

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4806784号  
(P4806784)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月26日(2011.8.26)

(51) Int.Cl.

F 1

C08F 4/54

(2006.01)

C08F 4/54

C08F 210/02

(2006.01)

C08F 210/02

C08F 236/04

(2006.01)

C08F 236/04

請求項の数 5 外国語出願 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2000-350288 (P2000-350288)  
 (22) 出願日 平成12年10月12日 (2000.10.12)  
 (65) 公開番号 特開2001-294607 (P2001-294607A)  
 (43) 公開日 平成13年10月23日 (2001.10.23)  
 審査請求日 平成19年10月5日 (2007.10.5)  
 (31) 優先権主張番号 9912798  
 (32) 優先日 平成11年10月12日 (1999.10.12)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

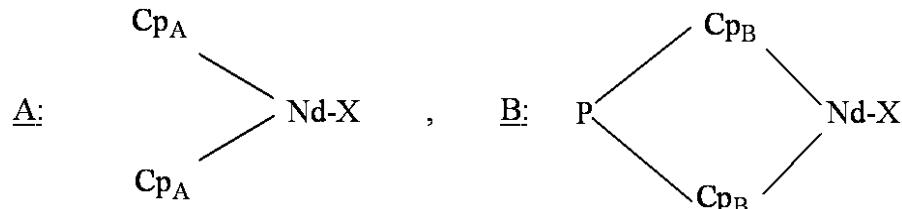
(73) 特許権者 599093568  
 ソシエテ ド テクノロジー ミュラン  
 フランス エフ-63000 クレルモン  
 フエラン リュー プレッシュ 23  
 (73) 特許権者 508032479  
 ミュラン ルシェルシュ エ テクニー  
 ク ソシエテ アノニム  
 スイス ツェーハー 1763 グランジュ  
 パコ ルート ルイ ブレイウ 10  
 (73) 特許権者 505005522  
 アルケマ フランス  
 フランス国エフ92700コロンブ、リュ  
 デスティエンヌ・ドルブ、420  
 (74) 代理人 100059959  
 弁理士 中村 稔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】触媒系、その調製方法、およびエチレンと共役ジエンとのコポリマーの調製方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

エチレンと共役ジエンの共重合用の触媒系であつて、第一に以下の一般式AまたはBの何れかによって表される、有機金属錯化合物：

(式中、Ndはネオジムを表し、Xは、ハロゲン原子を表し、塩素、フッ素、臭素またはヨウ素であり得、上記式Aにおいて、該Ndには、2つのリガンド分子Cp<sub>A</sub>が結合しており、その各々は置換シクロペントジエニル基からなり、上記式Bにおいて、Ndには、1つのリガンド分子が結合しており、該リガンドは置換または無置換の2つのシクロペントジエニル基またはフルオレニル基Cp<sub>B</sub>からなり、該2つの基は、式MR<sub>2</sub> (式中Mはメンデレエフ周期律表の第IVA族の元素であり、またRは炭素原子数1~20のアルキル基を表し)に対応する架橋Pにより相互に結合している。)、

および、

第二にアルキルマグネシウム、アルキルリチウム、アルキルアルミニウムまたはグリニヤール試薬からなる群から選択され、もしくはこれら成分の混合物からなる助触媒とを含

み、

上記一般式Aにおいて、 $Cp_A$ が式： $(C_5H_4)(SiMe_3)$ （式中、Meはメチル基を表す）に対応するアルキルシリル基によって置換されたシクロペンタジエニル基からなり、かつ上記一般式Bにおいて、 $Cp_B$ が $(C_5H_3)(SiMe_3)$ （式中、Meはメチル基を表す）に対応するアルキルシリル基によって置換されたシクロペンタジエニル基または式： $C_{13}H_8$ に対応する無置換フルオレニル基からなることを特徴とする、上記重合用触媒系。

#### 【請求項2】

請求項1記載の触媒系の製造方法であって、第一段階において有機金属錯化合物を製造する工程を含み、

その第一工程において式： $HCP$ で表される水素化されたリガンド分子をアルキルリチウムと反応させて、リチウム塩を生成し、

10

第二工程において、テトラヒドロフラン中で、該塩をネオジムのトリハライド無水物と反応させ、ここで該ネオジムのトリハライドは、式： $NdX_3$ で表され、Xは塩素、フッ素、臭素またはヨウ素であり得るハロゲン原子を表し、

第三工程においてテトラヒドロフランを蒸発させ、次いでトルエンまたはヘプタンで、該第二工程の終了時点において得られる生成物を抽出し、および場合によって

11

第四の工程において該第三工程の終了時点において抽出された生成物を結晶化させて、該トルエンまたはヘプタンをまったく含まない、上記の有機金属錯化合物を得ることを含み、

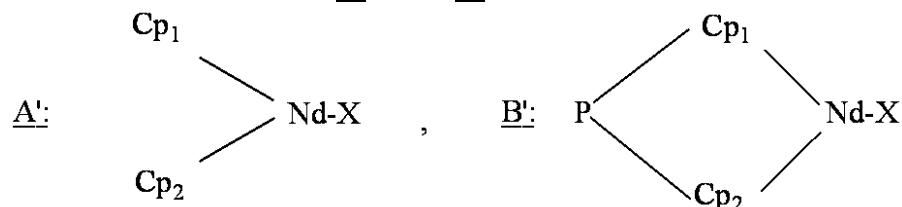
第二段階において、かくして調製された有機金属錯化合物に、該助触媒を添加する工程を含むことを特徴とする、上記方法。

20

#### 【請求項3】

エチレンと共にジエンとのコポリマーの製造方法であって、不活性炭化水素溶媒中で、エチレンおよび共役ジエンの存在下で、触媒系を作用させる工程を含み、該工程が、

第一に、以下の一般式A'またはB'の何れかによって表される、有機金属錯化合物：



30

（式中、Ndはネオジムを表し、Xは、ハロゲン原子を表し、塩素、フッ素、臭素またはヨウ素であり得、上記式A'において、Ndには、2つのリガンド分子 $CP_1$ および $CP_2$ が結合しており、その各々は同一または異なっており、置換または無置換のシクロペンタジエニル基またはフルオレニル基からなり、上記式B'において、Ndには、1つのリガンド分子が結合しており、該リガンドは置換または無置換の2つのシクロペンタジエニル基またはフルオレニル基 $CP_1$ および $CP_2$ からなり、かつ該2つの基は、式 $MR_2$ （式中Mはメンデレエフ周期律表の第IVA族の元素であり、またRは炭素原子数1～20のアルキル基を表す）に対応する架橋Pにより相互に結合している）、および、

第二に、アルキルマグネシウム、アルキルリチウム、アルキルアルミニウムまたはグリニャール試薬からなる群から選択され、もしくはこれら成分の混合物からなる助触媒、とを含む触媒系の使用を含むことを特徴とする、上記コポリマーの製造方法。

40

#### 【請求項4】

有機金属錯化合物として、 $CP_1$ および $CP_2$ が同一であり、その各々がシクロペンタジエニル基を含む、錯体化合物の使用を含む、請求項3記載のエチレンと共にジエンとのコポリマーの製造方法。

#### 【請求項5】

有機金属錯化合物として、 $CP_1$ および $CP_2$ が同一であり、その各々が、フルオレニル基を含む錯化合物の使用を含む、請求項3記載のエチレンと共にジエンとのコポリマーの製造方法。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、エチレンと共にジエンとの共重合のために利用できる触媒系、この触媒系の製法、および該触媒系の使用からなる、エチレンと共にジエンとのコポリマーの製造方法に関するものである。

## 【0002】

## 【発明が解決しようとする課題】

ラントノイド系の幾つかの錯化合物によりエチレンを重合することは公知である。これら触媒は、広範囲の圧力および温度に渡り使用することができ、また有利にはエチレンの重合に関しては、周囲温度近傍の温度および減圧下で使用することができる。10

文献に記載されている、第一のラントノイド系錯化合物は、アルキル化錯化合物である。特に、バラード(Ballard)等のJ. Chem. Soc. Chem. Comm., 1978, pp.994-995には、式： $[(C_5H_5)_2ErMe]_2$ (式中、Meはメチル基である)に対応する錯化合物による、エチレンの重合が記載されている。

これらアルキル化錯化合物は、米国特許US-A-4,716,257号に記載されているように、式： $[(C_5Me_5)_2LnH]_2$ に対応する(式中、Lnはラントノイドを表す)、同様な錯化合物を参照して、瞬間に極めて高い活性レベルを達成できる。

しかし、これらアルキル化錯化合物の主な欠点は、これらが極めて速やかに失活することにある。20

もう一つの欠点は、その合成が比較的複雑である点にある。

## 【0003】

これら欠点を解消するために、ラントノイドに基く非-アルキル化錯化合物の開発が試みられている。これら錯化合物は、金属-ハロゲン結合を有し、かつこれらはその重合媒体中でアルキル化される。米国特許US-A-5,109,085文書は、式： $C_{p,n}LnX_{4-n}M'Lx$ (式中、Lは錯化分子であり、xは1に等しいまたは1以上の整数である)で示される錯化合物による、エチレンの重合を記載しており、該錯化合物はそこに添加された1種以上の助触媒を含む。

この文書は、またこの同一の錯化合物によるエチレンとブタジエンとの共重合の可能性にも言及している。従って、この型の非-アルキル化錯化合物は、その環境内に1種以上の錯化分子Lを含み、該錯化分子は、例えばテトラヒドロフランまたはジエチルエーテルからなるものであり得、また有機金属合成のために添加される。30

しかし、これら錯化分子は、該ラントノイドと錯化する際に、エチレン性モノマーと競合し、その触媒活性を、従って該重合の生産率を制限すると言う望ましからぬ結果をもたらす。

## 【0004】

更に、クイ(Cui)、リーキアン(Li Qiang)による中国の文献：ラントノセンおよびメチルアルミノキサンで構成される重合触媒に関する予備的検討(Preliminary investigations on polymerization catalysts composed of lanthanocene and methyl aluminoxane), ポリマーブレターン(Polymer Bulletin), ベルリン(Berlin), 1998, 40(6):729-734は、イソブレン、ブタジエン、またはスチレンのホモ重合のために工夫された、触媒系を含む。この触媒系は、40

以下の式の何れかにより表される希土類有機金属錯化合物：

- (I)  $(C_5H_9Cp)_2NdCl$ ;
- (II)  $(C_5H_9Cp)_2SmCl$ ;
- (III)  $(MeCp)_2SmOAr'$ ;
- (IV)  $(Ind)_2NdCl$ ;
- (V)  $Me_2Si(Ind)_2NdCl$ ;
- (VI)  $(Flu)_2NdCl$ ;

(式中、Cp、IndおよびFluは夫々シクロヘキサジエニル、インデニルおよびフルオレニル基であり、またOAr'はフェノキシ基である)、50

および、

アルキルアルミニウムからなる助触媒と比較テストされた、メチルアルミニノキサンからなる助触媒を含む。

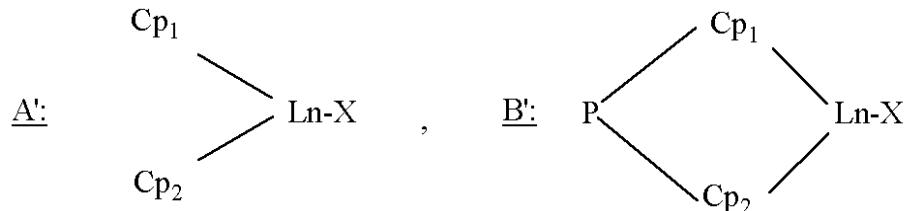
**【0005】**

**【課題を解決するための手段】**

エチレンと共にジエンとの共重合のために、本出願人は、予想外のことにより、アルキルマグネシウム、アルキルリチウム、アルキルアルミニウム、グリニヤール試薬、またはこれら成分の混合物からなる群から選択される助触媒と、以下の一般式A'またはB'の一方により表される有機金属錯化合物：

**【0006】**

**【化3】**



**【0007】**

(式中、Lnはラントノイド金属を表し、その原子番号は57～71の範囲内であり得、Xは、ハロゲン原子を表し、塩素、フッ素、臭素またはヨウ素であり得、上記式A'において、該金属Lnには、2つのリガンド分子Cp<sub>1</sub>およびCp<sub>2</sub>が結合しており、その各々は同一または異なっており、置換または無置換のシクロペンタジエニル基またはフルオレニル基からなり、上記式B'において、該金属Lnには、1つのリガンド分子が結合しており、該リガンドは置換または無置換の2つのシクロペンタジエニル基またはフルオレニル基Cp<sub>1</sub>およびCp<sub>2</sub>からなり、かつ該2つの基は、式MR<sub>2</sub>（式中Mはメンデレエフ周期律表の第IVA族の元素、例えば珪素であり、またRは炭素原子数1～20のアルキル基を表す）に対応する架橋Pにより相互に結合している)との組み合わせが、錯化分子を含む、ラントノイド系元素に基く非-アルキル化錯化合物に固有の、上記諸欠点を解消することを可能とし、かつ結果として満足な重合性能の達成を可能とすることを見出した。

**【0008】**

**【発明の実施の形態】**

好ましくは、該有機金属錯化合物は、該ラントノイド元素Lnがネオジムである錯化合物である。

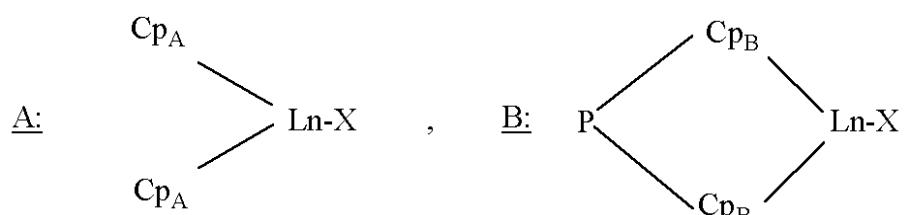
好ましくは、Cp<sub>1</sub>およびCp<sub>2</sub>は同一であり、またその各々はシクロペンタジエニル基を含む。

より好ましくは、Cp<sub>1</sub>およびCp<sub>2</sub>各々は、アルキル基またはアルキルシリル基で置換されたシクロペンタジエニル基からなる。

アルキルシリル基による置換の場合、Cp<sub>1</sub>およびCp<sub>2</sub>各々は、例えば該一般式A'に対しては、式：Cp<sub>A</sub>=(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(SiMe<sub>3</sub>)に対応し、該一般式B'に対しては、式：Cp<sub>B</sub>=(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)(SiMe<sub>3</sub>)に対応する（式中、Meはメチル基を表す）。従って、該有機金属錯化合物は、以下において場合によって、以下の特定の式AまたはBに対応する：

**【0009】**

**【化4】**



**【0010】**

10

20

30

40

50

この特定の式Aにおいて、金属Lnは、従って2つのリガンド分子Cp<sub>A</sub>と結合しており、その各々は(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(SiMe<sub>3</sub>)に対応し、特定の式Bにおいては、従って金属Lnと1個のリガンド分子とが結合しており、該リガンド分子は2つの基Cp<sub>B</sub>からなり、これらは架橋Pによって相互に結合しており、Cp<sub>B</sub>は、式：(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)(SiMe<sub>3</sub>)に対応するアルキルシリル基により置換されたシクロペンタジエニル基で構成される。

Cp<sub>1</sub>およびCp<sub>2</sub>が同一である、本発明の態様の一変更によれば、その各々は一般式A'に対しでは式C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>に相当し、あるいは一般式B'に対しては式C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>に相当する、無置換フルオレニル基を含む。この最後の場合において、式B'は上記特定の式Bに対応し、ここでCp<sub>B</sub>=C<sub>1</sub>H<sub>8</sub>である。

#### 【0011】

10

Cp<sub>1</sub>=Cp<sub>2</sub>=Cpである場合、該有機金属錯化合物は、以下のようにして調製される：

第一工程において、該式HCpにより示される、水素化リガンド分子と、アルキルリチウムとを反応させて、リチウム塩を形成し、

第二工程において、該塩を、錯化溶媒中で、式：LnX<sub>3</sub>で示される(式中、Xはハロゲン原子を表し、塩素、フッ素、臭素またはヨウ素原子であり得る)ランタノイドトリハライドの無水物と反応させ、

第三工程において、該錯化溶媒を蒸発させ、次いで該第二工程の終了時点において得られる製品を、非-錯化溶媒で抽出し、および場合により

第四の工程において、該第三工程の終了時点において抽出された該製品を結晶化させて、全く該錯化溶媒を含まない、該一般式AまたはBに相当する該有機金属錯化合物を得る。

20

該第一工程に関連して、該アルキルリチウムとして使用するのに好ましいものは、ブチルリチウムである。

該第二工程に関連して、該錯化溶媒としては、テトラヒドロフランを使用することが好ましい。更に、有利には該リチウム塩2モルを1または2モルの該ランタノイドトリハライドと反応させる。

#### 【0012】

該第三工程に関連して、トルエンまたはヘプタンが、該非-錯化溶媒として使用するのに好ましい。

該助触媒が、アルキルアルミニウムとアルキルリチウムとの混合物である場合、これら2つの成分を、有利には化学量論的な量または該混合物中で化学量論的な量に近い量で存在させて、満足な触媒活性を達成する。

30

この助触媒に関連して、ブチルオクチルマグネシウムが、アルキルマグネシウムとして使用するのに有利であり、ブチルリチウムが、アルキルリチウムとして使用され、水素化ジイソブチルアルミニウムが、アルキルアルミニウムとして使用され、かつ塩化ブチルマグネシウムが、グリニヤール試薬として使用するのに好ましい。

エチレンと共にジエンとのコポリマーを製造するための本発明の方法は、不活性炭化水素溶媒中で、エチレンおよび共役ジエンの存在下で、該助触媒と共に該有機金属錯化合物を作用させる。

#### 【0013】

共役ジエンとして使用できるものは、例えば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(以下の本発明の説明において、夫々ブタジエンおよびイソプレンと呼ぶ)、2,3-ジ(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>アルキル)1,3-ブタジエン、例えば2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジエチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-3-エチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-3-イソプロピル-1,3-ブタジエン、フェニル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2,4-ヘキサジエン、または炭素原子4~8個を持つ任意の他の共役ジエンである。

40

この方法において実施できる反応は、種々の圧力および-20 ~ 220 および好ましくは20 ~ 90 なる範囲の温度にて、懸濁液または溶液中で実施できる。

有機金属錯化合物のモル数に対する助触媒のモル数の比は1またはそれ以上であり、また好ましくは2~100であり得る。

反応媒体中の該ランタノイドの濃度は有利には0.3mmol/l未満である。

50

この反応媒体中のブタジエンのモル分率は、有利には1%~80%である。

この方法によって得られる、エチレンと共にジエンとのコポリマーは、触媒系に対して使用した有機金属錯化合物によって、以下のような微細構造特性をもつことができる。

#### 【0014】

共役ジエンの第一の例としてブタジエンを使用する場合、得られるコポリマーは、このコポリマー内に挿入されたブタジエン単位に関して、以下のような鎖を形成することができる：

1,4-シス、1,4-トランス、1,2-またはトランス形状の1,2-シクロヘキサン。

より詳しくは、有機金属錯化合物として、式： $[(C_5H_4)SiMe_3]_2NdCl$ ； $[(C_5H_3)SiMe_3]SiMe_2]NdCl$ または $(C_{13}H_9)_2NdCl$ に対応する錯体化合物を使用した場合、ブタジエンの殆どは  
10 、1,4-トランス鎖形状でコポリマー鎖内に挿入されるであろう。

式： $[(C_{13}H_8)_2SiMe_2]NdCl$ に対応する錯化合物を使用した場合、ブタジエンの殆どは、1,2-トランスシクロヘキサン鎖形状で、コポリマー鎖中に挿入されるであろう。

共役ジエンの第二の例としてイソプレンを使用した場合、得られるコポリマーは、このコポリマーに挿入されたイソプレン単位について、以下のような鎖形状を持つことができるであろう：

1,4-；1,2-；または3,4-

#### 【0015】

より具体的には、有機金属錯化合物として、式： $[(C_5H_4)SiMe_3]_2NdCl$ に相当する錯化合物を使用した場合、イソプレンの殆どは、1,4-鎖形状でコポリマー鎖内に挿入されるであろう。  
20

式： $[(C_{13}H_8)_2SiMe_2]NdCl$ に相当する錯化合物を使用した場合、イソプレンの殆どは、3,4-鎖形状で、該コポリマー鎖中に挿入されるであろう。

本発明の方法によって得られるエチレン-共役ジエンコポリマーのもう一つの特徴によれば、式： $[(C_5H_4)SiMe_3]_2NdCl$ または $[(C_5H_3)SiMe_3]_2SiMe_2]NdCl$ に対応する有機金属錯化合物を使用した場合、これらコポリマーは、実質的に交互型の配列状態にある、「エチレン-ブタジエン」のランダムな鎖形状を持ち、一方式： $(C_{13}H_9)_2NdCl$ で示される錯化合物を使用した場合には、このランダムな鎖形状は、実質的にブロック型のものである。

#### 【0016】

本発明の上記特徴およびその他の特徴は、非限定的な例として与えられ、従来技術を例示する最後の例と比較して記載される、本発明の幾つかの態様に関する以下の説明を読むことによって、より一層よく理解できるであろう。

以下の実施例全てについて、作業はアルゴンを使用して行い、また使用した溶媒は、蒸留によって、あるいはアルゴンで掃気させた0.3nm(3オングストローム)のモレキュラーシーブ上で予め乾燥させた。

これら実施例において得られたコポリマー各々について、その微細構造は、まずRMN<sup>1</sup>H技術により、および第二にRMN<sup>13</sup>C技術によって決定した。この目的で、「ブルーカー(BRUKE R)」なる名称の下で市販されている分光計を、RMN<sup>1</sup>H技術については400MHz、該RMN<sup>13</sup>C技術については100.6MHzなる周波数にて使用した。

この微細構造の決定に使用した方法をアpendix Iに記載する。

#### 【0017】

##### 【実施例】

実施例1：中性非-架橋型有機金属錯化合物：式： $[(C_5H_4)SiMe_3]_2NdCl$ (上記一般式「A」)に対応する、クロロビス(5-トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ネオジムを含む触媒系

式： $Li[(C_5H_4)SiMe_3]$ で示される塩の合成：

式： $(C_5H_5)SiMe_3$ で示される化合物および80mlの乾燥ヘキサンを、20mmol(ミリモル)シュレンクチューブ(Schlenk tube)に導入する。次いで、20mmolのブチルリチウムを、周囲温度にて徐々に添加する。得られたこの溶液を、ガスの発生がおさまるまで、周囲温度にて3時間攪拌する。白色沈殿が得られ、これを濾過し、40mlのヘプタンで2度洗浄する。次に  
50

、これを真空下で乾燥して、上記の塩を得る。

式 :  $[(C_5H_4)SiMe_3]_2NdCl$  で示される有機金属錯化合物の合成

テトラヒドロフラン(THF)中に分散された4mmolの無水 $NdCl_3$ の溶液を、一夜還流攪拌する。次に、式 :  $Li[(C_5H_4)SiMe_3]$  で示される塩8mmolを、この溶液に添加し、次いでTHF中の得られる混合物を、48時間還流攪拌する。THFを蒸発により除去し、次いでこの混合物に60mlのトルエンを添加する。該溶液中に存在する塩を濾別し、残留する溶液を濃縮し、次いで-30°にて結晶化する。この結晶化により、標記の有機金属錯化合物を得る。

この錯化合物の元素分析は、以下のような炭素および水素原子に関する百分率を与える : %C=42.05 および %H=5.9。

【0018】

10

この有機金属錯化合物をRMN<sup>1</sup>H技術により300MHzにて特徴付けした。

この技術によって、2つのブロックが観測され、その各々の積分値は4プロトンに対応する。即ち、26.55ppmの第一のブロックは、この錯化合物の第一のシクロペニタジエニル基に結合している $C_5H_4$ のプロトンを表し、また11.4ppmにおける第二のブロックは、第二のシクロペニタジエニル基に結合した $C_5H_4$ プロトンを表す。

最後に、-12.38ppmに1ブロックが観測され、その積分値は18プロトンに相当し、かつ該錯体の2つの置換基 $Si(CH_3)_3$ のプロトンを表す。

【0019】

20

エチレンおよびブタジエンの共重合法

4つのテストを行い、その各々では、約300mlのトルエンを含む反応器に、所定量x(mg)の式 :  $[(C_5H_4)SiMe_3]_2NdCl$  で示される有機金属錯化合物、所定モル分率y(%)のブタジエンを含む、エチレンとブタジエンとの混合物および助触媒を、一度に投入する。反応器内の温度を80°とする。

ブタジエンのモル分率yが達成されたら、反応器内の該圧力を一定値に維持する。その値は4バールに等しい。

ある時間tの経過後、反応器を冷却し、かつ脱気することにより、重合を停止させ、次いで得られたこのポリマーをメタノール中で沈殿させる。乾燥を実施した後、質量mのポリマーを得る。

これら最初の3つのテストについては、使用した該助触媒は、以下のモル比の、ブチルリチウムと水素化イソブチルアルミニウム(以下の本発明の説明において、これらは夫々BuLiおよびHDIBAと記す)との混合物からなる :

BuLi / HDIBA / ネオジム = 10 / 10 / 1

30

第四のテストに関連して、使用する助触媒は、該ネオジムに対するモル比20/1の、ブチルオクチルマグネシウム(以下、BOMAGと記す)からなる。

以下の表Iは、操作条件および上記4つのテストにおいて得られた結果を示す。

【0020】

【表1】

表I

テスト	x (mg)	モノマー 混合 物中 のy (%)	コポリマー 中のブタ ジエン(%)	コポリマーへの該ブタジエン 挿入の立体化学			助触媒	t (分)	m (g)
				%1,2	%1,4 -トラン ス	%トラン ス1, 2-シクロヘキ サン			
1	29	0	0	--	--	--	BuLi+HDIBA	30	20
2	32	3.9	3.5	4	96	0	BuLi+HDIBA	80	3.7
3	36	21.2	16.4	3	97	0	BuLi+HDIBA	260	2
4	16	4.5	9.5	8.6	85.2	6.2	BOMAG	132	1.2

40

50

## 【0021】

テストNo.3において得られたコポリマーの「エチレン-ブタジエン」鎖形状の統計量を決定しようと試みた。

アベンディックスIIに記載の方法を利用して、このコポリマーについて以下のような情報を得た：

ロック指数 は、1.12に等しく；および

ロック指数 交互 (同一の組成を持つ完全に交互配列のコポリマーに対応)は、1.19に等しい。

このコポリマーは、これら形状に関して交互配列となる傾向をもつものと推定することができる。

10

## 【0022】

エチレンおよびイソプレンの共重合法：

上記式： $[(C_5H_4)SiMe_3]_2NdCl$ で示される上記の有機金属錯化合物を、本実施例1、第1)章に記載したものと同一の方法に従って、合成する。

## 【0023】

3つのテストを実施したが、その各々は、反応器に、300mlのトルエン、x (mg)の式： $[(C_5H_4)SiMe_3]_2NdCl$ で示される上記の錯化合物、BuLi、HDIBAおよびy (ml)のイソプレンを含む溶液の導入に相当する。

該BuLiおよびHDIBAは、以下のような割合となるように導入する：

BuLi/ネオジム=10およびHDIBA/ネオジム=10

20

反応器内の温度を80<sup>o</sup>Cに高め、かつエチレンを上記の溶液に添加する。反応器内の圧力は、一定値に維持され、かつ4バールに等しい。

ある時間tの経過後、反応器の冷却および脱気によって重合を停止させ、次いで得られたコポリマーをメタノール中で沈殿させる。

以下の表IIは、操作条件および上記3種のテストについて得られた結果を示す。

## 【0024】

## 【表2】

表II

テ ス ト	x (mg)	y (ml)	該コボ リマー 中のイ ソプレ ン(%)	該コポリマーへの 該イソプレン挿入 の立体化学			助触媒	t (分)	m (g)
				%1, 2	%1, 4	%3, 4			
1	49.5	1	0.98	2.3	89.7	8.0	BuLi+HDIBA	60	3.37
2	48.2	3	0.96	2.3	89.6	8.1	BuLi+HDIBA	60	2.42
3	45.2	10	3.8	1.6	90.9	7.5	BuLi+HDIBA	60	1.29

30

## 【0025】

実施例2：上記式： $[(C_5H_3)SiMe_3]_2SiMe_2NdCl$  (上記一般式“B”)に対応する、中性の架橋型有機金属錯化合物：クロロ(μ-ジメチルシリル)ビス(5-トリメチルシリルシクロベントジエニル)ネオジムを含む触媒系

40

式： $[(C_5H_4)SiMe_3]_2SiMe_2$ で示される化合物の合成：

式： $Li[(C_5H_4)SiMe_3]$ で示される化合物16mmol、 $Me_2SiCl_2$ の8mmol、THF80mlを、シュレンクチューブに導入する。この混合物と一緒に一夜、周囲温度にて攪拌する。次いで、THFの一部を蒸発させ、ヘプタンを添加する。引き続き、得られたこの溶液を加水分解し、 $NH_4Cl$ で飽和させた水性溶液で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させる。次いで、該THFを蒸発させ、最終的に得られる生成物は、粘性のあるオイルであり、これが上記式の化合物に対応する。

式： $[(C_5H_3)SiMe_3]_2SiMe_2Li_2$ で示される塩の合成：

7mモルの上記式： $[(C_5H_4)SiMe_3]_2SiMe_2$ で示される上記化合物を含むTHFの溶液を含有する

50

、シュレンクチューブに、14mmolのBuLiを0<sup>°</sup>にて徐々に添加する。次いで、この混合物を一緒に周囲温度にて6時間攪拌し、引き続き得られた生成物を、ヘプタンの添加によって沈殿させる。次いで、この沈殿を濾別し、ヘプタンで洗浄し、真空下で乾燥する。かくして、上記の塩を得る。

## 【0026】

上記式：[(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)SiMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>]NdClで示される有機金属錯化合物の合成：

THF中の4mmolの無水NdCl<sub>3</sub>溶液を、一夜還流攪拌する。次いで、4mmolの上記式：[(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)SiMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>Li<sub>2</sub>で示される該塩を、この懸濁液に添加する。次に、この混合物を、第一段階において周囲温度にて4時間、次いで第二段階においてTHF中で還流しつつ24時間攪拌する。該THFを蒸発させ、トルエンを添加する。この塩を濾別し、次に濃縮後に最終的に得られる生成物を、-10<sup>°</sup>にて結晶化する。かくして、標記の有機金属錯化合物が得られる。

この錯化合物の元素分析は、炭素原子および水素原子について、以下のような割合を与える：

%C=42.8および%H=5.75

## 【0027】

この有機金属錯化合物を、RMN<sup>1</sup>H技術を利用して、300MHzにて特徴付けを行った。この技術により、2つの集団が観測され、その各々の積分値は、3個のプロトンに相当する。即ち、2.13ppmの第一の集団および-8.97ppmの第二の集団は、各々この化合物のSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>におけるプロトンを表す。

最後に、-2.99ppmの集団が観測されたが、その積分値は、この錯化合物の2つの置換基：Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>中の18個のプロトンを表す。

C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>のプロトンに対応するピークが検出されないことに気付くであろうが、これは恐らくこれらピークが極めてブロードであることによるものと思われる。

## 【0028】

共重合方法：

実施例1の手順に従って、但し、式：[(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>)SiMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>]NdClで示される化合物を有機金属錯化合物として使用し、3種のテストを実施する。

これら3種のテスト各々に対して、使用した助触媒は、以下のようなモル比の、BuLiとHDIBAとの混合物からなる：

BuLi / HDIBA / ネオジム=10/10/1

以下の表IIIは、これら操作条件および上記3種のテストで得られた結果を示すものである。

## 【0029】

## 【表3】

表 III

テスト	X (mg)	モノマー 混合 物中 のy (%)	該コポリマー中の アタジエン (%)	該コポリマーへのアタジエン 挿入の立体化学			助触媒	t (分)	m (g)
				%1,2 -トラン ス	%1,4 -トラン ス	%トランス1, 2-シクロヘキ サン			
1	31	5.4	6.9	2	98	0	BuLi+HDIBA	30	13.5
2	30	43	41	2.5	97.5	0	BuLi+HDIBA	120	4.8
3	36	80	61.5	4.5	95.5	0	BuLi+HDIBA	900	0.5

## 【0030】

テストNo.2で得られたコポリマーについて、該「エチレン-アタジエン」鎖形状統計量の決定を試みた。

アベンディックスIIに記載の方法を利用することによって、このコポリマーについて、以

10

20

30

40

50

以下の情報を得た：

1.69に等しいブロック指数、および、

1.78に等しいブロック指数 交互 (同一の組成をもつ完全に交互配列のコポリマーに対応)

。

このコポリマーは、これら鎖形状について、交互配列を取る傾向をもつものと推定できる

。

### 【0031】

実施例3：式： $(C_{13}H_9)_2NdCl$  (一般式「A」)に対応する、中性の非-架橋型有機金属錯化合物：クロロビス(5-フルオレニル)ネオジムを含む触媒系

式： $C_{13}H_9Li$ で示される塩の合成：

10

環境温度にて、ヘプタン中で、式： $C_{13}H_{10}$ を持つ化合物39mmolを、一夜39mmolのBuLiと反応させ、次いで還流させつつ3時間反応させる。得られた塩を、ヘプタンで洗浄し、次いで真空下で乾燥する。かくして、標記の塩を得る。

### 【0032】

式： $(C_{13}H_9)_2NdCl$  の有機金属錯化合物の合成：

1.6mmolの $NdCl_3$ を、THF中で一夜還流攪拌する。得られたこの懸濁液を、周囲温度にて冷却し、次いで式： $C_{13}H_9Li$ を有する塩3.25mmolを添加する。この混合物を一夜周囲温度にて攪拌し、次いでTHFと共に4時間還流する。THFを蒸発させた後、得られる生成物をトルエンで抽出し、次いで該生成物を真空下での蒸発によって回収する。かくして、標記の有機金属錯化合物を得る。

20

### 【0033】

共重合方法：

実施例1の手順に従って、4種のテストを実施したが、唯一の手順における違いは、有機金属錯化合物として、式： $(C_{13}H_9)_2NdCl$ で示される化合物を使用した点にある。

これら最初の3つのテストにおいて、使用した助触媒は、以下のようなモル比率にある、BuLiとHDIBAとの混合物からなる：

BuLi/HDIBA/ネオジム=10/10/1

第四のテストにおいて、使用した助触媒は、ネオジムに対するモル比率20/1の、ブチルオクチルマグネシウムからなる。以下の表IVは、これら操作条件および上記4種のテストについて得られた結果を示す。

30

### 【0034】

#### 【表4】

表IV

テス ト	x (mg)	モノマー混 合物中 の y (%)	コポリマ ー中の ブタジ エン,%	コポリマー中のブタジエン挿入の立体化 学				助触媒	t (分)	m (g)
				%1,2 ラス	%1,4 ト ラス	%1,4 シス	%トラン ス 1,2 シク ロヘキサン			
1	24.9	4	3.6	8	82	0	10	BuLi+ HdiBA	65	2.7
2	24.5	20	9.2	9	79-83	0	12-7	BuLi+ HdiBA	120	1.7
3	26	30	42	13	75	9	3	BuLi+ HdiBA	1560	0.8
4	24.4	4.5	4	6	87.5	0	6.5	BOMA G	100	1.2

## 【0035】

テストNo.3で得られたコポリマーについて、「エチレン-ブタジエン」鎖形状の統計量の決定を試みた。

アベンディックスIIに記載の方法を利用することによって、このコポリマーについて、以下の情報を得た：

0.4に等しいブロック指数；および、

1.7に等しいブロック指数<sub>交互</sub>（同一の組成をもつ完全に交互配列のコポリマーに対応）。

このコポリマーは、これら鎖形状について、交互配列を取る傾向をもつものと推定できる。

## 【0036】

実施例4：式： $[(C_{13}H_8)_2SiMe_2]NdCl$ （一般式「B」）に対応する、中性の架橋型有機金属錯化合物：クロロ（μ-ジメチルシリル）ビス（5-フルオレニル）ネオジムを含む触媒系式： $Me_2Si(C_{13}H_9)_2$ で示される化合物の合成：

18mmolの $C_{13}H_{10}$ および18mmolの水素化ナトリウムを、THF中で一夜還流攪拌する。次に、8.1mmolの $Cl_2SiMe_2$ をこの混合物に添加し、次いで得られる溶液を周囲温度にて3時間攪拌する。次に、THFの幾分かを蒸発させ、次いでヘプタンを添加する。得られる有機層を加水分解し、数回に渡り $NH_4Cl$ で飽和させた水性溶液で抽出する。次に、この溶媒を蒸発させ、かつ該抽出液を真空下で60℃にて乾燥させた後、上記式に対応する化合物を最終的に回収する。

## 【0037】

式： $Me_2Si(C_{13}H_8)_2Li_2$ をもつ塩の合成：

上記式： $Me_2Si(C_{13}H_9)_2$ で示される化合物4.4mmolおよびBuLi 13mmolを、トルエン中で周囲温度にて一夜、次いで50℃にて3時間攪拌する。上記式に相当する塩からなる沈殿を得、これをヘプタンで洗浄し、次いで真空下で乾燥させる。

式： $[(C_{13}H_8)_2SiMe_2]NdCl$ を有する有機金属錯化合物の合成：

THF中で、2mmolの $NdCl_3$ を一夜還流しつつ攪拌する。次いで、2.1molの該塩を0℃にて添加し、次に得られた混合物を22時間還流しつつ攪拌する。次いで、THFを蒸発させ、トル

10

20

30

40

50

エンによって抽出し、次いで該トルエンを蒸発させることにより、標記の有機金属錯化合物を回収する。

エチレンおよびブタジエンの共重合法：

5種のテストを、実施例1の手順に従って実施したが、該手順とは、有機金属錯化合物として、式：[(C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>]NdClで示される化合物を使用した点において異なる。

はじめの2種のテストでは、使用した助触媒は、以下のモル比率のBuLiとHDIBAとの混合物からなる：

BuLi/HDIBA/ネオジム=10/10/1

第三および第四のテスト各々については、使用した助触媒は、ネオジムに対するモル比率20/1の塩化ブチルマグネシウムからなる。

第五のテストについては、使用した助触媒は、ネオジムに対するモル比率2/1のBuLiからなる。

以下の表VIは、これら操作条件および上記5種のテストについて得られた結果を示す。

【0038】

【表5】

表V

テ ス ト	x (mg)	モノマー混 合物中 のy,%	コボリマー 中のブ タジエ ンの% ,%	コボリマーへのブタジエン挿入 の立体化学			助触媒	t (分)	m (mg)
				%1,2 トランス	%1,4 トランス	%トランス 1,2 シクロヘ キサン			
1	21.3	5	4	18	23	58	BuLi+HDIBA	70	9.9
2	25.8	20	10.2	23.5	28.5	48	BuLi+HDIBA	135	3
3	18.9	5	3.9	20	18	62	ブチルMgCl	65	12.1
4	17.3	19	21	28	22	50	ブチルMgCl	60	2.8
5	19.2	4.5	5.4	23	23	54	BuLi	60	3.7

【0039】

エチレンおよびイソプレンの共重合法：

上記式：[(C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>]NdClで示される有機金属錯化合物を、本実施例4の第1)章に記載した方法と同様にして、合成する。

実施例1の第2)章に記載したものと同一の方法に従って、テストを行う。

以下の表VIは、これら操作条件およびこのテストについて得られた結果を示す。

【0040】

【表6】

表VI

x (mg)	Y (ml)	コポリマー 中のイソ ブレ%, %	コポリマーへのイソブレ挿入の 立体化学			助触媒	t (分)	m (g)
			%1,2	%1,4	%3,4			
31.1	1	2.12	1.6	21.5	76.9	BuLi+HDIB A	6	4.30

## 【0041】

10

実施例5：式： $(C_5Me_5)_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ に対応する既知の有機金属錯化合物を含む触媒系  
式： $Li(C_5Me_5)$ で示される塩の合成：

29.9mmolのBuLiを、ヘプタン中の29.9mmolの $HC_5Me_5$ に0℃にて添加する。この混合物を周囲温度にて一夜攪拌する。かくして得た塩 $Li(C_5Me_5)$ を洗浄し、次いで真空中で乾燥する。

式： $(C_5Me_5)_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ で示される有機金属錯化合物の合成：

ネオジムトリクロリド $NdCl_3$  9.2mmolを、テトラヒドロフラン(THF)中で、一夜還流しつつ攪拌する。次に、このようにして得たこの懸濁液を0℃にし、次いで18.4mmolの式： $Li(C_5Me_5)$ で示される塩を添加する。この混合物を一夜還流しつつ攪拌する。次いで、THFを蒸発させ、次に得られた溶液にエーテルを添加する。次いで、得られた溶液を濾過し、更に濃縮する。最後に、-30℃にて結晶化させることによって、上記式に相当する有機金属錯化合物を得る。

## 【0042】

20

エチレンおよびブタジエンの共重合法：

2種のテストを、実施例1の手順にしたがって実施したが、該手順とは、上記式： $(C_5Me_5)_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ で示される化合物を有機金属錯化合物として使用した点において異なる。以下の表VIIは、これらの操作条件および助触媒として、10/10/1に等しいブチルリチウム/HDIBA/ネオジムの比率をもつ、BuLiとHDIBAとを含む上記の混合物を使用して得た結果を示す。

## 【0043】

30

## 【表7】

表VII

テ ス ト	x (mg)	モノマー 混合 物 中の y	コポリマー中 のブタジエ ン,%	コポリマーへのブタジエン挿入の 立体化学			助触媒	t (分)	m (g)
				%1,2	%1,4	%トランス トランス 1,2 シクロヘ キサン			
1	18.7	5	0.6	30	70	0	BuLi+HDIBA	65	1.6
2	14.4	5	0.6	76	24	0	BuLi+HDIBA	60	1.4

## 【0044】

アベンディックスI

エチレンと共にジエンとのコポリマーにおける、共役ジエン挿入部分の微細構造の決定方  
法

40

表記法の説明：本アヘンディックスにおけるあらゆる図解および表において、以下の表記法を使用する：

T : 1,4-トランス位に挿入されたブタジエンまたはイソプレン単位；

C : 1,4-シス位に挿入されたブタジエンまたはイソプレン単位；

L : 1,4-シスまたはトランス位に挿入されたブタジエン単位；

V : 1,2位に挿入されたブタジエン単位；

Cy : 環状に挿入されたブタジエン；

E : エチレン単位；および

B : ブタジエン単位。

1) エチレンとブタジエンとのコポリマーについて：

10

a) RMN<sup>13</sup>Cスペクトルを基にして：

コポリマーにおける種々のレベルにあるブタジエンの割合を決定するためには、RMN<sup>13</sup>Cスペクトルを得る必要がある。

【0045】

幾つかの場合において、このスペクトルは、以下の表4に示されているように、環構造の特性線を有する。従って、そのRMN<sup>1</sup>Hスペクトルから簡単にブタジエンのレベルを計算することは不可能である。事実、これらのRMN<sup>1</sup>Hの環から得られる共鳴はエチレンのCH<sub>2</sub>の領域にあり、別々に評価することはできない。

この特殊な場合においては、ブタジエンのレベルは、RMN<sup>13</sup>Cスペクトル線の積分値の決定を基にして、計算される。

20

エチレンとブタジエンとのコポリマーについては、ブタジエンは、以下に記載する4つの型の挿入モードに従って、該コポリマーの鎖中に挿入できる：

1,4-トランス(以下の図解1を参照)；

1,4-シス(以下の図解2を参照)；

1,2(以下の図解3を参照)；

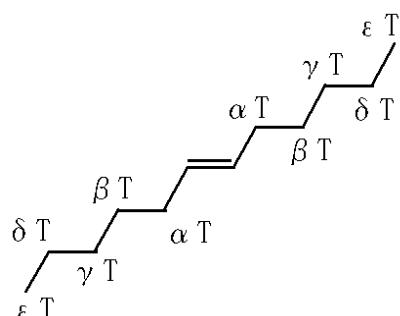
トランス1,2-シクロヘキサン環(以下の図解4を参照)。

【0046】

図解1：コポリマー鎖中の、1,4-トランスに挿入されたブタジエン単位および孤立型における、種々の炭素原子を表すのに使用する表記法

【化5】

30

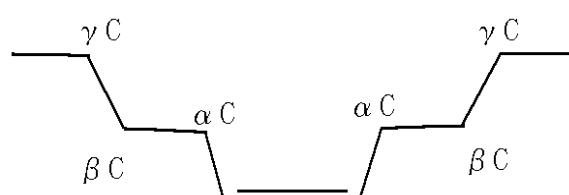


【0047】

40

図解2：コポリマー鎖中の、1,4-シスに挿入されたブタジエン単位および孤立型における、種々の炭素原子を表すのに使用する表記法

【化6】

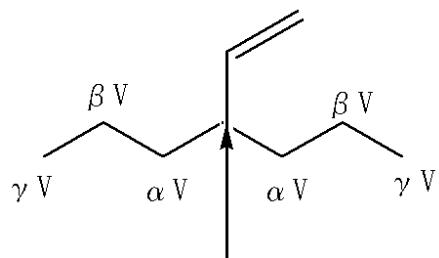


【0048】

50

図解3：コポリマー鎖中の、1,2位に挿入されたブタジエン単位および孤立型における、種々の炭素原子を表すのに使用する表記法

## 【化7】



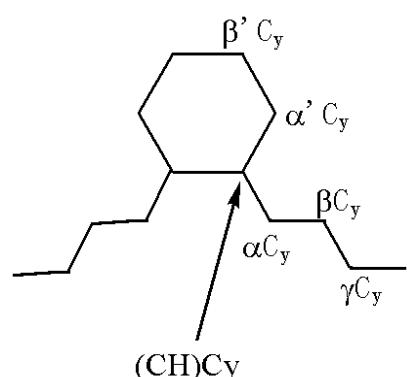
10

(CH)V

## 【0049】

図解4：コポリマー鎖中の、孤立トランス1,2シクロヘキサン形状で挿入されたブタジエン単位における、種々の炭素原子を表すのに使用する表記法

## 【化8】



20

## 【0050】

これら炭素原子の殆どは、これらに特異的な周波数において共鳴し、ポリエチレン鎖における炭素原子共鳴の周波数には対応しない。以下の表1～4は、これら炭素原子に対する、および挿入の上記型各々に対する化学シフト δ の値をまとめたものである。

30

## 【0051】

## 【表8】

表1. 1,4-シスのブタジエン挿入と、その特徴的な化学シフト

積分	炭素原子の型	δ (ppm)
13	αC	27.88

## 【0052】

40

## 【表9】

表2. 1,2のブタジエン挿入の特性線

積分	炭素原子の型	$\delta$ (ppm)
	(CH)V	44.27
9	$\alpha$ V	35.48
10	$\beta$ V	27.51
	$\gamma$ V	30.22

10

## 【0053】

## 【表10】

表3. トランス(1,2)シクロヘキサン形態でのブタジエン挿入の特性線

積分	炭素原子の型	$\delta$ (ppm)
	(CH)Cy	42.02
	$\alpha$ Cy	33.99
	$\alpha'$ Cy	32.26
	$\gamma$ Cy	30.59
11	$\beta$ Cy	27.02
12	$\beta'$ Cy	26.67

20

## 【0054】

## 【表11】

表4. (1,4)トランスに挿入されたブタジエン単位における、炭素原子の化学シフト

積分	炭素原子の型	$\delta$ (ppm)
1	$\Gamma$ $\delta$ TEET	
2	$\gamma$ TEEE, $\beta$ $\gamma$ TET	
3	$\Delta$ $\varepsilon$ TEEET	
4	$\Delta$ teeee	
4'	$\varepsilon$ TEEEE, $\beta$ $\varepsilon$ TEET	
5	EE および $\beta$ TEEE	
6	$\alpha$ $\delta$ TET	
7	$\alpha$ TEE	
8	$\alpha$ $\beta$ TT	

30

40

50

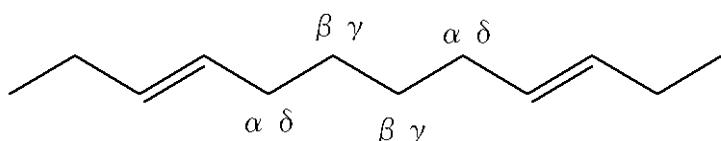
## 【0055】

本発明に従って得られた、エチレンとブタジエンとのこれらコポリマーについて種々の型の鎖形状がRMN<sup>13</sup>Cスペクトル法によって検出されている。これら鎖形状は以下の図解5～8に示されている。これら鎖形状にある種々の炭素原子を命名するために、2種のギリシャ文字を使用している。

## 【0056】

図解5：TET鎖形状にある炭素原子を記載するのに使用する表記法

## 【化9】

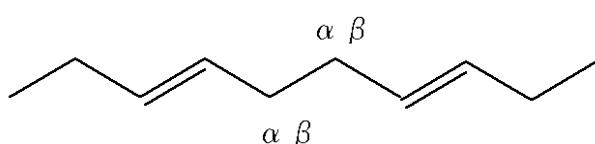


10

## 【0057】

図解6：TT鎖形状にある炭素原子を記載するのに使用する表記法

## 【化10】

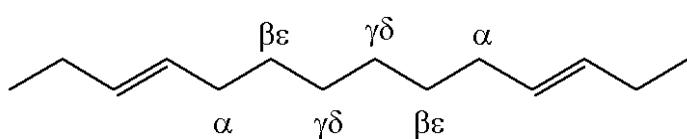


20

## 【0058】

図解7：TEET鎖形状にある炭素原子を記載するのに使用する表記法

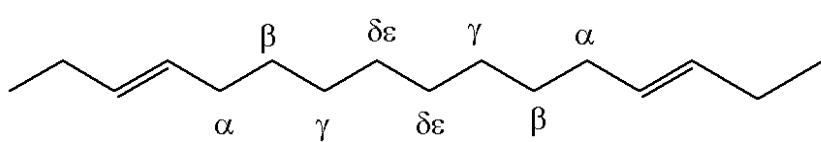
## 【化11】



## 【0059】

図解8：TEEET鎖形状にある炭素原子を記載するのに使用する表記法

## 【化12】



30

## 【0060】

コポリマー鎖に孤立した状態で挿入されたブタジエン単位の場合におけるように、これらの鎖形状における炭素原子の幾つかは、これらに特異的な周波数において共鳴する。これに対応する化学シフトの値も、上記表4(各炭素原子の型に関連する欄における大文字は、関連する鎖形状の型を特定する)に記載されている。

コポリマーの組成は、上記表1～4に記載されている、幾つかのスペクトル線の積分値を基にして、決定された。これらは、以下のように標記できる：

$$T = (6 + 7 + 8)/2; \quad V = (9 + 10)/4; \quad Cy = (11 + 12)/4; \quad C = 13/2$$

$$2E = (26.8\text{ppm} \sim 31.5\text{ppm} \text{の積分}) + (12 + 9)/2$$

次いで、これらの値を百分率に換算する。

## 【0061】

b) RMN<sup>1</sup>Hスペクトルに基く分析：

RMN<sup>13</sup>Cスペクトルに環の特性線が存在しない場合には、コポリマーに挿入されたブタジエンのレベルは、そのRMN<sup>1</sup>Hスペクトルから、より正確かつ簡単に計算することができる。

しかし、この計算は、該ブタジエンがシスまたはトランスの何れの状態で挿入されているかを決定することはできない。これによれば、単に1,4-配座にて挿入されたブタジエンの全割合が得られるに過ぎない。RMN<sup>13</sup>Cスペクトルによれば両者の型の挿入が起こっている

40

50

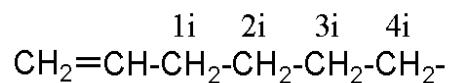
場合には、上記の章による計算を実施して、どのような割合でこれら挿入が起こっているかを決定する必要がある。

さもなければ、この計算を、表5に記載した幾つかのスペクトル線の積分に基いて実施する。図解8は、ビニル末端の重要性を示すものである。

【0062】

図解9：種々のプロトンを表すのに使用する表記法

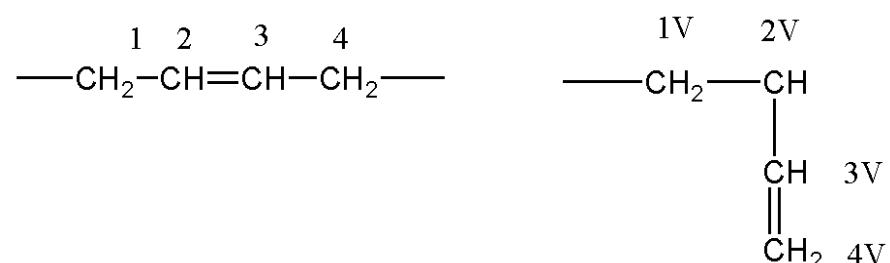
【化13】



ビニル末端

【0063】

【化14】



10

20

【0064】

【表12】

表5. エチレン/ブタジエンコポリマー、並びに鎖末端のRMN<sup>1</sup>Hにおける特性線

積分	$\delta$ (ppm)	プロトンの型	プロトンの数
$I_1$	0.87;0.89	鎖末端における $\text{CH}_3$	
	1.30	1V	2
		エチレンの $\text{CH}_2$	4
	2	1+4	4
		2V	1
		ビニル末端の $\alpha$ 位の $\text{CH}_2$	2
$I_2$	4.9	ビニル末端の $\text{CH}_2=$	2
		4V	2
$I_3$	5.40	2+3	2
$I_4$	約 5.55	3V	1
$I_b$	約 5.75	ビニル末端の CH	1

30

40

【0065】

従って、以下のように記載することができる。

$$T \text{ または } C = I_3 \div 2 ; V = I_4 ; E = [I_1 - 2 \times I_3 - 3 \times I_4 + 4 \times I_5] \div 4$$

これらの値は、容易に百分率に換算できる。

50

## 【0066】

2) エチレンとイソプレンとのコポリマーに関連して：

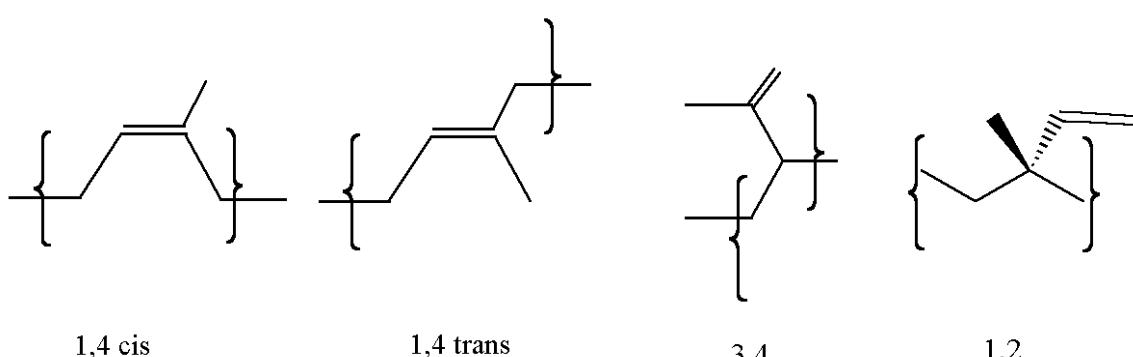
これらコポリマーへのイソプレンの挿入割合を決定するために、該コポリマーのRMN<sup>13</sup>CおよびRMN<sup>1</sup>Hの両方のスペクトル測定を行った。

イソプレンは、以下の図解10に示すような、4つの型に従って、該コポリマー鎖中に挿入することができる。

## 【0067】

図解10：様々な型のイソプレンの挿入状態

## 【化15】



## 【0068】

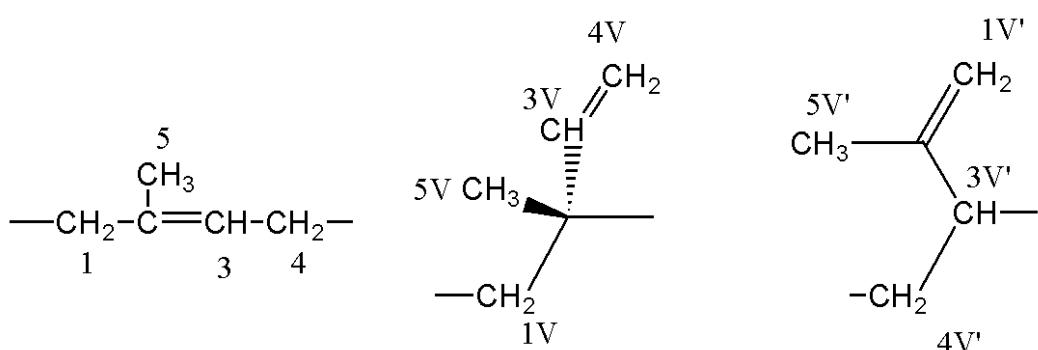
RMN<sup>13</sup>Cスペクトルの観測により、この場合には、エチレンとブタジエンとのコポリマーとは異なり、環は形成されないことが示された。

1,2、3,4および1,4位への挿入レベルは、RMN<sup>1</sup>Hスペクトルを基にして決定される。これら挿入の特性線が<sup>1</sup>Hスペクトル中に存在する。これらを以下の表6にまとめた。使用した表記法を、以下の図解11に記載する。

## 【0069】

図解11：種々のプロトンを示すのに使用した表記法

## 【化16】



## 【0070】

## 【表13】

表6. エチレンとイソプレンとのコポリマーの、RMN<sup>1</sup>Hにおける特性線

40

積分	ppm 単位での $\delta$	プロトンの型	プロトン数
S 5	5.6~5.8	3V	1
S 3	5.05~5.25	3	1
S 2	4.82~5.05	4V	2
$S_1$	4.42~4.82	1V	2
	1.99	1+4	4
		3V	1
	1.59	5V および 5 1,4-トランス	3 3

10

## 【0071】

 $1,4=S_3; 3,4=S_1/2; 1,2=S_2/2; E=[0.5\text{ppm} \sim 2.5\text{ppm} \text{の積分}] - [7*S_3 + 3*S_1 + 5*S_5]$ 

これらの値は、容易に百分率に換算できる。

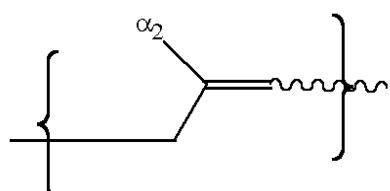
20

RMN<sup>13</sup>Cスペクトルは、イソプレンの挿入が、1,4-シスであるか、1,4-トランスであるかを決定することを可能とする。というのは、これら挿入の特性線が、このスペクトル図に存在するからである(表7)。

## 【0072】

表記法 : 1,4-シス(C)または1,4(T)における挿入

## 【化17】



30

## 【0073】

## 【表14】

表7. 1,4のイソプレンの挿入による特性線

積分	炭素原子の型	$\delta$ (ppm)
1	$\alpha_2$ (シス)	23.48
2	$\alpha_2$ (トランス)	16.05

40

1,4-シスの割合(%)= $1/(1+2)$ ; 1,4-トランスの割合(%)= $2/(1+2)$ 

## 【0074】

## アベンディックスII

エチレンとブタジエンとのコポリマーにおける、「エチレン-ブタジエン」鎖形状の統計

量の決定方法

表記法 : ttは、コポリマーのTTダイアド(dyads)部分を表す。

eeは、コポリマーのEEダイアド部分を表す。

50

beは、コポリマーのBEまたはEBダイアド部分を表す。

eは、コポリマーのエチレン部分を表す。

bは、コポリマーのブタジエン部分を表す。

これら定義によれば、以下のように書き表すことができる : ee=EE / (EE+BE+TT) ; be=BE / (E+E+TE+TT) ; e=E / (E+B) ; b=B / (E+B)。ここで、

TTは、RMN<sup>13</sup>Cスペクトルを基にして計算された、コポリマー中のTTダイアドの数である。

EEは、RMN<sup>13</sup>Cスペクトルを基にして計算された、コポリマー中のEEダイアドの数である。

BEは、RMN<sup>13</sup>Cスペクトルを基にして計算された、コポリマー中のBEまたはEBダイアドの数である。

Eは、RMN<sup>13</sup>Cスペクトルを基にして計算された、コポリマー中のエチレン単位の数である

10

。

Tは、RMN<sup>13</sup>Cスペクトルを基にして計算された、コポリマー中のブタジエン1,4-トランス単位の数である。

### 【 0 0 7 5 】

該コポリマーの統計的な構造を評価するための、プロック指数 の決定 :

幾つかのコポリマーについては、TTダイアドの存在に特徴的な線が、RMN<sup>13</sup>Cスペクトル中に現れる。その値は、アベンディックスIの表4に与えられている。

が計算されていないコポリマーについては、そのブタジエン単位は鎖中で孤立した状態にある。

このプロック指数は、以下のような比で定義される :

20

$$=(be)/(be)_{\text{統計}}$$

ここで、(be)は、分析されたコポリマー中の、BEまたはEBダイアドの反応を表す。また、(be)<sub>統計</sub>は同一の組成を持つランダムコポリマーのBEまたはEB部分を表す。

均質なランダムコポリマーについては、(be)<sub>統計</sub>=2.e.bが得られ、またその結果該プロック指数 は、以下のように書き表すことができる :

$$=(be)/(2.e.b)$$

### 【 0 0 7 6 】

与えられたコポリマーに対して、このプロック指数 は、同一の組成を持つコポリマーの、完全な交互プロック指数 <sub>交互</sub>と比較した場合においてのみ、該コポリマーの構造に関する情報を与えるであろう。定義により、b < eである場合(即ち、本発明によるコポリマー全ての場合)、以下の関係式が得られる :

30

$$\text{交互} = 1/e$$

従って、および <sub>交互</sub>を決定するためには、b、e、ee、ttおよびbe、並びにB、E、EE、BBおよびBEを知る必要がある。これら最後のパラメータの値は、該RMN<sup>13</sup>Cスペクトル線の積分値(アベンディックスIを参照のこと)の幾つかを基にして、計算することができる。これら積分は、以下の式に現れる。

以下の式が得られる :

$$BE=(1+2+6+7)/2+13+9+11; 2BB=8; 2B=6+7+8+(9+10)/2+(11+12)/2+13$$

$$2E=[26.8\text{ppm} \sim 31.5\text{ppm} \text{の積分}]+(12+9)/2-13; EE=E-(BE)/2$$

エチレン/ブタジエン鎖形状の統計的分析に関する結論 :

40

が低いほど、コポリマーは、プロックコポリマーとなる傾向をもつ。

が、<sub>交互</sub>に近ければ近いほど、コポリマーは交互配列をとる傾向をもつ。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100067013  
弁理士 大塚 文昭  
(74)代理人 100082005  
弁理士 熊倉 穎男  
(74)代理人 100065189  
弁理士 宍戸 嘉一  
(74)代理人 100096194  
弁理士 竹内 英人  
(74)代理人 100074228  
弁理士 今城 俊夫  
(74)代理人 100084009  
弁理士 小川 信夫  
(74)代理人 100082821  
弁理士 村社 厚夫  
(74)代理人 100086771  
弁理士 西島 孝喜  
(74)代理人 100084663  
弁理士 箱田 篤  
(72)発明者 ファニー パルボタン  
フランス エフエール - 6 3 0 0 0 クレルモン フェラン ブールヴァール アリストイード  
ブリアン 5 6  
(72)発明者 クリストフ ボワソン  
フランス エフエール - 6 9 1 0 0 ヴィルールバンヌ リュー レオン ブラン 1 5 5  
(72)発明者 ロジエ スピッツ  
フランス エフエール - 6 9 0 0 6 リヨン リュー ジャン プローカン 3 0

審査官 岩田 行剛

(56)参考文献 特開平06-256419 (JP, A)  
特開平08-245711 (JP, A)  
特開平06-041232 (JP, A)  
特開平07-304829 (JP, A)  
特表昭62-502750 (JP, A)  
特表平06-503603 (JP, A)  
Cui L et al., Preliminary investigations on polymerization catalysis composed of Iant  
hanocene and methylaluminoxane, Polymer Bulletin, 中国, 1998年 3月24日, 40, 729-  
734  
Barbotin F et al., First synthesis of poly(ethene-co-1,3-butadiene) with neodymocene c  
atalysis, Macromolecules, 米国, American Chemical Society, 2000年10月27日, Vol  
ume 33, Number 23, 8521-8523

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4/00-4/82