

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-538344

(P2004-538344A)

(43) 公表日 平成16年12月24日(2004.12.24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08F 4/70

F I

C08F 4/70

テーマコード (参考)

4 J 1 2 8

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 60 頁)

(21) 出願番号 特願2002-577899 (P2002-577899)  
 (86) (22) 出願日 平成14年3月28日 (2002.3.28)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年9月25日 (2003.9.25)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/010044  
 (87) 国際公開番号 W02002/079276  
 (87) 国際公開日 平成14年10月10日 (2002.10.10)  
 (31) 優先権主張番号 60/279, 207  
 (32) 優先日 平成13年3月28日 (2001.3.28)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 60/307, 985  
 (32) 優先日 平成13年7月26日 (2001.7.26)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390023674  
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 E. I. DU PONT DE NEMO  
 URS AND COMPANY  
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 担持オレフィン重合触媒

## (57) 【要約】

担持後周期遷移金属オレフィン重合触媒を形成する方法であって、反応性官能基を通常含有する既に形成された遷移金属錯体が、コンプリメンタリー反応性官能基を含有する担体上に置かれる方法が記載される。中性三座配位子の後周期遷移金属錯体を含有する新規な重合触媒構成成分もまた記載される。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

担持オレフィン重合触媒構成成分の調製方法であって、

a) 6 ~ 10 族遷移金属 (IUPAC 表記法) と、第 1 反応性基を含有する中性二座または中性三座配位子との遷移金属錯体を、

b) それにコンプリメンタリー第 2 反応性基を結合した固体担体と、

第 1 反応性基とコンプリメンタリー第 2 反応性基とが相互作用して、イオン結合または共有結合を形成するような条件下に接触させる工程を含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

前記第 1 反応性基が、ヒドロキシル、カルボキシル、アミノ、カルボキシルエステル、アルコキシシラン、チオール、シロキサン、シラノール、ヒドロシラン、アミノシラン、ハロシラン、アルミニウム、亜鉛またはマグネシウムに結合したアルキル基、ボラン、スルホネートエステル、エポキシド、ケトン、アルデヒド、カルボン酸塩、イソシアネート、アンモニウム塩、ホスフィン、またはスルホネート塩であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 3】

前記第 1 反応性基が、ヒドロキシルまたはアミノであることを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記コンプリメンタリー第 2 反応性基が、イソシアネート、ハロゲン化アシル、アルコキシシラン、シロキサン、シラノール、ヒドロシラン、アミノシラン、ハロシラン、アルミニウム、亜鉛またはマグネシウムに結合したアルキル基、ボラン、ホスフィン、またはハロゲン化アルキルであることを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

20

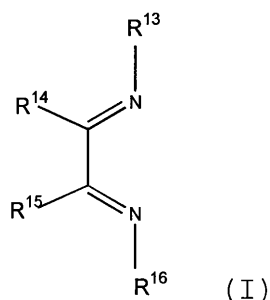
## 【請求項 5】

前記担体が、有機ポリマー、無機酸化物またはハロゲン化マグネシウムであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記中性二座配位子が、

## 【化 1】



30

(式中、

$R^{13}$  および  $R^{16}$  は、それぞれ独立してヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり (ただし、イミノ窒素原子に結合した原子はそれに結合した少なくとも 2 個の炭素原子を有する)、かつ、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  は、それぞれ独立して水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは不活性官能基であり、または  $R^{14}$  および  $R^{15}$  は共にヒドロカルビレンもしくは置換ヒドロカルビレンであって炭素環を形成する)

40

であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

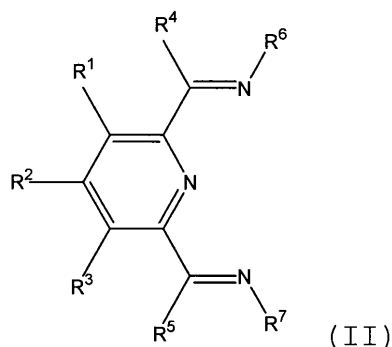
前記遷移金属がニッケルであることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記中性三座配位子が、

50

## 【化 2】



10

(式中、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、それぞれ独立して水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、または不活性官能基であり（ただし、互いにビシナルの  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  のいずれか 2 つは共に環を形成してもよい）、かつ、

$R^6$  および  $R^7$  はアリールまたは置換アリールである）

であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記遷移金属が鉄またはコバルトであることを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

20

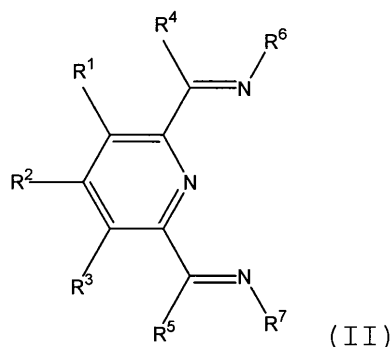
## 【請求項 10】

6 ~ 10 族遷移金属および中性三座配位子の遷移金属錯体と、担体とを含有する担持オレフィン重合触媒構成成分であって、前記遷移金属錯体が前記中性三座配位子と前記担体との間のイオン結合または共有結合によって前記担体に結合していることを特徴とする、担持オレフィン重合触媒構成成分。

## 【請求項 11】

前記中性三座配位子が、

## 【化 3】



30

(式中、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及び  $R^5$  は、それぞれ独立して水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、または不活性官能基であり（ただし、互いにビシナルの  $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  のいずれか 2 つは共に環を形成してもよい）、かつ、

$R^6$  および  $R^7$  はアリールまたは置換アリールである）

であることを特徴とする、請求項 10 に記載の担持オレフィン重合触媒構成成分。

40

## 【請求項 12】

前記遷移金属が鉄またはコバルトである、請求項 11 に記載の担持オレフィン重合触媒構成成分。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

50

## 【 0 0 0 1 】

担持後周期遷移金属オレフィン重合触媒を形成する方法であって、反応性官能基を通常含有する既に形成された遷移金属錯体がコンプリメンタリー反応性官能基を含有する担体上に置かれる方法が記載される。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 2 】

オレフィン重合触媒系は重要な商業技術である。多くの場合、これらの触媒系は、それらの触媒活性に不可欠である遷移金属錯体を含有する。近年、鉄、コバルト、パラジウムおよびニッケルのような後周期遷移金属を含有する重合触媒が開発されてきており、ある場合にはこれらの重合触媒系はユニークなポリマーを形成する。当該技術では、遷移金属（錯体）がポリマーまたはシリカ、アルミナ、ハロゲン化マグネシウムなどの無機化合物のような担体の一部である場合、遷移金属を含有する重合触媒がしばしば有利に用いられることは周知である。これらの担持触媒は、いわゆる気相または液体スラリー重合法で特に有用である。

10

## 【 0 0 0 3 】

遷移金属含有重合触媒を担持する簡単な方法では、適切な遷移金属化合物の溶液を所望の担体と混合し、溶剤を蒸発させる。多くのかかる場合には、遷移金属含有重合触媒は単に（ペンキが壁に塗られるように）担体上へコーティングされてもよいし、除去されてもよい。ある場合には、シリカのような担体をアルキルアルミニウム化合物のような重合系のもう一つの化合物と前反応させ、次にこの担体を遷移金属含有重合触媒と混合してもよい。

20

## 【 0 0 0 4 】

遷移金属含有重合触媒を担体に添加するための、別のあまり一般的でない方法は、共有結合によるものであり、その結合は担体および遷移金属含有重合触媒の両方に結合しており、例えば不均一触媒含有メタロセン型触媒の調製を記載している（特許文献 1）を参照されたい。メタロセンはアニオン性配位子を有する。

## 【 0 0 0 5 】

（特許文献 2）は、それらに結合した中性配位子が結合されている後周期遷移金属を含有する担持重合触媒を製造する方法を記載している。その中に記載された方法では、配位子を最初に担体に結合させ、次に配位子を所望の遷移金属と配位させる。

30

## 【 0 0 0 6 】

（特許文献 3）および（特許文献 4）は、遷移金属が陰イオン性配位子と錯体を形成するが、中性配位子とは錯体を形成しない、担持遷移金属重合触媒の調製を記載している。

## 【 0 0 0 7 】

（特許文献 5）は、遷移金属を含有する様々な担持重合触媒の調製を記載している。幾つかの中性配位子が使用されているが、金属は、配位子が担体に結合するまで配位子と錯体を形成しない。

## 【 0 0 0 8 】

（特許文献 6）および（特許文献 7）は、オレフィン重合触媒として中性三座配位子を含有するある種の鉄およびコバルト錯体の使用を記載している。担持触媒について述べられてはいるが、中性三座配位子に反応性基を有するものについては何ら言及されていない。

40

## 【 0 0 0 9 】

上述の刊行物のすべてが、完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために本明細書に参照により援用される。

## 【 0 0 1 0 】

## 【 特許文献 1 】

E P - A - 0 9 5 3 5 8 0

## 【 特許文献 2 】

米国特許第 6 , 0 3 0 , 9 1 7 号明細書

## 【 特許文献 3 】

50

国際特許 WO 00 / 56786 号

【特許文献 4】

国際特許 WO 00 / 56787 号

【特許文献 5】

国際特許 WO 99 / 28352 号

【特許文献 6】

米国特許第 5,955,555 号明細書

【特許文献 7】

国際特許 WO 99 / 12981 号

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、担持オレフィン重合触媒構成成分の調製方法であって、

a) 6 ~ 10 族遷移金属 (IUPAC 表記法) と、第 1 反応性基を含有する中性二座または中性三座配位子との遷移金属錯体を、

【0012】

b) それにコンプリメンタリー (complementary) 第 2 反応性基を結合した固体担体と、

第 1 反応性基とコンプリメンタリー第 2 反応性基とが相互作用して、イオン結合または共有結合を形成するような条件下に接触させる工程を含む方法に関する。

【0013】

本発明はまた、6 ~ 10 族遷移金属と中性三座配位子との遷移金属錯体および担体を含む担持オレフィン重合触媒構成成分であって、前記中性三座配位子と前記担体との間のイオン結合または共有結合によって前記遷移金属錯体が前記担体に結合している重合触媒構成成分に関する。

【0014】

なお、本発明はさらに、重合条件下において 1 種以上のオレフィンをオレフィン重合触媒と接触させる工程を含む 1 種以上の前記オレフィンの重合方法であって、前記オレフィン重合触媒が前述の三座配位子ベースの重合触媒構成成分、または前述の方法によって得られた重合触媒構成成分を含む方法に関する。

【0015】

本発明のこれらのおよび他の特徴および利点は、次の詳細な説明を読むことから普通の当業者によってさらに容易に理解されるであろう。明確にするために、別個の実施形態に関連して下に記載される本発明の幾つかの特徴はまた、単一の実施形態において組み合わせとして提供されてもよいことが認められるべきである。逆に、簡潔にするために、単一の実施形態に関連して記載される本発明の様々な特徴はまた、別個にまたは任意のサブコンビネーションとして提供されてもよい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本明細書では、ある種の用語が使用される。それらの幾つかは次のとおりである。

「ヒドロカルビル基」は、炭素および水素のみを含有する一価の基である。ヒドロカルビルの例として、非置換アルキル、シクロアルキルおよびアリールが挙げられるかもしれない。特に明記しない限り、本明細書ではヒドロカルビル基は 1 ~ 約 30 個の炭素原子を含有することが好ましい。

【0017】

「置換ヒドロカルビル」とは、本明細書では重合触媒系の運転を実質的に妨害しない 1 種以上の (タイプの) 置換基を含有するヒドロカルビル基を意味する。幾つかの重合において好適な置換基は、ハロ、エステル、ケト (オキソ)、アミノ、イミノ、カルボキシル、ホスファイト、ホスホナイト、ホスフィン、ホスフィナイト、チオエーテル、アミド、ニトリル、およびエーテルの幾つかまたはすべてを含んでもよい。存在する場合に好ましい

10

20

30

40

50

置換基はハロ、エステル、アミノ、イミノ、カルボキシル、ホスファイト、ホスホナイト、ホスフィン、ホスフィナイト、チオエーテル、およびアミドである。どの重合でどの置換基が有用であるかは、場合によっては、米国特許第5,880,241号(これもまた、完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために本明細書に参照により援用される)だけでなく、先に援用された米国特許第5,955,555号を参照することによって決定されるかもしれない。特に明記しない限り、置換ヒドロカルビル基は本明細書では1~約30個の炭素原子を含有することが好ましい。「置換された」の意味には、窒素、酸素、および/または硫黄のような1種以上のヘテロ原子を含有する鎖または環が含まれ、置換ヒドロカルビルの自由原子価はヘテロ原子にあってもよい。置換ヒドロカルビルでは、トリフルオロメチルにおけるように水素のすべてが置換されてもよい。

10

**【0018】**

「(不活性)官能基」とは、本明細書では、配位子と担体との間のイオン結合または共有結合に関与する以外の、その基を含有する化合物がさらされるプロセス条件下で不活性であるヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル以外の基を意味する。官能基はまた、それらが存在する化合物が関与するかもしれない本明細書に記載されるいかなるプロセスも実質的に妨害しない。官能基の例には、幾つかのハロ基(例えばフルオロおよび幾つかの非活性化クロロ)、 $-OR^{2,2}$ (式中、 $R^{2,2}$ はヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルである)のようなエーテルが挙げられる。官能基が金属原子の近くにあってもよい場合、官能基は、それらの化合物中で金属原子に配位するとして示される基よりも強く金属原子に配位するべきではなく、すなわちそれらは所望の配位基に置き換わるべきではない。

20

**【0019】**

「活性化剤」、「共触媒」または「触媒活性化剤」とは、遷移金属化合物と反応して活性化された触媒種を形成する化合物を意味する。この遷移金属化合物は、最初に添加されてもよいし、または遷移金属化合物と酸化剤との反応によるようにその場で形成されてもよい。好ましい触媒活性化剤は、「アルキルアルミニウム化合物」、すなわち、アルミニウム原子に結合した少なくとも1個のアルキル基を有する化合物である。例えば、アルコキシド、水素化物およびハロゲンのような他の基もまた、その化合物においてアルミニウムに結合していてもよい。

**【0020】**

「アルキル基」および「置換アルキル基」は、それらの通常の意味を有する(置換ヒドロカルビルの下での置換について上を参照されたい)。特に明記しない限り、アルキル基および置換アルキル基は好ましくは1~約30個の炭素原子を有する。

30

**【0021】**

「アリール」とは、自由原子価が芳香環の炭素原子にある一価の芳香族基を意味する。アリールは、縮合していてもよい、単結合または他の基によって連結されていてもよい1個以上の芳香環を有する。

**【0022】**

「置換アリール」とは、「置換ヒドロカルビル」の上の定義で述べられたように置換された一価の芳香族基を意味する。アリールと同様に、置換アリールは、縮合していてもよい、単結合または他の基によって連結されていてもよい1個以上の芳香環を有するが、置換アリールが複素芳香環を有する場合、置換アリール基の自由原子価は、炭素の代わりに複素芳香環の(窒素のような)ヘテロ原子にあることができる。

40

**【0023】**

「中性」配位子とは、電氣的に中性である、すなわち電荷を有さない配位子を意味する。言い換えると、配位子がイオンではないことである。しかしながら、配位子は、陰イオンである官能基であるが、配位子が遷移金属と錯体を形成した場合には、遷移金属に配位せず、従って担体と自由にイオン結合または共有結合できる官能基を含有してもよい。

**【0024】**

「二座」配位子とは、二座配位子であることができる配位子、すなわち、それが2つのサイト、多くの場合ヘテロ原子サイトを有し、遷移金属原子に即座に配位することができる

50

配位子を意味する。両サイトが遷移金属に配位することが好ましい。

【0025】

「三座」配位子とは、三座配位子であることができる配位子、すなわち、それが3つのサイト、多くの場合ヘテロ原子サイトを有し、遷移金属原子に即座に配位することができる配位子を意味する。3つのサイト全てが遷移金属に配位することが好ましい。

【0026】

「第1反応性基」とは、基、通常は、反応性である（下記参照）官能基であって、その存在がオレフィン重合触媒系の構成成分としての遷移金属錯体の機能を実質的に妨害しない官能基を意味する。典型的には、この基は、錯体の触媒機能への潜在的な妨害を回避するために、遷移金属錯体中の遷移金属原子そのものから幾分離れた場所に置かれる。

10

【0027】

「コンプリメンタリー第2反応性基」とは、担体の一部であるか、または担体上に置かれている反応性基であって、第1反応性基と接触するプロセス条件下で通常反応して（すなわち、同様な状態で通常反応して）担体と遷移金属錯体とを事実上連結する、好ましくは共有結合で連結する反応性基を意味する。

【0028】

「中性三座配位子がイオン結合または共有結合によって前記担体に結合する」とは、配位子が中性三座配位子に結合した基を通して、遷移金属および/または遷移金属に結合した任意の他の配位子（中性三座配位子以外の）を含む「橋かけ基」を通してではなく、前記担体に結合していることを意味する。

20

【0029】

遷移金属錯体と担体とが混合される時、第2反応性基はまだ担体上に存在しないかもしれないが、担体と「反応して」担体上にコンプリメンタリー第2反応性基を形成する別の試薬が添加されてもよい（遷移金属錯体が接触させられる前、それと同時に、またはその後で）。遷移金属錯体の第1反応性基は、担体と接触する前に形成されることが好ましいが、それもまた同様な方法で形成されてもよい。

【0030】

第1反応性基は、中性二座または中性三座配位子に共有結合している任意の反応性基であってもよい。反応性基は、ヒドロキシル、カルボキシル、アミノ、カルボキシルエステル、アルコキシシラン、チオール、シロキサン、シラノール、ヒドロシラン（水素化ケイ素）、アミノシラン、ハロシラン、アルミニウム、亜鉛またはマグネシウムに結合したアルキル基、ボラン、スルホネートエステル、エポキシド、ケトン、アルデヒド、カルボン酸塩、イソシアネート、アンモニウム塩、ホスフィン、およびスルホネート塩が含まれるが、これらに限定されない。好ましい第1反応性基は、ヒドロキシル、アミノ、カルボキシル、カルボキシルエステル、アルコキシシラン、ハロシランであり、ヒドロキシルおよびアミノが特に好ましい。通常、第1反応性基を含有する中性二座または三座配位子は、合成され、次に適切な遷移金属化合物との反応によって遷移金属原子に配位させられる。典型的で有用なタイプの中性二座および三座配位子は、それらのすべてが完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために本明細書に参照により援用される、米国特許第5,932,670号、同第6,034,259号、同第5,714,556号、同第6,103,658号、同第6,174,976号、WO 98/47934、WO 98/40420、WO 99/46302、WO 99/46303、WO 99/46304、WO 00/06620、WO 00/18776、WO 00/20427、WO 00/50470およびWO 00/59914においてだけでなく、先に援用された米国特許第5,880,241号、同第5,955,555号およびWO 99/12981にも見出される。これらの参考文献は、どの遷移金属がこれらのタイプの配位子で有用であるかを記載し、また、これらの配位子と適切な遷移金属との錯体をどのように製造するかも記載しており、この点に関してさらなる詳細について参照されてもよい。

30

40

【0031】

コンプリメンタリー第2反応性基は、接触条件下で（遷移金属化合物と担体との接触）普

50

通は第1反応性基と反応する官能基である。かかるペアは当該技術では周知である。例えば、ヒドロキシル基とコンプリメンタリーである官能基は、イソシアネート、ハロゲン化アシル、アルコキシシラン、アミノシラン、ハロシラン、アルミニウム、亜鉛またはマグネシウムに結合したアルキル基、エポキシド、カルボキシル、カルボン酸無水物、およびボランを含む。表Iは、他の第1反応性基とコンプリメンタリー第2反応性基として有用な潜在的基とをリストする。このリストは、任意の第1反応性基についてすべて包括したものではない。

【0032】

【表1】

表I

第1反応性基	第2反応性基
カルボン酸ハライド	ヒドロキシル、アミノ
カルボン酸	ヒドロキシル、アミノ、エポキシド、イソシアネート、アルミニウムに結合したアルキル基
カルボン酸無水物	ヒドロキシル、アミノ、アルミニウムに結合したアルキル基
カルボキシルエステル	アルミニウムに結合したアルキル基
シアノ	アルミニウムに結合したアルキル基、ヒドロキシル
スルホニルハライド	ヒドロキシル、アミノ
アミノ	エポキシド、イソシアネート、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸ハライド、ハロゲン化アルキル、アルミニウムに結合したアルキル基、ハロシラン
ヒドロキシル	エポキシド、イソシアネート、カルボン酸無水物、カルボン酸ハライド、アルミニウムに結合したアルキル基、亜鉛に結合したアルキル基、マグネシウムに結合したアルキル基、ハロシラン、アルコキシシラン、シロキサン、ボラン
チオール	エポキシド、イソシアネート、カルボン酸無水物、カルボン酸ハライド、アルミニウムに結合したアルキル基、ハロシラン、アルコキシシラン、シロキサン、ボラン
ケトン	アルミニウムに結合したアルキル基、アミノ
アルデヒド	アルミニウムに結合したアルキル基、アミノ
エポキシド	ヒドロキシル、イソシアネート、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸ハライド、アルミニウムに結合したアルキル基、ハロシラン、アルコキシシラン、シロキサン、ホスフィン
イソシアネート	ヒドロキシル、カルボン酸
ボラン	ヒドロキシル
アルコキシシラン、ハロシラン、シロキサン	ヒドロキシル、アミノ
シラノール	エポキシド、イソシアネート、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸ハライド、アルミニウムに結合したアルキル基、亜鉛に結合したアルキル基、ハロシラン、アルコキシシラン、シロキサン、ボラン
ホスフィン	ハロゲン化アルキル、エポキシド
ハロゲン化アルキル	アミノ、ホスフィン
ボラン	ヒドロキシ
カルボン酸塩	アンモニウム塩、正に帯電した担体
スルホネート塩	アンモニウム塩、正に帯電した担体
アンモニウム塩	カルボン酸塩、スルホネート塩、負に帯電した粘土鉱物

【0033】

官能基の好ましい「ペア」は、ヒドロキシルとアルミニウムアルキル、ヒドロキシルとハロシラン、ヒドロキシルとアルコキシシラン、ヒドロキシルとエポキシド、ヒドロキシルとカルボン酸無水物、アミノとアルミニウムアルキル、アミノとハロシラン、アミノとハロゲン化アルキル、アルデヒドとアルミニウムアルキル、ケトンとアルミニウムアルキル、エステルとアルミニウムアルキルとを含み、ヒドロキシルとアルミニウムアルキル、アミノとアルミニウムアルキルとが特に好ましい。原則としてかかる「ペア」において、第



1 反応性基は第2反応性基と互換性があることに注目されたい。この互換性は、任意の特定の第2反応性基を含有する担体を合成する能力だけでなく、第1反応性基を含有する配位子を合成し、次に遷移金属錯体を形成する能力によってある程度限定されるであろう。

【0034】

第1および第2反応性基の反応性ペアは、お互いに反応して2つの基が元々結合していた部分の間に結合を形成するほとんどの状況下で通常期待される。これらの結合は共有結合またはイオン「結合」であってもよい。これらの第1および第2反応性基は、第1と第2反応性基との反応によって共有結合が形成されると通常考えられるように選ばれることが好ましい。また、中性二座または三座配位子は、中性二座または三座配位子に結合した基を通して、遷移金属および/または遷移金属に結合した任意の他の配位子（中性三座配位子以外の）を含む「橋かけ基」を通してではなく、担体に結合することが好ましい。第1反応性基が中性二座または三座配位子に結合している場合、これは通常そのケースであろう。

10

【0035】

担体が何であるか次第で、第2官能基は「本来」担体の一部であってもよい。例えば、担体が有機ポリマーである場合、そのポリマーを調製するために使用されたモノマーの1つの一部であった官能基が第2官能基であってもよい。この例は、アミノ第1反応性基と反応することができるハロ基であろう。担体が無機材料、例えばシリカベースである場合、第1反応性基であるヒドロキシル基は、シラノールまたはシロキサンと反応して（シリカが高度に脱水されている場合には特に）、シリカ担体上へアルコキシシラン基として本質的に配位子を結合させる。

20

【0036】

上述したように、第1および/または第2反応性基は、金属錯体と担体との接触の前に、その最中にまたはその後形成されてもよい。例えば、アルミニウムに結合したアルキル基のすべてが反応しないようなやり方で、シリカ担体をアルキルアルミニウム化合物と反応させてもよい。これは、アルキルアルミニウム化合物をシリカ表面に結合させると通常考えられている。次に、配位子に結合したヒドロキシル基を有する遷移金属錯体に加えらる。これらの条件下でヒドロキシル基は担体の表面上に残っているアルキルアルミニウム基（の幾つか）と通常反応する。その手順はまた、「逆に」（遷移金属錯体をアルキルアルミニウム化合物と反応させ、次にシリカ担体を加えて）行うことができる。第3の手順では、ヒドロキシル基付きの遷移金属錯体、シリカおよびアルキルアルミニウム化合物が本質的に同時に接触させられてもよい。ジアルコキシシラン、ジハロシラン、ジアミノシランおよび水素化ケイ素のようなケイ素化合物が、アルキルアルミニウム化合物の使用と類似の方法で使用されてもよい。他の手順は、当業者には明らかであり、また、先に援用された米国特許第6,030,917号、WO 99/28352、WO 00/56786、WO 00/56787およびEP-A-0953580に見出されるかもしれない。

30

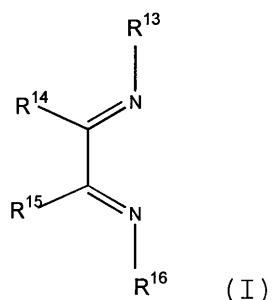
【0037】

好ましい中性二座配位子は、

【0038】

40

【化1】



10

## 【 0 0 3 9 】

( 式中、

$R^{13}$  および  $R^{16}$  は、それぞれ独立してヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり（ただし、イミノ窒素原子に結合した原子はそれに結合した少なくとも 2 個の炭素原子を有する）、かつ、

$R^{14}$  および  $R^{15}$  は、それぞれ独立して水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは不活性官能基であり、または  $R^{14}$  および  $R^{15}$  は共にヒドロカルビレンもしくは置換ヒドロカルビレンであって炭素環を形成する）

である。

## 【 0 0 4 0 】

$R^{14}$  および  $R^{15}$  がそれぞれ独立して置換ヒドロカルビルである場合の例として、 $R^{14}$  が - A (  $R^{17}$  ) (  $R^{18}$  ) であり、 $R^{15}$  が - E (  $R^{19}$  ) (  $R^{20}$  ) であり、式中、A および E はそれぞれ独立して窒素、酸素、リンまたは硫黄であり、 $R^{17}$  および  $R^{19}$  はそれぞれ独立して、ヒドロカルビル、または置換ヒドロカルビルまたは共に環を形成し、 $R^{18}$  および  $R^{20}$  はそれぞれ独立して水素、ヒドロカルビル、または置換ヒドロカルビルである（ただし、A が酸素または硫黄である場合、 $R^{18}$  は存在せず、E が酸素または硫黄である場合、 $R^{20}$  は存在しない）場合が挙げられるかもしれない。

20

## 【 0 0 4 1 】

( I ) の好ましい一実施形態において、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  の少なくとも 1 つは、第 1 反応性基を構成する不活性官能基、またはかかる不活性官能基を含有する置換ヒドロカルビルである。より好ましくは、 $R^{14}$  および  $R^{15}$  の少なくとも 1 つは、かかる不活性官能基を含有する置換ヒドロカルビルである。

30

## 【 0 0 4 2 】

( I ) の別の好ましい実施形態において、 $R^{13}$  および  $R^{16}$  の少なくとも 1 つは、第 1 反応性基を構成する不活性官能基を含有する置換ヒドロカルビルである。特に好ましい実施形態において、 $R^{13}$  および  $R^{16}$  の少なくとも 1 つは、イミノ窒素から離れた場所（例えば、4 - 位）にかかる不活性官能基で置換されている置換アリール、またはかかる不活性官能基を含有する置換ヒドロカルビル（例えば、置換アルキル）である。

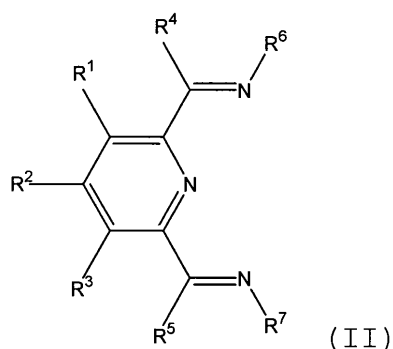
## 【 0 0 4 3 】

好ましい中性三座配位子は、

## 【 0 0 4 4 】

## 【 化 2 】

40



10

## 【0045】

(式中、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は、それぞれ独立して水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、または不活性官能基であり(ただし、互いにビシナルの $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ のいずれか2つは共に環を形成してもよい)、かつ、

$R^6$ および $R^7$ はアリールまたは置換アリールである)

である。

## 【0046】

(II)の好ましい一実施形態において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ の少なくとも1つは、第1反応性基を構成する不活性官能基、またはかかる不活性官能基を含有する置換ヒドロカルビルである。より好ましくは、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ の少なくとも1つ(および特に $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ の少なくとも1つ)は、かかる不活性官能基を含有する置換ヒドロカルビルである。

20

## 【0047】

(II)の別の好ましい実施形態において、 $R^6$ および $R^7$ の少なくとも1つは、第1反応性基を構成する不活性官能基を含有する置換アリールである。特に好ましい実施形態において、 $R^6$ および $R^7$ の少なくとも1つは、イミノ窒素から離れた場所(例えば、4-位)にかかる不活性官能基で置換されている置換アリール、またはかかる不活性官能基を含有する置換ヒドロカルビル(例えば、置換アルキル)である。

30

## 【0048】

(I)および(II)の他の好ましい形態において、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{13}$ および $R^{16}$ は、それぞれ独立して、ジオルト(置換アリール)である。すなわち、イミノ窒素原子に結合した炭素原子の両オルト位にアリールまたは置換アリール基を有することが好ましく、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{13}$ および $R^{16}$ が2,6-ジアリール(または置換ジアリール)フェニル基であることがさらにより好ましい。好ましい置換基 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{13}$ および $R^{16}$ は、これによって参照により援用されるWO 00/50471およびWO 01/42257における類似の錯体[これらの参考文献で見出されるたとえどのタイプの錯体であろうとも、本明細書の(I)および(II)の両方に適用できる]中に見出されるかもしれない。従って、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{13}$ および $R^{16}$ に有用な基は、2,6-ジフェニルフェニル、2,6-ビス(2-メチルフェニル)フェニルおよび2,6-ビス(4-t-ブチルフェニル)フェニルのような基を含む。ジオルト置換に加えて、本明細書で記載されるような、第1反応性基または第1反応性基を含有する基をはじめとする、他の基もまた $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{13}$ および $R^{16}$ 部分に置換されてもよい。

40

## 【0049】

好ましい遷移金属は8~10族にある。好ましい具体的な遷移金属はFe、Co、Pd、Ni、MnおよびRuであり、より好ましい金属はFe、Co、PdおよびNiである。

(I)ではNiおよびPdが好ましい金属であり、Niが特に好ましいが、(II)ではFeおよびCoが好ましく、Feが特に好ましい。

## 【0050】

50

本発明の担持触媒での重合（オリゴマー化を含めて）にとって好ましいオレフィン、エチレン、またはエチレンと式  $R^8CH=CH_2$ （式中、 $R^8$  は  $n$ -アルキルである）のオレフィンとの組み合わせであり、後者はエチレン共重合体を与える。オレフィンの別の好ましい組み合わせは、エチレンとアクリル酸メチルのような極性基を含有するオレフィンとである。どのオレフィンを重合させるためにどの触媒を使用することができるかは、先に援用された米国特許第 5,880,241 号、同第 5,932,670 号、同第 5,955,555 号、同第 6,034,259 号、同第 5,714,556 号、同第 6,103,658 号、同第 6,174,976 号、WO 98/47934、WO 98/40420、WO 99/12981、WO 99/46302、WO 99/46303、WO 99/46304、WO 00/06620、WO 00/18776、WO 00/20427、WO 00/50470 および WO 00/59914 ならびに当業者に公知の他の参考文献において見出されるであろう。

#### 【0051】

本発明の担持触媒向けの重合条件もまた、それらのすべてがまた、まるで完全に記載されているかのようにあらゆる目的のために本明細書に参照により援用される、米国特許第 5,852,145 号、同第 6,063,881 号、同第 6,114,483 号、同第 6,150,482 号、WO 97/48735、WO 98/56832、WO 99/50318、WO 99/62963、WO 99/62967、WO 00/10945、WO 00/22007 および WO 00/50475 だけでなく、上述の援用された参考文献で開示されているように、既に公知のこれらのクラスのものについて以前に報告された条件と同じである。これらの参考文献はまた、用いられるかもしれない重合プロセスのタイプ（気相、スラリーなど）、添加されるかもしれない改質剤（例えば水素）、および様々な種類のポリマー生成物を作り出すために 2 種以上の重合触媒の使用のような様々な方法でのこれらのタイプの遷移金属触媒を含有するオレフィン重合触媒の使用を記載している。これらのプロセスのすべてが本発明の担持触媒に同等に適用できる。例えば、それらの 1 つまたは両方が第 1 反応性基を通して結合している、2 種以上の遷移金属錯体が触媒担体上にあってもよい。

#### 【0052】

好ましい担体は有機ポリマー、特にそれらのポリマー「構造」の一部としてコンプリメンタリー第 2 反応性基を含有するもの、シリカ、シリカゲル、またはアルミナのような無機酸化物、ハロゲン化マグネシウム、チタニア、および粘土鉱物である。特に好ましい担体は、有機ポリマー、特にそれらのポリマー「構造」の一部としてコンプリメンタリー第 2 反応性基を含有するもの、シリカ、アルミナ、およびアルミナシリケートである。担体上への遷移金属錯体のローディングは、他の同様な担持触媒で従来用いられたものと同じであってよい。

#### 【0053】

遷移金属と錯体を形成した中性三座配位子を含有する 6 ~ 10 族遷移金属錯体および担体を含む、担持オレフィン重合触媒構成成分（ただし、前記中性三座配位子はイオン結合または共有結合によって前記担体に結合している）は、本明細書に記載される方法によって製造されてもよい。すなわち、完全に形成された錯体（遷移金属を含む）を担体と接触させてもよく、または配位子（遷移金属なしの）を担体と接触させ、次に配位子を遷移金属と錯体形成させることができる。

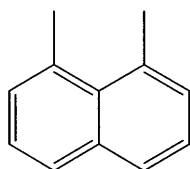
#### 【実施例】

#### 【0054】

実施例において、次の省略形が用いられる。

#### 【0055】

#### 【化 3】



## 【 0 0 5 6 】

An -

d m e - 1 , 2 - ジメトキシエタン

M e - メチル

M M A O - イソブチル基で変性したメチルアルミノキサン

R t - 室温

T H F - テトラヒドロフラン

T L C - 薄層クロマトグラフィー

## 【 0 0 5 7 】

錯体の幾つかを記載するのに次の取り決めが用いられる。すなわち、( i ) D A B ( i i ) ( 式中、D A B は - ジイミンを表し、( i ) は窒素に結合した基であり ( ( I ) の R<sup>1 3</sup> および R<sup>1 6</sup> を参照されたい )、( i i ) は - ジイミンの 2 個の炭素原子上の基である ( ( I ) の R<sup>1 4</sup> および R<sup>1 5</sup> を参照されたい ) ) が用いられる。この用語に関するより詳細は、先に援用された米国特許第 6 , 0 3 4 , 2 5 9 号に見出される。

## 【 0 0 5 8 】

## 実施例 1

3 - ( 4 - アミノ - 3 , 5 - ジメチルフェニル ) プロパン - 1 - オールの合成

酢酸パラジウム ( 6 8 m g ) と 7 2 0 m g のトリス - o - トリルホスフィンとを窒素雰囲気下シュレンク ( S c h l e n k ) チューブ中で混合した。1 5 m l のトリエチルアミンの後、6 g の 4 - プロモ - 2 , 6 - ジメチルアニリンと 3 . 2 g のアクリル酸メチルとを加え、チューブ油浴中で 1 0 0 に加熱し、その温度に 6 時間保持した。混合物を水に加えて、エチルエーテルで 3 回抽出した。真空で乾燥した後 6 . 2 g の黄色固体を得た。固体を T H F に溶解し、3 . 5 g の水素化リチウムアルミニウムを加えた。6 時間後に反応混合物を水中へ注ぎ、カラムクロマトグラフィー ( シリカ、ヘキサン : 酢酸エチル 2 : 1 ) によって精製した。3 - ( 4 - アミノ - 3 , 5 - ジメチル - フェニル ) プロパン - 1 - オールと 3 - ( 4 - アミノ - 3 , 5 - ジメチルフェニル ) プロパン - 1 - オールとの混合物 ( 3 . 5 g ) を得た。混合物を酢酸エチルに溶解し、5 0 m g のパラジウム ( 1 0 重量 % ) - 炭素を加えた。溶液を通して水素を 1 時間バブルした。パラジウム触媒と溶媒とを除去した後、3 . 1 g の 3 - ( 4 - アミノ - 3 , 5 - ジメチル - フェニル ) - プロパ - 2 - エン - 1 - オールを得た。<sup>1</sup> H - N M R ( 2 0 0 M H z , C D C l <sub>3</sub> ) : 6 . 7 7 ( s , 2 H )、3 . 6 4 ( t , 2 H )、3 . 4 7 ( b s , 2 H )、2 . 5 4 ( t , 2 H )、2 . 1 5 ( s , 6 H )、1 . 8 2 p p m ( m , 2 H )。

## 【 0 0 5 9 】

## 実施例 2

( 2 , 6 - M e <sub>2</sub> - 4 - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) P h ) <sub>2</sub> D A B A n の合成

3 - ( 4 - アミノ - 3 , 5 - ジメチルフェニル ) プロパン - 1 - オール ( 2 . 9 g ) と 1 . 3 3 g アセナフトキノンとを 6 0 m l のトルエンに溶解した。0 . 1 m l の硫酸を加えた後に溶液を還流し、ディー - スターク ( D e a n - S t a r k ) トラップを用いることによって生成した水を除去した。赤色の生成物をカラムクロマトグラフィー ( シリカ、溶剤 酢酸エチル : ヘキサン 3 : 1 ) によって精製した。収量 : 2 . 2 g のジイミン。<sup>1</sup> H - N M R ( 2 0 0 M H z , C D C l <sub>3</sub> ) : 7 . 8 6 ( d , 2 H )、7 . 3 7 ( t , 2 H )、6 . 9 7 ( s , 4 H )、6 . 6 9 ( d , 2 H )、3 . 7 4 ( カルテット ( q u a r t . ) , 4 H )、2 . 7 2 ( t , 4 H )、2 . 1 3 ( s , 8 H )、1 . 9 7 p p m ( t , 4

H)。

【0060】

#### 実施例 3

(2, 6 - Me<sub>2</sub> - 4 - (3 - ヒドロキシプロピル) Ph)<sub>2</sub> DABAnNiBr<sub>2</sub> の合成

(2, 6 - Me<sub>2</sub> - 4 - (3 - ヒドロキシプロピル) Ph)<sub>2</sub> DABAn (1785 mg) と 993 mg の臭化ニッケル (NiBr<sub>2</sub>) · dme とを 30 ml の塩化メチレン (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 中で 16 時間攪拌した。溶媒を除去した後に茶色粉末をジエチルエーテルで 3 回洗浄した。収量: 2.5 g の茶色粉末。

【0061】

#### 実施例 4

担体、SiO<sub>2</sub> / Me<sub>3</sub>Al の合成

シリカ (グレース (Grace) XPO 2402) 8 g を 40 ml の乾燥トルエンと混合し、ヘキサン溶液 (アルドリッチ (Aldrich)) 中の 12 ml の 2 M トリメチルアルミニウム (Me<sub>3</sub>Al) を加えた。2 時間後にシリカをトルエンで 3 回、ペンタンで 1 回洗浄した。その後、材料を真空中 25 °C で乾燥した。

【0062】

#### 実施例 5

担体、SiO<sub>2</sub> / Me<sub>2</sub>AlCl の合成

シリカ (グレース (Grace) XPO 2402) 6 g を 30 ml の乾燥トルエンと混合し、ヘキサン溶液 (アルドリッチ (Aldrich)) 中の 15 ml の 1 M 塩化ジメチルアルミニウム (Me<sub>2</sub>AlCl) を加えた。2 時間後にシリカをトルエンで 3 回、ペンタンで 1 回洗浄し、それから真空中で乾燥した。

【0063】

#### 実施例 6

SiO<sub>2</sub> / Me<sub>3</sub>Al 上への (2, 6 - Me<sub>2</sub> - 4 - (3 - ヒドロキシプロピル) Ph)<sub>2</sub> DABAnNiBr<sub>2</sub> の担持

400 mg の実施例 4 からの SiO<sub>2</sub> / Me<sub>3</sub>Al を、10 ml の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中の 56.4 mg (2, 6 - Me<sub>2</sub> - 4 - (3 - ヒドロキシプロピル) Ph)<sub>2</sub> DABAnNiBr<sub>2</sub> (実施例 3 からの) の溶液と混合した。1 時間後に透明な CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 相を真空にさらし、残った茶色固体を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で 1 回洗浄した。

【0064】

#### 実施例 7

SiO<sub>2</sub> / Me<sub>3</sub>Al 上への (2, 6 - Me<sub>2</sub> - 4 - (3 - ヒドロキシプロピル) Ph)<sub>2</sub> DABAnNiBr<sub>2</sub> の担持

100 mg の実施例 4 からの SiO<sub>2</sub> / Me<sub>3</sub>Al を、12 ml の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中の 58.7 mg (2, 6 - Me<sub>2</sub> - 4 - (3 - ヒドロキシプロピル) Ph)<sub>2</sub> DABAnNiBr<sub>2</sub> (実施例 3 からの) の溶液と混合した。1 時間後に着色した CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 相を濾過し、茶色固体を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で 1 回洗浄した。

【0065】

#### 実施例 8

SiO<sub>2</sub> / Me<sub>2</sub>AlCl 上への (2, 6 - Me<sub>2</sub> - 4 - (3 - ヒドロキシプロピル) Ph)<sub>2</sub> DABAnNiBr<sub>2</sub> の担持

200 mg の実施例 5 からの SiO<sub>2</sub> / Me<sub>2</sub>AlCl を、60 ml の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中の 24 mg (2, 6 - Me<sub>2</sub> - 4 - (3 - ヒドロキシプロピル) Ph)<sub>2</sub> DABAnNiBr<sub>2</sub> (実施例 3 からの) の溶液と混合した。2 時間後にわずかに黄色の溶液をデカントし、残った黄色固体を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で 2 回洗浄した後真空中で乾燥した。

【0066】

#### 実施例 9

実施例 6 の触媒を用いたエチレンの重合

10

20

30

40

50

100 ml ペンタンと1.2 ml の0.91 M エチルアルミニウムセスキクロリドのトルエン溶液とを、300 ml のパール (Parr (登録商標)) オートクレーブ中へポンプ送液した。実施例6で合成した触媒 (6.5 mg) を加えて、反応器を60 に加熱し、1.03 MPa エチレンで加圧した。2時間後にメタノールの添加によって重合を止めた。白色のポリエチレン粒子 (27.4 g) を得た。

【0067】

#### 実施例10

##### 実施例6の触媒を用いたエチレンの重合

100 ml ペンタンと、0.1 ml の0.91 M エチルアルミニウムセスキクロリドのトルエン溶液と、実施例6で合成した6.9 mg の触媒とを300 ml オートクレーブ中で混ぜ合わせた。60 および1.03 MPa エチレンで2時間後に、28.1 g のポリエチレン (PE) を得た。

10

【0068】

#### 実施例11

##### 実施例7の触媒を用いたエチレンの重合

100 ml ペンタンと、1.0 ml の0.91 M エチルアルミニウムセスキクロリドのトルエン溶液と、実施例7で合成した3.7 mg の触媒とを300 ml オートクレーブ中で混ぜ合わせた。60 および1.03 MPa エチレンで2時間後に、38.2 g のポリエチレンを得た。

20

【0069】

#### 実施例12

##### 実施例8の触媒を用いたエチレンの重合

100 ml ペンタンと、1.7 ml の1 M  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  のヘキサン溶液と、実施例8で合成した40.5 mg の触媒とを300 ml オートクレーブ中で混ぜ合わせた。50 および1.10 MPa エチレンで30分後に、21 g のポリエチレンを得た。

【0070】

#### 実施例13

##### 2, 6 - ビス [ 1 - ( 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニルイミノ ) エチル ] ピリジンの合成

4 - アミノ - m - クレゾール (450 mg) と300 mg 2, 6 - ジアセチルピリジンとを20 ml のメタノールに溶解した。4滴のギ酸を添加し、溶液を2日間攪拌した。黄色固体を冷メタノールで洗浄した。収量: 600 mg。 $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8.35 (d, 2H)、7.85 (t, 1H)、6.53 ~ 6.74 (6H)、4.50 (s, 2H)、2.32 (s, 6H)、2.09 ppm (s, 6H)。

30

【0071】

#### 実施例14

##### 2, 6 - ビス [ 1 - ( 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニルイミノ ) エチル ] ピリジン鉄 (II) クロリドの合成

実施例13からの2, 6 - ビス [ 1 - ( 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニルイミノ ) エチル ] ピリジン (73 mg) と38 mg の塩化第一鉄 ( $\text{FeCl}_2$ )  $\cdot$  4  $\text{H}_2\text{O}$  とを10 ml のTHF中で16時間攪拌した。カニユール移送 (transfer) によって溶媒を除去した後、黒色粉末をTHFで3回洗浄した。収量90 mg。

40

【0072】

#### 実施例15

##### $\text{SiO}_2$ / $\text{Me}_3\text{Al}$ への2, 6 - ビス [ 1 - ( 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニルイミノ ) エチル ] ピリジン鉄 (II) クロリドの担持

100 mg の実施例4からの $\text{SiO}_2$  /  $\text{Me}_3\text{Al}$  を、10 ml のトルエン中の10.5 mg の2, 6 - ビス [ 1 - ( 4 - ヒドロキシ - 2 - メチルフェニルイミノ ) エチル ] ピリジン鉄 (II) クロリドの溶液と混合した。4時間後にトルエン相をデカントし、黒色固体をトルエンで1回洗浄した。

50

## 【 0 0 7 3 】

## 実施例 1 6

## 実施例 1 5 の触媒を用いたエチレンの重合

1 0 0 m l ペンタンと 1 m l M M A オトルエン溶液 ( 7 重量 % A l ) とを 3 0 0 m l のパール ( P a r r ( 登録商標 ) ) オートクレーブにポンプ送液した。実施例 1 5 で合成した触媒 ( 1 5 . 9 m g ) を加えて、反応器を 6 0 に加熱し、1 . 0 3 M P a のエチレンで加圧した。6 0 分後に水の添加によって重合を止めた。2 5 でペンタンに不溶の粒子を濾過した ( 6 . 1 g ) 。分液漏斗でペンタン相を水から分離した。ペンタン相からペントンを蒸留し ( ヘッド温度 3 8 ) 、6 . 2 g のオイルを得、それは 2 0 に冷やすと固体になった。ペンタンに不溶の固体は 8 0 ~ 1 1 0 の融点を有したが、ペンタン相中の物質は  $^1\text{H}$  N M R によって分析して、主として 1 2 個の炭素原子の平均鎖長さの - オレフィンであることが分かった。

10

## 【 0 0 7 4 】

## 実施例 1 8

## 2 , 6 - ビス [ 1 - ( 2 , 6 - ジメチル - 4 - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) フェニルイミノ ) エチル ] ピリジンの合成

実施例 1 に記載した方法に従って 3 - ( 4 - アミノ - 3 , 5 - ジメチルフェニル ) ピロパン - 1 - オール ( 2 . 5 g ) を合成した。その 2 g と 0 . 9 g の 2 , 6 - ジアセチルピリジンとを 3 m l のメタノールに溶解した。2 滴のギ酸を添加し、溶液を 4 0 時間還流した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー ( シリカ、溶剤 酢酸エチル : ヘキサン 1 : 1 ) によって精製した。収量 1 . 5 g の黄色粉末。  $^1\text{H}$  - N M R ( 2 0 0 M H z , C D C l <sub>3</sub> ) : 8 . 4 6 ( d , 2 H ) 、 7 . 9 3 ( t , 1 H ) 、 6 . 9 2 ( s , 4 H ) 、 3 . 6 5 ( t , 4 H ) 、 2 . 6 3 ( t , 4 H ) 、 2 . 2 2 ( s , 6 H ) 、 2 . 0 1 ( s , 1 2 H ) 、 1 . 8 6 p p m ( クインテット ( q u i n . ) , 4 H ) 。

20

## 【 0 0 7 5 】

## 実施例 1 9

## 2 , 6 - ビス [ 1 - ( 2 , 6 - ジメチル - 4 - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) フェニルイミノ ) エチル ] ピリジン鉄 ( I I ) クロリドの合成

5 0 0 m g の 2 , 6 - ビス [ 1 - ( 2 , 6 - ジメチル - 4 - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) フェニルイミノ ) エチル ] ピリジンと 1 9 0 m g の F e C l <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O とを 7 m l の T H F 中で 8 0 分間攪拌した。濾過後に残ったパープル粉末を T H F で 2 回、ジエチルエーテルで 1 回洗浄した。収量 6 0 0 m g 。

30

## 【 0 0 7 6 】

## 実施例 2 0

S i O <sub>2</sub> / M e <sub>3</sub> A l への 2 , 6 - ビス [ 1 - ( 2 , 6 - ジメチル - 4 - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) フェニルイミノ ) エチル ] ピリジン鉄 ( I I ) クロリドの担持

3 0 0 m g の実施例 4 からの S i O <sub>2</sub> / M e <sub>3</sub> A l を 1 0 m l の C H <sub>2</sub> C l <sub>2</sub> 中の 2 , 6 - ビス [ 1 - ( 2 , 6 - ジメチル - 4 - ( 3 - ヒドロキシプロピル ) フェニルイミノ ) エチル ] ピリジン鉄 ( I I ) クロリドと混合した。6 0 分後に透明な C H <sub>2</sub> C l <sub>2</sub> 相をデカントし、残った緑色固体を C H <sub>2</sub> C l <sub>2</sub> で 1 回洗浄した。

40

## 【 0 0 7 7 】

## 実施例 2 1

## 実施例 2 0 の触媒を用いたエチレンの重合

1 0 0 m l のペンタンと、1 . 0 m l の M M A オトルエン溶液 ( 7 重量 % A l ) と、0 . 3 m l のトリメチルアルミニウム ( ヘキサン中 2 M 溶液 ) とを 3 0 0 m l のパール ( P a r r ( 登録商標 ) ) オートクレーブ中へポンプ送液した。実施例 2 0 で合成した不均一触媒 ( 8 . 0 m g ) を添加して懸濁液を 2 5 で 5 分間攪拌した。次に、反応器を 8 0 に加熱し、2 . 7 5 M P a のエチレンで加圧した。1 2 0 分後にメタノールの添加によって重合を止めた。白色のポリエチレン粒子 ( 5 1 . 9 g ) を得た。

## 【 0 0 7 8 】

50



実施例 2 2

( 4 - ( 4 - アミノ - 3 , 5 - Me<sub>2</sub> - ベンジル ) - 2 , 6 - Me<sub>2</sub> - Ph )<sub>2</sub> D A B A n の合成

3 g の 4 , 4' - メチレンビス ( 2 , 6 - ジメチルアニリン ) ( アルドリッチ ( Aldrich ) から ) と 0 . 54 g アセナフトキノンとを 50 ml のトルエンに溶解した。4 滴の硫酸を添加し、溶液を 14 時間還流し、ディーン - スターク ( Dean - Stark ) トラップを用いることによって生成した水を除去した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー ( シリカ、溶剤 酢酸エチル : ヘキサン 1 : 1 ) によって精製した。収量 1 . 2 g の赤色粉末。<sup>1</sup> H - NMR ( 200 MHz , CDCl<sub>3</sub> ) : 7 . 89 ( d , 2 H )、7 . 37 ( t , 2 H )、7 . 01 ( s , 4 H )、6 . 87 ( s , 4 H )、6 . 74 ( s , 2 H )、3 . 84 ( s , 4 H )、3 . 53 ( s , 4 H )、2 . 19 ( s , 12 H )、2 . 06 ppm ( s , 12 H )。

【 0079 】

実施例 2 3

( 4 - ( 4 - アミノ - 3 , 5 - Me<sub>2</sub> - ベンジル ) - 2 , 6 - Me<sub>2</sub> - Ph )<sub>2</sub> D A B A n N i B r<sub>2</sub> の合成

60 mg の ( 4 - ( 4 - アミノ - 3 , 5 - Me<sub>2</sub> - ベンジル ) - 2 , 6 - Me<sub>2</sub> - Ph )<sub>2</sub> D A B A n と 28 mg の N i B r<sub>2</sub> · dme とを 5 ml の CH<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> 中で 14 時間攪拌した。溶媒を真空により除去した後、茶色の生成物をジエチルエーテルで 2 回洗浄した。収量 70 mg の茶色粉末。

【 0080 】

実施例 2 4

S i O<sub>2</sub> / Me<sub>3</sub> A l 上への ( 4 - ( 4 - アミノ - 3 , 5 - Me<sub>2</sub> - ベンジル ) - 2 , 6 - Me<sub>2</sub> - Ph )<sub>2</sub> D A B A n N i B r<sub>2</sub> の担持

100 mg の実施例 4 からの S i O<sub>2</sub> / Me<sub>3</sub> A l を 2 ml の CH<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> 中の 17 . 5 mg の ( 4 - ( 4 - アミノ - 3 , 5 - Me<sub>2</sub> - ベンジル ) - 2 , 6 - Me<sub>2</sub> - Ph )<sub>2</sub> D A B A n N i B r<sub>2</sub> の溶液と混合した。60 分後に CH<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> 相を真空にさらし、残った茶色固体を CH<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> で 3 回洗浄した。

【 0081 】

実施例 2 5

実施例 2 4 の触媒を用いたエチレンの重合

100 ml のペンタンと、1 . 0 ml の 0 . 91 M エチルアルミニウムセスキクロリドのトルエン溶液とを 300 ml パール ( Parr ( 登録商標 ) ) オートクレーブ中へポンプ送液した。実施例 2 4 で合成した触媒 ( 11 . 9 mg ) を添加して、反応器を 60 に加熱し、1 . 03 MPa のエチレンで加圧した。120 分後にメタノールの添加によって重合を止めた。白色のポリエチレン粒子 ( 38 . 7 g ) を得た。

【 0082 】

実施例 2 6

2 , 6 - ビス [ 1 - ( 4 - アミノ - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラメチル - フェニルイミノ ) エチル ] ピリジンの合成

800 mg の 2 , 3 , 4 , 5 - テトラメチル - 1 , 4 - フェニレンジアミン ( アルドリッチ ( Aldrich ) から ) と 200 mg 2 , 6 - ジアセチルピリジンとを 6 ml のメタノールに溶解した。2 滴のギ酸を添加して、溶液を 16 時間攪拌した。黄色結晶が沈殿し、それを冷メタノールで 2 回洗浄した。500 mg の黄色粉末を得た。<sup>1</sup> H - NMR ( 200 MHz , CDCl<sub>3</sub> ) : 8 . 44 ( d , 2 H )、7 . 91 ( t , 1 H )、3 . 45 ( s , 4 H )、2 . 15 ( s , 6 H )、2 . 13 ( s , 12 H )、1 . 94 ppm ( s , 12 H )。

【 0083 】

実施例 2 7

2 , 6 - ビス [ 1 - ( 4 - アミノ - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラメチル - フェニルイミノ ) エ

10

20

30

40

50

チル]ピリジン鉄(II)クロリドの合成

2, 6 - ビス[1 - (4 - アミノ - 2, 3, 5, 6 - テトラメチル - フェニルイミノ)エチル]ピリジン(240 mg)と95 mgの $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ とを5 mlのTHF中で60分間攪拌した。濾過した後に残った灰色粉末をTHFで3回、ジエチルエーテルで1回洗浄した。収量 220 mg。

【0084】

実施例 28

$\text{SiO}_2 / \text{Me}_3\text{Al}$ 上への2, 6 - ビス[1 - (4 - アミノ - 2, 3, 5, 6 - テトラメチル - フェニルイミノ)エチル]ピリジン鉄(II)クロリドの担持

100 mgの実施例4からの $\text{SiO}_2 / \text{Me}_3\text{Al}$ を25 mlの $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中の11.6 mg 2, 6 - ビス[1 - (4 - アミノ - 2, 3, 5, 6 - テトラメチル - フェニルイミノ)エチル]ピリジン鉄(II)クロリドと混合した。2時間後に $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 相をデカントし、残った黑色固体を $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ で2回洗浄した。

【0085】

実施例 29

実施例 28の触媒を用いたエチレンの重合

100 mlペンタンと1.5 mlのMMAOトルエン溶液(7重量% Al)とを300 mlパール(Parr)(登録商標)オートクレープ中へポンプ送液した。実施例28で合成した触媒(13.6 mg)を添加し、反応器を60 に加熱し、2.75 MPaのエチレンで加圧した。30分後にメタノールの添加によって重合を止めた。白色のポリエチレン粒子(17.1 g)を得た。

【0086】

実施例 30

2 - (4 - アミノ - 3, 5 - ジブロモフェニル)エタン - 1 - オールの合成

ゴムセブタムでキャップした1 Lの丸底フラスコ中で、2 - (4 - アミノフェニル)エタノール(15 g、109.3ミリモル)を450 mlの氷酢酸に溶解した。シリンジを使って臭素(12.4 ml、242ミリモル)を室温(RT)で20分以内に滴々加えた。室温でさらに30分間攪拌した後、反応混合物を2 Lの氷水中へ注いだ。生じた固体をブフナー(Buchner)濾過器で濾過し、300 mlの氷水で5回洗浄した。こうして得た二臭素化物はほとんど酢酸エステル形態であった。収量 34 g (92.3%)。<sup>1</sup>H-NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.21(s, 芳香族, 2H)、4.42(幅広いシングレット(brs),  $\text{NH}_2$ , 2H)、4.14(t,  $\text{CH}_2 - \text{O}$ , 2H)、2.75(t,  $\text{CH}_2 - \text{Ph}$ , 2H)、1.95 ppm(s,  $\text{CH}_3 - \text{COOR}$ , 3H)。酢酸エステルの加水分解は、粗二臭素化物(20 g)を $\text{MeOH}$ (150 ml)中に溶解し、炭酸カリウム( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )(20 g)、10 mlの水を加えて、室温で1時間攪拌することによって達成された。次に溶液を濾過し、ロータリーエバポレーターで $\text{MeOH}$ を除去した。次に二臭素化物をジエチルエーテル(150 ml)に溶解し、残存する汚染物質を除去するために水(150 ml)で洗浄した。水相をジエチルエーテルで抽出した。両エーテル相を組合わせて溶剤を除去した(ロータリーエバポレーター)。ベージュ色の固体を得た。収量 12.8 g (73.1%)。<sup>1</sup>H-NMR(300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.21(s, 芳香族, 2H)、4.42(brs,  $\text{NH}_2$ , 2H)、3.77(t,  $\text{CH}_2 - \text{O}$ , 2H)、2.69(t,  $\text{CH}_2 - \text{Ph}$ , 2H)、1.58 ppm(brs, OH, 1H)。

【0087】

実施例 31

2 - (4 - アミノ - 3, 5 - ジフェニル)エタノールの合成

2 - (4 - アミノ - 3, 5 - ジブロモ)エタノール(12.2 g、41.4ミリモル)と、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(5.6 g、5.0ミリモル)と、フェニルボロン酸(15.6 g、127.9ミリモル)と炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )(26.4 g、248.7ミリモル)とを、350 mlのトルエン、75 mlのエタノール

ールおよび 125 ml の水の脱ガスした混合物に溶解し、アルゴン下に 72 時間還流した。アルゴン下に冷却した後、水相をジエチルエーテルで抽出し、有機相と混ぜ合わせた。粗生成物を不活性雰囲気下にカラムクロマトグラフィー（シリカゲル /  $\text{CHCl}_3$ ）によって精製した。第 1 カラム（幅 = 45 mm、長さ = 100 mm）を粗い分離を行うために使用し、第 2 カラム（幅 = 45 mm、長さ = 210 mm）は、第 2 主分画（橙色バンド）として所望のオルトジフェニル置換アミンを分離した。カラムクロマトグラフィーに引き続き、TLC を行った。オルトジフェニル置換アミンは、UV ランプ下に特徴的な青色スポットを与えた。溶剤を除去した後、6.9 g の黄色固体を得た（57.2%）。 $^1\text{H-NMR}$ （300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ） 7.3 ~ 7.5 (m, 芳香族, 10H)、6.98 (s, 芳香族, 2H)、3.84 (t,  $\text{CH}_2\text{-O}$ , 2H)、2.82 ppm (t,  $\text{CH}_2\text{-Ph}$ , 2H)。

10

【0088】

#### 実施例 32

##### 2, 3 - ブタンジオン - ビス (2, 6 - ジフェニル - 4 - ヒドロキシエチルフェニルイミン) の合成

1 L の密閉丸底フラスコ中で 2.2 当量の 2 - (4 - アミノ - 3, 5 - ジフェニル) エタノール (3 g、10.4 ミリモル) をベンゼンに溶解し、触媒量の p - トルエンスルホン酸一水和物を添加した (110 mg、0.58 ミリモル)。次に攪拌しながらシリンジによって 1 当量の 2, 3 - ブタンジオン (0.41 ml、4.69 ミリモル) を滴々加えた。その後、フラスコをディーン - スターク (Dean - Stark) トラップと還流冷却器とに連結した。混合物を 48 時間還流した後、溶媒を除去した、粗生成物を短いカラム（シリカ、幅 = 45 mm、長さ = 100 mm）で精製した。ジイミンは、未反応アミンの溶出後に、および溶剤混合物を  $\text{CHCl}_3$  / EtOAc (5 : 1) から  $\text{CHCl}_3$  / EtOAc (2 : 1) へ変えた後に、第 2 橙色バンドとして溶出した。溶剤を除去し、ジイミンを暖かい塩化メチレンに溶解してペンタンを加えることによってさらに精製した。-30 で一晩保管すると、明るい黄色の固体が沈殿した。収量 1.0 g (33.9%)。 $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 7.08 ~ 7.25 (m, 芳香族, 24H)、3.86 (t,  $\text{CH}_2\text{-O}$ , 4H)、2.87 (t,  $\text{CH}_2\text{-Ph}$ , 4H)、1.38 ppm (s,  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ , 6H)。分析値。  $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$  に対する計算値：C, 84.04; H, 6.41; N, 4.46; O, 5.09 実測値：C, 83.02; H, 6.41; N, 4.31; O, 5.12。

20

30

【0089】

#### 実施例 33

##### 2, 3 - ブタンジオン - ビス (2, 6 - ジフェニル - 4 - ヒドロキシエチルフェニルイミン) $\text{NiBr}_2$ の合成

2, 3 - ブタンジオン - ビス (2, 6 - ジフェニル - 4 - ヒドロキシエチルフェニルイミン) (448 mg、0.713 ミリモル) と  $\text{NiBr}_2(\text{dme})$  (200 mg、0.648 ミリモル) とをアルゴン下 10 ml の乾燥  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中で 18 時間攪拌した。真空下に溶媒を除去した後、茶色粉末を 15 ml の乾燥ジエチルエーテルで 5 回洗浄し、カニキュール濾過した。収量 500 mg (91.1%)。分析値。  $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2\text{NiBr}_2$  に対する計算値：C, 62.37; H, 4.76; N, 3.31; O, 3.78 実測値：C, 62.27; H, 4.86; N, 3.22; O, 4.04。

40

【0090】

#### 実施例 34

##### 担体 $\text{SiO}_2$ / $\text{Me}_3\text{Al}$ の調製

シリカ (8 g) を 40 ml の乾燥トルエンおよび 12 ml の 2 M  $\text{Me}_3\text{Al}$  ヘキサン溶液と穏やかに混合した。シリカの破碎を避けるように、2 時間反応混合物を数回穏やかにぐるぐるかき混ぜた。処理したシリカを、最後にトルエン (40 ml) で 3 回、ペンタン (40 ml) で 1 回洗浄した。材料を真空下 25 で乾燥した。

【0091】

50

実施例 3 5

SiO<sub>2</sub> / Me<sub>3</sub>Al への 2, 3 - ブタンジオン - ビス ( 2, 6 - ジフェニル - 4 - ヒドロキシエチルフェニルイミン ) NiBr<sub>2</sub> の担持

2, 3 - ブタンジオン - ビス ( 2, 6 - ジフェニル - 4 - ヒドロキシエチルフェニルイミン ) NiBr<sub>2</sub> ( 100 mg、実施例 33 から ) を 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中で 15 分間攪拌した。SiO<sub>2</sub> / Me<sub>3</sub>Al ( 600 mg、実施例 34 から ) を加えて、触媒前駆体と穏やかに混合した。ほとんど即座にすべての触媒前駆体はシリカに捕捉され、溶液は透明になった。反応を 1 時間進行させるにまかせ、その後 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 相を真空下に除去し、茶色固体を 15 ml の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> で 1 回洗浄した。カニュール濾過の後、茶色固体を真空下に乾燥した。

## 【国際公開パンフレット】

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

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
10 October 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 02/079276 A2**(51) International Patent Classification: **C08F 10/02**,  
10/00European patent (AT, BB, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR); OAPI patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,  
NI, SN, TD, TG).

(21) International Application Number: PCT/US02/10044

(22) International Filing Date: 28 March 2002 (28.03.2002)

Declarations under Rule 4.17:

(25) Filing Language: English

*as to the identity of the inventor (Rule 4.17(i)) for the fol-  
lowing designations AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW. ARIPO  
patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES,  
FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI  
patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).*

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
60/279,207 28 March 2001 (28.03.2001) US  
60/307,985 26 July 2001 (26.07.2001) US(71) Applicants (for all designated States except US): **E.I.  
DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY** [US/US],  
1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US); **UNI-  
VERSITY OF NORTH CAROLINA AT CHAPEL  
HILL** [US/US]; W. Mark Crowell Associate Vice Chan-  
cellor, Technology Development, 302 Binum Hall, Chapel  
Hill, NC 27599-4100 (US).

(72) Inventor: and

(75) Inventor/Applicant (for US only): **PREISHU-  
BER-PFLUEGL, Peter** [AT/DU]; Otto-Dill-Strasse  
39, 67061 Ludwigshafen (DE).(74) Agent: **BOWEN, Atanson, G., Jr.**; E.I. Du Pont de  
Nemours and Company, Legal Patent Records Center,  
4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19806 (US).(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,  
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

Published:

— without international search report and to be republished  
upon receipt of that report(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-  
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-  
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: SUPPORTED OLEFIN POLYMERIZATION CATALYSTS

(57) Abstract: A method for forming supported late transition metal olefin polymerization catalysts is described in which an al-ready  
formed transition metal complex, usually containing a reactive functional group, is placed on a support containing a complementary  
reactive functional group. Also described are novel polymerization catalyst components containing late transition metal complexes  
of neutral tridentate ligands.

WO 02/079276 A2

WO 02/079276

PCT/US02/10044

TITLE

SUPPORTED OLEFIN POLYMERIZATION CATALYSTS

FIELD OF THE INVENTION

5 A method for forming supported late transition metal  
olefin polymerization catalysts is described in which an al-  
ready formed transition metal complex, usually containing a  
reactive functional group, is placed on a support containing  
a complementary reactive functional group.

FIELD OF THE INVENTION

10 Olefin polymerization catalyst systems are an important  
commercial technology. In many instances these catalyst  
systems contain a transition metal complex which is essen-  
tial to their catalytic activity. In recent years, polym-  
erization catalysts containing late transition metals such  
15 as iron, cobalt, palladium and nickel have been developed,  
and in some instances these polymerization catalyst systems  
make unique polymers. It is well known in the art that po-  
lymerization catalysts containing transition metals are of-  
ten advantageously used when the transition metal (complex)  
20 is part of a supporting material such as a polymer or an in-  
organic compound such as silica, alumina, a magnesium hal-  
ide, etc. These supported catalysts are especially useful  
in so-called gas phase or liquid slurry polymerization proc-  
esses.

25 In a simple process for supporting a transition metal  
containing polymerization catalyst, a solution of the appro-  
priate transition metal compound is mixed with the desired  
support and the solvent is evaporated. In many such in-  
stances the transition metal containing polymerization cata-  
30 lyst may simply be coated (as paint is coated on a wall)  
onto the support and may be removed. In some instances, the  
support such as silica may be prereacted with another com-  
pound of the polymerization system such as an alkylaluminum

WO 02/079276

PCT/US02/10044

compound and then this support mixed with the transition metal containing polymerization catalyst.

Another less common way to affix the transition metal containing polymerization catalyst to a support is through a covalent bonded linkage which is attached to both the support and the transition metal containing polymerization catalyst, see for instance EP-A-0953580 which describes the preparation of a heterogeneous catalyst containing metallocene-type catalysts. Metallocenes have anionic ligands.

US6030917 describes methods for making supported polymerization catalysts containing late transition metals having neutral ligands attached to them. In the methods described therein, the ligand is attached to the support first and then ligand is coordinated with the desired transition metal.

WO00/56786 and WO00/56787 describe the preparation of supported transition metal polymerization catalysts in which the transition metal is complexed to an anionic ligand, but not to a neutral ligand.

WO99/28352 describes the preparation of various supported polymerization catalysts containing transition metals. Some neutral ligands are used, but the metal is not complexed with the ligand until after the ligand is attached to the support.

US5955555 and WO99/12981 describe the use of certain iron and cobalt complexes containing neutral tridentate ligands as olefin polymerization catalysts. Although supported catalysts are mentioned, no mention is made of having reactive groups on the neutral tridentate ligands.

All of the above-mentioned publications are incorporated by reference herein for all purposes as if fully set forth.

WO 02/079276

PCT/US02/10044

SUMMARY OF THE INVENTION

This invention concerns a process for the preparation of a supported olefin polymerization catalyst component, comprising the step of contacting:

5 (a) a transition metal complex of a Group 6-10 transition metal (IUPAC notation), and a neutral bidentate or a neutral tridentate ligand, which ligand contains a first reactive group, with

10 (b) a solid support which has attached to it a complementary second reactive group, under conditions such that the first reactive group and complementary second reactive group interact to form an ionic or covalent bond.

This invention also concerns a supported olefin polymerization catalyst component, comprising a transition metal complex of a Group 6-10 transition metal and a neutral tridentate ligand, and a support material, whereby said transition metal complex is bound to said support material through an ionic or covalent bond between said neutral tridentate  
20 ligand and said support.

This invention still further concerns a process for the polymerization of one or more olefins, comprising the step of contacting said one or more olefins with an olefin polymerization catalyst under polymerization conditions, whereby  
25 said olefin polymerization catalyst comprises the aforementioned tridentate ligand based polymerization catalyst component, or a polymerization catalyst component obtained by the aforementioned process.

These and other features and advantages of the present  
30 invention will be more readily understood by those of ordinary skill in the art from a reading of the following detailed description. It is to be appreciated that certain features of the invention which are, for clarity, described



WO 02/079276

PCT/US02/10044

below in the context of separate embodiments, may also be provided in combination in a single embodiment. Conversely, various features of the invention which are, for brevity, described in the context of a single embodiment, may also be  
5 provided separately or in any subcombination.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

Herein, certain terms are used. Some of them are:

A "hydrocarbyl group" is a univalent group containing only carbon and hydrogen. As examples of hydrocarbyls may  
10 be mentioned unsubstituted alkyls, cycloalkyls and aryls. If not otherwise stated, it is preferred that hydrocarbyl groups herein contain 1 to about 30 carbon atoms.

By "substituted hydrocarbyl" herein is meant a hydrocarbyl group that contains one or more (types of) substituents that do not substantially interfere with the operation  
15 of the polymerization catalyst system. Suitable substituents in some polymerizations may include some or all of halo, ester, keto (oxo), amino, imino, carboxyl, phosphite, phosphonite, phosphine, phosphinite, thioether, amide, nitrile, and ether. Preferred substituents when present are  
20 halo, ester, amino, imino, carboxyl, phosphite, phosphonite, phosphine, phosphinite, thioether, and amide. Which substituents are useful in which polymerizations may in some cases be determined by reference to previously incorporated  
25 US5955555, as well as US5880241 (also incorporated by reference herein for all purposes as if fully set forth). If not otherwise stated, it is preferred that substituted hydrocarbyl groups herein contain 1 to about 30 carbon atoms. Included in the meaning of "substituted" are chains or rings  
30 containing one or more heteroatoms, such as nitrogen, oxygen and/or sulfur, and the free valence of the substituted hydrocarbyl may be to the heteroatom. In a substituted hydro-

WO 02/079276

PCT/US02/10044

carbyl, all of the hydrogens may be substituted, as in trifluoromethyl.

By "(inert) functional group" herein is meant a group other than hydrocarbyl or substituted hydrocarbyl that is, other than participating in the ionic or covalent bond between the ligand and support, inert under the process conditions to which the compound containing the group is subjected. The functional groups also do not substantially interfere with any process described herein that the compound in which they are present may take part in. Examples of functional groups include some halo groups (for example fluoro and some unactivated chloro) ether such as  $-OR^{22}$  wherein  $R^{22}$  is hydrocarbyl or substituted hydrocarbyl. In cases in which the functional group may be near a metal atom, the functional group should not coordinate to the metal atom more strongly than the groups in those compounds are shown as coordinating to the metal atom, that is they should not displace the desired coordinating group.

By an "activator", "cocatalyst" or a "catalyst activator" is meant a compound that reacts with a transition metal compound to form an activated catalyst species. This transition metal compound may be added initially, or may be formed in situ, as by reaction of a transition metal compound with an oxidizing agent. A preferred catalyst activator is an "alkyl aluminum compound", that is, a compound which has at least one alkyl group bound to an aluminum atom. Other groups such as, for example, alkoxide, hydride and halogen, may also be bound to aluminum atoms in the compound.

"Alkyl group" and "substituted alkyl group" have their usual meaning (see above for substituted under substituted hydrocarbyl). Unless otherwise stated, alkyl groups and

WO 02/079276

PCT/US02/10044

substituted alkyl groups preferably have 1 to about 30 carbon atoms.

By "aryl" is meant a monovalent aromatic group in which the free valence is to the carbon atom of an aromatic ring.

5 An aryl may have one or more aromatic rings which may be fused, connected by single bonds or other groups.

By "substituted aryl" is meant a monovalent aromatic group substituted as set forth in the above definition of "substituted hydrocarbyl". Similar to an aryl, a substituted aryl may have one or more aromatic rings which may be fused, connected by single bonds or other groups; however, when the substituted aryl has a heteroaromatic ring, the free valence in the substituted aryl group can be to a heteroatom (such as nitrogen) of the heteroaromatic ring instead of a carbon.

15 By a "neutral" ligand is meant a ligand that electrically neutral, that is bears no charge. Another way of putting this is that the ligand is not ionic. However, the ligand may contain a functional group that is an anion but, when the ligand is complexed with a transition metal, such functional group is not coordinated to the transition metal and thus is free to ionically or covalently bond to a support.

By a "bidentate" ligand is meant a ligand that is capable of being a bidentate ligand, that is it has two sites, often heteroatom sites, that can coordinate to a transition metal atom simultaneously. Preferably both sites do coordinate to the transition metal.

25 By a "tridentate" ligand is meant a ligand that is capable of being a tridentate ligand, that is it has three sites, often heteroatom sites, that can coordinate to a transition metal atom simultaneously. Preferably all three sites do coordinate to the transition metal.

WO 02/079276

PCT/US02/10044

By a "first reactive group" is meant a group, usually a functional group which is reactive (see below), and whose presence does not substantially interfere with the functioning of the transition metal complex as a component of an olefin polymerization catalyst system. Typically this group will be placed at a location in the transition metal complex which is somewhat remote from the transition metal atom itself, so as to avoid potential interference in the catalytic function of the complex.

By a "complimentary second reactive group" is meant a reactive group which is part of the support, or is placed on the support, which usually (that is usually reacts in similar situations) reacts under the process conditions of the contacting with the first reactive group to in effect connect, preferably covalently connect, the support and the transition metal complex.

By a "neutral tridentate ligand is bound to said support through an ionic or covalent bond" is meant that the ligand is bound to the support through a group bound to the neutral tridentate ligand and not through a "bridging group" which includes the transition metal and/or any other ligand (other than the neutral tridentate ligand) bound to the transition metal.

When the transition metal complex and the support are mixed the second reactive group may not be present yet on the support, but another reagent may be added (either before, simultaneously with or after the transition metal complex is contacted) which "reacts" with the support and forms the complimentary second reactive group on the support. The first reactive group of the transition metal complex may also be formed in a similar way, although it is preferred that it be formed before coming into contact with the support.

WO 02/079276

PCT/US02/10044

The first reactive group may be any reactive group which is covalently bonded to the neutral bidentate or tridentate ligand. Reactive groups include, but are not limited to, hydroxyl, carboxyl, amino, carboxyl ester, alkoxysilane, thiol, siloxane, silanol, hydrosilane (silicon hydride), aminosilane, halosilane, alkyl groups bound to aluminum, zinc or magnesium, borane, sulfonate ester, epoxide, ketone, aldehyde, carboxylate salt, isocyanate, ammonium salt, phosphine, and sulfonate salt. Preferred first reactive groups are hydroxyl, amino, carboxyl, carboxyl ester, alkoxysilane, halosilane, and hydroxyl and amino are especially preferred. Usually the neutral bidentate or tridentate ligand containing the first reactive group will be synthesized and then coordinated to the transition metal atom by reaction with an appropriate transition metal compound. Typical useful types of neutral bidentate and tridentate ligands will be found in previously incorporated US5880241, US5955555 and WO9912981, as well as in US5932670, US6034259, US5714556, US6103658, US6174976, WO9847934, WO9840420, WO9946302, WO9946303, WO9946304, WO0006620, WO0018776, WO0020427, WO0050470 and WO0059914, all of which are also incorporated by reference herein for all purposes as if fully set forth. These references describe which transition metals are useful with these types of ligands, and also describe how to make the complexes of these ligands with appropriate transition metals, and reference may be had thereto for further details.

The complimentary second reactive group is a functional group that, under the contacting conditions (contacting of the transition metal compound and support), normally reacts with the first reactive group. Such pairs are well known in the art. For example, functional groups which are complimentary with a hydroxyl group include isocyanate, acyl hal-

WO 02/079276

PCT/US02/10044

ide, alkoxyasilane, aminosilane, halosilane, alkyl groups bound to aluminum, zinc or magnesium, epoxide, carboxyl, carboxylic anhydride, and borane. Table I lists other first reactive groups and potential groups useful as complimentary second reactive groups. This list is not all inclusive for any first reactive group.

Table 1

First Reactive Group	Second Reactive Group(s)
carboxylic acid halide	hydroxyl, amino
carboxylic acid	hydroxyl, amino, epoxide, isocyanate, alkyl groups bound to aluminum
carboxylic acid anhydride	hydroxyl, amino, alkyl bound to aluminum
carboxyl ester	alkyl groups bound to aluminum
cyano	alkyl groups bound to aluminum, hydroxyl
sulfonyl halide	hydroxyl, amino
amino	epoxide, isocyanate, carboxylic acid, carboxylic acid anhydride, carboxylic acid halide, alkyl halide, alkyl groups bound to aluminum, halosilane
hydroxyl	epoxide, isocyanate, carboxylic acid anhydride, carboxylic acid halide, alkyl groups bound to aluminum, alkyl groups bound to zinc, alkyl groups bound to magnesium, halosilane, alkoxyasilane, siloxane, borane
thiol	epoxide, isocyanate, carboxylic acid anhydride, carboxylic acid halide, alkyl groups bound to aluminum, halosilane, alkoxyasilane, siloxane, borane
ketone	alkyl groups bound to aluminum, amino
aldehyde	alkyl groups bound to aluminum, amino
epoxide	hydroxyl, isocyanate, carboxylic acid, carboxylic acid anhydride, carboxylic acid halide, alkyl groups bound to aluminum, halosilane, alkoxyasilane, siloxane, phosphine
isocyanate	hydroxyl, carboxylic acid
borane	Hydroxyl
alkoxyasilane, halosilane, siloxane	hydroxyl, amino
silanol	epoxide, isocyanate, carboxylic acid, carboxylic acid anhydride, carboxylic acid halide, alkyl groups bound to aluminum, alkyl groups bound to zinc, halosilane, alkoxyasilane, siloxane, borane
phosphine	alkyl halide, epoxide
alkyl halide	amino, phosphine
borane	Hydroxy
carboxylate salt	Ammonium salt, positive charged support
sulfonate salt	Ammonium salt, positive charged support
ammonium salt	Carboxylate salt, sulfonate salt, negative charged clay minerals

Preferred "pairs" of functional groups include: hydroxyl and aluminum alkyl, hydroxyl and halosilane, hydroxyl and alkoxyasilane, hydroxyl and epoxide, hydroxyl and carbox-

WO 02/079276

PCT/US02/10044

ylic acid anhydrides, amino and aluminum alkyl, amino and halosilane, amino and alkyl halides, aldehydes and aluminum alkyl, ketones and aluminum alkyl, esters and aluminum alkyl; especially preferred are hydroxyl and aluminum alkyl, amino and aluminum alkyl. Note that in principle in such "pairs", the first reactive group is interchangeable with the second reactive group. This interchangeability will be limited to some degree by the ability to synthesize the ligand containing the first reactive group and then form the transition metal complex, as well as the ability to synthesize a support containing any particular second reactive group.

The reactive pairs of first and second reactive groups would normally be expected under most circumstances to react with each other to form linkages between the moieties that two groups were originally bound to. These linkages may be covalent bonds or ionic "bonds". It is preferred that these first and second reactive groups be chosen so that covalent bonds would normally be thought to be formed by reaction of the first and second reactive groups. It is preferred also that the neutral bidentate or tridentate ligand is bound to the support through a group bound to the neutral bidentate or tridentate ligand and not through a "bridging group" which includes the transition metal and/or any other ligand (other than the neutral tridentate ligand) bound to the transition metal. This will normally be the case when the first reactive group is attached to the neutral bidentate or tridentate ligand.

Depending on what the supporting material is, the second functional group may "inherently" be part of the support. For example, if the support is an organic polymer, a functional group which was part of one of the monomers used to prepare that polymer may be the second functional group.

WO 02/079276

PCT/US02/10044

An example of this would be a halo group which can react with an amino first reactive group. If the support is an inorganic material, for example silica based, a hydroxyl group which is a first reactive group may react with a silanol or a siloxane (particularly when the silica is highly dehydrated) to attach the ligand essentially as an alkoxy-silane group onto the silica support.

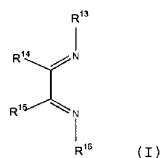
As mentioned above the first and/or second reactive groups may be formed before, during or after the contacting of the metal complex and the support. For instance a silica support may be reacted with an alkylaluminum compound in such a manner so that not all of the alkyl groups bonded to aluminum are reacted. This is usually believed to attach alkylaluminum compounds to the silica surface. A transition metal complex having hydroxyl groups bonded to the ligand may then be added. Under these conditions hydroxyl groups normally react with (some of) the remaining alkylaluminum groups on the surface of the support. The procedure can also be run in "reverse", the transition metal complex reacted with an alkylaluminum compound and then the silica support added. In a third procedure, the transition metal complex with a hydroxyl group, the silica and the alkylaluminum compound may be contacted essentially simultaneously. Silicon compounds such as dialkoxysilanes, dihalosilanes, diaminosilanes and silicon hydrides may be used in methods analogous to the use of alkylaluminum compounds. Other procedures will be evident to the artisan, and may also be found in previously incorporated US6030917, WO99/28352, WO00/56786, WO00/56787 and EP-A-0953580.



WO 02/079276

PCT/US02/10044

A preferred neutral bidentate ligand is



wherein:

R<sup>13</sup> and R<sup>16</sup> are each independently hydrocarbyl or substituted hydrocarbyl, provided that the atom bound to the imino nitrogen atom has at least two carbon atoms bound to it; and

R<sup>14</sup> and R<sup>15</sup> are each independently hydrogen, hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl or an inert functional group, or R<sup>14</sup> and R<sup>15</sup> taken together are hydrocarbylene or substituted hydrocarbylene to form a carbocyclic ring.

As examples of when R<sup>14</sup> and R<sup>15</sup> are each independently a substituted hydrocarbyl may be mentioned when R<sup>14</sup> is -A(R<sup>17</sup>)(R<sup>18</sup>) and R<sup>15</sup> is -E(R<sup>19</sup>)(R<sup>20</sup>), wherein A and E are each independently nitrogen, oxygen, phosphorous or sulfur and R<sup>17</sup> and R<sup>19</sup> are each independently hydrocarbyl, or substituted hydrocarbyl or taken together form a ring, and R<sup>18</sup> and R<sup>20</sup> are each independently hydrogen, hydrocarbyl, or substituted hydrocarbyl, provided that when A is oxygen or sulfur R<sup>18</sup> is not present, and when E is oxygen or sulfur R<sup>20</sup> is not present.

In one preferred embodiment of (I), at least one of R<sup>14</sup> and R<sup>15</sup> is an inert functional group constituting the first reactive group, or a substituted hydrocarbyl containing such an inert functional group. More preferably, at least one of R<sup>14</sup> and R<sup>15</sup> is a substituted hydrocarbyl containing such an inert functional group.

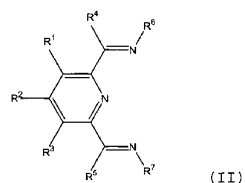
In another preferred embodiment of (I), at least one of R<sup>13</sup> and R<sup>16</sup> is a substituted hydrocarbyl containing an inert functional group constituting the first reactive group. In

WO 02/079276

PCT/US02/10044

a particularly preferred embodiment, at least one of R<sup>13</sup> and R<sup>16</sup> is a substituted aryl which is substituted with such an inert functional group at a position remote from the imino nitrogen (e.g., the 4-position), or a substituted hydrocarbyl (e.g., substituted alkyl) containing such an inert functional group.

A preferred neutral tridentate is



wherein:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> are each independently hydrogen, hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl, or an inert functional group, provided that any two of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> vicinal to one another, taken together may form a ring; and

R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> are aryl or substituted aryl.

In one preferred embodiment of (II), at least one of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> is an inert functional group constituting the first reactive group, or a substituted hydrocarbyl containing such an inert functional group. More preferably, at least one of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> (and particularly at least one of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup>) is a substituted hydrocarbyl containing such an inert functional group.

In another preferred embodiment of (II), at least one of R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> is a substituted aryl containing an inert functional group constituting the first reactive group. In a particularly preferred embodiment, at least one of R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> is a substituted aryl which is substituted with such an inert functional group at a position remote from the imino nitrogen (e.g., the 4-position), or a substituted hydrocarbyl

WO 02/079276

PCT/US02/10044

(e.g., substituted alkyl) containing such an inert functional group.

In other preferred forms of (I) and (II) it is preferred that  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{13}$  and  $R^{16}$  are each independently diortho(substituted aryl), that is have aryl or substituted aryl groups in both ortho positions to the carbon atom bound to the imino nitrogen atom, and it is even more preferred that  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{13}$  and  $R^{16}$  are 2,6-diaryl(or substituted di-aryl)phenyl groups. Preferred substituents  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{13}$  and  $R^{16}$  may be found in analogous complexes [applicable to both (I) and (II) herein, no matter what type of complex they are found in these references] in WO0050471, and WO1042257, which is hereby included by reference. Therefore useful groups for  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{13}$  and  $R^{16}$  include groups such as 2,6-diphenylphenyl, 2,6-bis(2-methylphenyl)phenyl and 2,6-bis(4-t-butylphenyl)phenyl. In addition diortho substitution, other groups may also be substituted in the  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{13}$  and  $R^{16}$  moieties, including the first reactive group or a group containing the first reactive group, as described herein.

Preferred transition metals are in Groups 8-10. Preferred specific transition metals are Fe, Co, Pd, Ni, Mn and Ru, and more preferred metals are Fe, Co, Pd and Ni. With (I), Ni and Pd are preferred metals, and Ni is especially preferred, while with (II) Fe and Co are preferred and Fe is especially preferred.

A preferred olefin for polymerization (including oligomerization) with the present supported catalysts is ethylene, or a combination of ethylene and an olefin of the formula  $R^8CH=CH_2$  wherein  $R^8$  is n-alkyl, the latter to give an ethylene copolymer. Another preferred combination of olefins is ethylene with an olefin containing a polar group, such as methyl acrylate. Which catalysts can be used to polymerize which olefin(s) will be found in previously incor-

WO 02/079276

PCT/US02/10044

porated US5880241, US5932670, US5955555, US6034259,  
US5714556, US6103658, US6174976, WO98/47934, WO98/40420,  
WO99/12981, WO99/46302, WO99/46303, WO99/46304, WO00/06620,  
WO00/18776, WO00/20427, WO00/50470 and WO00/59914, and other  
5 references known to the artisan.

Also the polymerization conditions for the present sup-  
ported catalysts are the same as reported previously for  
those of these classes already known, as disclosed in the  
aforementioned incorporated references as well as US852145,  
10 US6063881, US6114483, US6150482, WO97/48735, WO98/56832,  
WO99/50318, WO99/62963, WO99/62967, WO0010945, WO00/22007  
and WO00/50475, all of which are also incorporated by refer-  
ence herein for all purposes as if fully set forth. These  
references also describe the use of olefin polymerization  
15 catalysts containing these types of transition metal cata-  
lysts in various ways, such as the types (gas phase, slurry,  
etc.) of polymerization processes that may be used, modifi-  
ers (hydrogen for example) that may be added, and the use of  
more than one polymerization catalyst to produce various  
20 kinds of polymer products. All of these processes are  
equally applicable to the present supported catalysts. For  
example, more than one transition metal complex may be on  
the catalyst support, one or both them being attached  
through first reactive groups.

Preferred supports are organic polymers, especially  
those containing a complimentary second reactive group as  
part of their polymer "structure", inorganic oxides such as  
silica, silica gel, or alumina, a magnesium halide, titania,  
and clay minerals. Especially preferred supports include  
30 organic polymer, especially those containing a complimentary  
second reactive group as part of their polymer "structure",  
silica, alumina, and alumina silicates. Loadings of the  
transition metal complex onto the supports may the same as

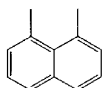
WO 02/079276

PCT/US02/10044

those conventionally used with other similar supported catalysts.

The supported olefin polymerization catalyst component, comprising, a Group 6-10 transition metal complex containing a neutral tridentate ligand complexed to said transition metal, and a support material, provided that said neutral tridentate ligand is bound to said support through an ionic or covalent bond, may be made by the methods described herein, that is the fully formed complex (including transition metal) may be contacted with the support, or the ligand (without transition metal) can be contacted with the support and then the ligand complexed with the transition metal.

In the Examples, the following abbreviations are used:



An -

dme - 1,2-dimethoxyethane

Me - methyl

MMAO - methyl aluminoxane modified with isobutyl

groups

Rt - room temperature

THF - tetrahydrofuran

TLC - thin layer chromatography

The following convention is used for describing some of the complexes: (i)DAB(ii), wherein DAB stands for  $\alpha$ -diimine; (i) are the groups attached to the nitrogen (see  $R^{13}$  and  $R^{16}$  in (I)); and (ii) are the group(s) on the two carbon atoms of the  $\alpha$ -diimine (see  $R^{14}$  and  $R^{15}$  in (I)). More details on this nomenclature will be found in previously incorporated US6034259.

#### Example 1

Synthesis of 3-(4-Amino-3,5-dimethylphenyl)propan-1-ol

WO 02/079276

PCT/US02/10044

Palladium acetate (68 mg) and 720 mg of tris-o-tolylphosphine were mixed in a Schlenk tube under a nitrogen atmosphere. After 15 ml of triethylamine, 6 g of 4-bromo-2,6-dimethylaniline and 3.2 g of methyl acrylate had been added, the tube was heated to 100°C in an oil bath and kept there for 6 h. The mixture was added to water and extracted 3 times with ethyl ether. After drying in vacuum 6.2 g of a yellow solid was obtained. The solid was dissolved in THF and 3.5 g of lithium aluminum hydride was added. After 6 h the reaction was poured into water and purified by column chromatography (silica, hexane:ethyl acetate 2:1). A mixture of 3-(4-amino-3,5-dimethyl-phenyl-propan-1-ol and 3-(4-amino-3,5-dimethylphenyl)propan-1-ol (3.5 g) was obtained. The mixture was dissolved in ethyl acetate and 50 mg of palladium (10 wt%) on carbon was added. Hydrogen was bubbled through the solution for one h. After removing the palladium catalyst and the solvent, 3.1 g of 3-(4-amino-3,5-dimethyl-phenyl)-prop-2-en-1-ol was obtained. <sup>1</sup>H-NMR (200MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6.77 (s, 2H), 3.64 (t, 2H), 3.47 (b s, 2H), 2.54 (t, 2H), 2.15 (s, 6H), 1.82 ppm (m, 2H).

WO 02/079276

PCT/US02/10044

Example 2Synthesis of (2,6-Me<sub>2</sub>-4-(3-hydroxypropyl)Ph)<sub>2</sub>DABAn

3-(4-Amino-3,5-dimethylphenyl)propan-1-ol (2.9 g) and 1.33 g acenaphthoquinone were solved in 60 ml of toluene. After 0.1 ml of sulfuric acid had been added, the solution was refluxed and the water produced was removed by using a Dean-Stark trap. The red product was purified by column chromatography (silica, solvent ethyl acetate:hexane 3:1). Yield: 2.2 g of diimine. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.86 (d, 2H), 7.37 (t, 2H), 6.97 (s, 4H), 6.69 (d, 2H), 3.74 (quart., 4H), 2.72 (t, 4H), 2.13 (s, 8H), 1.97 ppm (t, 4H).

Example 3Synthesis of (2,6-Me<sub>2</sub>-4-(3-hydroxypropyl)Ph)<sub>2</sub>DABAnNiBr<sub>2</sub>

(2,6-Me<sub>2</sub>-4-(3-hydroxypropyl)Ph)<sub>2</sub>DABAn (1785 mg) and 993 mg of NiBr<sub>2</sub>·dme were stirred in 30 ml of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> for 16 h. After removal of the solvent, the brown powder was washed 3 times with diethyl ether. Yield: 2.5 g of brown powder.

Example 4Synthesis of Support, SiO<sub>2</sub>/Me<sub>3</sub>Al

Silica (Grace XPO 2402), 8 g, was mixed with 40 ml of dry toluene and 12 ml of a 2M Me<sub>3</sub>Al in hexane solution (Al-drich) was added. After 2 h the silica was washed 3 times with toluene and once with pentane. Afterwards the material was dried in vacuum at 25°C.

Example 5Synthesis of Support, SiO<sub>2</sub>/Me<sub>2</sub>AlCl

Silica (Grace XPO 2402), 6 g, was mixed with 30 ml of dry toluene and 15 ml of a 1M Me<sub>2</sub>AlCl solution in hexane (Al-drich) was added. After 2 h the silica was washed 3 times with toluene, once with pentane and then dried in vacuum.

WO 02/079276

PCT/US02/10044

Example 6

Supporting of (2,6-Me<sub>2</sub>-4-(3-hydroxypropyl)Ph)<sub>2</sub>DABANiBr<sub>2</sub> On  
SiO<sub>2</sub>/Me<sub>3</sub>Al

Four hundred mg of SiO<sub>2</sub>/Me<sub>3</sub>Al from Example 4 was mixed  
with a solution of 56.4 mg (2,6-Me<sub>2</sub>-4-(3-  
hydroxypropyl)Ph)<sub>2</sub>DABANiBr<sub>2</sub> (from Example 3) in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.  
After one h the clear CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> phase was subjected to a vacuum,  
and the brown solid remaining was washed once with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Example 7

Supporting of (2,6-Me<sub>2</sub>-4-(3-hydroxypropyl)Ph)<sub>2</sub>DABANiBr<sub>2</sub> On  
SiO<sub>2</sub>/Me<sub>3</sub>Al

One hundred mg of SiO<sub>2</sub>/Me<sub>3</sub>Al from Example 4 were mixed  
with a solution of 58.7 mg (2,6-Me<sub>2</sub>-4-(3-  
hydroxypropyl)Ph)<sub>2</sub>DABANiBr<sub>2</sub> (from Example 3) in 12 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.  
After one h the colored CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> phase was filtered off and the  
brown solid was washed once with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Example 8

Supporting of (2,6-Me<sub>2</sub>-4-(3-hydroxypropyl)Ph)<sub>2</sub>DABANiBr<sub>2</sub> On  
SiO<sub>2</sub>/Me<sub>2</sub>AlCl

Two hundred mg of SiO<sub>2</sub>/Me<sub>2</sub>AlCl from Example 5 was mixed  
with a solution of 24 mg (2,6-Me<sub>2</sub>-4-(3-  
hydroxypropyl)Ph)<sub>2</sub>DABANiBr<sub>2</sub> (from Example 3) in 60 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.  
After 2 h the slightly yellow solution was decanted and the  
remaining yellow solid dried in vacuum after washing 2 times  
with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Example 9

Polymerization of Ethylene with Catalyst of Example 6

One hundred ml pentane and 1.2 ml of 0.91 M solution of  
ethyl aluminum sesquichloride in toluene were pumped into a  
300 ml Parr® autoclave. The catalyst synthesized (6.5 mg)  
in Example 6 was added and the reactor was heated to 60°C and  
pressurized with 1.03 MPa of ethylene. After 2 h the polym-



WO 02/079276

PCT/US02/10044

erization was quenched by addition of methanol. White polyethylene particles (27.4 g) were obtained.

Example 10

Polymerization of Ethylene with Catalyst of Example 6

One hundred ml pentane, 0.1 ml of 0.91M ethyl aluminum sesquichloride in toluene, and 6.9 mg of the catalyst synthesized in Example 6 were combined in a 300 ml autoclave. After 2 h at 60°C and 1.03 MPa ethylene, 28.1 g of PE was obtained.

Example 11

Polymerization of Ethylene with Catalyst of Example 7

One Hundred ml pentane, 1.0 ml of 0.91M ethyl aluminum sesquichloride in toluene, and 3.7 mg of the catalyst synthesized in Example 7 were combined in a 300 ml autoclave. After 2 h at 60°C and 1.03 MPa ethylene, 38.2 g of polyethylene was obtained.

Example 12

Polymerization of Ethylene with Catalyst of Example 8

One hundred ml pentane, 1.7 ml of a 1M Me<sub>2</sub>AlCl solution in hexane, and 40.5 mg of the catalyst synthesized in Example 8 were combined in a 300 ml autoclave. After 30 min at 50°C and 1.10 MPa ethylene, 21 g of polyethylene was obtained.

Example 13

Synthesis of 2,6-Bis-[1-(4-hydroxy-2-methylphenylimino)ethyl]pyridine

4-Amino-m-cresol (450 mg) and 300 mg 2,6-diacetylpyridine were dissolved in 20 ml methanol. Four drops of formic acid were added and the solution was stirred for 2 d. The yellow solid was washed with cold methanol. Yield: 600 mg. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.35 (d, 2H), 7.85 (t, 1H), 6.53 - 6.74 (6 H), 4.50 (s, 2H), 2.32 (s, 6H), 2.09 ppm (s, 6H)

WO 02/079276

PCT/US02/10044

Example 14Synthesis of 2,6-Bis-[1-(4-hydroxy-2-methylphenylimino)ethyl]pyridine iron(II) chloride

2,6-Bis-[1-(4-hydroxy-2-

5 methylphenylimino)ethyl]pyridine (73 mg) from Example 13 and 38 mg of  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  were stirred in 10 ml THF for 16 h. After removal of the solvent by cannula transfer, the black powder was washed 3 times with THF. Yield 90 mg.

Example 15

10 Supporting of 2,6-bis-[1-(4-hydroxy-2-methylphenylimino)ethyl]pyridine Iron(II) Chloride On

 $\text{SiO}_2/\text{Me}_3\text{Al}$ 

One hundred mg of  $\text{SiO}_2/\text{Me}_3\text{Al}$  from Example 4 was mixed with a solution of 10.5 mg 2,6-bis-[1-(4-hydroxy-2-methylphenylimino)ethyl]pyridine iron(II) chloride in 10 ml  
15 toluene. After 4 h the toluene phase was decanted and the black solid was washed once with toluene.

Example 16Polymerization of Ethylene with Catalyst of Example 15

20 One hundred ml pentane and 1 ml MMAO solution in toluene (7 wt% Al) were pumped in a 300 ml Parr® autoclave. Catalyst (15.9 mg) synthesized in Example 15 was added and the reactor was heated to 60°C and pressurized with 1.03 MPa of ethylene. After 60 min the polymerization was quenched  
25 by addition of water. The particles insoluble in pentane at 25°C were filtered off (6.1 g). The pentane phase was separated from the water in a separatory funnel. The pentane was distilled from the pentane phase (head temperature 38°C), and 6.2 g of an oil was obtained which turned solid on cooling to 20°C. The solid insoluble in pentane had a melting  
30 point of 80-110°C, while the material in the pentane phase was analyzed by  $^1\text{H}$  NMR and shown to be predominantly  $\alpha$ -olefins with an average chain length of 12 carbon atoms.

WO 02/079276

PCT/US02/10044

Example 18Synthesis of 2,6-bis-[1-(2,6-dimethyl-4-(3-hydroxypropyl)phenylimino)ethyl]pyridine

3-(4-Amino-3,5-dimethylphenyl)propan-1-ol (2.5 g) was  
5 synthesized following the method described in Example 1.  
Two g of it and 0.9 g 2,6-diacetylpyridine were dissolved in  
3 ml methanol. Two drops of formic acid were added and the  
solution was refluxed for 40 h. The crude product was puri-  
fied by column chromatography (silica, solvent ethyl ace-  
10 tate:hexane 1:1). Yield 1.5 g of yellow powder. <sup>1</sup>H-NMR (200  
MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.46 (d, 2H), 7.93 (t, 1H), 6.92 (s, 4H), 3.65  
(t, 4H), 2.63 (t, 4H), 2.22 (s, 6H), 2.01 (s, 12H), 1.86 ppm  
(quin., 4H)

Example 19

15 Synthesis of 2,6-bis-[1-(2,6-dimethyl-4-(3-  
hydroxypropyl)phenylimino)ethyl]pyridine Iron(II) Chloride

Five hundred mg of 2,6-bis-[1-(2,6-dimethyl-4-(3-  
hydroxypropyl)phenylimino)ethyl]pyridine and 190 mg of  
FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O were stirred in 7 ml THF for 80 min. After fil-  
20 tration the remaining purple powder was washed 2 times with  
THF and once with diethyl ether. Yield 600 mg.

Example 20

25 Supporting of 2,6-bis-[1-(2,6-dimethyl-4-(3-  
hydroxypropyl)phenylimino)ethyl]pyridine Iron(II) Chloride  
on SiO<sub>2</sub>/Me<sub>3</sub>Al

Three hundred mg of SiO<sub>2</sub>/Me<sub>3</sub>Al from Example 4 was mixed  
with a solution of 38.5 mg 2,6-bis-[1-(2,6-dimethyl-4-(3-  
hydroxypropyl)phenylimino)ethyl]pyridine iron(II) chloride  
in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. After 60 min the clear CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> phase was de-  
30 canted, and the green solid remaining was washed once with  
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

WO 02/079276

PCT/US02/10044

Example 21Polymerization of Ethylene with Catalyst of Example 20

One hundred ml pentane, 1.0 ml MMAO solution in toluene (7 wt% Al) and 0.3 ml of trimethylaluminum (2 M solution in hexane) were pumped into a 300 ml Parr® autoclave. The heterogeneous catalyst synthesized in Example 20 (8.0 mg) was added and the suspension was stirred for 5 min at 25 °C. Then the reactor was heated to 80°C and pressurized with 2.75 MPa of ethylene. After 120 min the polymerization was quenched by addition of methanol. White polyethylene particles (51.9 g) were obtained.

Example 22Synthesis of (4-(4-Amino-3,5-Me<sub>2</sub>-benzyl)-2,6-Me<sub>2</sub>-Ph)<sub>2</sub>DABAn

Three g of 4,4'-methylenebis(2,6-dimethylaniline) (from Aldrich) and 0.54 g acenaphthoquinone were dissolved in 50 ml toluene. Four drops of sulfuric acid were added and the solution was refluxed for 14 h and the water produced was removed continuously by using a Dean-Stark trap. The crude product was purified by column chromatography (silica, solvent ethyl acetate:hexane 1:1). Yield 1.2 g of red powder. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7.89 (d, 2H), 7.37 (t, 2H), 7.01 (s, 4H), 6.87 (s, 4H), 6.74 (s, 2H), 3.84 (s, 4H), 3.53 (s, 4H), 2.19 (s, 12H), 2.06 ppm (s, 12H)

Example 23

25     Synthesis of (4-(4-Amino-3,5-Me<sub>2</sub>-benzyl)-2,6-Me<sub>2</sub>-Ph)<sub>2</sub>DABAnNiBr<sub>2</sub>

Sixty mg of (4-(4-amino-3,5-Me<sub>2</sub>-benzyl)-2,6-Me<sub>2</sub>-Ph)<sub>2</sub>DABAn and 28 mg of NiBr<sub>2</sub>·dme were stirred in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> for 14 h. After the solvent had been removed via vacuum, the brown product was washed 2 times with diethyl ether. Yield 70 mg of brown powder.

WO 02/079276

PCT/US02/10044

Example 24Supporting of (4-(4-Amino-3,5-Me<sub>2</sub>-benzyl)-2,6-Me<sub>2</sub>-Ph)<sub>2</sub>DABANiBr<sub>2</sub> on SiO<sub>2</sub>/Me<sub>3</sub>Al

One hundred mg of SiO<sub>2</sub>/Me<sub>3</sub>Al from Example 4 was mixed  
5 with a solution of 17.5 mg (4-(4-amino-3,5-Me<sub>2</sub>-benzyl)-2,6-Me<sub>2</sub>-Ph)<sub>2</sub>DABANiBr<sub>2</sub> in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. After 60 min the CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> phase was subjected to vacuum, and the brown solid remaining was washed three times with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Example 25Polymerization of Ethylene with Catalyst of Example 24

One hundred ml pentane, 1.0 ml of 0.91M solution of ethyl aluminum sesquichloride in toluene were pumped into a 300 ml Parr® autoclave. The catalyst synthesized in Example 24 (11.9 mg) was added and the reactor was heated to 60°C and  
15 pressurized with 1.03 MPa of ethylene. After 120 min the polymerization was quenched by addition of methanol. White polyethylene particles (38.7 g) were obtained.

Example 26Synthesis of 2,6-Bis-[1-(4-amino-2,3,5,6-tetramethyl-phenylimino)ethyl]pyridine

Eight hundred mg of 2,3,4,5-tetramethyl-1,4-phenylenediamine (from Aldrich) and 200 mg 2,6-diacetylpyridine were dissolved in 6 ml methanol. Two drops of formic acid were added and the solution was stirred for  
25 16 h. Yellow crystals precipitated and were washed 2 times with cold methanol. Five hundred mg of yellow powder was obtained. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.44 (d, 2H), 7.91 (t, 1H), 3.45 (s, 4H), 2.15 (s, 6H), 2.13 (s, 12H), 1.94 ppm (s, 12H).

WO 02/079276

PCT/US02/10044

Example 27Synthesis of 2,6-Bis-[1-(4-amino-2,3,5,6-tetramethyl-phenylimino)ethyl]pyridine Iron(II) Chloride

2,6-Bis-[1-(4-amino-2,3,5,6-tetramethyl-phenylimino)ethyl]pyridine (240 mg) and 95 mg of FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O were stirred in 5 ml THF for 60 min. After filtration the remaining gray powder was washed 3 times with THF and once with diethyl ether. Yield 220 mg.

Example 28

10 Supporting of 2,6-Bis-[1-(4-amino-2,3,5,6-tetramethyl-phenylimino)ethyl]pyridine Iron(II) Chloride on SiO<sub>2</sub>/Me<sub>3</sub>Al

One hundred mg of SiO<sub>2</sub>/Me<sub>3</sub>Al from Example 4 was mixed with a solution of 11.6 mg 2,6-bis-[1-(4-amino-2,3,5,6-tetramethyl-phenylimino)ethyl]pyridine iron(II) chloride in 15 25 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. After 2 h the CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> phase was decanted, and the black solid remaining was washed twice with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Example 29Polymerization of Ethylene with Catalyst of Example 28

One hundred ml pentane and 1.5 ml MMAO solution in 20 toluene (7 wt% Al) were pumped into a 300 ml Parr® auto-clave. The catalyst synthesized in Example 28 (13.6 mg) was added and the reactor was heated to 60°C and pressurized with 2.75 MPa of ethylene. After 30 min the polymerization was quenched by addition of methanol. White polyethylene parti- 25 cles (17.1 g) were obtained.

Example 30Synthesis of 2-(4-amino-3,5-dibromo)ethan-1-ol

In a 1 L round bottom flask capped with a rubber septum, 2-(4-aminophenyl)ethanol (15g, 109.3 mmol) was dissolved in 450 mL glacial acetic acid. Bromine (12.4 mL, 242 30 mmol) was added drop-wise with a syringe at RT within 20 min. After stirring for 30 additional min at RT, the reaction was poured into 2 L of ice water. The resulting solid

WO 02/079276

PCT/US02/10044

was filtered in a Buchner filter and washed 5 times with 300 mL of ice water. The dibromide thus obtained was mostly in the acetate form. Yield 34 g (92.3 %). <sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.21 (s, arom, 2H), 4.42 (br s, NH<sub>2</sub>, 2H) 4.14 (t, CH<sub>2</sub>-O, 2H), 2.75 (t, CH<sub>2</sub>-Ph, 2H), 1.95 (s, CH<sub>3</sub>-COOR, 3H). Hydrolysis of the acetate was achieved by dissolving the crude dibromide (20g) in MeOH (150mL), adding K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20g), 10 mL of H<sub>2</sub>O and stirring for 1 h at RT. The solution was then filtered and MeOH removed on a rotavap. The dibromide was then dissolved in diethyl ether (150mL) and washed with water (150mL) to remove residual contaminants. The water phase was extracted with diethyl ether. Both ether phases were combined and solvent removed (rotavap). A beige solid was obtained. Yield 12.8g (73.1%). <sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.21 (s, arom, 2H), 4.42 (br s, NH<sub>2</sub>, 2H) 3.77 (t, CH<sub>2</sub>-O, 2H), 2.69 (t, CH<sub>2</sub>-Ph, 2H), 1.58 (br s, OH, 1H).

#### Example 31

##### Synthesis of 2-(4-amino-3,5-diphenyl)ethanol

2-(4-Amino-3,5-dibromo)ethanol (12.2g, 41.4 mmol), tetrakis(triphenylphosphine)palladium (5.6 g, 5.0 mmol), phenylboronic acid (15.6g, 127.9 mmol) and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (26.4g, 248.7 mmol) were dissolved in a degassed mixture of 350mL toluene, 75mL ethanol and 125mL of water, and refluxed under argon for 72h.. After cooling under argon, the water phase was extracted with diethyl ether and combined with the organic phase. The crude product was purified by column chromatography (silica gel/CHCl<sub>3</sub>) under inert atmosphere. A first chromatographic column (W=45mm, L=100mm) was used to do a coarse separation and a second column (W=45mm, L=210mm) separated the desired ortho diphenyl substituted amine as the second main fraction (orange band). Column chromatography was followed by TLC. The ortho diphenyl substituted amine presented a characteristic blue spot under the UV

WO 02/079276

PCT/US02/10044

lamp. After removing the solvent, 6.9g of a yellow solid were obtained (57.2%). <sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.3-7.5 (m, arom, 10H), 6.98 (s, arom, 2H), 3.84 (t, CH<sub>2</sub>-O, 2H), 2.82 (t, CH<sub>2</sub>-Ph, 2H).

5

Example 32Synthesis of 2,3-Butanedione bis(2, 6-diphenyl-4-hydroxyethylphenylimine)

In a 1 L closed round bottom flask 2.2 equiv of 2-(4-amino-3,5-diphenyl)ethanol (3g, 10.4 mmol) were dissolved in benzene and a catalytic amount of p-toluenesulfonic acid monohydrate was added (110 mg, 0.58 mmol). Then 1 equiv of 2,3-butanedione (0.41 mL, 4.69 mmol) was added dropwise by syringe with stirring. After that, the flask was connected to a Dean Stark trap and a reflux condenser. After refluxing the mixture for 48 h, the solvent was removed. The crude product was purified in a short chromatographic column (silica, W=45mm, L=100mm). The diimine eluted as the second orange band, after elution of the unreacted amine, and after changing solvent mixture from CHCl<sub>3</sub>/EtOAc (5:1) to CHCl<sub>3</sub>/EtOAc (2:1). Solvent was removed and the diimine was further purified by dissolving in warm methylene chloride and adding pentane. A bright yellow solid precipitated upon storage at -30°C overnight. Yield 1.0g (33.9%). <sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7.08-7.25 (m, arom, 24H), 3.86 (t, CH<sub>2</sub>-O, 4H), 2.87 (t, CH<sub>2</sub>-Ph, 4H), 1.38 (s, CH<sub>3</sub>-C=N, 6H). Anal.. Calcd for C<sub>44</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, 84.04; H, 6.41; N, 4.46; O, 5.09 Found: C, 83.02; H, 6.41; N, 4.31; O, 5.12

25

Example 33Synthesis of 2,3-Butanedione bis(2,6-diphenyl-4-hydroxyethylphenylimine)NiBr<sub>2</sub>

30

2,3-Butanedione-bis(2,6-diphenyl-4-hydroxyethylphenylimine) (448mg, 0.713 mmol) and NiBr<sub>2</sub>(dme) (200mg, 0.648 mmol) were stirred in 10 mL of dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> for



WO 02/079276

PCT/US02/10044

18 h under argon. After removing the solvent under vacuum, the brown powder was washed 5 times with 15 mL of dry diethyl ether and cannula filtered. Yield 500 mg (91.1%).

Anal.. Calcd for  $C_{44}H_{40}N_2O_2NiBr_2$ : C, 62.37; H, 4.76; N, 3.31;

5 O, 3.78 Found: C, 62.27; H, 4.86; N, 3.22; O, 4.04

#### Example 34

##### Preparation of support $SiO_2/Me_3Al$

Silica (8g) was gently mixed with 40 mL of dry toluene and 12 mL of a 2M  $Me_3Al$  hexane solution. For 2 h the reaction mixture was gently shaken several times, so as to avoid silica fragmentation. The treated silica was finally washed 10 3 times with toluene (40 mL) and once with pentane (40mL). The material was dried under vacuum at 25°C.

#### Example 35

15 Supporting 2,3-Butanedione bis(2,6-diphenyl-4-hydroxyethylphenylimine)NiBr<sub>2</sub> on  $SiO_2/Me_3Al$

2,3-Butanedione-bis(2,6-diphenyl-4-hydroxyethylphenylimine)NiBr<sub>2</sub> (100 mg, from Example 33) was stirred for 15 minutes in 25 mL  $CH_2Cl_2$ .  $SiO_2/Me_3Al$  (600 mg, 20 from Example 34) was added and gently mixed with the catalyst precursor. Almost instantaneously all catalyst precursor was trapped on the silica and the solution became clear. The reaction was allowed to proceed for 1 h, after which the  $CH_2Cl_2$  phase was removed under vacuum and the brown solid was 25 washed once with 15 mL of  $CH_2Cl_2$ . After cannula filtering, the brown solid was dried under vacuum.

WO 02/079276

PCT/US02/10044

CLAIMS

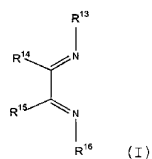
What is claimed is:

1. A process for the preparation of a supported olefin polymerization catalyst component, comprising the step of  
5 contacting:
  - (a) a transition metal complex of a Group 6-10 transition metal (IUPAC notation), and a neutral bidentate or a neutral tridentate ligand, which ligand contains a first reactive group, with
  - 10 (b) a solid support which has attached to it a complementary second reactive group,  
under conditions such that the first reactive group and complementary second reactive group interact to form an ionic or covalent bond.
- 15 2. The process of claim 1, wherein said first reactive group is hydroxyl, carboxyl, amino, carboxyl ester, alkoxysilane, thiol, siloxane, silanol, hydrosilane, aminosilane, halosilane, alkyl groups bound to aluminum, zinc or magnesium, borane, sulfonate ester, epoxide, ketone, aldehyde, carboxylate salt, isocyanate, ammonium salt, phosphine, or sulfonate salt.
- 20 3. The process of claim 2, wherein said first reactive group is hydroxyl or amino.
- 25 4. The process of claim 3, wherein said complementary second reactive group is isocyanate, acyl halide, alkoxysilane, siloxane, silanol, hydrosilane, aminosilane, halosilane, an alkyl group bound to aluminum, zinc or magnesium, borane, phosphine, or alkyl halide.
5. The process of claim 1, wherein said support is an organic polymer, an inorganic oxide or a magnesium halide.

WO 02/079276

PCT/US02/10044

6. The process of claim 1, wherein said neutral bidentate ligand is



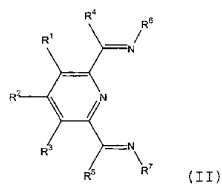
wherein:

- 5         $R^{13}$  and  $R^{16}$  are each independently hydrocarbyl or substituted hydrocarbyl, provided that the atom bound to the imino nitrogen atom has at least two carbon atoms bound to it; and  $R^{14}$  and  $R^{15}$  are each independently hydrogen, hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl or an inert functional group, or  $R^{14}$  and  $R^{15}$  taken together are hydrocarbylene or substituted hydrocarbylene to form a carbocyclic ring.
- 10

7. The process of claim 6, wherein said transition metal is nickel.

15

8. The process of claim 1, wherein said neutral tridentate ligand is



wherein:

- 20         $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  and  $R^5$  are each independently hydrogen, hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl, or an inert functional group, provided that any two of  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^3$  vicinal to one another, taken together may form a ring; and

WO 02/079276

PCT/US02/10044

$R^6$  and  $R^7$  are aryl or substituted aryl.

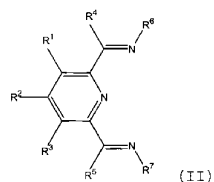
9. The process of claim 8, wherein said transition metal is iron or cobalt.

5

10. A supported olefin polymerization catalyst component, comprising a transition metal complex of a Group 6-10 transition metal and a neutral tridentate ligand, and a support material, whereby said transition metal complex is bound to said support material through an ionic or covalent bond between said neutral tridentate ligand and said support.

11. The supported olefin polymerization catalyst component of claim 10, wherein said neutral tridentate ligand is

15



wherein:

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  and  $R^5$  are each independently hydrogen, hydrocarbyl, substituted hydrocarbyl, or an inert functional group, provided that any two of  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^3$  vicinal to one another, taken together may form a ring; and  $R^6$  and  $R^7$  are aryl or substituted aryl.

12. The supported olefin polymerization catalyst component of claim 11 wherein said transition metal is iron or cobalt.

25

## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

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

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
10 October 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 02/079276 A3**(51) International Patent Classification: **C08F 10/02**,  
10/00GB, GR, IE, IT, IU, MC, NL, PT, SE, TR). OAPI patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,  
NE, SN, TD, TG).

(21) International Application Number: PCT/US02/10044

## Declarations under Rule 4.17:

(22) International Filing Date: 28 March 2002 (28.03.2002)

— as to the identity of the inventor (Rule 4.17(i)) for the following designations AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PI, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
60/279,207 28 March 2001 (28.03.2001) US  
60/307,985 26 July 2001 (26.07.2001) US(71) Applicants (for all designated States except US): **E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY** [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19808 (US), **UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA AT CHAPEL HILL** [US/US]; W. Mark Crowell Associate Vice Chancellor, Technology Development, 302 Binum Hall, Chapel Hill, NC 27599-4100 (US).(72) Inventor; and  
(75) Inventor/Applicant (for US only): **PREISHUBER-PFLUEGL, Peter** [AT/DE]; Otto-Dill-Strasse 39, 67061 Ludwigshafen (DE).(74) Agent: **BOWEN, Alanson, G., Jr.**; E.I. Du Pont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

## Published:

— with international search report

(88) Date of publication of the international search report:  
13 March 2003

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,

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

(54) Title: SUPPORTED OLEFIN POLYMERIZATION CATALYSTS

(57) Abstract: A method for forming supported late transition metal olefin polymerization catalysts is described in which an al-ready formed transition metal complex, usually containing a reactive functional group, is placed on a support containing a complementary reactive functional group. Also described are novel polymerization catalyst components containing late transition metal complexes of neutral tridentate ligands.



WO 02/079276 A3

【手続補正書】

【提出日】平成15年4月16日(2003.4.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

実施例1

3 - ( 4 - アミノ - 3 , 5 - ジメチルフェニル ) プロパン - 1 - オールの合成

酢酸パラジウム ( 68 mg ) と 720 mg の トリス - o - トリルホスフィンとを窒素雰囲気下シュレンク ( S c h l e n k ) チューブ中で混合した。15 ml のトリエチルアミンの後、6 g の 4 - ブロモ - 2 , 6 - ジメチルアニリンと 3.2 g のアクリル酸メチルとを加え、チューブ油浴中で 100 に加熱し、その温度に 6 時間保持した。混合物を水に加えて、エチルエーテルで 3 回抽出した。真空で乾燥した後に 6.2 g の黄色固体を得た。固体を T H F に溶解し、3.5 g の水素化リチウムアルミニウムを加えた。6 時間後に反応混合物を水中へ注ぎ、カラムクロマトグラフィー ( シリカ、ヘキサン : 酢酸エチル 2 : 1 ) によって精製した。3 - ( 4 - アミノ - 3 , 5 - ジメチルフェニル ) プロパン - 1 - オールと 2 - ( 4 - アミノ - 3 , 5 - ジメチルフェニル ) プロパン - 1 - オールとの混合物 ( 3.5 g ) を得た。混合物を酢酸エチルに溶解し、50 mg のパラジウム ( 10 重量 % ) - 炭素を加えた。溶液を通して水素を 1 時間バブルした。パラジウム触媒と溶媒とを除去した後、3.1 g の 3 - ( 4 - アミノ - 3 , 5 - ジメチルフェニル ) - プロパ - 2 - エン - 1 - オールを得た。<sup>1</sup> H - N M R ( 200 M H z , C D C l <sub>3</sub> ) : 6.77 ( s , 2 H ) 、 3.64 ( t , 2 H ) 、 3.47 ( b s , 2 H ) 、 2.54 ( t , 2 H ) 、 2.15 ( s , 6 H ) 、 1.82 p p m ( m , 2 H ) 。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/10044
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08F10/02 C08F10/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EP0-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PANCHENKO V N ET AL: "POLYMERIZATION OF ETHYLENE ON SUPPORTED CATALYSTS BASED ON ORGANIC CHELATE NICKEL COMPLEXES" POLYMER SCIENCE: SERIE A, INTERPERIODICA, US, vol. 37, no. 9, 1 September 1995 (1995-09-01), pages 867-873, XP000540700 ISSN: 0965-545X page 869, column 1; figure 1	1-5
A	US 6 103 658 A (KILLIAN CHRISTOPHER MOORE ET AL) 15 August 2000 (2000-08-15) formulae XXII, R2, R3 =H, column 29 formulae XLIII: column 38 claim 3; examples --- -/--	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 July 2002		Date of mailing of the international search report 19 July 2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 940-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 940-3010		Authorized officer Thomas, D

Form PCT/ISA/210 (proceed sheet) (July 1999)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 02/10044

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 197 715 B1 (BANSLEBEN DONALD ALBERT ET AL) 6 March 2001 (2001-03-06) column 2, line 35 -column 2, line 61 column 3, line 43 -column 5, line 12 column 6, line 27 -column 6, line 65 -----	1-7

Form PCTISA216 (continuation of second sheet) (July 1992)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 02/10044
<b>Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)</b>		
This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:		
1. <input type="checkbox"/>	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:	
2. <input type="checkbox"/>	Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:	
3. <input type="checkbox"/>	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 8.4(a).	
<b>Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)</b>		
This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:		
see additional sheet		
1. <input type="checkbox"/>	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.	
2. <input type="checkbox"/>	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.	
3. <input type="checkbox"/>	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:	
4. <input checked="" type="checkbox"/>	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:	
1-7		
<b>Remark on Protest</b>		
<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.		
<input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.		

International Application No. PCT/US 02/10044

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

## 1. Claims: 1-7

Process for the preparation of a supported olefin catalyst comprising the step of contacting:  
a transition metal complex of group 6-10 and a neutral bidentate ligand, which ligand contains a first reactive group,  
with a solid support, having attached a secondary reactive group in order to form a covalent/ionic bond between the catalyst and the support.

## 2. Claims: 1, 8-12

Process for the preparation of a supported olefin catalyst comprising the step of contacting:  
a transition metal complex of group 6-10 and a neutral tridentate ligand, which ligand contains a first reactive group,  
with a solid support, having attached a secondary reactive group in order to form a covalent/ionic bond between the catalyst and the support.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 02/10044

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6103658	A	15-08-2000	CA 2333768 A1 09-12-1999
			CN 1326473 T 12-12-2001
			EP 1082362 A1 14-03-2001
			JP 2002517527 T 18-06-2002
			WO 9962968 A1 09-12-1999
			US 6303720 B1 16-10-2001
			US 2002058768 A1 16-05-2002
			CN 1258292 T 28-06-2000
			EP 0973762 A2 26-01-2000
			JP 2002514252 T 14-05-2002
			WO 9840374 A2 17-09-1998
			EP 0975682 A1 02-02-2000
			EP 0966490 A2 29-12-1999
			JP 2001519841 T 23-10-2001
			JP 2001524999 T 04-12-2001
			WO 9847933 A1 29-10-1998
			WO 9840420 A2 17-09-1998
			US 6200925 B1 13-03-2001
			US 6245871 B1 12-06-2001
			US 2002035030 A1 21-03-2002
			US 2001025007 A1 27-09-2001
			US 2001014646 A1 16-08-2001
US 6197715	B1	06-03-2001	AU 3490500 A 09-10-2000
			EP 1179025 A1 13-02-2002
			WO 0056787 A1 28-09-2000

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(71)出願人 503349291

ユニバーシティ・オブ・ノース・カロライナ・アト・チャペル・ヒル

アメリカ合衆国ノースカロライナ州27599-4100チャペルヒル・バイナムホール302・

テクノロジーデベロプメント・ダブリューマーククローウエルアソシエイトバイスチャンスラー

(74)代理人 100060782

弁理士 小田島 平吉

(72)発明者 プライシユバー - プフルークル, ペーター

ドイツ67061ルートビヒスハーフェン・オットー - デイル - シュトラッセ39

Fターム(参考) 4J128 AA01 AB00 AC46 AC47 AC48 AF01 AF02 BA01A BC15A BC16A

BC16B BC19B BC25B CA27A CA28A EB02 EB25 EC01 EC02 FA02

FA04