

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4689829号
(P4689829)

(45) 発行日 平成23年5月25日(2011.5.25)

(24) 登録日 平成23年2月25日(2011.2.25)

(51) Int.Cl.

F 1

C07F 17/00 (2006.01)
C08F 4/645 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)
C07F 7/00 (2006.01)

C07F 17/00 C S P
C08F 4/645
C08F 210/02
C07F 7/00

請求項の数 10 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2000-578362 (P2000-578362)
(86) (22) 出願日 平成11年10月22日 (1999.10.22)
(65) 公表番号 特表2002-528463 (P2002-528463A)
(43) 公表日 平成14年9月3日 (2002.9.3)
(86) 國際出願番号 PCT/US1999/024944
(87) 國際公開番号 WO2000/024793
(87) 國際公開日 平成12年5月4日 (2000.5.4)
審査請求日 平成18年10月23日 (2006.10.23)
(31) 優先権主張番号 60/105,329
(32) 優先日 平成10年10月23日 (1998.10.23)
(33) 優先権主張国 米国(US)
(31) 優先権主張番号 60/131,067
(32) 優先日 平成11年4月26日 (1999.4.26)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 599134676
エクソンモービル・ケミカル・パテンツ・
インク
アメリカ合衆国、テキサス州 77520
-5200、ベイタウン、ベイウェイ・ド
ライブ 5200
(74) 代理人 100071010
弁理士 山崎 行造
(74) 代理人 100107799
弁理士 岡田 希子
(74) 代理人 100114742
弁理士 林 秀男

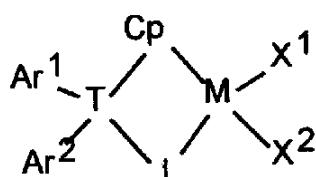
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】オレフィンの共重合用の架橋されたメタロセン

(57) 【特許請求の範囲】

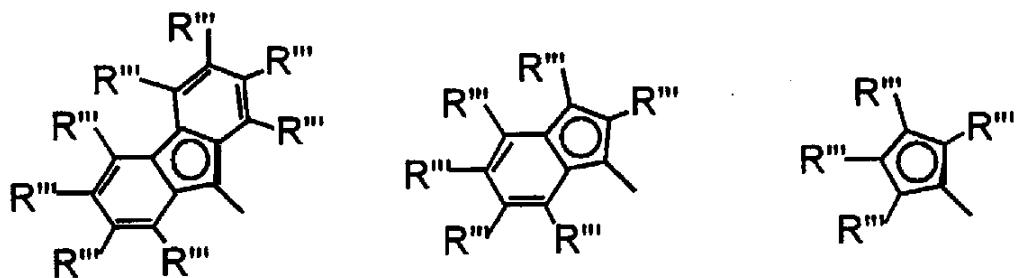
【請求項 1】

2つのシクロペンタジエニル基を含む配位子を含む第4族有機金属化合物であって、当該配位子の各々は独立して置換されていても置換されていてもよく、当該配位子は置換された単一の第14族原子を含む共有結合架橋によって結合され、前記第14族原子上の置換基はアリール基を含み、当該アリール基の少なくとも1つは少なくとも1つのヒドロカルビルシリル置換基を含み、以下の式で表されることを特徴とする第4族有機金属化合物。



10

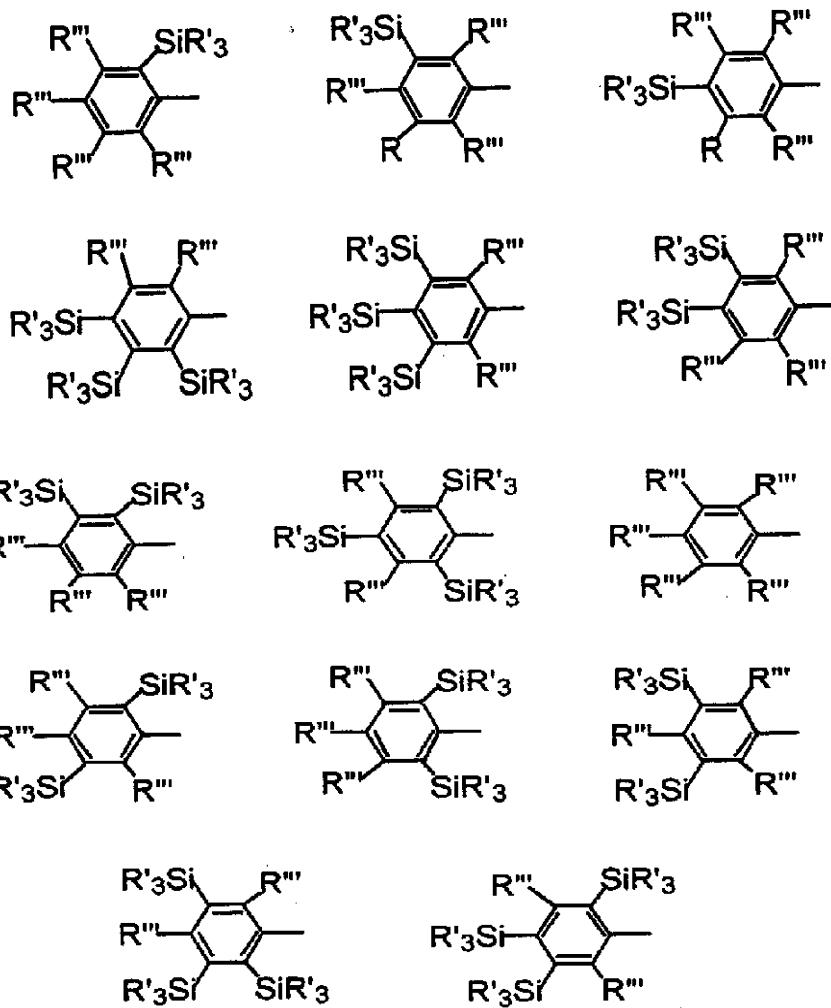
ここでCpは置換されたまたは置換されていないシクロペンタジエニル基を含む補助配位子であり、以下の式で表される。



これらの式において、R'''のいずれも以下の原子又は基からなる群から独立して選択される。 10

H	CH(CH ₃) ₂
CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂
CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂
CH ₂ CH ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂
CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	CH(C(CH ₃) ₃)CH(CH ₃) ₂
CH ₂ (CH ₂) ₃ -30CH ₃	C(CH ₃) ₃
CH ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₂ Si(CH ₃) ₃
CH=CH ₂	CH ₂ Ph
C ₄ H ₇	CH ₂ CH=CH ₂
C ₅ H ₉	CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂
C ₆ H ₁₁	CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃
C ₇ H ₁₃	CF ₃
C ₈ H ₁₅	N(CH ₃) ₂
C ₉ H ₁₇	N(C ₂ H ₅) ₂
C ₆ H ₅	OC(CH ₃) ₃

Lは独立して前に定義したCp配位子から選択され、Tは炭素原子であり、Mは第4族の金属である。X¹及びX²は、独立してR'''について挙げた基のいずれか及びCl、Br、I、-NH R'''、-N(R''')₂、又は-OR'''のうちのいずれかであり、X¹とX²は二座配位子を形成するように一緒に結合されても良く、及びアリール基Ar¹とAr²は同じでも異なってもよい置換されたフェニル基であり、かつ以下のフェニル基からなる群から選択されるフェニル基である。 20 30



式中、R_—は、以下の基のうちのいずれかである。

30

CH ₃	
CH ₂ CH ₃	
CH ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃
CH=CH ₂	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃
CH ₂ (CH ₂) ₃₋₁₈ CH ₃	

40

CH(CH ₃) ₂	
CH ₂ CH(CH ₃) ₂	C ₄ H ₇
CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	C ₅ H ₉
C(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₁₁
CH(C(CH ₃) ₃)CH(CH ₃) ₂	C ₇ H ₁₃
C(CH ₃) ₃	C ₈ H ₁₅
CH ₂ Si(CH ₃) ₃	C ₉ H ₁₇
CH ₂ Ph	C ₆ H ₅

$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
 $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$
 CF_3

及び R' は、以下の基のうちのいずれかである。

CH_3		10
CH_2CH_3		
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$		
$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$		
$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$		
$\text{CH}=\text{CH}_2$		
$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{3-18}\text{CH}_3$		
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	C_4H_7	20
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	C_5H_9	
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	C_6H_{11}	
$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	C_7H_{13}	
$\text{CH}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	C_8H_{15}	
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	C_9H_{17}	
$\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	C_6H_5	
CH_2Ph	CH_2SiR_3	
	CF_3	30

【請求項 2】

請求項 1 の化合物であって、Mがハフニウムであるもの。

【請求項 3】

前記化合物が、

i) 少なくとも 1 つの置換されていないシクロペンタジエニル又はインデニル配位子、及び

i i) 1 つの芳香族縮合環で置換されたシクロペンタジエニル配位子を有するビスシクロペンタジエニルハフニウム有機金属化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載の有機金属化合物。

【請求項 4】

60 乃至 225 の反応温度において溶液重合条件下で、エチレン及び挿入重合することができる 1 種以上のコモノマーを請求項 1 乃至 3 に記載の第 4 族有機金属化合物から誘導された触媒化合物と接触させることを含む、0.850 から 0.940 の密度を有するエチレンコポリマーのための重合方法。

【請求項 5】

前記触媒化合物が、活性化助触媒化合物との反応によって誘導されることを特徴とする、請求項 4 に記載の重合方法。

【請求項 6】

前記助触媒化合物が、ハロゲン化テトラアリールで置換された第 1 3 族アニオンを含むこ

40

50

とを特徴とする、請求項 5 に記載の重合方法。

【請求項 7】

前記溶液重合条件が、連続式重合法において断熱的に行われることを特徴とする、請求項 4 乃至 6 のいずれか 1 請求項に記載の重合方法。

【請求項 8】

反応温度が 160 乃至 250 の範囲であることを特徴とする、請求項 7 に記載の重合方法。

【請求項 9】

前記均一重合条件が、少なくとも 500 バールの圧力において連続式方法で行われることを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

10

【請求項 10】

挿入重合することができる前記の 1 種以上のコモノマーが、C₃ ~ C₈ - オレフィン、C₅ ~ C₁₅ ジオレフィン、C₇ ~ C₂₀ 環式オレフィン及びジオレフィン、並びに C₇ ~ C₂₀ ピニル芳香族モノマーの 1 つ以上から成る群から選択されることを特徴とする、請求項 4 乃至 9 のいずれか 1 請求項に記載の重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

本発明は、オレフィン重合法に適するアリールで置換された架橋基含有有機金属触媒化合物に関する。

20

【0002】

背景的技術

エチレン及び少なくとも 1 種以上の - オレフィン及び任意に 1 種以上のジオレフィンを含むオレフィンポリマーは、ポリオレフィンポリマーの大きな部分を構成し、本明細書中においては「エチレンコポリマー」と呼ばれる。そのようなポリマーの範囲は、0.94 を超える密度を有する高密度ポリエチレンのような結晶性ポリエチレンコポリマーから、0.915 乃至 0.94 の密度を有する線状低密度ポリエチレンのようなわずかに結晶性のポリエチレンまで、下は 0.85 までの密度及び比較的高い分子量を有する主に非晶質のエラストマーまでに及び、そして 0.915 乃至 0.86 の密度と中程度の分子量を有する半結晶性「プラスチマー」という新しい領域までに及ぶ。特に、エチレンコポリマー・プラスチマーは、現在、エラストマー性特性とそれらの熱酸化安定性のよう、それらの独特な特性に関連する様々な用途を有する工業用ポリマーの十分に確立された種類である。プラスチマーの用途は、一般的な熱可塑性オレフィン、フィルム、ワイヤー及びケーブルのコーティング、ポリマーの改質、射出成形、発泡体、履物、シート、官能化ポリマー及び接着剤及びシーラント配合物中の成分を含む。

30

【0003】

商業的に製造されるエチレンコポリマーは、伝統的には、主にバナジウム又はチタンに基づく触媒系を使用するチーグラー・ナッタ重合により製造されてきた。より新しいメタロセン触媒化合物が、より大きいモノマーを組み込むことの容易さと重合活性の可能性のある増加のために、注目を集めている。米国特許第 5,324,800 号は、エチレンと少量の - オレフィンの線状、低密度コポリマーを含む、高分子量オレフィンポリマーを製造するのに適する、置換された及び置換されていないシクロペンタジエニル配位子を有するメタロセンを記載している。

40

【0004】

オレフィンの重合における架橋されたメタロセンに基づくイオン性触媒の有用性は、米国特許第 5,408,017 号及び第 5,767,208 号、欧州特許第 0 612 768 号、及び欧州特許第 0 612 769 号中に記載されている。各々が、オレフィンの共重合のための高温法用に適する架橋されたメタロセン触媒に関する。オレフィン重合触媒として適するメタロセンのための、置換された単一炭素（即ち、メチレン）架橋基は、米国特許第 4,892,851 号、第 5,155,080 号、及び第 5,132,381 号。

50

号中に記載されている。イソプロピリデン、モノ-及びジ-アリールメチレン基は特に適するものとして確認されている。

【0005】

オレフィン溶液重合法は、一般的に、反応媒体温度分布を維持すること及び製造されるポリマー生成物を溶媒和にすることの両方に役立つ脂肪族溶媒中において行われる。しかしながら、アリール基含有メタロセン（シクロペニタジエニル誘導体及びその他の縮合又はペンドント状（pendant）アリール基置換基を有するもの）は、そのような溶媒中によくてもわずかに可溶性なだけであり、そして典型的にはトルエンのようなアリール溶媒中に導入される。従って、脂肪族溶媒中の溶液重合法は、トルエンで汚染される可能性があり、このトルエンは、方法の効率を維持するため、及び工業的製造方法とそれらからのポリマー生成物の両方についての健康に關係する懸念に配慮するために、除去されなければならない。あるいは、比較的不溶性の触媒はスラリー法により導入することができるが、そのような方法は、複雑化し工業的規模のプラントの設計と操作にかなりのコストを付加する特殊化された取扱いとポンプ輸送操作を必要とした。万一方法が、低い環境温度にさらされる領域において運転される典型的な断熱方法におけるような、ある工程において低温操作を含む場合、低い溶解度は又、不利になり得る。さらに、特別な触媒溶媒の再循環系において蓄積物を分離又は阻止させることが、もう1つの問題になるかもしれない。経済的に好ましい高い重合反応温度及び高いポリマー生産速度で運転しながら、同時にオレフィンポリマーにおける高い分子量を維持する手段は、非常に望ましい。従って、特に高温でのポリエチレン重合に対して活性であり、脂肪族溶媒中において増加した溶解度を有するメタロセン触媒を提供することが望ましい。

10

【0006】

発明の簡単な概要

本発明は、従って、少なくとも1つのヒドロカルビルシリル置換基を含む可溶化共有結合架橋を含む、特別に置換された、架橋されたメタロセン触媒錯体に関する。それは、2つの補助モノアニオン性配位子を含む第4族有機金属化合物として記載することができ、当該配位子の各々は独立して置換されても置換されなくてよく、当該配位子は置換された单一の第14族原子を含む共有結合架橋によって結合され、前記第14族原子上の置換基はアリール基を含み、当該アリール基の少なくとも1つは、脂肪族溶媒中において増加した溶解度を与えるのに十分な少なくとも1つのヒドロカルビルシリル置換基を含む。さらに、本発明は、0.850乃至約0.940の密度を有するエチレンコポリマーのための溶液重合法であって、40乃至300の反応温度において超臨界又は溶液重合条件下に、エチレン、及び挿入重合(insertion polymerization)可能な1種以上のコモノマーを、A)シクロペニタジエニル配位子をもう1つの補助アニオン性金属配位子基に連結する共有結合架橋を有するメタロセン化合物であって、前記架橋が置換された单一の第14族原子を含み、前記第14族上の置換基が複数のアリール基を含み、そのうちの少なくとも1つが、式、 $R^2_n Si R^1_{3-n}$ の少なくとも1つのヒドロカルビルシリル置換基（式中、各々の R^1 は、独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ヒドロフルオロカルビル置換基であり、 R^2 はSiとアリール基の間の $C_1 \sim C_{10}$ 結合基であり、そしてnは0、1、又は2である）を含むメタロセン化合物から誘導されたメタロセン触媒錯体と接触させることを含む、溶液重合法に関する。 $n = 0$ のとき、 Si 原子はアリール基の環の炭素原子に直接的に共有結合されている。さらに、0.850乃至0.940の密度を有するエチレンコポリマーのための重合法は、60乃至225の反応温度において溶液重合条件下で、エチレン及び挿入重合することができる1種以上のコモノマーを本明細書において論じられている第4族有機金属化合物から誘導された触媒化合物と接触させることを含むことが意図されている。その触媒化合物は、ハフニウム有機金属化合物であり得て、置換された第14族原子が炭素原子であり得る。助触媒化合物は、置換された又は非置換のアニリニウム、アンモニウム、カルベニウム、シリリウム、及び金属カチオン性錯体から選択される本質的にカチオン性の錯体をさらに含み得る。均一重合条件は、少なくとも500バールの圧力

20

30

40

50

において連続式方法で行われ得る。挿入重合の1種以上のコモノマーは、C₃～C₈ - オレフィン、C₅～C₁₅ジオレフィン、C₇～C₂₀環式オレフィン及びジオレフィン、並びにC₇～C₂₀ビニル芳香族モノマーの1つ以上から成る群から選択され得る。挿入重合することができる1種以上のコモノマーは、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、2-エチリデン-5-ノルボルネン、及び2-ビニル-5-ノルボルネンから成る群からさらに選択され得る。第4族有機金属化合物は、モノシクロペントジエニル、ヘテロ原子含有チタン化合物を含み得る。

【0007】

発明の詳細な説明

本発明の架橋されたメタロセン化合物は、メタロセン金属中心の、置換された又は置換されていないシクロペントジエニル含有(Cp)配位子及び/又は置換された及び置換されていない第13～16族ヘテロ原子配位子のような、2つの補助的モノアニオン性配位子を架橋する単一の置換された炭素又は珪素原子を有するものである。架橋基の置換基は、置換されたアリール基であり、置換基は、アリール基架橋置換基の少なくとも1つの上に配置された少なくとも1つの可溶化ヒドロカルビルシリル置換基を含む。シクロペントジエニル及び/又はヘテロ原子配位子上に存在する置換基は、これらの配位子上の水素基の1つ以上、又はシクロペントジエニル環上の縮合芳香族環上のものの代替物としてのC₁～C₃₀ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、又はヒドロフルオロカルビル基を含む。芳香族環は、シクロペントジエニル配位子の上の置換基でもよく、そしてシクロペントジエニル基のインデニル及びフルオレニル誘導体及びそれらの水素添加対応物を含む。そのようなものは、典型的には、線状、分枝状、環式、脂肪族、芳香族、又は、縮合環もしくはペンドント状配置(pendant configurations)を含む、組み合わされた構造の基から選択される1つ以上の芳香族環置換基を含むことができる。例は、メチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、フェニル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、ベンジル、及びアダマンチルを含む。本願の目的に關して、「炭化水素」又は「ヒドロカルビル」という用語は、本質的に炭化水素の特徴を有するが、任意に10モル%以下の、硼素、珪素、酸素、窒素、硫黄、及び燐のような、非炭素ヘテロ原子を含む、化合物又は基を包含することが意図されている。さらに、このような用語は、ヒドロフルオロカルビル置換基を包含することが意図されている。「ヒドロカルビルシリル」は、ジヒドロカルビル-及びトリヒドロカルビルシリルによって例示されるが、これらに限定されるものではなく、好ましいヒドロカルビル基は、架橋基のフェニルのための、好ましくはC₁～C₃₀置換基ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル又はヒドロフルオロカルビル置換基である。ヒドロカルビルシリル置換基は、式、R' - n Si R' - 3 - n (式中、各々のR'は、独立して、C₁～C₂₀ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ヒドロフルオロカルビル置換基であり、R'はSiとアリール基の間のC₁～C₁₀結合基であり、nは0又は1であり、各々のR'は又、C₁～C₁₀の線状又は分枝状のアルキル置換基であり得る。)を有する。触媒化合物はハフニウム有機金属化合物であり得て、置換された14族原子は炭素原子であり得る。

さらに、触媒化合物は少なくとも1つの置換されていないシクロペントジエニル又はインデニル配位子、及び/又は1つの芳香族縮合環で置換されたシクロペントジエニル配位子を有するビスシクロペントジエニルハフニウム有機金属化合物であり得る。前記の芳香族縮合環で置換されたシクロペントジエニル配位子は、置換された又は置換されていないフルオレニル配位子であり得る。ヘテロ原子含有触媒については、WO 92/00333を参照。また、非炭素の第13、14、15、又は16族原子が環の炭素の1つに置き換わっているヘテロ原子含有環又は縮合環の使用は、本明細書中において、「シクロペントジエニル」、「インデニル」、及び「フルオレニル」という用語の範囲内にあると考えられる。例えば、1997年12月29日に出願された米国特許出願番号08/999,214と共に優先権を有するWO 98/37106及び1998年3月13日に出願された米国特許出願番号09/042,378と共に優先権を有するWO 98/41530(いずれも米国特許プラクティスの目的のために引用によって組み入れられている)の背景

10

20

30

40

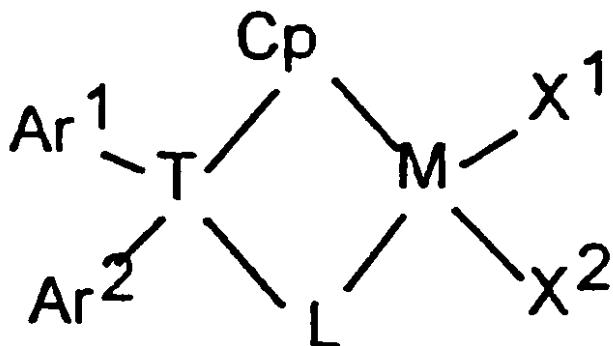
50

及び教示を参照。

【0008】

これらの化合物は、一般的に、以下に示すように表すことができ、

【化1】



10

式中、Cpは、置換された又は置換されていないシクロペンタジエニル含有補助配位子であり、Lは、独立して前に定義したCp配位子から選択されるか、又は置換された又は置換されていない第13～16族ヘテロ原子配位子であり、Tは第14属元素含有架橋基であり、Ar¹及びAr²は、同じでも異なっていてもよい置換されたアリール基であり、Mは第3～6族金属であり、そしてX¹及びX²は、活性化のために引き抜かれることができそしてオレフィンの挿入に適するか、又は引き抜かれそしてオレフィンの挿入に適するようになるようにアルキル化することができる、同じか又は異なる不安定な配位子である。「補助配位子」という用語は、それが結合する金属中心を酸化反応（即ち、化学反応による配位子の分離）に対して安定化する嵩高いモノアニオン性の配位子を意味するよう使用され、そして「不安定な配位子」という用語は、それが結合している金属中心から容易に置換できるか、引き抜くことができるか、又は除去することができる配位子を意味する。

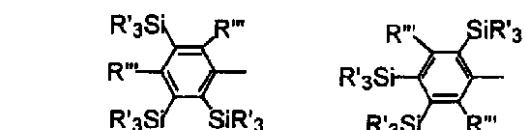
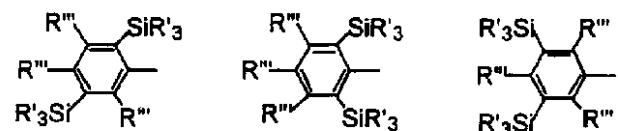
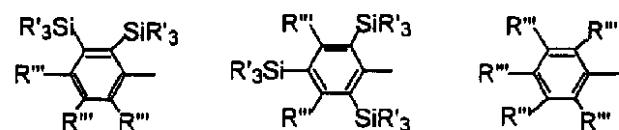
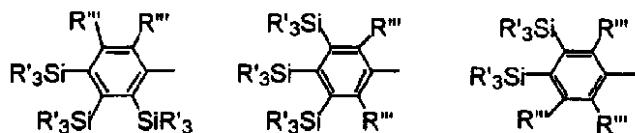
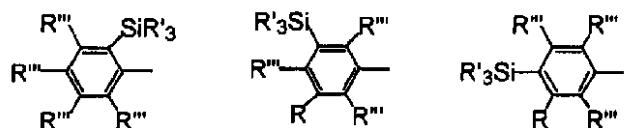
20

【0009】

例示の目的のために、Ar¹及びAr²は、以下の群から独立して選択することができる
：

【化2】

30



10

20

式中、 R' は独立して H を除く以下の基のうちのいずれかであり、そして R'' は独立して以下の群のうちのいずれかである：

【化 3】

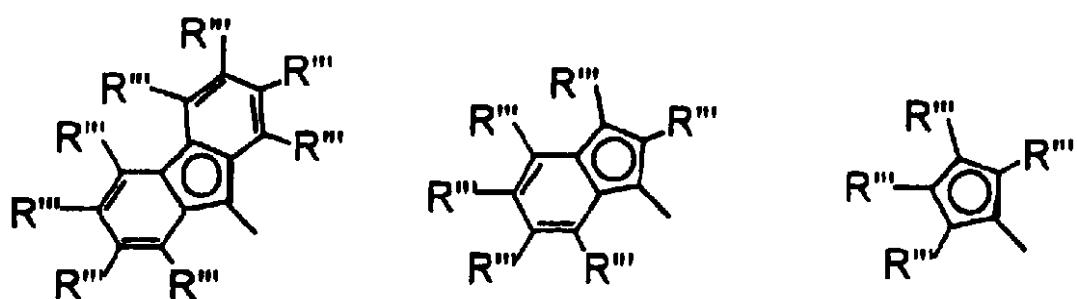
H	CH(CH ₃) ₂	C ₄ H ₇	CH ₂ CH=CH ₂
CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	C ₅ H ₉	CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂
CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₁₁	CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃
CH ₂ CH ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂	C ₇ H ₁₃	CF ₃
CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	CH(C(CH ₃) ₃)CH(CH ₃) ₂	C ₈ H ₁₅	N(CH ₃) ₂
CH ₂ (CH ₂) ₃ -30CH ₃	C(CH ₃) ₃	C ₉ H ₁₇	N(C ₂ H ₅) ₂
CH ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₂ Si(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	OC(CH ₃) ₃
CH=CH ₂	CH ₂ Ph	CH ₂ SiR ₃	

30

(0 0 1 0)

C p 及び L は、独立して、R ' " が上で示した通りである以下の配位子のいずれかでよい

【化 4 】



40

(0 0 1 1)

X^1 及び X^2 は、独立して、 R^1, \dots, R^k について挙げた基のいずれか及び $C^1, B^1, I^1, \dots, I^k$ に

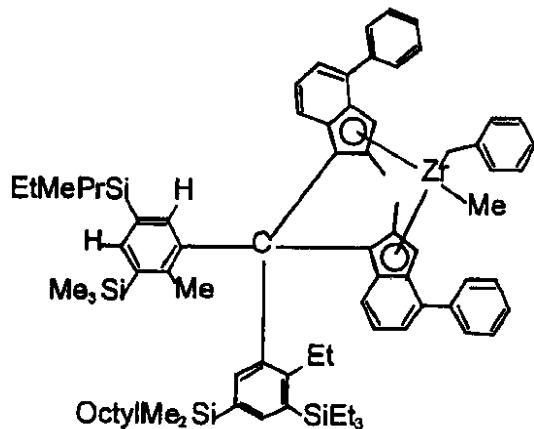
50

N H R ' " 、 - N (R ' ") ₂ 、又は - O R ' " のうちのいずれかでよい。 X ¹ 及び X ² は、さらに、脂環式ヒドロカルビル二座配位子又はシクロアルケニルヒドロカルビル配位子のような二座配位子 (b i d e n t a t e l i g a n d) を形成するように一緒に結合されてもよい。

【0012】

説明のための代表は、

【化5】



10

であり、式中、 M e はメチルであり、 E t はエチルであり、及び O c t y l はオクチルである。

20

【0013】

具体的な例示的架橋ハフニウム触媒は、ジ (p - トリエチルシリル - フェニル) メチレンビス (インデニル) ハフニウムジメチル、ジ (p - トリメチルシリル - フェニル) メチレンビス (インデニル) ハフニウムジメチル、ジ (p - ト r i - n - プロピルシリル - フェニル) メチレンビス (インデニル) ハフニウムジメチル、 (p - トリエチルシリル - フェニル) (p - t - ブチルフェニル) メチレン (フルオレニル) (インデニル) ハフニウムジメチル、 (p - トリエチルシリル - フェニル) (p - メチルフェニル) メチレン (フルオレニル) (インデニル) ハフニウムジメチル、ジ (p - トリエチルシリル - フェニル) メチレン (2 , 7 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) (インデニル) ハフニウムジメチル、 (p - トリメチルシリル - フェニル) (p - n - ブチルフェニル) メチレン (2 , 7 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) (インデニル) ハフニウムジメチル、 (p - トリエチルシリル - フェニル) (p - n - ブチルフェニル) メチレンビス (テトラヒドロインデニル) ハフニウムジベンジル、及びジ (p - トリエチルシリル - フェニル) メチレンビス (テトラヒドロインデニル) ハフニウムジメチルの異性体、又は混合物、のようなインデニル系錯体から誘導されたものを含む。

30

【0014】

同様に、例示的ジルコニウム化合物は、ジ (p - トリエチルシリル - フェニル) メチレンビス (インデニル) ジルコニウムジメチル、ジ (p - トリメチルシリル - フェニル) メチレンビス (インデニル) ジルコニウムジメチル、ジ (p - ト r i - n - プロピルシリル - フェニル) メチレンビス (インデニル) ジルコニウムジメチル、 (p - トリエチルシリル - フェニル) (p - t - ブチルフェニル) メチレン (フルオレニル) (インデニル) ジルコニウムジメチル、 (p - トリエチルシリル - フェニル) (p - メチルフェニル) メチレン (フルオレニル) (インデニル) ジルコニウムジメチル、ジ (p - トリエチルシリル - フェニル) メチレン (2 , 7 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) (インデニル) ジルコニウムジメチル、 (p - トリメチルシリルフェニル) (p - n - ブチルフェニル) メチレン (2 , 7 - ジ - t e r t - ブチルフルオレニル) (インデニル) ジルコニウムジメチル、 (p - トリエチルシリル - フェニル) (p - n - ブチルフェニル) メチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジベンジル、及びジ (p - トリエチルシリルフェニル) メチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジメチルを含む。本発明に従って可溶

40

50

化架橋基を使用して製造したとき有用な追加の好ましいジルコニウムメタロセンは、1999年2月17日に出願された同時係属中の米国特許出願番号09/251,819及びそれに対応するWO99/41294中に記載されたものであり、それらとともに記載されたこれらの触媒の構造及び溶液重合法は本発明に特に適しており、そして米国特許のプラクティスの目的のために引用によって組み入れられている。

【0015】

特に適するシクロペンタジエニルに基づく錯体は、(p-トリメチルシリルフェニル)(p-n-ブチルフェニル)メチレン(フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル、ジ(p-トリメチルシリルフェニル)メチレン(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル、ジ(p-トリエチルシリルフェニル)メチレン(2,7-ジ-tert-ブチル-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル、(p-トリエチルシリルフェニル)(p-t-ブチルフェニル)メチレン(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル又はジベンジル、及びジ(p-トリエチルシリルフェニル)メチレン(2,7-ジメチルフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル又はジベンジルの化合物、異性体、又は混合物である。ジルコノセン類似体は、(p-トリメチルシリルフェニル)(p-n-ブチルフェニル)メチレン(フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ジ(p-トリメチルシリルフェニル)メチレン(2,7-ジ-tert-ブチル-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(p-トリエチルシリルフェニル)(p-t-ブチルフェニル)メチレン(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル又はジベンジル、及びジ(p-トリエチルシリルフェニル)メチレン(2,7-ジメチルフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル又はジベンジルである。上に挙げた非対称な化合物のような、置換された架橋基含有化合物は、本発明に従って特に有用であることが判明した。

【0016】

特に、架橋されたメタロセン化合物に関して、芳香族縮合環置換配位子Cp上の置換の程度の増加は、分子量の増加に効果的であり得て、例えば、2,7-ジメチル-フルオレニル、2,7-ジ-tert-ブチル-フルオレニル、及び2,7-メチル-フェニル-フルオレニル基はそのようなものの代表である。好ましくは、メタロセン化合物中のフルオレニル又はインデニル基(iii)上の置換は、一般的に、少なくとも1つの六員縮合環(好ましくは両方ともフルオレニル基)の環の水素の代わりに、2つ以上のC₁乃至C₃₀ヒドロカルビル又はヒドロカルビルシリル代替物、又は置換基を含む。

【0017】

本発明に従う架橋されたメタロセン化合物は、配位重合又はカチオン重合を可能にするのに十分な方法で重合触媒作用のために活性化することができる。1つの配位子を引き抜くことができ、そしてもう1つが不飽和モノマーの挿入を可能にするか又は不飽和モノマーの挿入を可能にする配位子(不安定な配位子)、例えば、アルキル、シリル、又はヒドリド、による置換のために同様に引き抜き可能であるとき、これは配位重合のために達成され得る。配位重合の技術分野の伝統的活性剤が適しており、これらは、典型的には、アルモキサン化合物のようなルイス酸、及び架橋されたメタロセン金属中心をカチオンにイオン化し、そして釣り合いを取る非配位性アニオンを与えるように引き抜くイオン化、アニオン前駆体化合物を含む。

【0018】

アルキルアルモキサン及び改質されたアルキルアルモキサンは触媒活性剤として、特に、ハライド配位子を含む本発明の金属化合物用に適している。触媒活性剤として有用なアルモキサン成分は、典型的には、一般式(R"-Al-O)_n(これは環式化合物である)、又はR"(R"-Al-O)_nAlR"₂(これは線状化合物である)によって表され

10

20

30

40

50

るオリゴマー性アルミニウム化合物である。アルモキサンの一般式において、R"は独立してC₁乃至C₁₀アルキル基、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、又はペンチルであり、そしてnは1乃至50の整数である。最も好ましくはR"はメチルであり、そしてnは少なくとも4である。アルモキサンは、本技術分野において公知の様々な方法によって製造することができる。例えば、アルモキサンを生成するために、アルキルアルミニウムを、不活性有機溶媒中に溶解された水で処理することができ、或いはアルキルアルミニウムを不活性有機溶媒中に懸濁された水和硫酸銅のような、水和塩と接触させることができる。しかしながら製造されたとき、一般的に、アルキルアルミニウムと限られた量の水との反応は、アルモキサンの線状種と環式種の混合物を生じる。メチルアルモキサン及び改質されたメチルアルモキサンが好ましい。さらなる説明については、米国特許第4,665,208号、第4,952,540号、第5,041,584号、第5,091,352号、第5,206,199号、第5,204,419号、第4,874,734号、第4,924,018号、第4,908,463号、第4,968,827号、第5,329,032号、第5,248,801号、第5,235,081号、第5,157,137号、第5,103,031号、及びEP 0 561 476 A1、EP 0 279 586 B1、EP 0 516 476 A、EP 0 594 218 A1、及びWO 94/10180を参照。各々が、米国特許のプラクティスの目的のために引用によって組み入れられている。

【0019】

活性剤がアルモキサンであるとき、好ましい遷移金属化合物対活性剤のモル比は、1:2000乃至10:1であり、より好ましくは1:500乃至10:1であり、さらに好ましくは1:250乃至1:1であり、そして最も好ましくは1:100乃至1:1である。

【0020】

「非配位性アニオン(non coordinating anion)」という用語は、金属カチオンに配位しないか、又は弱くのみ配位して、それによって、オレフィン性又はアセチレン性不飽和モノマーのような中性ルイス塩基によって置換されるのに充分に不安定なままであるアニオンを意味すると理解されている。メタロセンカチオンを中性にすることによってメタロセンカチオンと反応することができないこと及びオレフィンモノマーによって重合部位において置換され得るように十分に不安定なままであることの両方を含めて、オレフィンの重合を妨げたり干渉したりせずにカチオンの電荷の釣り合いを取ることができ任意の錯体は、本発明に従って適している。典型的には、そのような錯体は、第8~14属メタロイド又は金属元素のイオン性塩又は中性ルイス酸に基づき、特に、置換されたアリール基を有する硼素又はアルミニウムであり、当該アリール基は、第13族原子に結合されたアリール基との遷移金属中心の反応による錯体の酸化に対して立体的又は電子的妨害を与えるように置換されているものである。上記の機能的要件を満足する、カチオン性電荷とアニオン性電荷の両方を含む第13族元素の両性イオン性錯体も、さらに、適している。

【0021】

追加的な適するアニオンは本技術分野において公知であり、本発明のメタロセン触媒との使用に適している。特に、米国特許第5,278,119号、及びS. H. Straussによる検討論文の“*The Search for Larger and More Weakly Coordinating Anions*”, *Chem. Rev.*, 93, 927-942 (1993) 及びC. A. Reed, “*Carboranes: A New Class of Weakly Coordinating Anions for Strong Electrophiles, Oxidants and Superacids*”, *Acc. Chem. Res.*, 31, 133-139 (1998) を参照。

【0022】

配位重合に適するイオン性触媒、即ち、遷移金属カチオンと非配位性アニオンを含むもの

10

20

30

40

50

の具体的説明は、米国特許第5,064,802号、第5,132,380号、第5,198,401号、第5,278,119号、第5,321,106号、第5,347,024号、第5,408,017号、第5,599,671号、及び国際特許出願公開WO92/00333、WO93/14132、及びWO97/35893中に見られる。これらは、アルキル、アルケニル、又はヒドリド基がプロトン化によって遷移金属から引き抜かれて、遷移金属をカチオン化しそして非配位性アニオンによって電荷のバランスを取らせるように、メタロセンが非配位性アニオン前駆体によってプロトン化される、好ましい製造方法を教示している。

【0023】

活性プロトンを含まないが、メタロセンカチオンと非配位性アニオンの両方を生成することができるイオン化イオン性化合物の使用も有用である。有益なイオン性化合物については、EP-A-0 426 637、EP-A-0 573 403、及び米国特許第5,387,568号を参照。ブレンステッド酸以外の、イオン化イオン性化合物の反応性カチオンは、フェロセニウム、銀、トロピリウム、トリフェニルカルベニウム、及びトリエチルシリリウム、又はナトリウム、マグネシウム、もしくはリチウムカチオンのようなアルカリ金属カチオンもしくはアルカリ土類金属カチオンを含む。本発明に従って適する非配位性アニオン前駆体のさらなる種類は、アルカリ金属カチオン又はアルカリ土類金属カチオンと上述の非配位性アニオンを含む水和塩である。水和塩は、金属カチオン-非配位性アニオン塩と水との反応によって、例えば、[Li⁺ · xH₂O][B(pfp)₄]⁻ (式中、(pfp)はペンタフルオロフェニル又はペルフルオロフェニルである)を生成する市販の又は容易に合成されるLiB(pfp)₄の加水分解によって、製造することができる。

【0024】

水(又はその他のブレンステッド酸又はルイス酸)による分解に対して抵抗する配位錯体を形成することができる任意の金属又はメタロイドを使用することができ、或いは非配位性アニオン中に含有させることができる。適する金属は、アルミニウム、金、白金などを含むが、これらに限定されるものではない。適するメタロイドは、硼素、燐、珪素などを含むが、これらに限定されるものではない。前の段落の文献の非配位性アニオン及びそれらの前駆体の説明は、米国特許のプラクティスの目的のために引用によって組み入れられている。

【0025】

本発明の活性な重合触媒を製造する他の方法は、イオン化アニオン前駆体を使用し、このような前駆体は初めは中性のルイス酸であるが、本発明の化合物とのイオン化反応時にメタロセンカチオンと非配位性アニオンを形成するものであり、例えば、トリス(ペンタフルオロフェニル)硼素は、ヒドロカルビル、ヒドリド、又はシリル配位子を引き抜いて、メタロセンカチオン及び安定化非配位性アニオンを生じるように作用する。例示については、EP-A-0 427 697 及び EP-A-0 520 732 を参照。EP-A-0 495 375 の方法及び化合物も参照。これらの文献の非配位性アニオン及びそれらの前駆体の記載は、同様に、米国特許のプラクティスの目的のために引用によって組み入れられている。

【0026】

X₁ 及び X₂ の不安定な配位子が、クロリド、アミド又はアルコキシ配位子のように、ヒドリド、ヒドロカルビル、又はシリルヒドロカルビルではなく、そしてイオン化アニオン前駆体化合物による別個のイオン化引き抜きを行うことができない場合、これらの X 配位子は、リチウムもしくはアルミニウムのヒドリド又はアルキルリチウムもしくはアルキルアルミニウム、アルキルアルモキサン、グリニヤール試薬、その他のような有機金属化合物との公知のアルキル化反応によって変換することができる。活性化非配位性アニオン前駆体化合物の添加の前又はそれと同時のアルキルアルミニウム化合物とジハライド置換メタロセン化合物の反応を記載する類似の方法については、EP-A-0 500 944、EP-A1-0 570 982、及び EP-A1-0 612 768 を参照。

10

20

30

40

50

【0027】

好ましい本発明の活性化助触媒である前駆体イオン化化合物は、示された従来技術中において例示されたハロゲン化テトラフェニル硼素及びアルミニウム化合物のような少なくとも2つのハロゲン化芳香族配位子を有する第13族元素錯体を含む。好ましい芳香族配位子は、容易に入手可能なフェニル、並びに2つ以上の環（又は縮合環系）がお互いに又は一緒に直接的に結合されている多環式芳香族炭化水素及び芳香族環集成体から成る。これらの配位子（これらは同じでも異なっていてもよい）は、金属／メタロイド中心に直接的に共有結合されている。好ましい態様において、アリール基は、ハロゲン化され、好ましくは弗素化され、テトラアリール第13族元素アニオン性錯体は、少なくとも1つの縮合多環式芳香族炭化水素又はペンダント状芳香族環を含む。ハロゲン化された配位子は、また、弗素化アルキル基を有するアリール配位子によっても表される。インデニル、ナフチル、アントラシル、ヘプタレニル、及びビフェニル配位子は、代表的なアリール配位子である。米国特許のプラクティスの目的のために組み入れられている、1999年3月3日に出願された同時係属中の米国特許出願番号09/261,627、及び対応するWO99/45042を参照。10

【0028】

溶液重合法用に特に好ましい助触媒錯体は、第13族元素配位子の上の置換基又は前駆体カチオン上の置換によって、脂肪族溶媒中において可溶性であるものである。例えば、米国特許第5,502,017号及びWO97/35893を参照。イオン性非配位性アニオン前駆体のカチオン部分が、プロトン又はプロトン化ルイス塩基（水を除く）のようなブレンステッド酸、又はフェロセニウム又は銀カチオンのような還元可能なルイス酸、又はナトリウム、マグネシウム、又はリチウムカチオンのようなアルカリ金属又はアルカリ土類金属カチオンである場合、遷移金属対活性剤のモル比は任意の比率でよいが、好ましくは10:1乃至1:10であり、より好ましくは5:1乃至1:5であり、さらに好ましくは2:1乃至1:2であり、そして最も好ましくは1.2:1乃至1:1.2であり、1:1の比率が最も好ましい。20

【0029】

従って、配位重合及びカルボカチオン重合用に適する活性な触媒錯体は、従来のメタロセン用活性剤、典型的には、本技術分野において公知のアルキルアルモキサン及びイオン化ハロアリール硼素もしくはアルミニウム化合物による活性化によって製造することができる。活性な触媒は、従って、本発明に従って補助配位子と一緒に結合する可溶化架橋基を含む本発明のメタロセン化合物、及び活性化助触媒化合物から誘導された錯体を含む触媒的に活性な成分である。30

【0030】

本発明の触媒錯体は、配位重合条件下又はカチオン重合条件下に重合可能であることが従来から知られている不飽和モノマーの重合において有用である。そのような条件は良く知られており、溶液重合、超臨界相重合、スラリー重合、及び低、中、及び高圧気相重合を含む。本発明の触媒は担持されてよく、そしてそのようなものは、増加した溶解度が、トルエンの導入が低減されるか又はスラリーのポンプ導入手段が省かれる触媒合成方法において有用であるという追加の利益を伴って、単一の、直列の又は並列の反応器中において行われる固定床、移動床、流動床、又はスラリー法を使用する公知の操作態様において特に有用であろう。40

【0031】

本発明の触媒を使用するとき、触媒系全体は、一般的に、1つ以上の有機金属化合物をさらに含む。本願明細書及びその請求の範囲中において使用されるそのような化合物は、反応環境から極性不純物を除去し、そして触媒活性を増加させるのに有効な化合物を含むことが意図されている。不純物は重合反応成分いずれか、特に溶媒、モノマー、及び触媒供給原料と共に意図せずに導入され得て、そして触媒の活性及び安定性に悪影響を与える得る。これは、特にイオン化アニオン前駆体が触媒系を活性化するとき、触媒活性の低減或いはさらに消滅さえもたらし得る。極性不純物、又は触媒毒は、水、酸素、金属不純物、50

その他を含む。好ましくは、そのようなものが反応容器へ供給される前に、例えば、様々な成分の合成又は製造の後又はその間に化学的処理又は注意深い分離技術によって幾つかの工程が取られるが、ある程度の少量の有機金属化合物が重合法そのものにおいて依然として通常は使用される。

【0032】

典型的には、これらの化合物は、米国特許第5,153,157号、第5,241,025号、及びWO-A-91/09882、WO-A-94/03506、WO-A-93/14132の第13族有機金属化合物、及びWO95/07941のもののような、有機金属化合物である。例示的化合物は、トリエチルアルミニウム、トリエチルボラン、トリイソブチルアルミニウム、メチルアルモキサン、及びイソブチルアルミニウムオキサンを含む。金属又はメタロイド中心に共有結合した嵩高な又はC₆~C₂₀線状ヒドロカルビル置換基を有するこれらの化合物は、活性触媒との好ましくない相互作用を最小化するのに好ましい。例はトリエチルアルミニウムを含むが、より好ましくは、トリイソブチルアルミニウム、トリイソブレンアルミニウム(*trisoprenyl aluminum*)のような嵩高な化合物、及びトリ-n-ヘキシリアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、又はトリ-n-ドデシルアルミニウムのような長鎖線状アルキル置換アルミニウム化合物を含む。アルモキサンが活性剤として使用される場合、存在する触媒を活性化するのに必要な量を超える過剰分が触媒毒掃去剤化合物として作用することができ、追加の有機金属化合物は必要ないかもしれない。アルモキサンもその他の活性化手段と共に掃去剤量で使用することができ、例えば、硼素系活性剤と共にメチルアルモキサン及びトリイソブチル-アルミノキサンである。本発明の触媒化合物と共に使用されるべきそのような化合物の量は、重合反応中は活性を増大するのに有効な量まで(そして、そし二重の役割で使用される場合は、触媒化合物の活性化に必要な量と共に)最少化される。なぜならば、過剰量は触媒毒として作用し得るからである。

【0033】

本発明の方法の好ましい態様において、触媒系は、液相(溶液、スラリー、懸濁液、塊状相、又はそれらの組み合わせ)、高圧液体又は超臨界流体相中において使用される。これらの方法の各々を、単一の、並列の又は直列の反応器中において使用することができる。液体法は、オレフィンモノマーを上述の触媒系と適切な希釈剤又は溶媒中において接触させること、及び前記モノマーを本発明のコポリマーを製造するのに十分な時間反応させることを含む。脂肪族溶媒及び混合脂肪族溶媒は溶液法に対して工業的に適しており、そして特に好ましい。

【0034】

本発明の方法は、実質的に断熱的もある(つまり、重合熱が重合反応器の内容物、ここでは主に溶媒、の温度上昇によって順応される)均一溶液重合に対して特に適用可能である。この断熱的方法は、典型的には、内部冷却を有さず、そして適切には外部冷却を有さない。反応器出口流れは、重合熱を反応器から除去する。そのような断熱的方法の生産性は、より大きい重合の発熱を可能にうるために、反応器への導入の前に入口溶媒及び/又はモノマー流れを冷却することによって改善することができる。従って、本願明細書中に開示される触媒、助触媒、及び掃去剤の選択は、140以上、又は150以上又は160以上、250までの温度において操作される連続式の溶液方法において有利に実施することができる。典型的には、この方法は、20乃至200バールの圧力において、線状、環式、又は分枝状脂肪族、又は芳香族の、不活性炭化水素溶媒中で行われる。これらの触媒の、高温で商業的に望ましいポリマーを提供する能力は、より大きな発熱、より低い粘度のために反応器中の高いポリマー含有率、及び溶媒の蒸発と再循環における低減されたエネルギー消費、及びより良好なモノマーとコモノマーの変換に貢献する。例えば、米国特許第5,767,208号、及び1999年3月3日に出願された同時係属中の米国特許出願番号09/261,637、及びそれに対応するWO99/45041を参照。これらは全て米国特許のプラクティスの目的のために引用によって組み入れられている。

10

20

30

40

50

【0035】

本発明による触媒は、気相、塊状、スラリー重合法において使用するため、或いはそうでなければ必要に応じて、担持されてもよい。多数の担持方法が、オレフィンの共重合法の技術分野において知られており、その最も広い範囲における全てが本発明の方法に適している。例えば、米国特許第5,057,475号及び第5,227,440号の、アルモキサンで活性化された触媒を参照。担持されたイオン性触媒の例が、WO 94/03056中に見られる。イオン性触媒に対して特に有効な方法が、米国特許第5,427,991号、第5,647,847号及びWO 98/55518中に記載されている。アルモキサン助触媒で活性化された担持された本発明のメタロセン化合物を使用する塊状又はスラリー法を、米国特許第5,001,205号及び第5,229,478号中においてエチレン・プロピレンゴムに関して記載されているように使用することができ、これらの方法は、そのうえ、本発明の触媒系についても適している。無機酸化物とポリマー性支持体の両方をこの分野の知識に従って使用することができる。米国特許第5,422,325号、第5,427,991号、第5,498,582号、第5,466,649号、いずれも1995年6月24日に出願された同時係属中の米国特許出願番号08/265,532及び08/265,533、及び国際特許出願公開WO 93/11172及びWO 94/07928を参照。前述の文献の各々が米国特許のプラクティスの目的のために引用によって組み入れられている。

【0036】

塊状及びスラリー法は、典型的には、触媒を液体モノマー又は希釈剤のスラリーと接触させることによって行われ、触媒系は担持されている。気相法は、典型的には、担持触媒を使用し、配位重合によって製造されるエチレンホモポリマー又はコポリマーに適することができている任意の方法で行われる。例示的例は、米国特許第4,543,399号、第4,588,790号、第5,028,670号、第5,382,638号、第5,352,749号、第5,436,304号、第5,453,471号、及び第5,463,999号、及びWO 95/07942中に見出すことができる。各々が米国特許のプラクティスの目的のために引用によって組み入れられている。

【0037】

一般的に述べると、重合反応温度は-50から300まで変化することができる。好ましくは、反応温度条件は-20から250まであり、そして最も有利には高温であり、断熱的溶液法は120から230までである。圧力は1mmHgから2500バールまで変化することができ、好ましくは0.1バールから1600バールまであり、最も好ましくは1.0から500バールまでである。

【0038】

高分子量及び低結晶度のエチレン- -オレフィン(エチレン-環式オレフィン及びエチレン- -オレフィン-ジオレフィンを含む)エラストマーは、本発明の触媒を従来の溶液重合法(上記のもの)下に使用して、又は-オレフィン又は環式オレフィン、又はその他のモノマー(重合可能なもの及びそうではないもの)との混合物を本発明の触媒が懸濁される重合希釈剤として使用するスラリー中にエチレンガスを導入することによって、製造することができる。典型的なエチレン圧力は、10乃至1000psig(69~6895kPa)であり、重合希釈剤温度は典型的には-10~160である。その方法は、単一の攪拌タンク反応器又は管状反応器、又は直列又は並列で運転される1つより多くの攪拌タンク反応器又は管状反応器中において行うことができる。一般的な方法の条件については、米国特許第5,001,205号の一般的開示を参照。重合法、イオン性活性剤、及び有用な掃去剤化合物の説明に関して、全ての文献が引用によって組み入れられる。

【0039】

従来の教示に従って典型的スラリー又は気相反応法においてポリマー粒子の形態をさらに制御するために本発明の担持触媒の予備重合を使用することもできる。例えば、そのようなものは、C₂~C₆-オレフィンを限られた時間予備重合することによって行うこと

ができる、例えば、エチレンを担持触媒と - 15 乃至 30 の温度、及び 250 p s i g (1724 kPa) 以下のエチレン圧で 75 分間接触させて、支持体上に、30,000 ~ 150,000 の分子量のポリエチレンのポリマー性コーティングを得る。予備重合された触媒は、その後、先に言及した重合法における使用のために利用可能である。支持体コーティングとしてのポリマー性樹脂の使用は、典型的にはポリスチレンのようなそのような物質の溶解された樹脂中に固体支持体を懸濁させ、その後、分離し乾燥させることによって、さらに利用することができる。メタロセン化合物、イオン性活性剤、及び有用な掃去剤化合物の説明に関して、全ての文献が引用によって組み入れられる。

【0040】

先に具体的に記載したもの以外のその他のオレフィン性不飽和モノマーを配位重合によって本発明に従う触媒を使用して重合することができ、例えば、スチレン、アルキル置換スチレン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、及びシクロペンテン、ノルボルネン、及びアルキル置換ノルボルネンのようなその他の環式オレフィンを含むその他のオレフィン性不飽和モノマーである。さらに、300 個までの モノマー単位、或いは 300 個より多い モノマー単位 の - オレフィン性マクロマーも共重合によって組み入れることができる。

10

【0041】

以下の実施例は、上述の議論を例示するために提供される。全ての部、比率、及びパーセンテージは、特に示さない限り重量によるものである。全ての実施例は、乾燥した、酸素を含まない環境及び溶媒中において行われた。実施例は本発明の特定の態様に関するものであるかもしれないが、それらはいかなる意味においても本発明を限定するものとして考えられるべきではない。これらの実施例においては、記載を容易にするために特定の略号が使用される。これらは、元素に対する標準的化学記号及び、Me = メチル、Et = エチル、t-Bu = ターシャリー - ブチル、Oct = オクチル、Cp = シクロペンタジエニル、Ind = インデニル、Flu = フルオレニル、THF (又は thf) = テトラヒドロフラン、Ph = フェニル、及び pfp = ペンタフルオロフェニルのような、特定の一般的に受け入れられている略号を含む。

20

【0042】

全ての分子量は特に示さない限り重量平均分子量である。分子量 [重量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn)] は、特に示さない限り、示差屈折率 (DRI) 及び低角度光散乱 (LS) 検出器を備え、ポリスチレン標準を使用して較正された Waters 150 ゲル透過クロマトグラフを使用するゲル透過クロマトグラフィーによって測定された。試料は、3 本の直列の Polymer Laboratories PC Gel 混合 B カラムを使用して 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン (135) 中で操作された。この一般的技術は、“Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials III” J. Cazes 版, Marcel Decker, 1981, 207 頁中において議論されており、これは米国特許のプラクティスの目的のために引用によって組み入れられている。カラムの展開に対する補正は使用しなかったが、一般的に受け入れられている標準物質、例えば、国立標準局ポリエチレン 1475 についてのデータは、溶離時間から計算された Mw / Mn に関する 0.2 単位で精度を示した。

30

【0043】

実施例：

(p-Et₃Si-フェニル)₂C(2,7-tBu₂Flu)(Cp)HfMe₂ (触媒 A) の合成

1. 1 - Br, 4 - (Et₃Si) ベンゼンの合成

1, 4 - ジブロモベンゼン (235 g, 0.99 モル) 及び無水 THF (1.5 L) の冷 (-78) スラリーに、nBuLi (1.0 モル)、ペンタン (300 mL)、及びエーテル (100 mL) の溶液を添加した。3 時間攪拌した後、Et₃SiCl (150 g, 1.0 モル) を添加した。混合物を室温までゆっくりと温め、合計で約 60 時間攪拌し

40

50

、その後、水(50mL)で急冷した。有機相を分離し、追加の水(2×50mL)で洗浄し、MgSO₄上で乾燥させ、濾過し、その後、オレンジ色の油まで減少させた。減圧蒸留(60m torr)は生成物(沸点83)を与えた。収量124g、46%。

【0044】

2. 6,6'-ビス(p-Et₃Si-フェニル)フルベンの合成
 1-Br,4-(Et₃Si)ベンゼン(124g、0.46モル)及び無水THF(0.5L)の冷(-78)スラリーに、nBuLi(0.46モル)及びペンタン(246mL)の溶液を添加した。75分間攪拌した後、ClC(O)NMe₂(21mL、0.23モル)を添加した。混合物をゆっくりと室温まで一晩にわたって温め、その後、氷浴中で冷却した。シクロペンタジエン(46mL、0.55モル)をその後、添加し、色は直ぐに赤くなった。氷浴中で8時間攪拌した後、混合物を一晩にわたって室温まで温めた。混合物を水(4×100mL)で2段階で抽出し(合計800mLの水)、MgSO₄で乾燥させ、その後、油まで減少させた。この油をエーテル(200mL)中に溶解させ、CaH₂で乾燥させ、濾過し、その後、赤色の油まで減少させた。粗生成物の収量は114.8gであった。

【0045】

3. (p-Et₃Si-フェニル)₂C(2,7-^tBu₂F1u)(Cp)HfCl₂の合成
 2,7-^tBu₂フルオレニルリチウム(69.5g、0.25モル)を粗フルベン(114.8g、0.25モル)及びエーテル(500mL)の冷却された(-30)溶液に添加した。混合物を室温まで一晩にわたって温め、その後、オレンジ色の油まで減少させた。ペンタン(0.5L)を添加してスラリーを形成させた。濾過、ペンタン洗浄(2×100mL)、及び乾燥して、(p-Et₃Si-フェニル)₂C(2,7-^tBu₂F1uH)(CpLi)を白色固体(97g、エーテルが存在しないと仮定して53%)として生成した。ペンタン中2MのBuLi(64.5mL、0.129モル)を、モノアニオン(95g、0.129モル)及びエーテル(1L)のスラリーに添加した。一晩攪拌した後、オレンジ色の混合物を-30まで冷却し、その後、HfCl₄(41.4g、1当量)で処理した。混合物を室温まで温め、24時間攪拌し、その後、真空中で固体になるまで減少させた。固体を塩化メチレン(合計500mL)で抽出し、その後、セライト(Celite)に通して濾過した。濾液を固体になるまで減少させ、ペンタンで抽出し(3×100mL)、その後、乾燥させた。生成物を固体から60のトルエンとヘキサンの混合物(1:1)で抽出し、その後、0.45μmのフィルターに通して濾過した。溶媒を除去して生成物を得た。収量は70g、55%であった。

【0046】

4. (p-Et₃Si-フェニル)₂C(2,7-^tBu₂F1u)(Cp)HfMe₂(触媒A)の合成
 エーテル中のMeLiの1.4M溶液(21.8mL、30.5ミリモル)を、(p-Et₃Si-フェニル)₂C(2,7-^tBu₂F1u)(Cp)HfCl₂(15.0g、15.2ミリモル)及びトルエン(125mL)の溶液に添加した。1時間攪拌した後、混合物を4~8μmのフリットに通して濾過し、その後、固体になるまで真空中で減少させた。生成物を固体からヘキサン(250mL)で抽出し、その後、0.45μmのフィルターに通して濾過した。粗生成物を最小量の熱ヘキサンから結晶化させた。収量は8.9g、62%であった。

【0047】

(p-Et₃Si-フェニル)₂C(F1u)(Cp)HfMe₂(触媒B)の合成
 5. 6,6'-ビス(p-Et₃Si-フェニル)フルベンの合成

このフルベンをより小さい規模で1及び2において上で記載したのと同様にして製造した。

【0048】

6. (p-Et₃Si-フェニル)₂C(F1u)(Cp)HfCl₂の合成

10

20

30

40

50

フルオレニルリチウム (3.90 g、22.6ミリモル) を粗6,6'-ビス(p-Et₃Si-フェニル)フルベン (10.35 g、22.6ミリモル) 及びエーテル (100 mL) の冷 (-30) 溶液に添加した。2時間攪拌した後、溶媒を除去し、残った固体をペンタン (100 mL) でスラリー化し、濾過し、追加のペンタン (2×100 mL) で洗浄し、その後、真空中で乾燥して (p-Et₃Si-フェニル)₂C(FluH) (CpLi)を得た。収量は6.41 gであり、エーテルが存在しないと仮定して45%であった。ペンタン中2MのBuLi (5.1 mL、1当量) をモノアニオン (6.4 g、10.2ミリモル) 及びエーテル (50 mL) のスラリーに添加した。混合物を一晩攪拌し、-30まで冷却し、その後、HfCl₄ (3.26 g、1当量) で処理した。混合物を室温まで温め、8時間攪拌し、濾過し、その後、ペンタン (25 mL) で洗浄した。生成物をオレンジ色の固体から塩化メチレンで抽出した。溶媒を除去して、(p-Et₃Si-フェニル)₂C(Flu) (Cp)HfCl₂を得た。収量は6.15 g、61%であった。

【0049】

7. (p-Et₃Si-フェニル)₂C(Flu) (Cp)HfMe₂ (触媒B) の合成

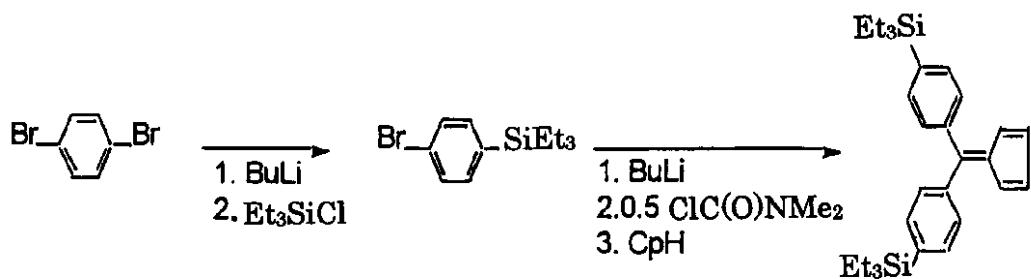
エーテル中MeLiの1.4M溶液 (1.65 mL、2.31ミリモル) を (p-Et₃Si-フェニル)₂C(Flu) (Cp)HfCl₂ (1.0 g、1.15ミリモル) 及びトルエン (25 mL) の溶液に添加した。一晩攪拌した後、トルエンを除去した。生成物を固体からヘキサンで抽出し、その後、0.45 μmのフィルターに通して濾過した。溶媒を除去して生成物を得た。収量は0.565 g、59%であった。

【0050】

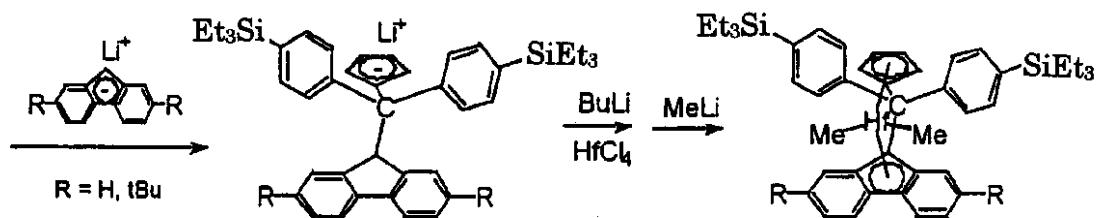
先に示したように、例示的メタロセンの製造は、6,6'-ビス(p-Et₃Si-フェニル)フルベンの最初の合成を必要とする。このフルベンは、H. Kurata 及び共同研究者 (Tetrahedron Letters, 1993, 34, 3445-3448) によって報告された一般的操作の拡張において、p-(Et₃Si)フェニルリチウムとClC(O)NMe₂との反応及びその後のシクロペンタジエンとの反応から製造された。6,6'-ビス(p-Et₃Si-フェニル)フルベンと2,7-^tBu₂フルオレニルリチウムとのさらなる反応は (p-Et₃Si-フェニル)₂C(2,7-^tBu₂FluH) (CpLi) を生成した。このモノアニオンは、ペンタン中において低い溶解度を示し、汚染物から容易に精製された。BuLi 及びそれに続くHfCl₄によるその後の処理は、ジクロリドの (p-Et₃Si-フェニル)₂C(Flu) (Cp)HfCl₂ を与え、これは容易にメチル化された。この方法論は、広範囲のシリル置換メタロセンを製造するために容易に拡張できる。

【0051】

【化6】



10



【0052】

8. 溶解度の研究

20 mLのシンチレーションバイアル(scintillation vial)中の測定された量(典型的には 10^{-4} モル)のメタロセンと攪拌棒に、乾燥ヘキサン(約2.65 mL)を添加した。その溶解度を測定するためにより多量のA(3×10^{-4} モル)を使用することが必要だった。混合物を約1時間攪拌し、その後、アリコートを取り出し、 $0.45 \mu\text{m}$ のフィルターに通して濾過した(アリコートの質量 $2.2 \sim 2.5 \text{ g}$)。試料の質量を記録し、その後、ヘキサンをゆっくりとした窒素の流れで除去した。メタロセンの重量%溶解度を 100 (残存固体質量)/(濾過されたアリコート質量)として決定した。以下の表を参照。

【0053】

【表1】

20

触媒記号触媒前駆体化合物

A	$(p\text{-Et}_3\text{Si-Ph})_2\text{C}(2,7\text{-}({}^t\text{Bu})_2\text{Flu})(\text{Cp})\text{HfMe}_2$
B	$(p\text{-Et}_3\text{Si-Ph})_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{HfMe}_2$
C(比較例)	$\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-}({}^t\text{Bu})_2\text{Flu})(\text{Cp})\text{HfMe}_2$
D(比較例)	$\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{HfMe}_2$

30

【0054】

【表2】

40

溶解度表

触媒前駆体	初期混合物(計算値)			濾過されたアリコート		
	触媒前駆体	溶液質量	最大重量%	溶液質量	触媒前駆体	重量%
A	0.0905	2.6603	3.40%	2.3715	0.0793	3.3% ¹
A	0.2828	2.7653	10.23%	2.521	0.2434	9.65% ³
A	0.2844	2.8224	10.08%	2.5557	0.2338	9.15% ³
C(比較例)	0.0705	2.6191	2.69%	2.236	0.0476	2.1%
C(比較例)	0.1049	2.6805	3.91%	2.383	0.0445	1.9%
B	0.0848	2.6483	3.20%	2.3898	0.0511	2.1%
D(比較例)	0.0594	5.1069	1.16%	3.7209	0.0045	0.1% ²
D(比較例)	0.0612	12.1902	0.50%	11.5233	0.0079	<0.07% ²

¹ 視覚的観察によって決定された完全に溶解された触媒Aを使用する対照例試験は、計算された「最大重量%」と濾過後に実際に測定された重量%との間に約3%の誤差を示した。² ヘキサンの増加は残留固体の量を比例的に増加させなかつたため、Dの溶解度の上限は0.07%である。³ Aの平均溶解度は9.4%である。

【0055】

実施例9a. 重合実施例

窒素雰囲気下、1リットルのオートクレーブに、ヘキサン(460mL)及びトリオクチルアルミニウム(ヘキサン(10mL)で希釈されたヘキサン中の25重量%溶液の0.04mL)を装入した。オートクレーブを約1000rpmで攪拌し、113.6±0.4(P=47.2±0.5psig(325.444±3.4475kPa))に加熱し、その後、プロピレンで103.3±0.3psig(712.2535±2.0685kPa)に加圧し、その後、エチレンで251psig(1730.645kPa)に加圧した。共重合中にエチレンを反応器に流れさせた。ヘキサン中の3.94×10⁻⁵Mのヘキサン可溶性活性剤[(3,5-(Et₃Si)₂-Ph)₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻溶液(20mL、0.79μモル)(ヘキサン可溶性活性剤)を反応器にポンプ送入した。その後、ヘキサン中の3.97×10⁻⁵Mの(p-Et₃Si-Ph)₂C(2,7-^tBu₂F1u)(Cp)HfMe₂溶液を、反応器へのエチレンの流れを<1L/分に維持し、そして反応の発熱を<0.5に維持するのに十分な可変の速度で添加した。重合中の平均温度は、113.7±0.5であった。エチレンの取り込みを較正された質量流れ変換器を使用して監視した。重合は、約12gのポリマーを製造した後停止した。反応器を排気し冷却した。ポリマー溶液を反応器から大きいビーカーに注ぎ入れた。反応器を追加の熱ヘキサン(約500mL)で灌いだ。ポリマー溶液を組み合わせて、その後、窒素の流れで処理してヘキサンを除去した。ポリマーを80で真空下でさらに乾燥させた。重合のデータを表1に与える。

【0056】

実施例9b.

9aの操作を繰り返した。

【0057】

実施例9c.

9aの操作を繰り返した。

【0058】

実施例10a.

活性剤を変えて、9aの一般的な操作に従った。反応器に溶媒、AlOct₃を入れ、その後、ヘキサン(20mL)中の活性剤化合物PhNMe₂H⁺B(C₆F₅)₄⁻(5mg、6.2μモル)のスラリーを入れ、その後、113.5に加熱し、そしてプロピレンとエチレンを装入した。触媒前駆体(pre catalyst)をこの混合物に添加し

10

20

30

40

50

た。

【0059】

実施例10b.

ヘキサン(20mL)中の活性剤化合物[PhNMe₂H]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻(1.2mg、1.5μモル)のスラリーを使用して、10aの操作を繰り返した。

【0060】

実施例11a. 比較例

活性剤を変えて、9aの一般的な操作に従った。ヘキサン中の1.5×10⁻⁴MのB(C₆F₅)₃溶液(25mL、3.78μモル)を実施例9aで使用したR1溶液の代わりに反応器にポンプ送入した。低い活性のために、2.92gのポリマーが製造された後重合を停止させた。 10

【0061】

実施例11b. 比較例

11aの操作を繰り返した。低い活性のために、0.7gのポリマーが製造された後重合を停止させた。

【0062】

実施例12a. 重合実施例

触媒前駆体を変えて、実施例9aの操作に従った。(p-Et₃Si-Ph)₂C(F₁u)(Cp)HfMe₂(50mg、60.1μモル)及びヘキサン(2.5g)の混合物を30分間攪拌し、10分間静置させた。混合物のアリコート(150μL)を取り出し、ヘキサン80mLで希釈した。この触媒前駆体溶液を実施例9aに記載したように反応器に添加した。 20

【0063】

実施例12b. 重合実施例

同じ前駆体を使用して、実施例12aの操作を繰り返した。

【0064】

実施例12c. 比較例

触媒前駆体を変えて、実施例9aの操作に従った。上記の触媒Dの((Ph)₂C(F₁u)(Cp)HfMe₂)(50mg、82.9μモル)及びヘキサン(2.5g)の混合物を30分間攪拌し、10分間静置させた。混合物のアリコート(150μL)を取り出し、ヘキサン80mLで希釈した。この触媒前駆体溶液を実施例9aに記載したように反応器に添加した。 30

【0065】

実施例12d. 比較例

同じ混合物を使用して、実施例12cの操作を繰り返した。

【0066】

【表3】

表 1

重合の結果

実施例番号	触媒 μモル	活性剤 μモル	ポリマー質量	C ₃ 重量% (IR)	M _w (LS)	M _w /M _n (DRI)
9a	0.13	0.79	12.41	32	629427	1.85
9b	0.11	0.79	11.79	31	647659	1.7
9c	0.12	0.79	10.33	32	575956	1.9
10a	0.056	6.2	11.42	32	557884	1.95
10b	0.094	1.5	11.28	32.5	589690	1.9
11a(比較例)	0.70	3.8	2.92	32	573913	1.9
11b(比較例)	0.893	3.8	0.7	a	a	a
12a	0.183 ^b	0.79	12.60	31	510697	2.0
12b	0.183 ^b	0.79	6.77	33.5	492952	2.0
12c(比較例)	c	0.79	0.4	a	a	a
12d(比較例)	c	0.79	0	a	a	a

(a) 測定せず。(b,c) (p-Et₃Si-Ph)₂C(Flu)(Cp)HfMe₂は完全に溶解性だった; Ph₂C(Flu)(Cp)HfMe₂はこれらの条件下ではほとんど溶解性を有していなかった。(c) μモル数不明。

【0067】

上記の実施例12に示された比較は、重合の生産性が、触媒前駆体化合物供給溶液の濃度に比例することを示している。触媒Bはヘキサン中において触媒Dよりもより可溶性である。従って、ヘキサン中のBの混合物は、重合の生産性の増加をもたらし、触媒Dの0~0.4 gのポリマーと比較して、6.8乃至12.6 gのポリマーである。

【0068】

実施例13. エチレン/オクテン共重合

窒素雰囲気下、500 mLのオートクレーブに、ヘキサン(250 mL)、トリイソブチルアルミニウム[トルエン(5 mL)で希釈されたヘプタン中の25.2重量%溶液の0.2 mL]、及び1-オクテン(18 mL、115ミリモル)を入れた。オートクレーブを約1500 rpmで攪拌し、140.1 (P = 75.7 psig (521.9515 kPa))に加熱し、その後、エチレンで265.6 ± 1 psig (1831.312 ± 6.895 kPa)に加圧した。共重合中、エチレンを反応器に流れさせた。触媒前駆体(40~50 μモル)、PhNMe₂H⁺B(C₆F₅)₄⁻(1当量)及びトルエン(100 mL)の溶液を、攪拌されている混合物に30分間にわたって、1.5未満、典型的には1未満の発熱を伴って12~15 gの単離されたコポリマーを得るのに十分な可変の割合で添加した。ポリマーを2-プロパノール(1.5 L)で析出させ、単離し、その後、80°で真空下で乾燥させた。以下の表を参照。

【0069】

【表4】

触媒前駆体	使用された触媒前駆体 (μ モル)	コポリマー収量 (g)	オクテンモル%	M_w (DRI)	M_w/M_n (DRI)	M_w (LS)
A	2.1	12.18	6.4	195692	3.12	225188
A	1.5	12.79	6.1	190771	2.30	210680
A	2.2	13.82	6.4	207125	2.30	248319
A	2.4	14.98	6.1	219112	2.43	254290
B	5.0	12.40	7.3	150225	2.22	177924
B	4.4	12.98	7.6	163758	2.22	194604
D	5.8	12.49	9.5	140664	2.25	173690
D	4.2	12.25	7.5	154822	2.20	189865

10

分子量は、示差屈折率(DRI)又は光散乱(LS)検出器を使用する GPC から決定された。

【 0 0 7 0 】

上記の溶解度データは、従来技術のものと比較して、本発明の触媒のかなりのそして予想外の溶解度の増加を示している。重合データは、脂肪族溶媒中における増加した溶解度の利益が、従来技術の触媒を使用して以前に達成された生産性の水準の犠牲を伴うことなく達成できるような同等の活性を示している。

【 0 0 7 1 】

実施例 1 4 . 連続式高温溶液法

20

以下の重合反応を、120パールまでの圧力及び240までの温度において不活性C₆炭化水素 [ナフタ(naphtha)] 溶媒の存在下に連続式挿入重合を行うように装備された、攪拌された、液体の充填された2Lのジャケット付スチール反応器中において行った。反応器は典型的には重合中1000rpmで攪拌された。反応系には、温度と圧力の変化を連続的に監視するための熱電対と圧力変換器、及び精製されたエチレン、1-オクテン、及び溶媒を連続的に供給するための手段が設けられていた。この系において、炭化水素溶媒中に溶解されたエチレン、1-オクテン、掃去剤として使用されるトリ-n-オクチルアルミニウム(TOA)、及び任意にH₂を、別々にポンプ輸送され、混合され、そして、0未満に冷却された単一の流れとして反応器に供給される。遷移金属成分(TMC)は、溶媒/トルエン混合物(9/1容量/容量)中に溶解され、一方、非配位性アニオン(NCA)活性剤はトルエン/溶媒混合物(1/1容量/容量)中に溶解された。両方の成分を別々にポンプ輸送し、環境温度で混合し、そして反応器に入る前に0未満まで冷却した。反応器の温度は、反応器壁ジャケットを通って流れる油用の溜めとして使用される油浴の温度を調節することによって設定された。次に、ポリマーの分子量(MW)又はMIは、触媒流れ速度によって反応器中のエチレン変換率(%C₂)を調節することによって独立に制御された。最後に、ポリマー密度は、供給物中のエチレン/1-オクテン重量比率を調節することによって制御された。以下の表を参照。

30

【 0 0 7 2 】

【表5】

重合条件

実施例 14 #	触媒	活性剤	触媒供給 (mg/時間)	活性剤供給 (mg/時間)	アルキルアル ミニウム (mmol/l)	滞留時間 (分)	温度 (°C)	圧力 (バー)ル	溶媒 (kg/時間)	C ₂ 供給 (kg/時間)	C ₈ 供給 (kg/時間)
a)	A (F ₅ C ₆) ₄ B ⁻ ⁽¹⁾	3.3	2.7	0.015	7.2	190	85.8	5.5	1.16	0.53	
b)	A (F ₇ C ₁₀) ₄ B ⁻ ⁽²⁾	5.2	5.8	0.015	7.0	196	85.8	5.7	1.17	0.54	

(1) [N,N-ジメチルアミニリウム] [テトラキス(ペルフルオロロフエニル)硼素]

(2) [N,N-ジメチルアミニリウム] [テトラキス(ヘプタフルオロナフチル)硼素]

生成物の分析

実施例 14 #	C ₂ 変換率 (%)	C ₈ 変換率 (%)	生産速度 (kg/時間)	触媒生産性 (kgPE/mg触媒)	MI (dg/分)	MIR (I21/12)	密度 (kg/m ³)	C ₈ 組込み率 (重量%)	M _w (kg/モル)	PDI (M _w /M _n)
a)	84	48	1.46	440	0.84	39	903	17	95	2.3
b)	85	45	1.47	280	0.96	42	909	16	89	2.2

フロントページの続き

(72)発明者 リックス、フランシス・シー

アメリカ合衆国、テキサス州 77573、リーグ・シティ、パーム・キャスル 2106

審査官 本堂 裕司

(56)参考文献 特表平11-508575 (JP, A)

特表2003-518146 (JP, A)

特開平10-226693 (JP, A)

SOGA,K. et al, Synthesis of a dinuclear ansa-zirconocene catalyst having a biphenyl bridge and application to ethene polymerization, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1998年 2月27日, Vol.128, No.1-3, p.273-278

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 17/00

C08F 4/645

C08F 210/02

C07F 7/00

CA/REGISTRY(STN)