合によっては二重結合であることを示す。

【0095】

一実施形態では、 X^b に關し、 R^b が比較的低い立体障害を有するのが好ましい。この実施形態では、最も好ましい R^b 基は、直鎖アルキル基、直鎖アルケニル基、最も近い分岐点が X^b から少なくとも 3 原子取り除かれる分岐鎖アルキル基、及びそのハロ、ジヒドロカルビルアミノ、アルコキシ又はトリヒドロカルビルシリル置換誘導体である。この実施形態において、非常に好ましい R^b 基は、 C_{1-8} 直鎖アルキル基である。

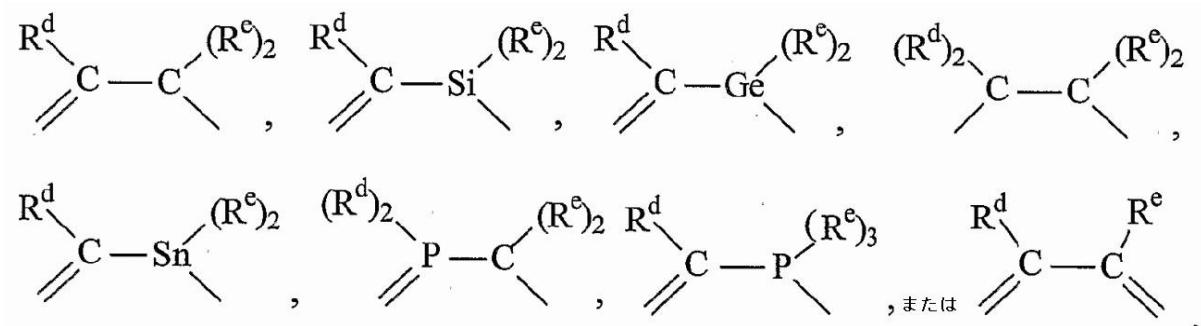
【0096】

この実施形態において、同時に、 R^b 、 Y^b は、 Y^b に關して比較的高い立体障害を有するのが好ましい。この実施形態に關して適切な R^b 、基の限定ではない例示として、1 以上の第二又は第三炭素中心を含有するアルキル又はアルケニル基、シクロアルキル、アリール、アルカリル、脂肪族又は芳香族ヘテロ環状基、有機又は無機オリゴマー、ポリマー又は環状基、及びこれらのハロ、ジヒドロカルビルアミノ、アルコキシ又はトリヒドロカルビルシリル置換誘導体が挙げられる。この実施形態における好ましい R^b 、基は、3 ~ 40 30 、より好ましくは 3 ~ 30、最も好ましくは 4 ~ 20 個の水素を除く原子を含有し、分岐状又は環状である。

【0097】

好ましい T^b 基の例は、以下の式に対応する構造体である。

【化 18】



(式中、

各 R^d は、 C_{1-10} ヒドロカルビル基、好ましくは、メチル、エチル、n-プロピル、i

50

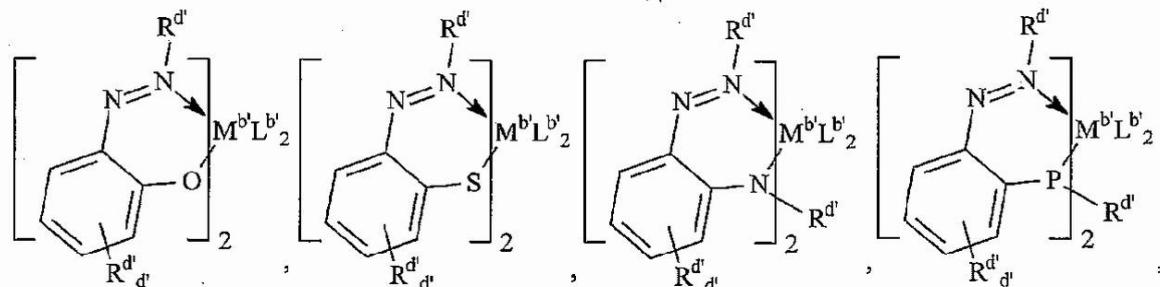
- プロピル、t - プチル、フェニル、2, 6 - ジメチルフェニル、ベンジル、又はトリルである。各 R^e は、C₁₋₁₀ ヒドロカルビル、好ましくは、メチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、t - プチル、フェニル、2, 6 - ジメチルフェニル、ベンジル、又はトリルである。さらに、2 以上の R^d 又は R^e 基、あるいは R^d 及び R^e 基の混合物は、一緒になって、ヒドロカルビル基の多価誘導体、例えば、1, 4 - プチレン、1, 5 - ペンチレン、又は多環状縮合環、多価ヒドロカルビル基又はヘテロヒドロカルビル基、例えば、ナフタレン - 1, 8 - ジイルを形成してもよい。)

〔 0 0 9 8 〕

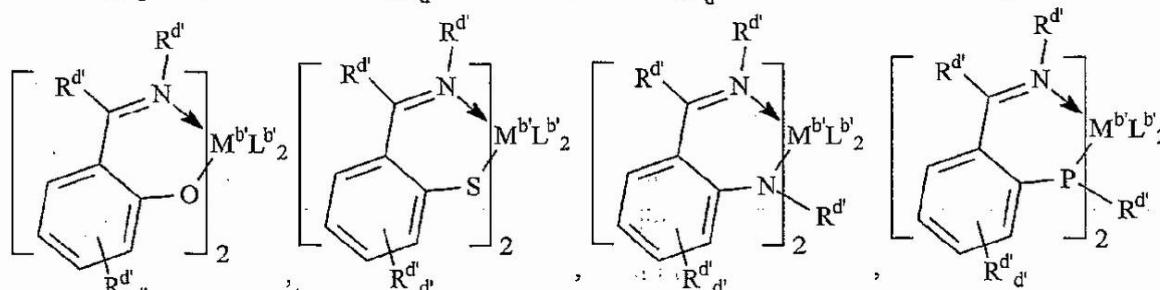
前記多価ルイス塩基複合体の好ましい例示として、

【化 1 9 】

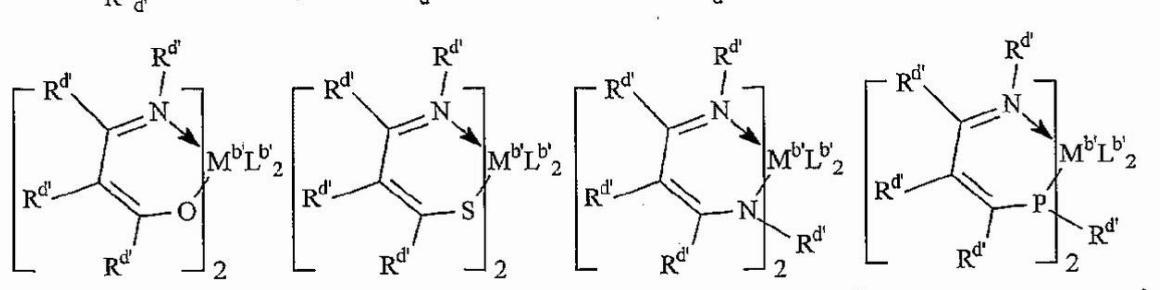
10



20



30



48

が挙げられ、

式中、 R^d' は、各存在において、独立して、水素及び場合によっては1以上のヘテロ原子を含有する C_{1-50} ヒドロカルビル基からなる群より選択され、又はその不活性置換誘導体であり、さらに場合によっては、2個の隣接する R^d' 基は一緒になって、2価の架橋基を形成してもよく；

d' は 4 であり。

M^{b+} は、第4族金属、好みしくは、チタニウム又はハフニウム、あるいは第10属金属、好みしくは Ni 又は Pd であり：

上トは、50個までの水素ではない原子の1価のリガンドであり、好ましくは、ハライド

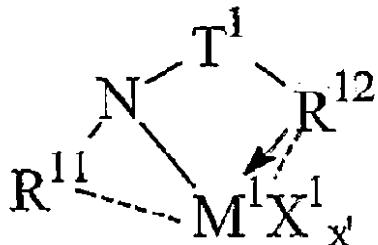
50

又はヒドロカルビル、あるいは2個のL^b基が一緒になって、2価又は中性リガンド基であり、好ましくは、C₂₋₅₀ヒドロカルビレン、ヒドロカルバジイル又はジエン基である。

【0099】

本発明で使用される多価ルイス塩基複合体は、第4族金属誘導体、特に、式に対応するヒドロカルビルアミン置換ヘテロアリール化合物のハフニウム誘導体を特に含む。

【化20】



10

(式中、

R¹¹は、1～30個の水素ではない原子を含有するアルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、及びこれらの不活性置換誘導体から選択され、あるいはこれらの2価の誘導体であり；

T¹は、水素以外の1～41個の原子、好ましくは水素以外の1～20個の原子を有する2価の架橋基、最も好ましくはモノ又はジC₁₋₂₀ヒドロカルビル置換メチレン又はシラン基であり；

R¹²は、ルイス塩基官能基を含有するC₅₋₂₀ヘテロアリール基、特にピリジン-2-イル又は置換ピリジン-2-イル基、あるいはこれらの2価の誘導体であり；

M¹は、第4族金属、好ましくはハフニウムであり；

X¹は、アニオン性、中性又はジアニオン性リガンド基であり；

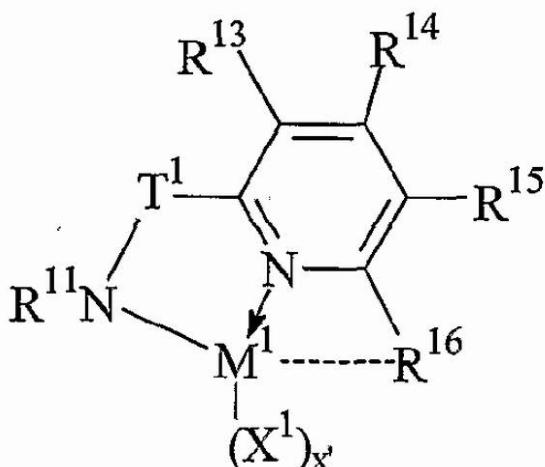
x'は、前記X¹基の数を示す0～5の数であり；

結合、任意の結合、及び電子供与性相互作用は、それぞれ、線、点線及び矢印で示す。)

【0100】

好ましい複合体は、リガンド形成が、アミン基からの水素の脱離に起因し、場合によつては1以上の追加の基、特にR¹²からの喪失に起因するものである。さらに、ルイス塩基官能基、好ましくは電子対からの電子供与は、金属中心に追加の安定性を与える。好ましい金属複合体は、式、

【化21】



30

40

(式中、

M¹、X¹、x'、R¹¹及びT¹は、先に規定した通りであり、

R¹³、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶は、水素、ハロ、又は20個までの水素ではない原子のアルキ

50

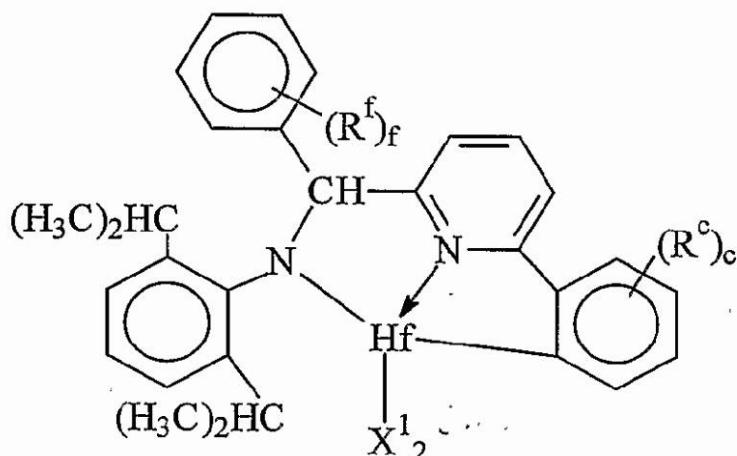
ル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、又はシリル基であり、あるいは、隣接する R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 又は R^{16} 基は、一緒に結合し、縮合環誘導体を形成してもよく、

結合、任意の結合及び電子対供与性相互反応は、それぞれ、線、点線及び矢印で示す)に對応する。

【0101】

前記金属複合体のより好ましい例は、式、

【化22】



10

20

(式中、

M^1 、 X^1 及び X^2 は、先に規定した通りであり、

R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、先に規定した通りであり、好ましい R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、水素又は C_{1-4} アルキル、及び R^{16} は C_{6-20} アリール、最も好ましくはナフタレンイルであり；

R^a は、各存在で独立して、 C_{1-4} アルキルであり、 a は 1 ~ 5 であり、最も好ましい R^a は、窒素に対し 2 個のオルソ位で、イソプロピル又は t - ブチルであり；

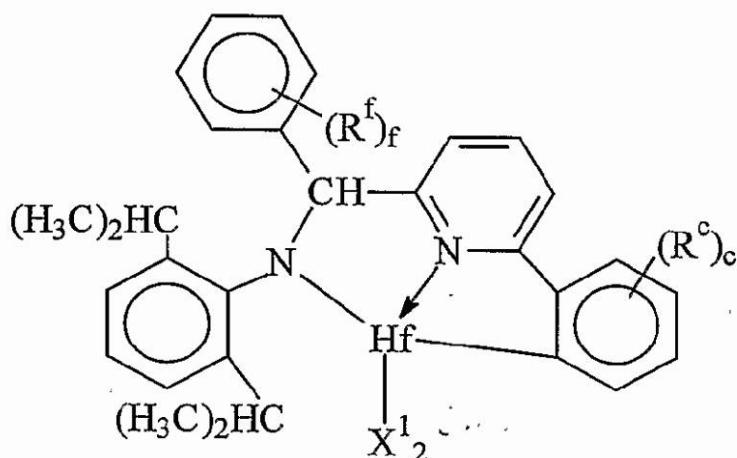
R^{17} 及び R^{18} は、各存在で独立して、水素、ハロゲン、又は C_{1-20} アルキル又はアリール基であり、最も好ましくは、 R^{17} 及び R^{18} の 1 個が水素で、残りが C_{6-20} アリール基であり、特に、2 - イソプロピル、フェニル又は縮合ポリ環状アリール基であり、最も好ましくはアントラセニル基であり、

結合、任意の結合及び電子対供与性相互反応は、それぞれ、線、点線及び矢印で示す)に對応する。

【0102】

本明細書の使用に関し非常に好ましい金属複合体は、式、

【化23】



40

50

(式中、 X^1 は、各存在で、ハライド、N,N-ジメチルアミド、又はC₁₋₄アルキルであり、好ましくは、各存在で、 X^1 はメチルであり；

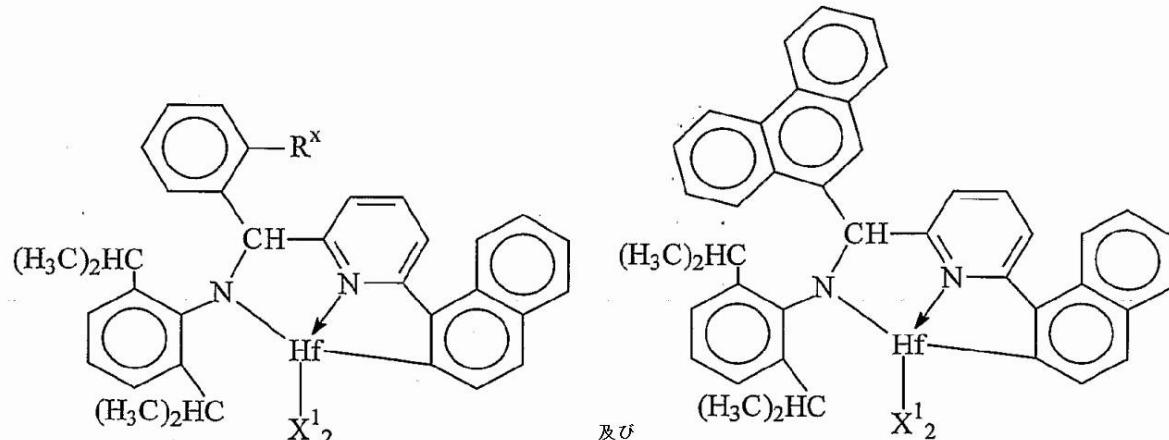
R^fは、各存在で独立して、水素、ハロゲン、C₁₋₂₀アルキル又はC₆₋₂₀アリールであり、あるいは2個の隣接するR^f基は、一緒に結合して、環を形成し、fは1～5であり；R^cは、各存在で独立して、水素、ハロゲン、C₁₋₂₀アルキル又はC₆₋₂₀アリールであり、あるいは2個の隣接するR^c基は、一緒に結合して、環を形成し、cは1～5である)に対応する。

【0103】

本発明による使用のための金属複合体の最も好ましい例は、以下の式、

【化24】

10



20

及び

,

(式中、

R^xは、C₁₋₄アルキル又はシクロアルキルであり、好ましくはメチル、イソプロピル、t-ブチル又はシクロヘキシルであり、

X¹は、各存在で、ハライド、N,N-ジメチルアミド、又はC₁₋₄アルキルであり、好ましくはメチルである)の複合体である。

【0104】

本発明に従って有用に使用される金属複合体の例として以下のものが挙げられる。

30

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

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

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

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

40

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

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

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

[N-(2,6-ジ(1-メチルエチル)フェニル)アミド](フェナントレン-5-イ

50

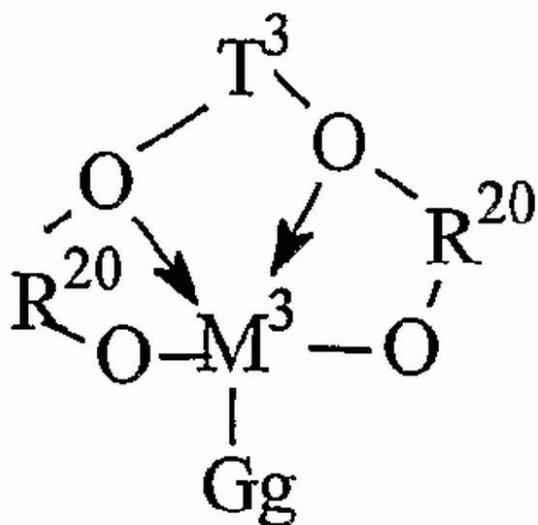
ル) (- ナフタレン - 2 - ジイル (6 - ピリジン - 2 - ジイル) メタン)] ハフニウムジ (N , N - ジメチルアミド) ; 及び
[N - (2 , 6 - ジ (1 - メチルエチル) フェニル) アミド] (フェナントレン - 5 - イル) (- ナフタレン - 2 - ジイル (6 - ピリジン - 2 - ジイル) メタン)] ハフニウムジクロライド。

【 0105 】

本発明において使用される金属複合体を調製するのに使用される反応条件の下、ピリジン - 2 - イル基の 6 位に置換した - ナフタレン基の 2 位の水素が脱離され、それによつて、金属が得られたアミド基及び - ナフタレニル基の 2 位の両方に共有結合した金属複合体を独自に形成し、同時に窒素原子の電子対を介して、ピリジニル窒素原子に配位することによって安定化する。

【 0106 】

本明細書の使用のための多価ルイス塩基の追加の適切な金属複合体として、式、
【 化 25 】



(式中、

R²⁰ は、 5 ~ 20 個の水素ではない原子を含有する芳香族又は不活性置換芳香族基、又はその多価誘導体であり；

T³ は、 1 ~ 20 個の水素ではない原子を有するヒドロカルビレン又はシラン基、又はその不活性置換誘導体であり；

M³ は、 第 4 族金属であり、好ましくはジルコニウム又はハフニウムであり；

G は、 アニオン性、中性又はジアニオン性リガンド基であり；好ましくは、 20 個までの水素ではない原子を有するハライド、ヒドロカルビル又はジヒドロカルビルアミド基であり；

g は、 そのような G 基の数を示す 1 ~ 5 の数字であり；

結合及び電子供与性相互反応は、それぞれ、線及び矢印で示す) に対応する化合物が挙げられる。

【 0107 】

好ましくは、 そのような複合体は、式、

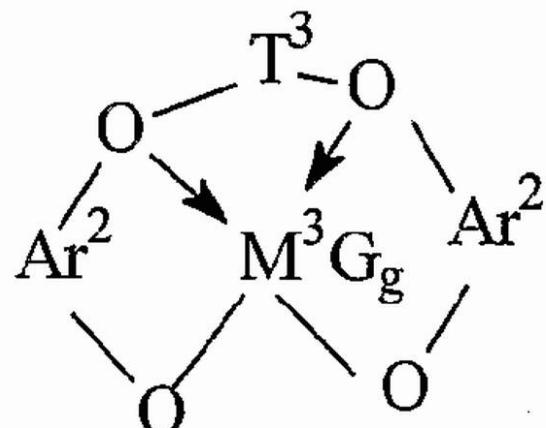
10

20

30

40

【化26】



10

(式中、

T^3 は、2～20個の水素ではない原子の2価の架橋基であり、好ましくは、置換又は非置換 C_{3-6} アルキレン基であり；

Ar^2 は、各存在で独立して、アリーレン、あるいは6～20個の水素ではない原子のアルキル又はアリール置換アリーレン基であり；

M^3 は、第4族金属であり、好ましくはハフニウム又はジルコニウムであり；

20

G は、各存在で独立して、アニオン性、中性又はジアニオン性リガンド基であり；

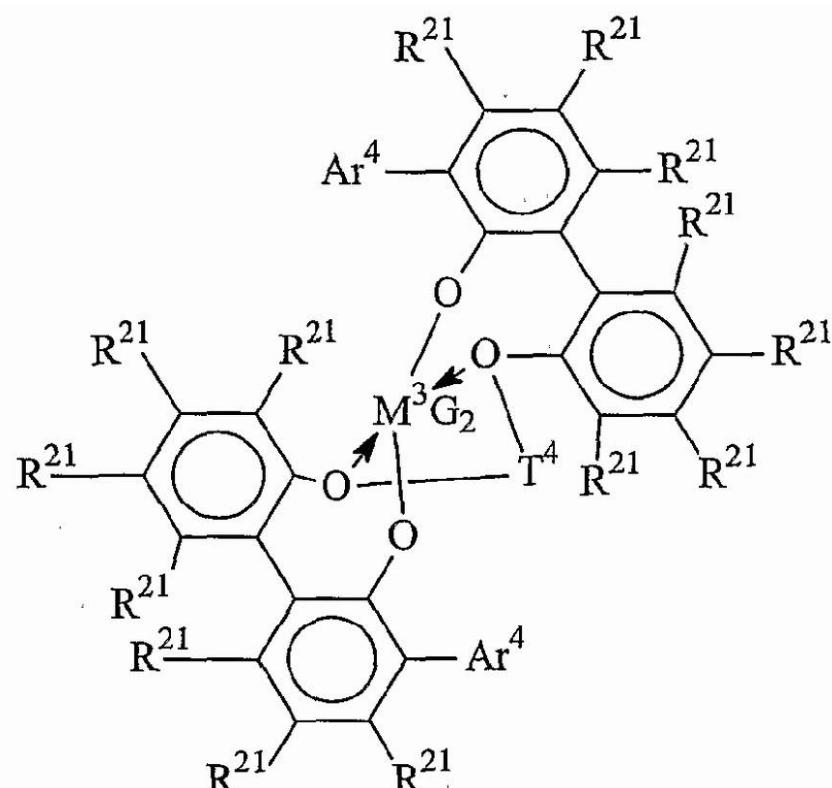
g は、前記 X 基の数を示す1～5の数字であり；

電子供与性相互反応は、矢印で示す)に対応する。

【0108】

前記式の金属複合体の好ましい例として、以下の化合物、

【化27】



30

40

(式中、

M^3 は、 Hf 又は Zr であり；

50

$A r^4$ は、 C_{6-20} アリール又はその不活性置換誘導体であり、特に、3,5-ジ(イソブロピル)フェニル、3,5-ジ(イソブチル)フェニル、ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル、又はアントラセン-5-イルであり；

T^4 は、各存在で独立して、 C_{3-6} アルキレン基、 C_{3-6} シクロアルキレン基又はこれらの不活性置換誘導体を含み；

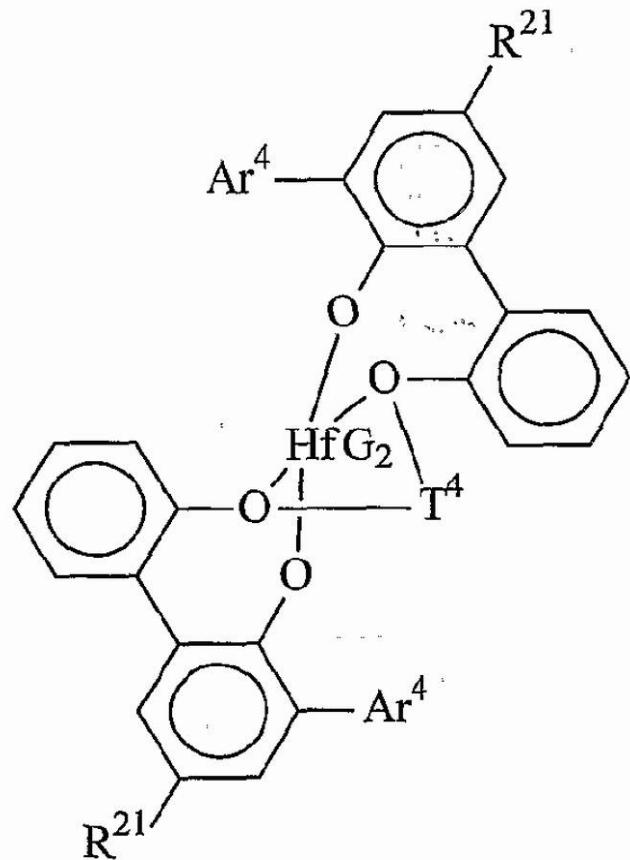
R^{21} は、各存在で独立して、水素、ハロ、50個までの水素ではない原子のヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、又はトリヒドロカルビルシリルヒドロカルビルであり；
 G は、各存在で独立して、ハロ、あるいは20個までの水素ではない原子のヒドロカルビル又はトリヒドロカルビルシリル基、又は2G基は一緒になって、前記ヒドロカルビル又はトリヒドロカルビルシリル基の2価の誘導体である)が挙げられる。

10

【0109】

式、

【化28】



20

(式中、 $A r^4$ は、3,5-ジ(イソブロピル)フェニル、3,5-ジ(イソブチル)フェニル、ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル、又はアントラセン-5-イルであり、

R^{21} は、水素、ハロ、又は C_{1-4} アルキルであり、特に、メチルであり、

T^4 は、プロパン-1,3-ジイル又はブタン-1,4-ジイルであり、

G はクロロ、メチル又はベンジルである)の化合物が特に好ましい。

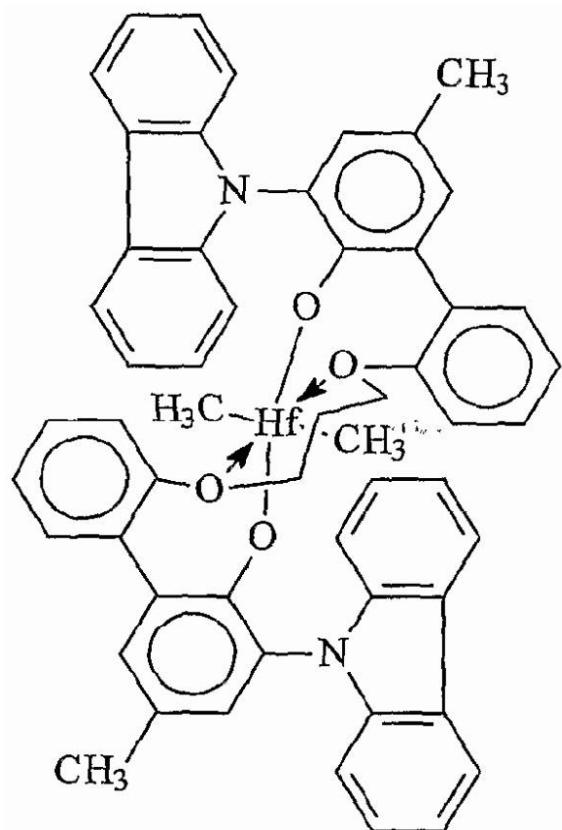
30

【0110】

前記式の最も好ましい金属複合体は、

40

【化29】



である。

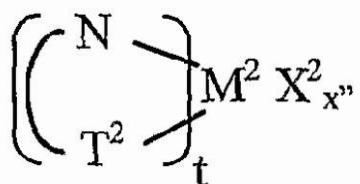
【0111】

前記多価ルイス塩基複合体は第4族金属源及び中性多官能性リガンド源に関する、標準のメタレーション及びリガンド交換手段によって、便利に調製することができる。さらに、複合体も、対応する第4族金属テトラミン及びヒドロカルビル化剤、例えば、トリメチルアルミニウムから出発して、アミン脱離及びヒドロカルビル化方法によって、調製してもよい。他の技術も同様に使用してもよい。これらの複合体は、特に、米国特許第6,320,005号、第6,103,657号明細書、国際公開第02/38628号及び第03/40195号パンフレット、及びUS4/0220050号明細書の開示から公知である。

【0112】

本明細書の使用のために、追加の適切な金属化合物として、式、

【化30】



(式中、

M^2 は、元素周期表の第4～10属の金属であり、好ましくは、第4族金属、Ni(II)又はPd(II)であり、最も好ましくはジルコニウムであり；

T^2 は、窒素、酸素又はリン含有基であり；

X^2 は、ハロ、ヒドロカルビル、又はヒドロカルビルオキシであり；

t は、1又は2であり；

x'' は、電荷バランスを提供するように選択される数字であり；

T^2 及びNは、架橋リガンドによって結合されている)に対応する第4～10属金属誘導

10

20

30

40

50

体が挙げられる。

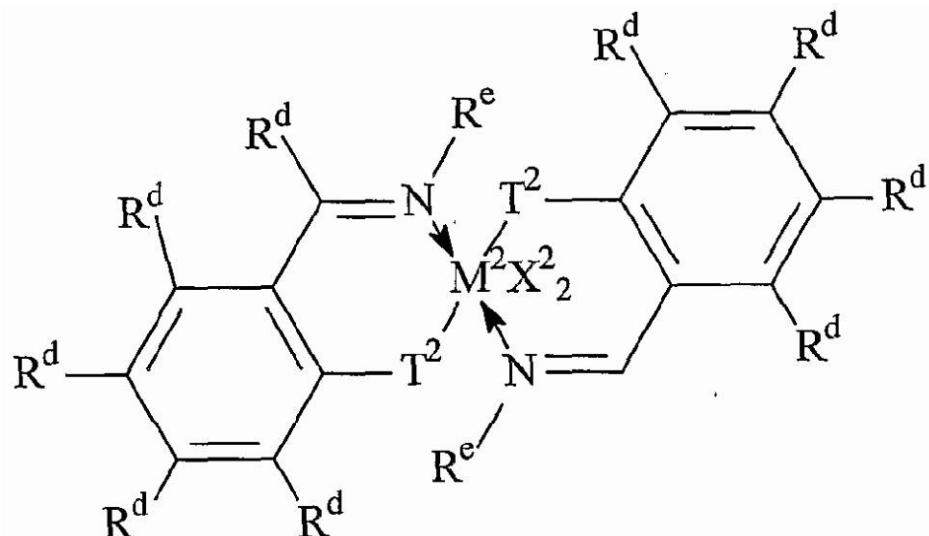
【0113】

そのような触媒は、中でも、J. Am. Chem. Soc. 118, 267-268 (1996), J. Am. Chem. Soc., 117, 6414 -6415 (1995) 及びOrganometallics. 16, 1514-1516, (1997) に先に開示されている。

【0114】

前記金属複合体の好ましい例は、第4族金属、特にジルコニウムの芳香族ジイミン又は芳香族ジオキシイミン複合体であり、式、

【化31】



10

20

30

(式中、

M^2 、 X^2 及び T^2 は、先に規定した通りであり；

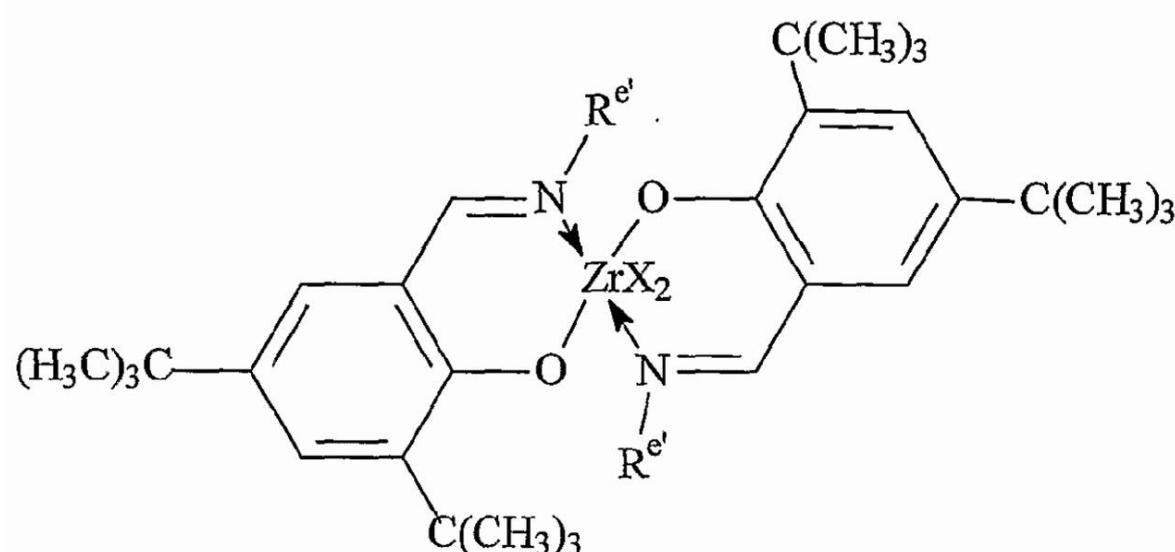
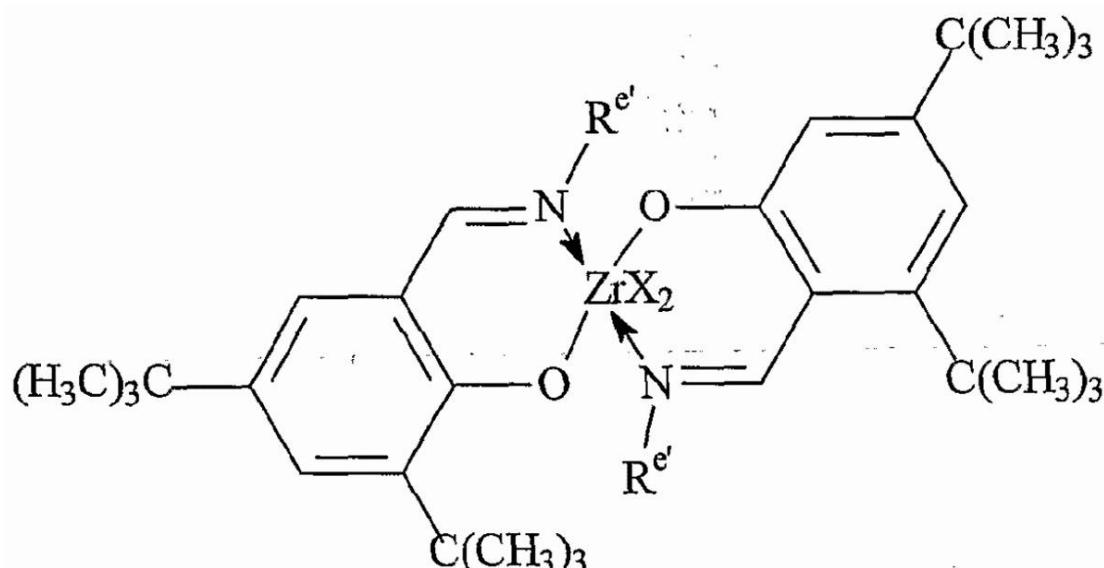
R^d は、各存在で独立して、水素、ハロゲン又は R^e であり；

R^e は、各存在で独立して、 C_{1-20} ヒドロカルビル、又はそのヘテロ原子、特に、F、N、S 又は P 置換誘導体であり、より好ましくは、 C_{1-10} ヒドロカルビル、又はその F 又は N 置換誘導体であり、最も好ましくは、アルキル、ジアルキルアミノアルキル、ピロリル、ピペリデニル、パーカルオロフェニル、シクロアルキル、(ポリ)アルキルアリール又はアラルキルである)に対応する。

【0115】

前記金属複合体の最も好ましい例は、ジルコニウムの芳香族ジオキシイミン複合体であり、式、

【化32】



(式中、

X^2 は、先に規定した通りであり、好ましくは、 C_{1-10} ヒドロカルビルであり、最も好ましくは、メチル又はベンジルであり；

R^e は、メチル、イソプロピル、*t*-ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-メチルシクロヘキシル、2,4-ジメチルシクロヘキシル、2-ピロリル、N-メチル-2-ピロリル、2-ピペリデニル、N-メチル-2-ピペリデニル、ベンジル、*o*-トリル、2,6-ジメチルフェニル、パーカルオロフェニル、2,6-ジ(イソプロピル)フェニル、又は2,4,6-トリメチルフェニルである)に対応する。

【0116】

また、前記複合体は、あるホスフィンイミン複合体を含み、欧州特許公開第890581号明細書に開示されている。これらの複合体は、式： $[(R^f)_3 - P = N]_f M (K^2) (R^f)_3 - f$

(式中、

R^f は、1価のリガンド、又は2個の R^f 基が一緒になって2価のリガンド、好ましくは R^f は、水素又は C_{1-4} アルキルであり；

M は第4族金属であり；

40

50

K^2 は、 K^2 がMに結合する、非局在化電子を含有する基であり、該 K^2 基は、50個までの水素原子ではない原子を含有し；
fは1又は2である)に対応する。

【0117】

コモノマー導入特性を有する触媒も、-ヒドリド脱離及び成長ポリマーの連鎖停止反応、あるいは他の方法を介して、重合中に偶発的に起こる生成した長鎖オレフィンをその場で再構築することが知られている。そのような長鎖オレフィンの濃度は、高い転換率、特に95%以上のエチレン転換率、より好ましくは97%以上のエチレン転換率での連続溶液重合条件の利用によって、特に向上する。そのような条件下、少量であるが検出できる量のビニル基で停止されたポリマーを、成長するポリマー鎖に再導入してもよく、長鎖分岐の形成、すなわち、他の意図的に加えられたコモノマーから得られると思われる長さより炭素長さが長い分岐部が形成する結果となる。さらに、そのような鎖は、反応混合物中に存在する他のコモノマーの存在を反映する。すなわち、反応混合物のコモノマー組成に依存して、短鎖又は長鎖分岐を同じように含んでよい。しかし、重合中にMSA又はCSAが存在すると、圧倒的多数のポリマー鎖が、MSA又はCSA種に結合し始め、-ヒドリド脱離の実行を妨げるため、長鎖分岐の発生率を著しく制限する。

10

【0118】

共触媒

各金属複合体(本明細書では前触媒と、相互互換的にいう)を活性化し、共触媒、好ましくは共触媒形成カチオン、強ルイス酸又はこれらの混合物と組合させて、活性触媒組成物を形成してもよい。

20

【0119】

共触媒を形成する適切なカチオンとして、第4族金属オレフィン重合複合体との使用に関して当分野すでに公知のものが挙げられる。例として、中性ルイス酸、例えば、 C_{1-30} ヒドロカルビル置換第13族化合物、特に、トリ(ヒドロカルビル)アルミニウム化合物又はトリ(ヒドロカルビル)ホウ素化合物、及びそのハロゲン化(パーハロゲン化を含む)誘導体であって、これらは、1~10個の炭素原子を各ヒドロカルビル又はハロゲン化ヒドロカルビル基中に有し、さらにパーフルオロ化トリ(アリール)ホウ素化合物、特にトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン；非ポリマーの相溶性非配位性イオン形成化合物(そのような化合物を酸化条件下で使用することを含む)、特に、相溶性非配位性アニオンのアンモニウム、ホスホニウム、オキソニウム、カルボニウム、シリリウム-又はスルホニウム塩、又は相溶性非配位性アニオンのフェロセニウム、鉛又は銀塩の使用；及び前記カチオン形成共触媒及び技術の組合せが挙げられる。前記活性化共触媒及び活性化技術は、以下の引用文献に、オレフィン重合の異なる金属複合体に関し、先に教示がある。欧洲特許公開第277,003号公報、米国特許5,153,157号、米国特許第5,064,802号、米国特許第5,321,106号、米国特許第5,721,185号、米国特許第5,350,723号、米国特許第5,425,872号、米国特許第5,625,087号、米国特許第5,883,204号、米国特許第5,919,983号、米国特許第5,783,512号明細書、国際公開第99/15534号及び国際公開第99/42467号パンフレット。

30

【0120】

中性ルイス酸の組合せ、特に、各アルキル基中に1~4個の炭素を有するトリアルキルアルミニウム化合物と、各ヒドロカルビル基中に1~20個の炭素を有するハロゲン化トリ(ヒドロカルビル)ホウ素化合物、特にトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランとの組合せ、さらにそのような中性ルイス酸混合物とポリマー又はオリゴマーアルモキサンとの組合せ、及び单一の中性ルイス酸、特にトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランとポリマー又はオリゴマーアルモキサンとの組合せを、活性化共触媒として使用してもよい。金属複合体：トリス(ペンタフルオロフェニル)-ボラン：アルモキサンの好ましいモル比は、1:1:1~1:5:20、より好ましくは1:1:1.5~1:5:10である。

【0121】

40

50

本発明の一実施形態において共触媒として有用な、適切なイオン形成化合物は、プロトンを放出し得るプロンステッド酸であるカチオンと、相溶性非配位性アニオン A^- を含む。本明細書で使用される用語「非配位性」は、アニオン又は物質であって、これらはどちらも、前駆体複合体を含有する第4族金属及びこれらから誘導される触媒誘導体に配位しないもの、あるいはそのような複合体に弱くしか配位せず、中性ルイス塩基によって置き換えられるには十分な不安定さを残しているものを意味する。非配位性アニオンは、具体的には、カチオン性金属複合体において電荷バランスアニオン (charge balancing anion) として機能する時、アニオン性置換基又はその断片を、前記カチオンに移動させずに、中性複合体を形成するアニオンである。「相溶性アニオン」は、最初に形成した複合体が分解した時中性を壊さず、所望の次に起こる重合又は複合体の他の用途で妨害されないアニオンである。

10

【0122】

好ましいアニオンは、電荷を帯びた金属又はメタロイドコアを含む单一配位複合体を含有するものであり、該アニオンは、活性触媒種（金属カチオン）の電荷のバランスを取ることができ、2成分が組合わされた時、形成されるかもしれない。また、該アニオンは、オレフィン、ジオレフィン、及びアセチレン性不飽和化合物、又は他の中性ルイス塩基、例えば、エステルやニトリルによる置き換えに対して、十分に不安定であるべきである。適切な金属として、アルミニウム、金、及び白金が挙げられるが、これらに限定されない。適切なメタロイドとして、ホウ素、リン及びケイ素が挙げられるが、これらに限定されない。单一金属又はメタロイド原子を含有する配位複合体を含むアニオンを含有する化合物は、当然周知であり、特に、アニオン部に单一のホウ素を含有するような化合物であり、これらは市販されている。

20

【0123】

そのような共触媒の好ましいものは、以下の式、

$(L^* - H)^g_+ (A)^g_-$

(式中、

L^* は、中性ルイス塩基であり；

$(L^* - H)^g_+$ は、 L^* の共役プロンステッド酸であり；

A^g_- は、 g - の電荷を有する非配位性相溶性アニオンであり、

g は 1 ~ 3 の整数である) で表される。

30

より好ましくは、 A^g_- は、式： $[M'Q_4]^-$

(式中、

M' は、+3の形式的な酸化状態で、ホウ素又はアルミニウムであり；

Q は、各存在で独立して、ヒドリド、ジアルキルアミド、ハライド、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキサイド、ハロ置換ヒドロカルビル、ハロ置換ヒドロカルビルオキシ及びハロ置換シリルヒドロカルビルラジカル（パーアロゲン化ヒドロカルビル、パーアロゲン化ヒドロカルビルオキシ及びパーアロゲン化シリルヒドロカルビルラジカルを含む）から選択され、該 Q は、20個までの炭素を有し、ただし、 Q がハライドの場合、その存在は1以下である) に対応する。ヒドロカルビルオキサイド Q 基の例は、米国特許第5,296,433号明細書に開示されている。

40

【0124】

より好ましい実施形態では、 d は 1、すなわち、対イオンは、单一の負の電荷を有し、 A^- である。ホウ素を含む活性化共触媒であって、本発明の触媒の調製に特に有用な触媒は、以下の一般式、

$(L^* - H)^g_+ (BQ_4)^-$

(式中、

L^* は先に規定した通りであり；

B は、3の形式的な酸化状態で、ホウ素であり；

Q は、20個の水素ではない原子のヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、フッ化ヒドロカルビル、フッ化ヒドロカルビルオキシ又はフッ化シリルヒドロカルビル基であり、た

50

だし Q がヒドロカルビルの場合、その存在は 1 以下である) で表される。

【 0 1 2 5 】

好ましいルイス塩基の塩は、アンモニウム塩であり、より好ましくは、1 以上の C_{12-4} アルキル基を含有するトリアルキルアンモニウム塩である。Q は、各存在で、フッ化アリール基、特にペンタフルオロフェニル基が最も好ましい。

【 0 1 2 6 】

本発明の改善された触媒の調製において、活性化共触媒として使用してもよい、ホウ素化合物の具体例として、トリ置換アンモニウム塩、例えば、

トリメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

トリ(*n* - ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

トリ(*sec* - ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

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

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

N, N - ジメチルアニリニウムベンジルトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

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

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

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

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

N, N - ジメチル - 2, 4, 6 - トリメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

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

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

ジアルキルアンモニウム塩、例えば、

ジ - (*i* - プロピル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

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

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

ジオクタデシルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート；

トリ置換ホスホニウム塩、例えば、

トリフェニルホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

メチルジオクタデシルホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、及び

トリ(2, 6 - ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート；

ジ置換オキソニウム塩、例えば、

ジフェニルオキソニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

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

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

ジ置換スルホニウム塩、例えば、

ジ(*o* - トリル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、及び

メチルオクタデシルスルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが挙げられるが、これらに限定されない。

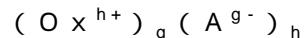
【 0 1 2 7 】

好ましい(*L* * - *H*)⁺カチオンは、メチルジオクタデシルアンモニウムカチオン、ジメチルオクタデシルアンモニウムカチオン及び 1 又は 2 個の C_{14-18} アルキル基を含有する

トリアルキルアミンの混合物から誘導される、アンモニウムカチオンである。

【0128】

他の適切なイオン形成、活性化共触媒は、カチオン性酸化剤及び非配位性相溶性アニオンを含み、式、



(式中、

Ox^{h+} は、 h^+ の電荷を有するカチオン性酸化剤であり；

h は1～3の整数であり；

A^{g-} 及び g は先に規定したとおりである)で表される。

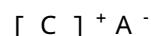
【0129】

10

カチオン性酸化剤の例として、フェロセニウム、ヒドロカルビル置換フェロセニウム、 A^{g+} 、又は Pb^{+2} が挙げられる。 A^{g-} の好ましい実施形態として、活性化共触媒、特にテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートを含有するプロンステッド酸に関して、先に規定したアニオンが挙げられる。

【0130】

他の適切なイオン形成、活性化共触媒は、カルベニウムイオンと非配位性相溶性アニオンとの塩であり、式、



(式中、

$[C]^+$ は C_{1-10} カルベニウムイオンであり；

20

A^- は、-1の電荷を有する非配位性相溶性アニオンである)で表される相溶性アニオンを含む。好ましいカルベニウムイオンは、トリチルカチオン、すなわち、トリフェニルメチリウムである。

【0131】

さらに適切なイオン形成、活性化共触媒は、シリリウムイオンと非配位性相溶性アニオンとの塩であり、式、



(式中、

Q^1 は、 C_{1-10} ヒドロカルビルであり、 A^- は先に規定した通りである)で表される化合物を含む。

30

【0132】

共触媒を活性化する好ましいシリリウム塩は、トリメチルシリリウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート、トリエチルシリリウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート及びそれらのエーテル置換付加物である。シリリウム塩は、J. Chem Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384及びLambert, J. B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443に先に一般的に開示されている。付加重合触媒用の活性化共触媒としての前記シリリウム塩の使用は、米国特許第5,625,087号明細書に開示されている。

【0133】

アルコール、メルカプタン、シラノール及びオキシムと、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランとのある複合体も、効果的な触媒活性化剤であり、本発明に従って使用してもよい。そのような共触媒は、米国特許第5,296,433号明細書に開示されている。

40

【0134】

本明細書の用途に適切な活性化共触媒として、ポリマー又はオリゴマーアルモキサン、特に、メチルアルモキサン(MAO)、トリイソブチルアルミニウム変性メチルアルモキサン(MMAO)、又はイソブチルアルモキサン；ルイス酸変性アルモキサン、特に、各ヒドロカルビル又はハロゲン化ヒドロカルビル基において1～10個の炭素を有する、パーアロゲン化トリ(ヒドロカルビル)アルミニウム又はパーアロゲン化トリ(ヒドロカルビル)ホウ素変性アルモキサン、特にトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン変性アルモキサンも含まれる。そのような共触媒は、米国特許第6,214,760号、第6,1

50

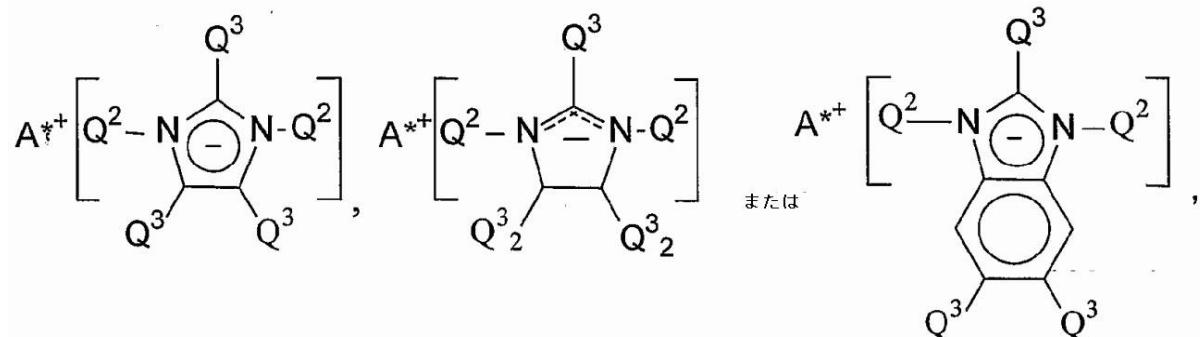
60, 146号、第6, 140, 521号及び第6, 696, 379号明細書に、先に開示されている。

【0135】

非配位性アニオンを含む共触媒のクラスを、一般的に、拡大されたアニオンと言い、米国特許第6, 395, 671号明細書にさらに開示され、オレフィン重合用の本発明の金属複合体を活性化させるために適切に使用してもよい。一般的に、これらの共触媒（イミダゾリド、置換イミダゾリド、イミダゾリニド、置換イミダゾリニド、ベンズイミダゾリド又は置換ベンズイミダゾリドアニオンを有するものによって説明される）を以下に示す。

【化33】

10



（式中、

20

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

Q^3 は、各存在で独立して、水素又はハロ、30個までの水素を除く原子、好ましくは C_{1-20} アルキルの、ヒドロカルビル、ハロカルビル、ハロヒドロカルビル、シリルヒドロカルビル又はシリル（モノ、ジ及びトリ（ヒドロカルビル）シリルを含む）基であり、

Q^2 は、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン又はトリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン（alumane）である。）

【0136】

これらの触媒活性化剤の例として、トリヒドロカルビルアンモニウム塩、特に、 30 ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）イミダゾリド、

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

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

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

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

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）イミダゾリニド、

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

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-2-ヘプタデシルイミダゾリニド、 40

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

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

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

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

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）イミダゾリド、

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

50

ビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)アルマン)-2-ヘプタデシルイミダゾリド、
 ビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)アルマン)-4,5-ビス(ウンデシル)イミダゾリド、
 ビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)アルマン)-4,5-ビス(ヘプタデシル)イミダゾリド、
 ビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)アルマン)イミダゾリニド、
 ビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)アルマン)-2-ウンデシルイミダゾリニド、
 ビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)アルマン)-2-ヘプタデシルイミダゾリニド、
 ビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)アルマン)-4,5-ビス(ウンデシル)イミダゾリニド、
 ビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)アルマン)-4,5-ビス(ヘプタデシル)イミダゾリニド、
 ビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)アルマン)-5,6-ジメチルベンズイミダゾリド、及び
 ビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)アルマン)-5,6-ビス(ウンデシル)ベンズイミダゾリドの
 メチルジ(C_{14-20} アルキル)アンモニウム塩が挙げられる。

【0137】

他の活性化剤として、PCT国際公開98/07515号パンフレットに記載されているもの、例えば、トリス(2,2',2''-ノナフルオロビフェニル)フルオロアルミニートが挙げられる。活性化剤の組合せも、本発明によって想定され、例えば、アルモキサン及びイオン化活性化剤の組合せ、例えば、欧州特許出願公開第0573120号、PCT公報国際公開第94/07928号及び国際公開第95/14044号パンフレット及び米国特許第5,153,157号及び第5,453,410号明細書参照。国際公開第98/09996号パンフレットには、過塩素酸塩、過ヨウ素酸塩、及びヨウ素酸(これらの水和物を含む)を持つ活性化触媒化合物が記載する。国際公開第99/18135号パンフレットには、オルガノボロアルミニウム活性化剤の使用が記載されている。国際公開第03/10171号パンフレットには、ブロンステッド酸のルイス酸付加物である触媒活性化剤を開示する。触媒化合物を活性化するための他の活性化剤あるいは方法は、例えば、米国特許第5,849,852号、第5,859,653号、第5,869,723号明細書、欧州特許公開第EP-A-615981号及びPCT公報国際公開第98/32775号パンフレットに記載されている。前記触媒活性化剤及び遷移金属複合体触媒用の任意の他の公知の活性化剤は全て、本発明に従って、単独又は組合わせて使用してよいが、最高の結果を得るため、アルモキサン含有共触媒は避けられる。

【0138】

使用される触媒/共触媒のモル比は、1:10,000~100:1の範囲が好ましく、より好ましくは1:5000~10:1、最も好ましくは1:1000~1:1である。アルモキサンを、活性化共触媒としてそれだけで使用する場合、大量に、一般的に、モル基準で、金属複合体の量の少なくとも100倍使用する。トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを活性化共触媒として使用する場合、金属複合体に対するモル比で、0.5:1~10:1、より好ましくは1:1~6:1、最も好ましくは1:1~5:1で使用される。残りの活性化共触媒は、一般的に、金属複合体とほぼ等モル量で使用される。

【0139】

重合の間、反応混合物は、任意の適切な重合条件に従って、活性化された触媒組成物に接触する。方法は、高温高圧での使用を特徴とするのが望ましい。所望であれば、分子量の制御のために、水素を、公知の技術に従って、連鎖移動剤として使用してもよい。他の類似の重合のように、使用されるモノマー及び溶剤は、触媒の脱活性化又は早期に連鎖停止反応が起こらないのに十分高い純度であることが強く求められる。モノマー精製のための任意の適切な技術、例えば、減圧下での揮発分除去、分子ふるい又は高表面積アルミニ

10

20

30

40

50

への接触、又はこれらの方法の組合せを使用してもよい。

【0140】

本発明では、特にスラリー又は気相重合で、支持体を使用してもよい。適切な支持体として、固体、粒子化、高表面積、金属酸化物、メタロイド酸化物、又はこれらの混合物（無機酸化物と相互互換的にいう）が挙げられる。例として、タルク、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、 Sn_2O_3 、アルミノシリケート、ボロシリケート、クレイ及びこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、適切な支持体は、B.E.T.法を使用する窒素ボロシメトリーにより測定した表面積が $10 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ である。普通、平均粒径は、 $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

10

【0141】

本発明の一実施形態では、本触媒組成物及び任意の支持体は、噴霧乾燥あるいは固体、粒状化形態で回収し、移動及び取り扱いが簡単な組成物を提供してもよい。スラリーを含有する液体を噴霧乾燥する適切な方法は、当分野で周知であり、本明細書で有用に使用される。本明細書で使用するための触媒組成物を噴霧乾燥する好ましい技術は、米国特許第5,648,310号及び第5,672,669号明細書に記載されている。

【0142】

重合は、望ましくは、連続重合として、好ましくは触媒成分、モノマー及び場合によっては、溶剤、アジュバント、捕捉剤及び重合補助剤を、1以上の反応器又はゾーンに連続的に供給し、ポリマー生成物をそこから連続的に取り除く連続溶液重合として行う。本明細書で使用される用語「連続的な」及び「連続的に」の範囲内には、時間をかけて、全方法を実質的に連続するように、小さな規則性あるいは不規則な間隔での反応物の間欠的な添加と生成物の除去がある方法がある。重合性シャトリング剤及び任意で多中心シャトリング剤及び/又は連鎖シャトリング剤を、第一反応器又はゾーン内、第一反応器の出口又は出口の直前、第一反応器又はゾーンと任意の次の反応器又はゾーンの間を含む重合の間のいかなる時点でも加えてよく、使用する場合は、単独で第二反応器又はゾーンに加えてよいが、前記シャトリング剤（使用される範囲で）は全て重合の初期段階で加えるのが好ましい。モノマー、温度、圧力又は他の反応器内の重合条件において、又は連続して連結されている2以上の反応器又はゾーンの間に相違が存在する場合、本発明のポリマーでは、異なる組成物のポリマーセグメント、例えば、コモノマー含量、結晶性、密度、立体規則性、領域規則性、又は他の化学的又は物理的相違が、同じ分子内で形成される。そのような場合、各セグメント又はブロックのサイズは、ポリマー反応条件によって決定され、最も好ましくはポリマーサイズの最確分布である。

20

【0143】

複数の反応器を使用する場合、高圧、溶液、スラリー又は気相重合条件下で、それぞれ、独立して操作することができる。複数のゾーン重合の場合、ゾーン全てで同じ種類の重合、例えば、溶液、スラリー又はガス相下で動作するが、場合によっては異なるプロセス条件で動作することもある。溶液重合方法に関し、使用する重合条件下でポリマーが溶解する液状希釈剤中で触媒成分が均一に分散している分散液を使用するのが望ましい。均一な触媒分散液を製造するため、通常、金属複合体又は共触媒のどちらかだけが難溶性である、超微粒シリカ又は類似の分散剤を利用するそのような方法の1つが、米国特許第5,783,512号明細書に記載されている。高圧方法は、通常、 $100 \sim 400$ の温度、 500 バール（ 50 MPa ）を超える圧力で行われる。スラリー方法は、普通、不活性炭化水素希釈剤、及び0から得られたポリマーが不活性重合媒体に実質的に溶解しない温度未満の温度までを使用する。スラリー重合での好ましい温度は、調製されるポリマーに応じて、 30 から、好ましくは 60 から、 115 まで、好ましくは 100 までである。圧力の通常の範囲は、大気圧（ 100 kPa ）～ 500 psi （ 3.4 MPa ）である。

30

【0144】

前記方法の全てにおいて、連続又は実質的に連続な重合条件が好ましく使用される。そ

40

50

のような重合条件、特に、連続溶液重合方法を使用することにより、高温反応器温度の使用が可能になり、本発明のポリマーの製造を、高収率及び効率で、経済的に行われる。

【0145】

触媒は、必要な金属複合体又は複数の複合体を、重合が行われる溶剤に添加することにより、均一な組成物として、あるいは最終反応混合物に相溶性のある希釈剤中に調製してもよい。所望の共触媒又は活性化剤、及び場合によってシャトリング剤は、触媒と重合すべきモノマー及び任意の追加の反応希釈剤とを組合わせる前、同時に、又は後に、触媒組成物と組合わせる。PSAを、モノマーと触媒とが最初に接触する前、又は同時に加えるのが好ましい。

【0146】

いつでも、個々の成分及び任意の活性触媒組成物は、酸素、湿気及び他の触媒毒から保護されなければならない。従って、触媒成分、重合性シャトリング剤及び活性化された触媒は、酸素及び湿気のない環境、好ましくは乾燥した不活性ガス例えば窒素内で調製及び保存されなければならない。

【0147】

本発明の範囲をいかなる方法でも限定するものではないが、そのような重合方法を行う1つの手段として以下がある。1以上の溶液重合条件下で動作するよく攪拌されるタンク又はループ反応器内に、重合すべきモノマーを、任意の溶剤又は希釈剤と共に、反応器の1箇所で連続的に導入する。反応器は、モノマーと、任意の溶剤又は希釈剤と、溶解したポリマーとで実質的に構成される、比較的均一な液相を含有する。好ましい溶剤として、C₄₋₁₀炭化水素又はその混合物、特に、アルカン、例えば、ヘキサン又はアルカンの混合物、及び1以上の重合において使用されるモノマーが挙げられる。ループ反応器、及び複数ループ反応基の使用、連続操作を含むその使用のための種々の適切な操作条件の適切な例は、米国特許第5,977,251号、第6,319,989号及び第6,683,149号明細書に見出される。

【0148】

共触媒及び重合性シャトリング剤とともに触媒は、連続的に、あるいは間欠的に、反応器液相又はそのリサイクル部へ、少なくとも1箇所から導入する。反応器の温度及び圧力は、溶剤/モノマー比、触媒添加速度を調整することによって、及び冷却又は加熱コイル、ジャケット又は両方を使用することによって、制御してもよい。重合速度は、触媒添加の速度によって制御する。ポリマー生成物中の所与のモノマーの含量は、反応器内のモノマーの比に影響を受け、これらの成分の反応器へのそれぞれの供給速度を操作することによって制御する。ポリマー生成物の分子量は、場合によっては、当分野で周知のように、他の重合変数、例えば、温度、モノマー濃度を制御することによって、あるいはシャトリング剤(任意の種類の)、又は連鎖停止剤、例えば水素の使用によって制御する。

【0149】

本発明の一実施形態では、ポリマー成長の実質的な停止反応なしで、第一反応器内で調製された反応混合物を第二反応器に放出するように、第二反応器を反応器の放出口に、場合によっては、導管又は他の移送手段によって連結する。第一及び第二反応器の間に、少なくとも1種のプロセス条件における差を確立してもよい。2以上のモノマーの共重合体の形成における使用については、該差は、1以上のコモノマーの存在又は不在、あるいはコモノマー濃度の差が好ましい。それぞれ第二反応器に類似した方法で連続して配置される、追加の反応器も同様に設置してもよい。さらに、重合は、反応器流出液を、触媒停止剤、例えば、水、水蒸気、又はアルコール、官能化生成物が所望の場合は官能化剤、又は架橋反応性生物が所望の場合は架橋剤と接触させることによって停止させる。

【0150】

得られたポリマー生成物は、反応混合物の揮発性成分、例えば、残留モノマー又は希釈剤を減圧下で、蒸発分離し、必要であれば、さらに装置による揮発成分除去を行い、例えば、揮発成分除去押出し機を使用することによって回収する。連続方法では、触媒及びポリマーの反応器内での平均残留時間は、一般的に、5分~8時間であり、好ましくは10

10

20

30

40

50

分～6時間である。

【0151】

あるいは、前記重合は、プラグ流反応器内で、任意のモノマー、触媒、重合性シャトリング剤、温度又は他の反応器の異なるゾーン又は領域の間で確立された勾配で行ってもよく、さらに場合によっては、触媒及び／又は連鎖シャトリング剤の別々の添加、及び断熱又は非断熱重合条件下で行うことによって達成してもよい。

【0152】

また、触媒組成物は、先に開示したように、必要成分を、不活性無機又は有機粒子化固体に吸収させることにより、不均一な触媒として、調製及び使用してもよい。好ましい実施形態では、不均一な触媒を、金属複合体と、不活性無機化合物の反応生成物と、活性水素含有活性化剤、特に、トリ(C_{1-4} アルキル)アルミニウム化合物とヒドロキシアルトリス(ペントフルオロフェニル)ボレートのアンモニウム塩、例えば、(4-ヒドロキシ-3,5-ジ第三ブチルフェニル)トリス(ペントフルオロフェニル)ボレートのアンモニウム塩との反応性生物とを共沈させることにより調製する。不均一な又は支持された形態で調製された場合、触媒組成物は、スラリー又は気相重合で使用してもよい。実用上の制限として、スラリー重合は、ポリマー生成物が実質的に溶解しない液状希釈剤中で行われる。スラリー重合用の希釈剤は、5個未満の炭素原子を持つ1以上の炭化水素であるのが好ましい。望ましい場合は、飽和炭化水素、例えば、エタン、プロパン又はブタンを、希釈剤として全体又は部分的に使用してもよい。溶液重合に関して、-オレフィンコモノマー又は異なる-オレフィン系モノマーの混合物を、希釈剤として、全体又は部分的に使用してもよい。少なくとも大部分の希釈剤が、-オレフィン系モノマー又は重合させるモノマーであることが最も好ましい。

10

【0153】

気相重合方法における使用に関し、支持体材料及び得られる触媒の中央粒径は、好ましくは $20\sim200\mu m$ 、より好ましくは $30\mu m\sim150\mu m$ 、最も好ましくは $50\mu m\sim100\mu m$ である。スラリー重合方法における使用に関し、支持体の中央粒径は、好ましくは $1\mu m\sim200\mu m$ 、より好ましくは $5\mu m\sim100\mu m$ 、最も好ましくは $10\mu m\sim80\mu m$ である。

20

【0154】

本明細書での使用に適切な気相重合方法は、ポリプロピレン、エチレン/-オレフィン共重合体、及び他のオレフィンポリマーの製造のための大規模な商業的に使用される公知の方法に実質的に類似している。使用される気相方法は、例えば、重合反応ゾーンとして、機械的攪拌床又はガス流動床を使用するタイプのものができる。重合反応は、流動ガスの流れによって、有孔プレート又は流動化格子上に支持又は浮遊させた、ポリマー粒子の流動床を含有する垂直円筒重合反応器中で、行われるのが好ましい。

30

【0155】

床に流動するために使用されるガスは、重合させるモノマーを含み、また、熱交換媒体としても作用し、反応熱を床から除去する。熱ガスは、反応器の頂部から、普通、鎮静化ゾーン、また、流動床より広い直径を持ち、ガス流れ中に連行された微粒子が沈下して床に戻る機会のある、減速ゾーンとしても知られるゾーンを通って逃げる。また、サイクロンを使用することは、超微粒子を熱ガス気流から除去するために有益である。次いで、普通、ガスを、プロワー又はコンプレッサー、及び1以上の重合熱のガスを奪うための熱交換器によって床に再循環する。

40

【0156】

床の好ましい冷却方法は、冷却再循環ガスによって提供させる冷却に加え、揮発性液体を床に供給し、蒸発冷却効果を得ることであり、しばしば、凝縮方式(condensing mode)での操作といわれる。この場合使用される揮発性液体は、例えば、揮発性不活性液体、例えば、3～8個の、好ましくは4～6個の炭素原子を有する飽和炭化水素が可能である。モノマー又はコモノマーそれ自体が揮発性液体である場合、あるいは凝縮してそのような液体を提供することができる場合、これを適切に床に供給し、蒸発冷却効果を得ること

50

ができる。揮発性液体は、熱流動床中で蒸発し、流動ガスと混合するガスを形成する。揮発性液体がモノマー又はコモノマーの場合、該床内でいくらか重合される。次いで、蒸発液体は、熱再循環ガスの一部として反応器から出、再循環ループの圧縮／熱交換部に入る。再循環ガスは、熱交換器で冷却され、ガスが冷却された温度が露点未満であれば、ガスから液体が析出する。この液体は、望ましくは、連続的に流動床に再循環される。析出した液体を、再循環ガス流れに運ばれる液滴として、床に再循環させることが可能である。この種類の方法は、例えば、欧州特許第89691号；米国特許第4,543,399号明細書；国際公開第94/25495号パンフレット及び米国特許第5,352,749号明細書に記載されている。液体を床に再循環させる特に好ましい方法は、液体を再循環ガスの流れから分離し、この液体を、好ましくは床内で液体の微液滴を発生させる方法を使用して、直接床に再注入することである。この種の方法は、国際公開第94/28032号パンフレットに記載されている。10

【0157】

ガス流動床で起こる重合反応は、先に開示したように、触媒組成物の連続又は半連続添加により触媒される。触媒組成物は、前重合ステップに供してもよく、例えば、少量のオレフィン系モノマーを液状不活性希釈剤中で重合し、支持された触媒粒子であって、同時にオレフィンポリマー粒子中に埋め込まれた粒子を含む触媒複合体を提供してもよい。

【0158】

ポリマーは、流動床内で、モノマー又はモノマーの混合物の重合によって、触媒組成物、支持された触媒組成物、又は床内の前重合された触媒組成物の流動粒子上で直接製造される。重合反応の開始は、所望のポリマーに類似するのが好ましい、予め形成したポリマー粒子の床を使用し、触媒組成物、モノマー及び再循環ガス気流中にあることが望まれる他の任意のガスを導入する前に、不活性ガス又は窒素で乾燥することによって床をコンデンショニングすることで行われ、前記他のガスとして、例えば、希釈ガス、水素連鎖移動剤又は気相凝集方式で操業する場合、不活性凝集性ガスが挙げられる。製造されたポリマーは、所望どおり、流動床から連続的又は半連続的に放出される。20

【0159】

本発明の実施に關し最も適切な気相方法は、反応物の反応器内の反応ゾーンへの連続供給と、反応器内の反応ゾーンからの生成物の除去を提供することによって、恒常状態環境を反応器の反応ゾーンにおいてマクロのスケールで提供する連続方法である。生成物は、公知の技術に従って、減圧に、場合によっては高温（揮発分除去）に曝すことによって、簡単に回収される。普通、気相法の流動床は、50℃を超える温度、好ましくは60℃～110℃、より好ましくは70℃～110℃で操作される。30

【0160】

本発明の方法において使用に適応する適切な気相方法は、米国特許第4,588,790号；第4,543,399号；第5,352,749号；第5,436,304号；第5,405,922号；第5,462,999号；第5,461,123号；第5,453,471号；第5,032,562号；第5,028,670号；第5,473,028号；第5,106,804号；第5,556,238号；第5,541,270号；第5,608,019号；及び第5,616,661号明細書に記載されている。40

【0161】

先に記載したように、ポリマーの官能化誘導体も本発明内に含まれる。例として、金属が使用された触媒又は連鎖シャトリング剤（重合性連鎖シャトリング剤を含む）の残余物である金属化ポリマー、及びそれらのさらなる誘導体が挙げられる。反応器から流出するポリマー生成物の実質的なフラクションは、シャトリング剤で停止するので、さらなる官能化は比較的簡単である。金属化ポリマー種は、周知の化学反応、例えば、アミン-、ヒドロキシ-、エポキシ-、シラン、ビニル及び他の官能化停止ポリマー生成物を形成する、他のアルキル-アルミニウム、アルキル-ガリウム、アルキル-亜鉛又はアルキル-第1属化合物に適切な反応を利用することができる。本発明での使用が適合する適切な反応技術の例として、Negishi, 「Organometallics in Organic Synthesis」、第1及び2巻50

, (1980), 及び有機金属及び有機合成に関する他の標準的な教科書に記載されている。

【0162】

ポリマー生成物

本発明の方法を利用して、1以上のオレフィン系モノマーの分岐された又は複数分岐状擬似ブロック共重合体を含有する新規なポリマー組成物を簡単に調製する。好ましいポリマーは、エチレン、プロピレン及び4-メチル-1-ペンテンからなる群より選択される少なくとも1種のモノマーを、重合形態として含む。ポリマーは、エチレン、プロピレン又は4-メチル-1-ペンテン、及び少なくとも1種の異なる C_{2-20} -オレフィンコモノマー、さらに場合によっては1以上の追加の共重合性コモノマーを重合形態で含むインターポリマーであることが強く望まれる。適切なコモノマーは、ジオレフィン、環状オレフィン及び環状ジオレフィン、ハロゲン化ビニル化合物、ならびにビニリデン芳香族化合物から選択される。好ましいポリマーは、エチレンと、1-ブテン、1-ヘキセン又は1-オクテンとのインターポリマーである。本発明のポリマー組成物は、エチレン含量が、ポリマーの総量に基づいて、1~99%、ジエン含量が0~10%、及びスチレン及び/又は C_{3-8} -オレフィン含量が99~1%であるのが望ましい。本発明のポリマーは、重量平均分子量(M_w)が10,000~2,500,000であるのがさらに好ましい。

10

【0163】

本発明のポリマーは、メルトインデックス I_2 が、0.01~2000g/10分、好ましくは0.01~1000g/10分、より好ましくは0.01~500g/10分、特に0.01~100g/10分である。本発明のポリマーは、分子量 M_w が、望ましくは1,000g/モル~5,000,000g/モル、好ましくは1000g/モル~1,000,000、より好ましくは1000g/モル~500,000g/モル、特に1,000g/モル~300,000g/モルである。本発明のポリマーの密度は0.80~0.99g/cm³、好ましくは、エチレン含有ポリマーに関し、0.85g/cm³~0.97g/cm³である。

20

【0164】

本発明のポリマーは、先に記載した特異な分子量分布のため、従来のランダム共重合体、ポリマーの物理的なブレンド、及び順次モノマー添加、流動触媒、あるいはアニオン性又はカチオン性リビング重合技術で調製されたブロック共重合体から、区別してもよい。存在する場合は、各ポリマー内の分離領域又はブロックは、反応条件の均一性に応じて比較的均一で、互いに化学的に異なる。すなわち、コモノマー分布、立体規則性又はポリマー内のセグメントの他の特性は、同じブロック又はセグメント内では比較的均一である。しかし、平均ブロック長さは、狭い分布ではなく、最確分布が望ましい。2以上のブロック又はセグメント及びアニオン技術で調製された従来のブロック共重合体より広いサイズ分布を有する、そのようなポリマー生成物を、本明細書では擬似ブロック共重合体という。該ポリマーは、多くの点で、それらの純粋なブロック共重合体の特性に類似した特性を有し、いくつかの態様では、純粋なブロック共重合体の特性を超える場合もある。

30

【0165】

種々の添加剤を、得られた組成物の特性を損なわない量で、本発明の組成物に有用に導入してもよい。これらの添加剤として、補強剤、導電性又は非導電性材料を含む充填剤、防爆剤、酸化防止剤、熱及び光安定剤、着色剤、增量剤、架橋剤、発泡剤、可塑剤、難燃剤、滴下防止剤、潤滑剤、スリップ剤、ブロック防止助剤、劣化防止剤、柔軟剤、ワックス及び顔料が挙げられる。

40

【0166】

利用及び最終用途

本発明のポリマー組成物から、種々の従来の熱可塑性樹脂製造方法を使用して、キャスト法、プロー法、カレンダー法又は押出しコート法によって調製される、少なくとも1種のフィルム層、例えば、単層フィルムあるいは多層フィルム中の少なくとも1種の層を含

50

む物体；成形品、例えばプロー成形品、射出成形品、回転成形品；押出し成形品；繊維；及び織物又は不織布を始めとする、有用な物品を調製することができる。本発明のポリマーを含む熱可塑性組成物は、他の天然又は合成ポリマーと、先に記載した補強剤、充填剤、防爆剤、酸化防止剤、熱及び光安定剤、着色剤、增量剤、架橋剤、発泡剤、可塑剤、難燃剤、滴下防止剤、潤滑剤、スリップ剤、ブロック防止助剤、劣化防止剤、柔軟剤、ワックス、及び顔料を含む添加剤とのブレンドを含有する。

【0167】

本発明のポリマー又はブレンドから調製されてもよい繊維として、ステープルファイバー、トウ、多成分系、シース／コア、より糸、及びモノフィラメントが挙げられる。適切な繊維形成方法としては、米国特許第4,430,563号、第4,663,220号、第4,668,566号、及び4,322,027号明細書に開示されるスピンドル、メルトプロー技術、米国特許第4,413,110号明細書に開示のゲルスパンファイバー、米国特許第3,485,706号明細書に開示の織物及び不織布、又はそのような繊維から製造される構造体、例えば、他の繊維、例えば、ポリエチレン、ナイロン、綿、熱硬化性製品、異形押出し及び共押出し、カレンダー加工製品、延伸、撚り、又はけん縮糸又は繊維を含む、押出し形態とのブレンドが挙げられる。また、本明細書で記載される新しいポリマーは、ワイヤ及びケーブル被覆作業、及び真空形成作業におけるシート押出し、射出成形、プロー成形、回転式方法を含む成形品の形成にも有用である。また、オレフィンポリマーを含む組成物は、二次加工品に形成することもでき、例えば、先に記載したように、従来のポリオレフィン加工の当業者に周知のポリオレフィン加工技術を使用する。

【0168】

分散液（水性又は非水性のどちらも）は、本発明のポリマー又はそれを含む処方剤を使用して、形成することができる。本発明のポリマーを含む泡立てた発泡体も、国際公開第04/021622号パンフレットに開示の方法によって、形成することができる。また、該ポリマーを、公知の方法、例えば、過酸化物、電子ビーム、シラン、アジド又は他の架橋技術を使用することで、架橋してもよい。また、ポリマーを化学的に、例えば、グラフト化（例えば、マレイン酸無水物（M A H）、シラン又は他のグラフト化剤の使用により）、ハロゲン化、アミノ化、スルホン化、又は他の化学修飾によって、修飾してもよい。

【0169】

本発明のポリマーとブレンドするための適切なポリマーとして、天然及び合成ポリマーを含む熱可塑性及び非熱可塑性ポリマーが挙げられる。代表的なブレンド用ポリマーとして、ポリプロピレン、（耐衝撃性改良ポリプロピレン、アイソタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレンも、ランダムエチレン／プロピレン共重合体も）、種々のタイプのポリエチレン、例えば、高圧フリーラジカルLDPE、チーグラー-ナッターレLDPE、メタロセンPE、複数反応器PE（チーグラー-ナッタ-PE及びメタロセンPEの「反応器内」でのブレンド、例えば、米国特許第6,545,088号、第6,538,070号、第6,566,446号、第5,844,045号、第5,869,575号、及び第6,448,341号明細書に記載の生成物を含む、エチレン-酢酸ビニル（EVA）、エチレン／ビニルアルコール共重合体、ポリスチレン、耐衝撃性改良ポリスチレン、ABS、スチレン／ブタジエンブロック共重合体及びこれらの水素化誘導体（SBS及びSEBS）、及び熱可塑性ポリウレタンなどが挙げられる。均一なポリマー、例えば、オレフィンプラスチック及び弹性体、エチレン及びプロピレン系共重合体（例えば、Dow Chemical社から商品名VERSIFY（商標）で、及びExxonMobil社からVISTAMAXX（商標）で市販されているポリマーも、本発明のポリマー組成物を含むブレンドの成分として有用であり得る。

【0170】

ブレンドは、該成分の1つ又は両方の融点温度当たり又はそれを超える温度で、それぞれの成分を混合又は混練することにより調製してもよい。本発明の組成物のほとんどに關

10

20

30

40

50

し、この温度は、130を超え、145を超える、あるいは150を超える場合もある。所望の温度に到達し、混合物を溶融可塑化できる代表的なポリマー混合又は混練装置を使用してもよい。これらとしては、ミル、混練機、押出し機（1軸スクリュー及び2軸スクリューの両方を含む）、バンバリーミキサー及びカレンダーが挙げられる。混合の順番及び方法は、最終組成物に依る。バンバリーバッチ式混合機と連続ミキサーとの組合せも使用してよく、例えば、バンバリーミキサー、次いでミルミキサー、次いで押出し機を使用してもよい。

【0171】

ブレンド組成物は、方法油、可塑剤及び加工補助剤を含有してもよい。ゴム系方法油には、あるASTM規格があり、パラフィン系、ナフテン系又は芳香族方法油は全て使用に適している。ポリマー組成物の総量の100部に対して、一般的に0～150部、より好ましくは0～100部、最も好ましくは0～50部の油が使用される。油がより高い量であると、ある物性を犠牲にして、得られる生成物の加工を改良する傾向にある。追加の加工補助剤として、従来からのワックス、脂肪酸塩、例えば、ステアリン酸カルシウム又はステアリン酸亜鉛、（ポリ）アルコール、例えば、グリコール、（ポリ）アルコールエーテル、例えばグリコールエーテル、（ポリ）エステル、例えば、（ポリ）グリコールエステル、及び金属塩、特にその第1又は2族金属又は亜鉛塩誘導体が挙げられる。

【0172】

また、本発明による組成物は、当業者に公知のオゾン化防止剤及び抗酸化剤も含有してもよい。オゾン化防止剤は、物理的な保護剤、例えば、表面に載せ、その部分を酸素又はオゾンから保護するワックス状物質でもよく、又は酸素又はオゾンと反応する化学的保護剤でもよい。適切な化学的保護剤として、スチレン化フェノール、ブチル化オクチル化フェノール、ブチル化ジ（ジメチルベンジル）フェノール、p-フェニレンジアミン、p-クレゾール及びジシクロペントジエン（DCPD）のブチル化反応生成物、ポリフェノール性酸化防止剤、ヒドロキノン誘導体、キノリン、ジフェニレン酸化防止剤、チオエステル酸化防止剤及びこれらのブレンドが挙げられる。そのような生成物の代表的な商品名のいくつかとして、Wingstay（商標）S酸化防止剤、Polystay（商標）100酸化防止剤、Polystay（商標）100AZ酸化防止剤、Polystay（商標）200酸化防止剤、Wingstay（商標）L酸化防止剤、Wingstay（商標）LHLS酸化防止剤、Wingstay（商標）K酸化防止剤、Wingstay（商標）29酸化防止剤、Wingstay（商標）SN-1酸化防止剤及びIrganox（商標）酸化防止剤がある。ある用途では、使用される酸化防止剤及びオゾン化防止剤は、非染色性及び非移行性であるのが好ましい場合もある。

【0173】

UV線照射に対して、追加の安定性を提供するために、ヒンダードアミン光安定剤（HALS）及びUV吸収剤も使用してよい。適切な例として、Ciba Speciality Chemicals社から入手し得る、Tinuvin（商標）123、Tinuvin（商標）144、Tinuvin（商標）622、Tinuvin（商標）765、Tinuvin（商標）770及びTinuvin（商標）780、及びCytex Plastics社、Houston, TX, USAから入手し得るChemisorb（商標）T944が挙げられる。米国特許第6,051,681号明細書に開示されるように、優れた表面特性を達成するために、ルイス酸を、HALS化合物に追加的に含有してもよい。

【0174】

いくつかの組成物に関し、酸化防止剤、オゾン化防止剤、顔料、UV吸収剤及び/又は光安定剤を事前に分散して、マスター/バッチを形成する追加の混合方法を使用し、続いてそれからポリマーブレンドを形成してもよい。

【0175】

本発明によるある組成物、特に、共役ジエンコモノマーの残余物を含有するものは、続いて架橋し、硬化組成物を形成してもよい。本明細書での使用に適切な架橋剤（硬化剤又

10

20

30

40

50

は加硫剤ともいう)として、イオウ系、過酸化物系又はフェノール系化合物が挙げられる。このような材料の例は、米国特許第3,758,643号、第3,806,558号、第5,051,478号、第4,104,210号、第4,130,535号、第4,202,801号、第4,271,049号、第4,340,684号、第4,250,273号、第4,927,882号、第4,311,628号、及び第5,248,729号明細書を始めとして、当分野で見出される。

【0176】

イオウ系硬化剤を使用する場合、促進剤及び硬化活性化剤を同時に使用してもよい。促進剤は、動的加硫に必要な時間及び/又は温度を制御し、得られる架橋製品の特性を改良するために使用される。一実施形態では、単一の促進剤又は一次促進剤が使用される。一次促進剤は、総組成物重量に対して、0.5~4、好ましくは0.8~1.5 phrの範囲の総量で使用してもよい。他の実施形態では、一次及び二次促進剤の組合せを使用してもよく、二次促進剤は、硬化製品の特性を活性化及び向上させるために、少量、例えば、0.05~3 phrの量で使用される。促進剤を組合わせることにより、一般的に、単一の促進剤の使用によって製造されたものよりいくらか良好な特性を持つ製品が製造される。さらに、正常な加工温度で影響を受けることなく、通常の加硫温度で十分な効果を生み出す、遅効性促進剤を使用してもよい。加硫遅延剤も使用してよい。本発明において使用してもよい適切な種類の促進剤は、アミン、ジスルフィド、グアニジン、チオウレア、チアゾール、チウラム、スルフェンアミド、ジチオカルバメート及びキサンテートである。一次促進剤はスルフェンアミドが好ましい。第二促進剤を使用する場合、二次促進剤は、グアニジン、ジチオカルバルネート(dithiocarbamate)、又はチウラム化合物が好ましい。ある加工補助剤及び硬化活性化剤、例えば、ステアリン酸及びZnOも使用してよい。過酸化物系硬化剤を使用する場合、共活性化剤又は助剤を、これらと組合せて使用してよい。適切な助剤として、特に、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)、トリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPTMA)、トリアリルシアヌレート(TAC)、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)が挙げられる。部分的又は完全動的加硫のために使用される過酸化物系架橋剤及び場合によっては使用される助剤の使用は、当分野で公知であり、例えば、刊行物「Peroxide Vulcanization of Elastomers」、第74巻、No.3、2001年7~8月号に記載されている。

【0177】

本発明による硬化組成物における架橋度は、該組成物を溶剤に特定時間溶解し、ゲル率又は抽出不能なゴム状物を計算することにより測定してもよい。ゲル率は、普通、架橋度が増加するにつれ増加する。本発明による硬化製品に関し、パーセントゲル含率は、5~100%の範囲が望ましい。

【0178】

本発明の組成物及びそのブレンドは、高分子量成分及び特異な分子量分布の存在のため、改良された溶融強度特性を独自に有し、そのため、本発明の組成物及びそのブレンドを、発泡体及び高溶融強度が望まれる熱形成用途に有用に使用することを可能にする。

【0179】

また、本発明による熱可塑性組成物は、有機又は無機充填剤、又は他の添加剤、例えば、デンプン、タルク、カルシウムカーボネート、ガラス纖維、ポリマー纖維(ナイロン、レーヨン、綿、ポリエステル及びポリアラミドを含む)、金属纖維、ワイヤ、メッシュ、フレーク又は粒子、発泡性層状シリケート、ホスフェート又はカーボネート、例えば、クレイ、マイカ、シリカ、アルミナ、アルミノシリケート又はアルミノホスフェート、炭素ウイスカ、炭素纖維、ナノチューブ及びナノ纖維を含むナノ粒子、ウォラストナイト、グラファイト、ゼオライト及びセラミック、例えば、シリコンカーバイド、シリコンナイトライド又はチタニアを含んでもよい。また、良好な充填剤結合のために、シラン系油又は他の架橋剤を使用してもよい。追加の適切な添加剤として、粘着剤；パラフィン又はナフタレン油を含む油類；及び本発明による他のポリマーを含む他の天然及び合成ポリマーが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0180】

先に記載のブレンドを含む本発明のポリマー組成物は、従来の成形技術、例えば、射出成形、押出し成形、熱成形、スラッシュ成形、オーバー成形、インサート成形、プロー成形、及び他の技術によって加工する。多層フィルムを始めとするフィルムを、吹込フィルム法を含むキャスト又はテンター法により製造してもよい。

【0181】

試験方法

前記特長的な開示及び以下の実施例では、以下の分析技術を使用する。

【0182】

標準CRYSTAF法

10

分岐分布は、Polymer Char社, Valencia, Spainから市販されているCRYSTAF 200ユニットを使用する、結晶化分析分画法(CRYSTAF)によって測定する。試料を、1, 2, 4-トリクロロベンゼンに160(0.66mg/mL)で1時間溶解し、95で45分安定化する。サンプリング温度は、0.2/分の冷却速度で、95~30の範囲である。赤外線検出器を、ポリマー溶液濃度を測定するために使用する。累積溶解濃度を、温度が下がり、ポリマーが結晶化する時測定する。累積的なプロファイルの分析的誘導は、ポリマーの短鎖分岐分布を反映する。

【0183】

CRYSTAFピーク温度及び面積は、CRYSTAFソフトウェア(バージョン2001b、Polymer Char社, Valencia, Spain)に含まれるピーク分析モジュールによって同定する。CRYSTAFピークの検出作業により、dW/dT及び誘導体カーブ中で同定されたピークの両側の最大ポジティブ屈曲の間の面積における最高値としてピーク温度を同定する。

20

【0184】

DSC標準方法

示差走査熱量測定法結果は、RCS冷却付属品及び自動サンプラーが付いたTAI型Q1000DSCを使用して測定する。50m1/分の窒素パージガスのフローを使用する。試料を薄膜でプレスし、プレス状態で、175で溶融し、次いで空気で室温(25)まで冷却する。5~6mm直径のディスクの形の約10mgの材料の重量を正確に計測し、アルミニウムフォイルパン(約50mg)中に置き、次いでそれをクリンプで閉じる。試料の熱挙動を、以下の温度プロファイルで調べる。試料を迅速に180に加熱し、先に受けた熱履歴のいずれも除去するために、等温で3分保つ。次いで、試料を10°C/分の冷却速度で-40に冷却し、-40で3分保つ。次いで、試料を10/分の加熱速度で150まで加熱する。冷却及び第二加熱曲線を記録する。

30

【0185】

-30と融解の終わりの間に描かれる線状ベースラインに関して、DSC融解ピークを、加熱フロー速度(W/g)における最大値として測定する。融解熱を、線状ベースラインを使用して、-30と融解の終わりの間の融解曲線下の面積として測定する。

【0186】

耐摩耗性

40

耐摩耗性を、ISO 4649により、圧縮成形ブレードで測定する。3回の測定の平均値を記録する。6.4mm厚のブレードを、ホットプレス(Carver Model #4095-4PR1001R)を使用して圧縮成形する。ペレットを、190、55psi(380kPa)で3分、次いで1.3MPaで3分、次に2.6MPaで3分加熱したポリテトラフルオロエチレンシートの間に置く。次に、フィルムを、プレス状態で、1.3MPaで、1分間、冷流水で冷却する。

【0187】

GPC法

ゲルパーキエーションクロマトグラフィーシステムは、Polymer Laboratories Model PL-210又はPolymer Laboratory

50

s Model PL-220 装置のどちらかで構成されている。カラム及び回転ラック区画は、140で操作される。3個のPolymer Laboratories 10ミクロンMixed-Bカラムを使用する。溶剤は、1,2,4-トリクロロベンゼンである。試料を、50ミリリットルの200 ppmのブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)を含有する溶剤中、0.1グラムのポリマー濃度で調製する。試料は、160で2時間軽く攪拌することによって調製する。使用した注入体積は100マイクロリットルであり、流速は1.0 ml/分である。

【0188】

GPCカラムセットのキャリブレーションは、21個の狭い分子量分布の580~8,400,000の範囲の分子量分布を持つポリスチレン標準品を用い、6つの「カクテル」混合物中に配置し、少なくとも10個の個々の分子量の間の分離を行う。標準品は、Polymer Laboratories(Shropshire, UK)から購入する。ポリスチレン標準品は、1,000,000以上の分子量に関しては、50ミリリットルの溶剤中0.025グラム、1,000,000未満の分子量に関しては、50ミリリットルの溶剤中0.05グラムで調製する。ポリスチレン標準品を、80で穏やかに攪拌して30分で溶解する。狭い標準品混合物を先ず行い、劣化を最小限にするため、最高分子量成分を減らす順番で行う。ポリスチレン標準ピーク分子量を、以下の式(Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Lett. 6, 621(1968)に記載されている)： $M_{\text{ホリエチレン}} = 0.431 (M_{\text{ホリスチレン}})$ を用いて、ポリエチレン分子量に変換する。

【0189】

ポリエチレン等価分子量計算は、Viscotek TriSECソフトウェア、バージョン3.0を用いて行う。

【0190】

圧縮ひずみ

圧縮ひずみは、ASTM D395に従って測定する。試料は、3.2 mm、2.0 mm及び0.25 mmの厚さの25.4 mm直径の円形ディスクを、合計厚さが12.7 mmに達するまで、積み上げることによって調製する。ディスクは、190で3分間、0压、次いで190で2分間、86 MPa、次いで86 MPaで冷流水を用いプレスの中身を冷却する条件下、ホットプレスによって成形した12.7 cm × 12.7 cm圧縮成形プラークから切り出す。

【0191】

密度

密度測定は、ASTM D1928に従って行う。測定は、ASTM D792、B法を使用し、試料プレスから1時間以内に行う。

【0192】

曲げ弾性率/割線係数

試料を、ASTM D1928を用いて圧縮成形する。曲げ弾性率及び2%割線係数は、ASTM D-790に従って測定する。

【0193】

光学特性、引張り特性、ヒステリシス性及び引裂き特性

0.4 mm厚のフィルムを、ホットプレス(Carver Model #4095-4 PR1001R)を使用して、圧縮成形する。ペレットを190、55 psi(380 kPa)で3分間、次いで1.3 MPaで3分間、次に2.6 MPaで3分間加熱したポリテトラフルオロエチレンシートの間に置く。次いで、フィルムをプレスした状態で、1.3 MPaで冷流水を使用し1分間冷却する。圧縮成形フィルムを、光学測定、引張り挙動、回復及び応力緩和に関して使用する。

【0194】

透明度を、ASTM D1746に規定するように、BYK Gardner Hazegardを使用して測定する。

【0195】

10

20

30

40

50

45°光沢を、ASTM D-2457に規定するように、BYK Gardner Glossmeter Microgloss 45°を使用して測定する。

【0196】

内部ヘーツを、ASTM D1003、手順Aに基づいて、BYK Gardner Haze-guardを用いて測定する。鉱物油をフィルム表面に塗布し、表面スクラッチを取り除く。

【0197】

一軸張力における応力-歪挙動を、ASTM D1708マイクロテンシル試験片を使用して測定する。試料を、21で、500パーセント(%)分⁻¹で、Instronを用いて延伸する。引張り強度及び破断伸びを、5つの試験片の平均値から記録する。

10

【0198】

100%及び300%ヒステリシス性を、ASTM D1708に従い、Instron(商標)装置を用いて、100%及び300%歪へのサイクル負荷から測定する。試料は、21で3サイクル、267%分⁻¹で負荷をかけ又は負荷をはずす。300%及び80でのサイクル実験を、環境チャンバを用いて行う。80実験では、試料を、試験前に試験温度で45分間放置し、平衡化する。21、300%の歪環状実験では、第一負荷なしサイクルからの150%歪での収縮応力を記録する。全実験に関し回復率を、負荷がベースラインから戻ったときの歪を使用して、第一負荷なしサイクルから計算する。回収率は以下のように定義する。

【化34】

20

$$\% \text{ Recovery} = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_s}{\varepsilon_f} \times 100$$

(式中、 ε_f は、サイクル負荷に供された歪であり、 ε_s は、負荷が第1負荷なしサイクル中、ベースラインまで戻る歪である。)

【0199】

応力緩和は、環境チャンバを備えるInstron(商標)装置を使用して、50%歪及び37、12時間で測定する。ゲージ寸法は、76mm × 25mm × 0.4mmであった。環境チャンバ中、37、45分の平衡化の後、試料を333%分⁻¹で50%歪まで延伸した。応力を12時間、時間の関数として記録した。12時間後の応力緩和率を式

30

【化35】

$$\% \text{ Stress Relaxation} = \frac{L_0 - L_{12}}{L_0} \times 100$$

(式中、 L_0 は、0時、50%歪での負荷であり、 L_{12} は、12時間後、50%歪での負荷である)を使用して計算した。

【0200】

40

引張りノッチ付き引裂き実験を、Instron(商標)装置を使用して、0.88g/cc以下の密度を有する試料で行う。寸法は、ゲージ部で、76mm × 13mm × 0.4mmのゲージ部と、2mmノッチで構成され、試験片長さの半分に切断した試料とする。試料を破断するまで、21、508mm分⁻¹で延伸する。引裂きエネルギーを、歪-伸び曲線の下、最高負荷での歪までの面積として計算する。少なくとも3つの試験片の平均を記録する。

【0201】

TMA

熱的機械的分析を、180及び10MPa成形圧を5分かけ、次いで空気でクエンチして形成した、30mm直径 × 3.3mm厚の圧縮成形ディスクで行う。使用した装置は

50

、 T M A 7 、 Perkin - Elmer 社から入手可能なものである。試験では、丸い 1 . 5 mm 齒先のプローブ (P / N N 5 1 9 - 0 4 1 6) を、試料ディスクの表面に、 1 N の力で当てる。温度を 25 から、 5 °C / 分で上げる。プローブ浸透距離を、温度の関数として測定する。実験は、試料に 1 mm 入り込んだ時に終わる。

【 0 2 0 2 】

D M A

動的機械分析 (D M A) を、 180 、 10 M P a 壓力で 5 分、次いでプレス下状態で 90 / 分で冷却する条件でホットプレスを使用して成型した圧縮成形ディスクで測定する。試験は、ねじれ試験用デュアルカンチレバー固定治具を備える A R E S コントロール歪レオメーター (T A 装置) を使用して行う。

10

【 0 2 0 3 】

1 . 5 mm のブラークを、プレスし、寸法 32×12 mm のバーに切断する。試料の両端を、 10 mm (掴み具分離 L) によって分離された固定治具の間に挟み、 -100 ~ 200 (1 ステップ当たり 5) の連続温度ステップに供する。トルクが十分で、測定が線形領域内に残ることを補償するために、歪振幅を 0 . 1 % と 4 % との間に保ち、各温度で、ねじり剛性率 G ' を 10 rad / s の角振動数で測定する。

【 0 2 0 4 】

熱膨張が起きた時試料のたるみを防ぐため、 10 g の初期静的力を保つ (自動引張りモード) 。その結果、掴み具分離 L は、温度とともに、特にポリマー試料の融点又は軟化点を越えると、増加する。試験は、最高温度、又は掴み具の間のギャップが 65 mm に達した時に止める。

20

【 0 2 0 5 】

ペレットプロッキング挙動

ペレット (150 g) を、反割りにした 2 つの部分をホースクランプによって一緒にした、直径 2 インチ (5 cm) の中空シリンダーに置いた。 2 . 75 ポンド (1 . 25 kg) の荷重を、シリンダー内のペレットに、 45 で 3 日間かける。 3 日後、ペレットは、おおまかに、シリンダー型プラグの形に硬化する。プラグを型から取り出し、ペレットプロッキング力を、シリンダーをペレットに破壊するのに必要な圧縮力を測定するため、 Instron (商標) 装置を使用して、圧縮状態のブロックされたペレットのシリンダーに荷重をかけることによって測定する。

30

【 0 2 0 6 】

溶融特性

メルトフローレイト (M F R) 及びメルトイインデックス、又は I₂ を、 A S T M D 1 238 に従って、条件： 190 / 2 . 16 kg で測定する。

【 0 2 0 7 】

A T R E F

分析的昇温溶出分画法 (A T R E F) 分析は、米国特許第 4 , 798 , 081 号明細書に記載された方法に従って行う。分析すべき組成物を、トリクロロベンゼンに溶解し、 0 . 1 / 分の冷却速度で、温度をゆっくりと 20 に下げるにより、不活性支持体 (ステンレス鋼ショット) を含有するカラム内で結晶化させる。カラムは、赤外線検出器を備える。次いで、溶離溶剤 (トリクロロベンゼン) の温度を 20 から 120 へ速度 1 . 5 / 分でゆっくりと上昇させることにより、結晶化ポリマー試料をカラムから溶離し、 A T R E F クロマトグラム曲線を作る。

40

【 0 2 0 8 】

具体的な実施形態

以下の本発明の具体的な実施形態及びその組合せは特に望ましいものであり、添付の特許請求項のための詳細な開示を提供するために、ここに概説する。

【 0 2 0 9 】

1 . 分岐ポリマーを調製する方法であって、分岐ポリマーの形成を特徴とする条件で、金属化合物又は複合体を含む少なくとも 1 種の付加重合触媒と、共触媒との存在下、 1 以

50

上の付加重合性モノマーと重合性シャトリング剤とを重合するステップを含む方法。

【0210】

2. 少なくともいくつかの分岐部分が、2以上のモノマー単位の重合によって形成された長鎖分岐部分である実施形態1の方法。

【0211】

3. ポリマーの異なるセグメントが、異なるプロセス条件下で調製される実施形態1の方法。

【0212】

4. 2以上の重合触媒が、重合において使用される実施形態1の方法。

【0213】

5. 2以上の重合触媒が、連続的に配置された別々の重合反応器で使用される実施形態4の方法。

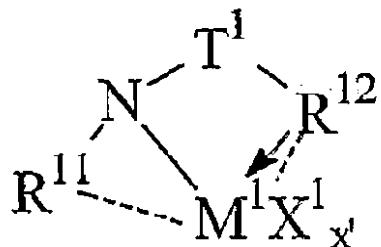
【0214】

6. 重合が、単一の反応器で行われる実施形態4の方法。

【0215】

7. 触媒が、式、

【化36】



(式中、

R^{11} は、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール及びこれらの不活性置換誘導体であって、1~30個の原子（水素又は2価の誘導体ではない）を含有するものから選択され；

T^1 は、水素以外の1~41個の原子を持つ2価の架橋基、好ましくは水素以外の1~20個の原子、最も好ましくはモノ又はジ C_{1-20} ヒドロカルビル置換メチレン又はシラン基であり；

R^{12} は、ルイス塩基官能基を含有する C_{5-20} ヘテロアリール基、特に、ピリジン-2-イル-又は置換ピリジン-2-イル基又はそれらの2価の誘導体であり；

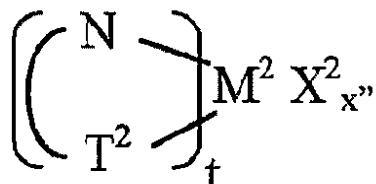
M^1 は、第4族金属、好ましくはハフニウムであり；

X^1 は、アニオン性、中性又はジアニオン性リガンド基であり；

X' は、そのような X^1 基の数を表す0~5の数であり；及び

結合、任意の結合、及び電子供与性相互作用は、それぞれ、線、点線及び矢印によって表す)に対応する金属複合体、又は式、

【化37】



(式中、

M^2 は、元素周期表の第4~10属の金属であり；

10

20

30

40

50

T^2 は、窒素、酸素又はリン含有基であり；
 X^2 は、ハロ、ヒドロカルビル又はヒドロカルビルオキシであり；
 t は1又は2であり；
 x' は、電荷バランスを提供するように選択される数であり；及び
 T^2 及び N は、架橋リガンドにより結合されている)に対応する金属複合体を含む実施形態1による方法。

【0216】

8. 複数分岐共重合体を調製する方法であって、オレフィン重合触媒及び重合性シャトリング剤の存在下、1以上のオレフィン系モノマーを重合し、これにより少なくともいくらかの量の、シャトリング剤によって停止され、付加重合性官能基を含有する初期ポリマーの形成を起こすステップと、

重合性シャトリング剤の付加重合性官能基によって、初期ポリマーのいくらか又は全てに結合する第二ポリマーセグメントを形成するように、場合によっては、1以上の付加重合触媒、共触媒、モノマー又は連鎖シャトリング剤の存在下、同じ又は異なる重合反応器内で、重合を継続するステップとを含む方法。

【0217】

9. 複数分岐共重合体を製造する方法であって、
重合反応器内で、オレフィン重合触媒及び重合性シャトリング剤の存在下、1以上のオレフィン系モノマーを重合し、これにより少なくともいくらかの量の重合されたシャトリング剤官能基を含有する初期ポリマーの形成を起こすステップと、

反応生成物を、第一反応器又はゾーンから、第一重合反応器又はゾーンの条件とは区別し得る重合条件下で操作する第2重合反応器又はゾーンへ放出するステップと、

少なくともいくつかの、シャトリング剤官能基を含有する初期ポリマーを、第2重合反応器又はゾーン内の活性触媒部位へ移動させるステップと、

初期ポリマーのいくらか又は全てに結合し、初期ポリマーセグメントとは区別し得るポリマー特性を有する、第二ポリマーセグメントを形成するように、第2重合反応器又はゾーン内で重合を行うステップとを含む方法。

【0218】

10. 複数分岐状擬似ブロック共重合体を調製する方法であって、
オレフィン重合触媒及び重合性シャトリング剤の存在下、1以上のオレフィン系モノマーを重合し、これにより少なくともいくらかの量のシャトリング剤で停止され、付加重合性官能基を含有する初期ポリマーの形成を起こすステップと、

初期ポリマーセグメントとは区別することができ、重合性シャトリング剤の付加重合性官能基によって、初期ポリマーのいくらか又は全てに結合する第二ポリマーセグメントを形成するように、場合によっては、1以上の付加重合触媒、共触媒、モノマー又は連鎖シャトリング剤の存在下、同じ又は異なる重合反応器内で重合を継続するステップとを含む方法。

【0219】

9. 複数分岐状擬似ブロック共重合体を調製する方法であって、
重合反応器内で、オレフィン重合性触媒及び重合性シャトリング剤の存在下、1以上のオレフィン系モノマーを重合し、これにより少なくともいくらかの量の重合されたシャトリング剤官能基を含有する初期ポリマーの形成を起こすステップと、

反応生成物を、第一反応器又はゾーンから、第一重合反応器又はゾーンの条件とは区別することができる重合条件下で操作する第2重合反応器又はゾーンに放出するステップと、少なくともいくつかの、シャトリング剤官能基を含有する初期ポリマーを、第2重合反応器又はゾーン内の活性触媒部位へ移動するステップと、

初期ポリマーセグメントとは区別することができ、初期ポリマーセグメントのいくらか又は全てに結合する第二ポリマーセグメントを形成するように、第2重合反応器又はゾーン内で重合を行うステップとを含む方法。

【0220】

10

20

30

40

50

12. 分岐状擬似ブロック共重合体。

【0221】

13. 実施形態12による複数分岐状擬似ブロック共重合体。

【0222】

14. くし型の分子構造を有する、実施形態13の複数分岐状擬似ブロック共重合体。

【0223】

15. 実施形態12～14のいずれか1つによる分岐状又は複数分岐状擬似ブロック共重合体であって、エチレン及び3～20個の炭素を有する共重合性コモノマーを重合した形で含む共重合体。

【0224】

16. エチレン及び共重合性コモノマー、プロピレン及び少なくとも1種の4～20個の炭素を有する共重合性コモノマー又は4-メチル-1-ペンテン及び少なくとも1種の異なる4～20個の炭素を有する共重合性コモノマーを重合した形で含む、実施形態15の分岐状又は複数分岐状擬似ブロック共重合体。

10

【0225】

17. ポリマー混合物であって、

(1) 有機又は無機ポリマー、好ましくはエチレンのホモポリマー、エチレン及び3～20個の炭素を有する共重合性コモノマーの共重合体、又はプロピレンのホモポリマーと、
(2) 実施形態15の、又は実施形態1～9のいずれか1つの方法によって調製される分岐状又は複数分岐状擬似ブロック共重合体とを含むポリマー混合物。

20

【0226】

当業者は、本明細書で開示した本発明を、具体的に開示しなかったいかなる成分の不在下で実施してもよいことを認める。

【実施例】

【0227】

以下の実施例を、本発明のさらなる説明として提供するが、限定を構成するものではない。用語「一晩」が使用されている場合、約16～18時間の時間を言い、用語「室温」は、20～25の温度を言い、用語「混合アルカン」は、Exxon Mobile Chemicals社から、商品名Isopar E（登録商標）で入手し得るC₆₋₉脂肪族炭化水素の商業的に得られる混合物をいう。本明細書での化合物の名前が、その構造表示と一致しない場合は、構造表示が優先する。全ての金属複合体の合成及び全スクリーニング実験の調製は、乾燥窒素雰囲気で、ドライボックス法を使用して行った。使用した溶剤は全てHPLCグレードであり、使用の前に乾燥した。

30

【0228】

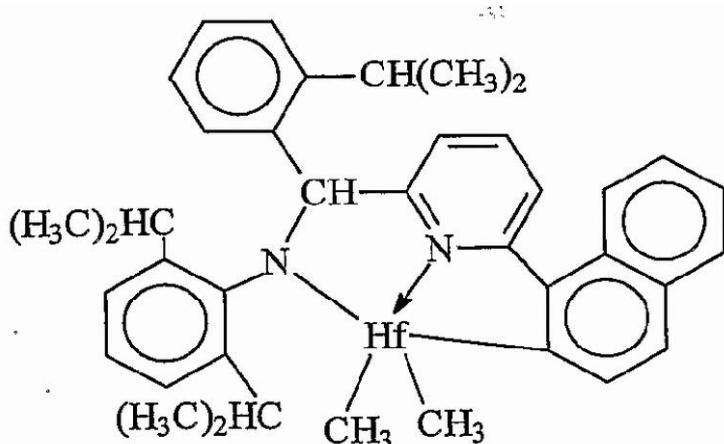
MMAOは、変性メチルアルモキサン、Akzo-Nobel社から市販されているトリイソブチルアルミニウム変性メチルアルモキサンをいう。

【0229】

触媒（A1）は、2003年5月2日に出願された国際公開第03/40195号パンフレット、第2003US0204017号明細書、USSN10/429,024号明細書、及び国際公開第04/24740号パンフレットの教示に従って調製した、[N-(2,6-ジ(1-メチルエチル)フェニル)アミド](2-イソプロピルフェニル)(-ナフタレン-2-ジイル(6-ピリジン-2-ジイル)メタン)]ハフニウムジメチルである。

40

【化38】

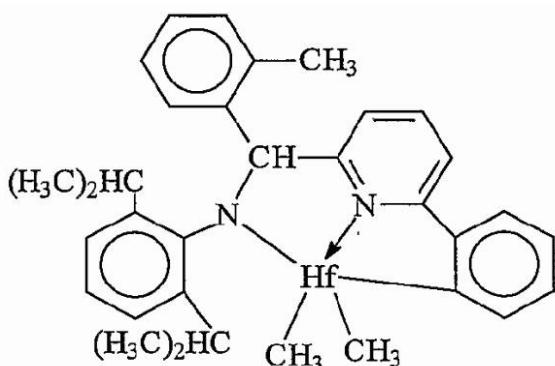


10

【0230】

触媒(A2)は、2003年5月2日に出願された国際公開第03/40195号パンフレット、第2003US0204017号明細書、USSN10/429,024号明細書、及び国際公開第04/24740号パンフレットの教示に従って調製した、[N-(2,6-ジ(1-メチルエチル)フェニル)アミド](2-メチルフェニル)(1,2-フェニレン-(6-ピリジン-2-ジイル)メタン]ハフニウムジメチルである。

【化39】

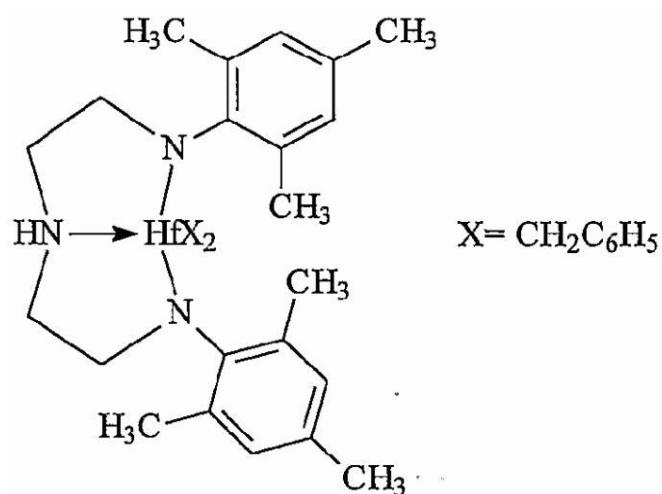


20

【0231】

触媒(A3)は、ビス[N,N'--(2,4,6-トリ(メチルフェニル)アミド)エチレンジアミン]ハフニウムジベンジルである。

【化40】



30

【0232】

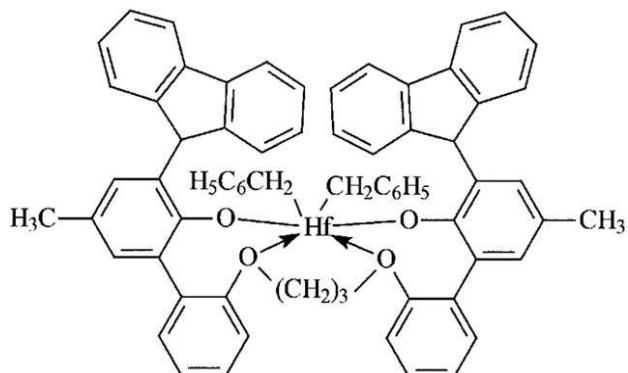
触媒(A4)は、米国特許公開第2004/0010103号明細書の教示に実質的に従って調製した、ビス((2-オキソイル-3-(ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル

40

50

)-5-(メチル)フェニル)-2-フェノキシメチル)シクロヘキサン-1,2-ジイルハフニウム(IV)ジベンジルである。

【化41】

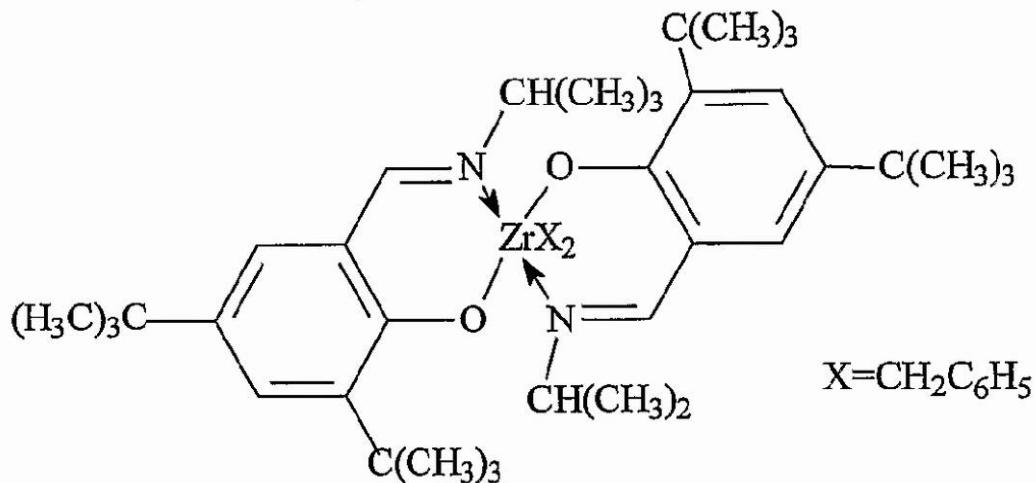


10

【0233】

触媒(A5)は、(ビス-(1-メチルエチル)(2-オキソイル-3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)イミノ)ジルコニウムジベンジルである。

【化42】



30

【0234】

触媒(A5)の調製は、以下のように行う。

【0235】

a) (1-メチルエチル)(2-ヒドロキシ-3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)イミンの調製

3,5-ジ-t-ブチルサリチルアルデヒド(3.00g)を、10mLのイソプロピルアミンに加える。溶液は素早く明黄色に変わる。周辺温度で3時間攪拌した後、揮発分を真空下除去し、明黄色の結晶性固体(97%収率)を得る。

40

【0236】

b) (ビス-(1-メチルエチル)(2-オキソイル-3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)イミノ)ジルコニウムジベンジルの調製

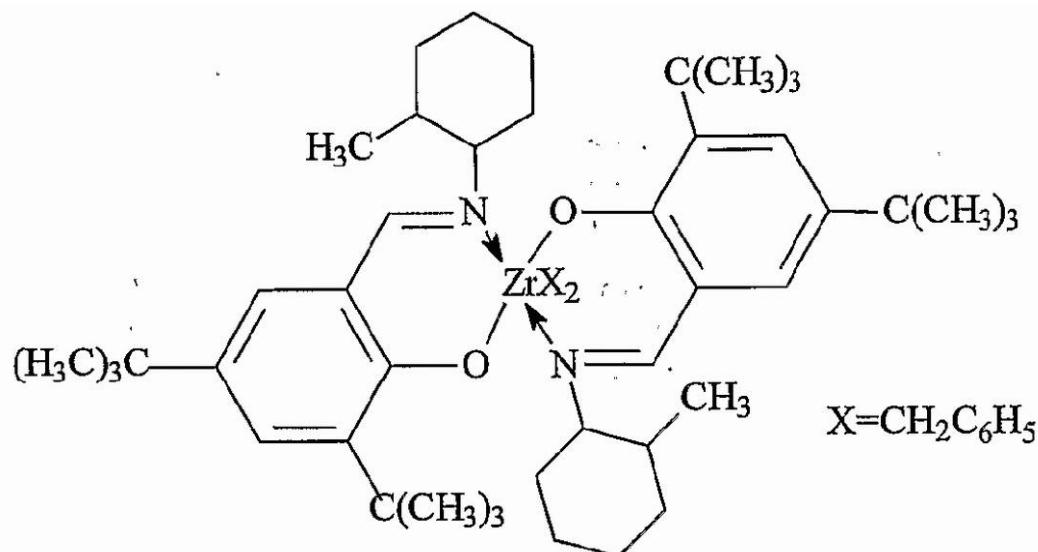
(1-メチルエチル)(2-ヒドロキシ-3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)イミン(605mg、2.2mmol)の5mLトルエン溶液を、ゆっくり、Zr(CH₂Ph)₄(500mg、1.1mmol)の50mLトルエン溶液に加える。得られた暗黄色溶液を30分攪拌する。溶剤を減圧下除去し、所望の生成物を赤茶色固体として得る。

【0237】

触媒(A6)は、ビス-(1-(2-メチルシクロヘキシル)エチル)(2-オキソイル-3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)イミノ)ジルコニウムジベンジルである。

50

【化43】



【0238】

触媒(A6)の調製は、以下のように行う。

【0239】

a) (1-(2-メチルシクロヘキシル)エチル)(2-オキソイル-3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)イミンの調製

2-メチルシクロヘキシルアミン(8.44mL、64.0mmol)を、メタノール(90mL)に溶解し、ジ-t-ブチルサリチルアルデヒド(10.00g、42.67mmol)を加える。反応混合物を3時間攪拌し、次いで12時間で-25に冷却する。得られた黄色の固体状沈殿物をろ過で集め、冷メタノール(2×15mL)で洗浄し、次いで減圧下乾燥する。収量は、11.17gの黄色の固体を得る。¹H NMRは、所望の生成物の異性体の混合物として一致する。

【0240】

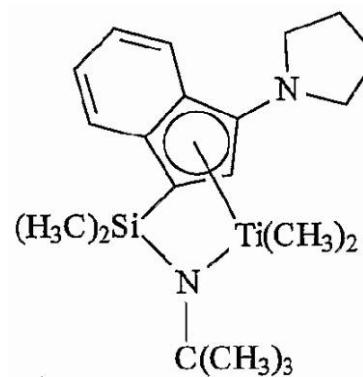
b) ビス-(1-(2-メチルシクロヘキシル)エチル)(2-オキソイル-3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)イミノ)ジルコニウムジベンジルの調製

(1-(2-メチルシクロヘキシル)エチル)(2-オキソイル-3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)イミン(7.63g、23.2mmol)の200mLトルエン溶液を、ゆっくり、Zr(C₂H₅Ph)₄(5.28g、11.6mmol)の600mLトルエン溶液に加える。得られた暗黄色溶液を25で1時間攪拌する。さらに、溶液を、680mLのトルエンで希釈し、濃度0.00783Mの溶液を得る。

【0241】

触媒(A7)は、米国特許第6,268,444号明細書の技術に実質的に従って調製した、(t-ブチルアミド)ジメチル(3-N-ピロリル-1,2,3,3a,7a-インデン-1-イル)シランチタニウムジメチルである。

【化44】



10

20

30

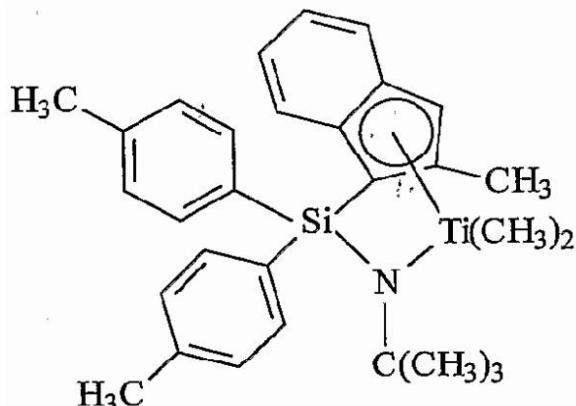
40

50

【0242】

触媒 (A8) は、米国特許公開第2003/004286号明細書の教示に実質的に従つて調製した、(t-ブチルアミド)ジ(4-メチルフェニル)(2-メチル-1,2,3,3a,7a- -インデン-1-イル)シランチタニウムジメチルである。

【化45】



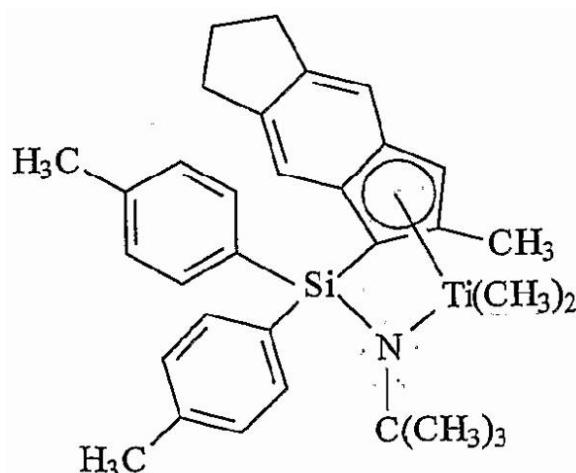
10

【0243】

触媒 (A9) は、米国特許公開第2003/004286号明細書の教示に実質的に従つて製造した、(t-ブチルアミド)ジ(4-メチルフェニル)(2-メチル-1,2,3,3a,8a- -s-インダセン-1-イル)シランチタニウムジメチルである。

20

【化46】

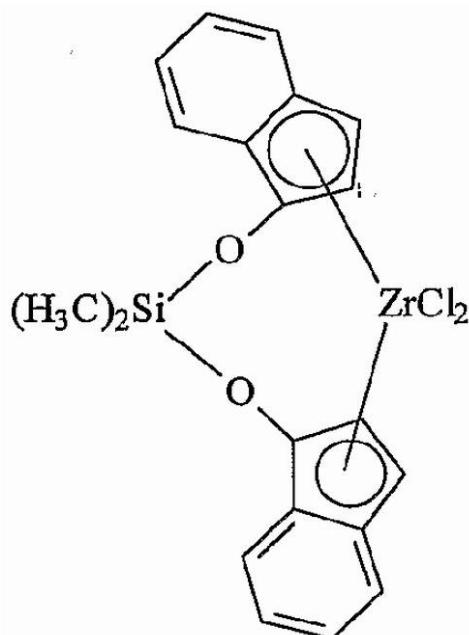


30

【0244】

触媒 (A10) は、Sigma-Aldrich 社から入手可能な、ビス(ジメチルジシロキサン)(インデン-1-イル)ジルコニウムジクロライドである。

【化47】



10

【0245】

共触媒1A 長鎖トリアルキルアミン (Armeen (商標) M2HT、Akzo-Nobel社から入手可能)、HCl及びLi[B(C₆F₅)₄]の反応により調製される、テトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレートのメチルジ(C₁₄₋₁₈アルキル)アンモニウム塩(以下、アルミニニウムボレート(armeenium borate))の混合物であり、米国特許第5,919,988号明細書、実施例2に実質的に開示されている。

20

【0246】

共触媒2 米国特許第6,395,671号明細書、実施例16に従って調製される、ビス(トリス(ペントフルオロフェニル)-アルマン)-2-ウンデシルイミダゾリドの混合C₁₄₋₁₈アルキルジメチルアンモニウム塩。

【0247】

重合性シャトリング剤 使用された重合性シャトリング剤として、(ビニル)エチル亜鉛(PSA1)、(p-ビニルベンジル)エチル亜鉛(PSA2)、(ビニル)1-ドデシル亜鉛(PSA3)、(2-プロパン-1-イル)(トリメチルシリルメチル)亜鉛(PSA4)、(1,4-ブチレン)ジ((2-プロパン-1-イル)亜鉛)(PSA5)、5-ヘキセニル臭化亜鉛(PSA6)、(2-プロパン-1-イル)ジメチルアルミニウム(PSA7)、ジ(2-プロパン-1-イル)臭化アルミニウム(PSA8)、ジ(5-ヘキセニル亜鉛(PSA9)、5-ヘキセニルエチル亜鉛(PSA10)、及び(5-ヘキセニル)t-ブチル亜鉛(PSA11)が挙げられる。

30

【0248】

一般的な高処理パラレル重合条件

重合は、Symyx technologies社から入手可能な、高処理パラレル重合反応器(PPR)を用いて行い、米国特許第6,248,540号、第6,030,917号、第6,362,309号、第6,306,658号及び第6,316,663号明細書に従って実質的に操作する。エチレン共重合は、130、80psi(550kPa)で、オンデマンドエチレンで、使用した総触媒に基づいて、1.2当量の共触媒2を使用して行う。PPRは、6×8アレイ中に、それぞれ予備計量したガラス管の付いた48独立反応器セルから構成される。各反応器セルの実行容積は、6000μLである。各セルの温度及び圧力は、個々の攪拌パドルによって提供される攪拌で制御される。モノマーガス及びクエンチガス(空気)は、PPRユニットへ直接配管され、自動バルブで制御される。液状試薬を、シリングによって各反応器セルにロボット制御で加え、貯蔵溶剤は混合アルカンである。添加の順番は、混合アルカン溶剤(4ml)、エチレン、1-オ

40

50

クテンコモノマー (143 mg)、0.419 μmol の共触媒、重合性シャトリング剤を示された量、最後に0.3495 μmol の触媒A3である。クエンチ後、反応器を冷却し、ガラス管を取り外す。該管を、遠心／真空乾燥ユニットに移し、60°で12時間乾燥する。乾燥ポリマーを含有する管の重さを計り、この重量と自重との差を、ポリマーの正味の収量として得る。得られたポリマー組成物の分子量 (M_w 及び M_n) をGPCを使用して測定する。多分散指数 ($PDI = M_w / M_n$) を各ポリマーに関して計算する。ある量の高及び低両分子量ポリマー (二頂 PDI) の存在を、ある量の本発明に従う分岐共重合体の形成の証拠とする。

【図面の簡単な説明】

【0249】

10

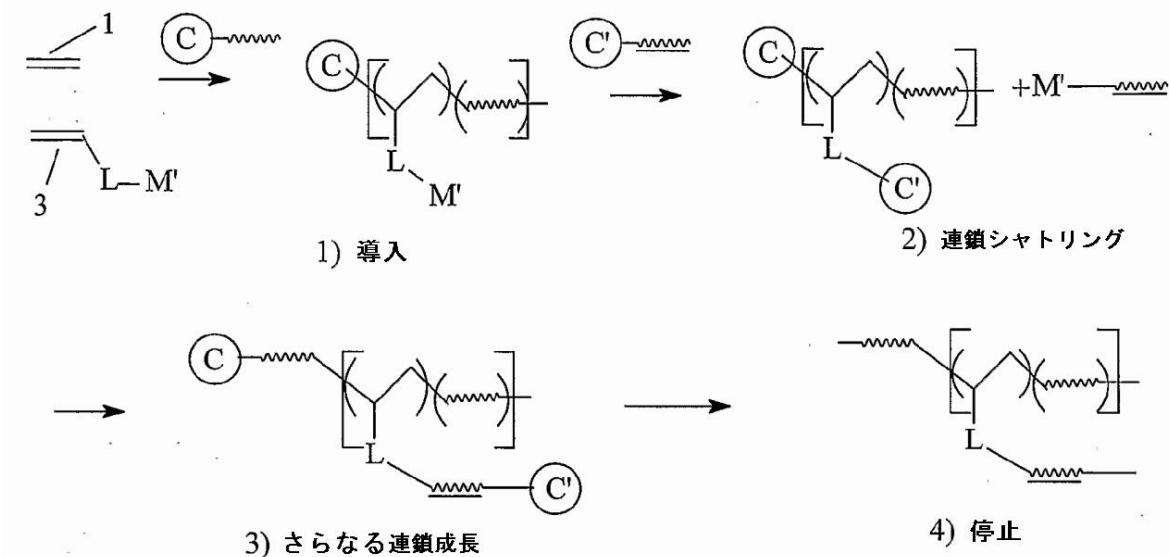
【図1】2種の異なる触媒を使用する、本発明による分岐ポリマーを形成する方法の概略図である。

【図2】2種の異なる触媒を使用して調製した本発明による複数の分岐ポリマーの概略図である。

【図3】PSAの初期導入、次いで実質的にPSAの不在下での重合により調製される、本発明によるくし型ポリマーの概略図である。

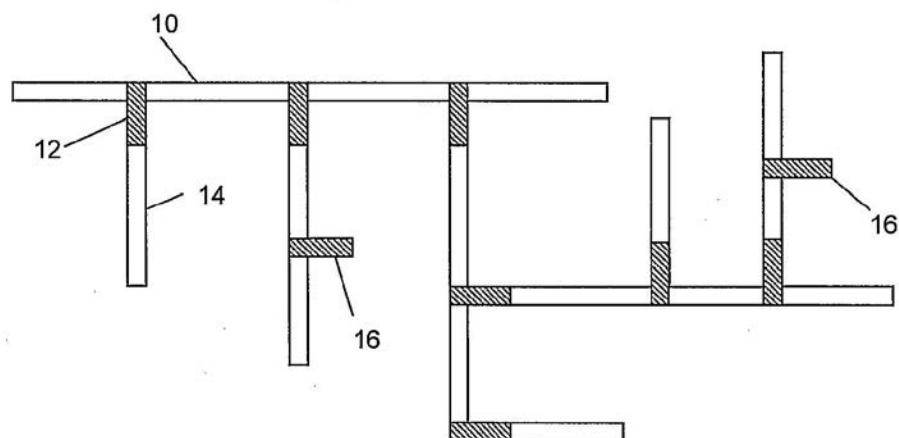
【図1】

Fig. 1



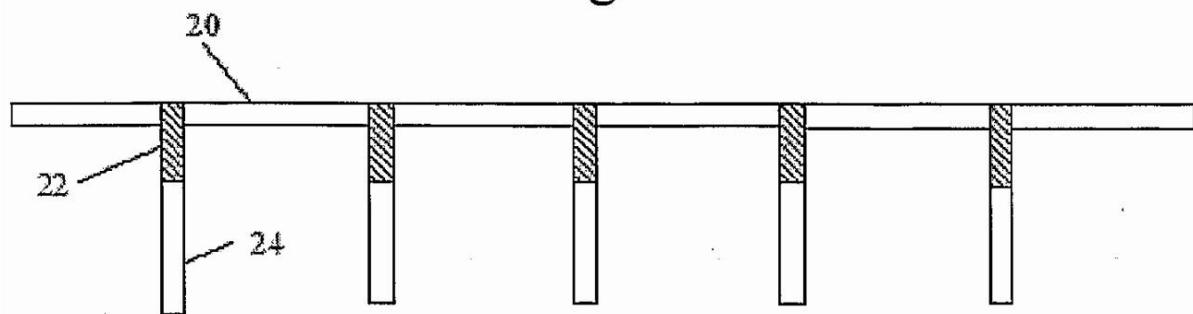
【図2】

Fig. 2



【図3】

Fig. 3



フロントページの続き

- (72)発明者 アリオラ, ダニエル, ジェイ .
アメリカ合衆国, ミシガン州 48642, ミッドランド,マイアー ロード 2100
- (72)発明者 カーナハン, エドマンド, エム .
アメリカ合衆国, テキサス州 77545, フレスノ, ツイン エルム ドライブ 4619
- (72)発明者 デヴォレ, ダビッド, デー .
アメリカ合衆国, ミシガン州 48642, ミッドランド, イースト シェファー 4901
- (72)発明者 ハスタッド, フィリップ, デー .
アメリカ合衆国, テキサス州 77578, マンベル, ローズ ウォーター コート 3618
- (72)発明者 ヤジェウスキー, ブライアン, エー .
アメリカ合衆国, ミシガン州 48642, ミッドランド, ウエストバーリー ドライブ 200
04
- (72)発明者 クールマン, ロジャー, エル .
アメリカ合衆国, テキサス州 77566, レイク ジャクソン, デューベリー 117
- (72)発明者 ティマーズ, フランシス, ジェイ .
アメリカ合衆国, ミシガン州 48642, ミッドランド, ランド ドライブ 4605
- (72)発明者 ウエンゼル, テイモシー, ティー .
アメリカ合衆国, ミシガン州 48642, ミッドランド, ノース ジェファーソン ロード 6
909

審査官 阪野 誠司

- (56)参考文献 特開昭63-015808(JP, A)
特開平05-331243(JP, A)
特表平10-512916(JP, A)
国際公開第03/008497(WO, A1)
特表2007-529615(JP, A)
SHIONO T, KUROSAWA H, SOGA K, Isospecific Polymerization of Propene over TiCl₃ Combined with Bis(-alkenyl)zinc Compounds., Macromolecules, 米国, 1995年 1月16日,
Vol.28 No.2, Page.437-443

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 293/00
C08F 4/00
C08F 10/00
C08F 210/00
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)