

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5001000号  
(P5001000)

(45) 発行日 平成24年8月15日 (2012. 8. 15)

(24) 登録日 平成24年5月25日 (2012. 5. 25)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 5/00 (2006. 01)

C O 7 F 5/00 C S P D

C O 8 F 4/52 (2006. 01)

C O 8 F 4/52

C O 7 F 5/00

E

請求項の数 10 (全 81 頁)

(21) 出願番号 特願2006-503716 (P2006-503716)  
 (86) (22) 出願日 平成16年2月18日 (2004. 2. 18)  
 (65) 公表番号 特表2006-518742 (P2006-518742A)  
 (43) 公表日 平成18年8月17日 (2006. 8. 17)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/004941  
 (87) 国際公開番号 W02004/076504  
 (87) 国際公開日 平成16年9月10日 (2004. 9. 10)  
 審査請求日 平成19年2月7日 (2007. 2. 7)  
 (31) 優先権主張番号 60/449, 076  
 (32) 優先日 平成15年2月21日 (2003. 2. 21)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 60/449, 077  
 (32) 優先日 平成15年2月21日 (2003. 2. 21)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 510288530  
 スティロン ヨーロッパ ゲゼルシャフト  
 ミット ベシュレンクテル ハフツング  
 スイス国, ツェーハー 8 8 1 0 ホルゲ  
 ン, ツガーシュトラッセ 2 3 1  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100102990  
 弁理士 小林 良博  
 (74) 代理人 100128495  
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

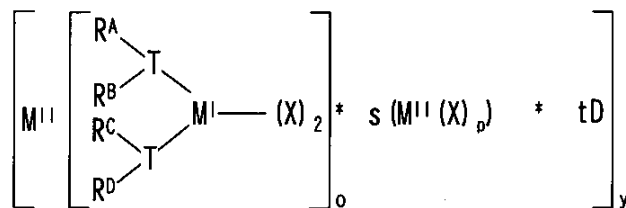
(54) 【発明の名称】 共役オレフィンのホモ重合又は共重合方法

(57) 【特許請求の範囲】

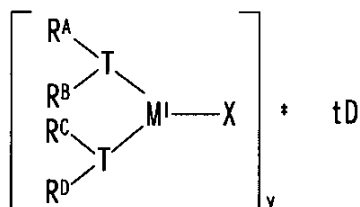
【請求項 1】

下記式：

## 【化 1】



式 Ia



式 Ib

[ 式中、 $M^I$  は元素周期表の第 3 族、第 4 族若しくは第 5 族の金属、ランタニド金属又はアクチニド金属であるが、但し、金属錯体が式 I a 又は I b である場合には  $M^I$  はランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム若しくは元素周期表の第 3 族金属又はアクチニド元素であり；

$M^{II}$  は元素周期表の第 1 族又は第 2 族の一つの金属であり；

T は窒素又は炭素であり；

$R^A$ 、 $R^B$ 、 $R^C$  及び  $R^D$  は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン原子又は 1 ～ 80 個（水素を数えずに）の原子を有する、ヒドロカルビル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル及びヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビルからなる群から選ばれる基であり（ここで、二つのリガンド（ $R^A$ ）（ $R^B$ ）T 及び（ $R^C$ ）（ $R^D$ ）T は  $M^I$  を通してのみ結合される）；

X は、それぞれ独立に、フッ化物、塩化物、臭化物若しくはヨウ化物、又はヒドロカルビル基、ヒドロカルビルシリル基、ハロ - 置換ヒドロカルビル基若しくは - OR 基 [ 式中、R は、それぞれ独立して、水素又は 1 ～ 80 個（水素は数えずに）の原子を有する、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、アシル - 置換ヒドロカルビル、アリールカルボニル - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビル、アシル若しくはアリールカルボニルから選ばれる基であり；

D は、それぞれ独立に、テトラヒドロフラン（THF）、1, 2 - ジメトキシエタン（DME）、トリエチルアミン（TEA）、テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）、ジエチルエーテル（Et<sub>2</sub>O）、一酸化炭素、ホスフィン  $PR^i$  及びホスファイト P（OR）（式中、 $R^i$  は、それぞれ独立に、ヒドロカルビル、シリルである）、チオエーテル、エーテル、ポリエーテル、アミン、ポリアミン、オレフィン、炭素数 4 ～ 40 の共役ジエン、アルコール、ニトリル又はエステルから選ばれる；

s は 0 又は 1 の数であり；

o は 1 又は 2 の数であり；

p は 1、2、3 又は 4 の数であり；

t は 0 ～ 3 の数の 1 つであり；且つ

y は 1 ～ 20 の数の 1 つである ]

10

20

30

40

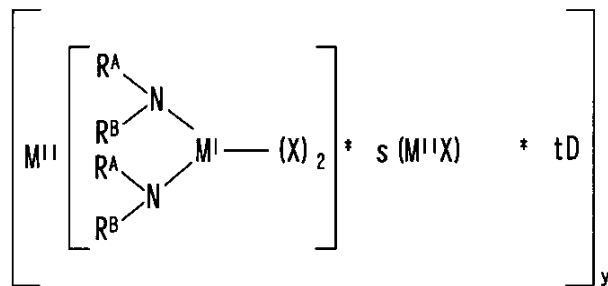
50

の一つに係る金属錯体。

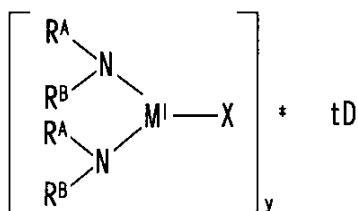
【請求項 2】

A) 式 1 及び 2 :

【化 2】



式 1



式 2

[ 式中、 $\text{M}^{\text{I}}$ はランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム及びプロメチウムであり；

$\text{M}^{\text{II}}$ はリチウム、ナトリウム又はカリウムであり；

Nは窒素であり；

Xは、それぞれ独立に、フッ化物、塩化物、臭化物若しくはヨウ化物、又は -OR 基 [ 30

式中、Rは、それぞれ独立に、水素又は 1 ~ 80 個（水素は数えずに）の原子を有する、  
ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、アシル - 置換ヒドロカルビル、アリアルカルボニル - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビル、アシル及びアリアルカルボニルからなる群から選ばれる基である ] であり、

DはTHF、DME、TEA、テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA)、 $\text{Et}_2\text{O}$ であり；

sは0又は1の数であり；

yは1、2、3、4、5又は6の数であり； 40

tは0、1、2又は3の数であり；

$\text{R}^{\text{A}}$ 及び $\text{R}^{\text{B}}$ は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン原子又は 1 ~ 80 個（水素を数えずに）の原子を有する、ヒドロカルビル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル及びヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビルからなる群から選ばれる基であり；そして

2つの配位子 ( $\text{R}^{\text{A}}$ ) ( $\text{R}^{\text{B}}$ ) Nは $\text{M}^{\text{I}}$ を介してのみ結合している) によって表わされる少なくとも1種の金属錯体；並びに

B) a)  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 有機硼素化合物及び $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 有機アルミニウム化合物の少なくとも一つ

b) ポリマー又はオリゴマーアルモキサン

10

20

30

40

50

c) 非ポリマー相溶性、非配位性、イオン形成性化合物、並びに

d) ヒドロカルビルナトリウム、ヒドロカルビルリチウム、ヒドロカルビル亜鉛、ヒドロカルビルマグネシウムハロゲン化合物及びジヒドロカルビルマグネシウムから選ばれる少なくとも 1 種の活性剤

の A) 及び B) を - 78 ~ 250 の温度で反応媒体中で一緒にした反応生成物である、エチレン系不飽和付加モノマーの重合又は共重合を触媒するのに適した金属錯体触媒。

【請求項 3】

反応媒体が、温度 - 5 ~ 160 の、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素及びハロ炭化水素の少なくとも 1 種から選ばれたものである請求項 2 に記載の触媒。

【請求項 4】

M<sup>I</sup> がネオジムである請求項 2 に記載の触媒。

【請求項 5】

M<sup>II</sup> がリチウム、ナトリウム又はカリウムであり；

D が THF、DME 又は Et<sub>2</sub>O であり；

X が フッ化物、塩化物、臭化物又はヨウ化物 であり；

s が数 0 であり；そして

y が 1、2、3 又は 4 の数である

請求項 2 に記載の触媒。

【請求項 6】

担体を更に含む請求項 2 に記載の触媒。

【請求項 7】

担体がクレイ、シリカ、層状珪酸塩、アルミナ、活性炭、グラファイト及びカーボンブラックの少なくとも一つから選ばれる請求項 6 に記載の触媒。

【請求項 8】

活性剤が

a) 各アルキル基の炭素数が 1 ~ 4 であるトリアルキルアルミニウム化合物及び

b) それぞれ炭素数が 1 ~ 20 のヒドロカルビル基を有する、ハロゲン化トリ(ヒドロカルビル)硼素化合物又はハロゲン化テトラキス(ヒドロカルビル)硼素もしくはアルミニウム化合物

の組合せを含む請求項 7 に記載の触媒。

【請求項 9】

活性剤が

a) トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート又はテトラキス(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート及び

b) ポリマー又はオリゴマーアルモキサン

の組合せを含む請求項 2 に記載の触媒。

【請求項 10】

活性剤が

a) トリアルキルアルミニウム又はジアルキルアルミニウムヒドリド及び

b) 三フッ化硼素、三塩化硼素、三臭化硼素、三フッ化アルミニウム、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三フッ化スカンジウム又は四フッ化チタン

の組合せを含む請求項 2 に記載の触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属錯体組成物、それらの製造及びエチレン性不飽和付加重合性モノマーの(ホモ)重合によって又はエチレン性不飽和付加重合性モノマーと少なくとも 1 種の異なる型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーとの共重合によってポリマーを製造する触媒としてのそれらの使用に関する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 2 】

更に詳しくは、本発明は、金属錯体、それらの製造及び共役エチレン性不飽和付加重合性モノマーの重合によって又は共役エチレン性不飽和付加重合性モノマーと少なくとも1種の異なる型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーとの共重合によって共役ジエンのポリマーを製造する触媒としてのそれらの使用に関する。

## 【 0 0 0 3 】

使用する金属錯体組成物はランタニド及びアクチニドを含む第3族金属の化合物、好ましくはランタニド化合物、より好ましくはネオジウム化合物と活性剤化合物及び場合によっては触媒担体との組合せである。

## 【 0 0 0 4 】

更に詳しくは、本発明は、少なくとも1個の金属-窒素又は金属-燐結合及びその他に少なくとも1個の金属ハロゲン化物結合、より詳細には少なくとも1個の金属-窒素結合及び少なくとも1個の金属ハロゲン化物結合を含む金属錯体及び触媒の製造並びに共役ジエンのホモポリマー又はコポリマーの製造、好ましくはこれらに限定されるものではないが、1,3-ブタジエンのホモ重合又は1,3-ブタジエンとスチレン又はイソプレンとの共重合による共役ジエンのホモポリマー又はコポリマーの製造用に製造された触媒を使用することに関する。より好ましくは、コポリマーのポリジエン又はポリジエン配列は主にシス単位を含む。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 5 】

共役エチレン性不飽和付加重合性モノマーからのポリマー及びそれらの製造用金属錯体触媒は公知である。

## 【 0 0 0 6 】

ポリマーの分子量及び分子量分布並びにポリジエン部分の微細構造、例えばポリブタジエンの場合にはシス-1,4-、トランス-1,4-及び1,2-ポリブタジエン比についての知識は、望ましい性質を有するポリマーの製造に非常に重要である。いくつかの特許が、得られるポリジエンのいくつかの特性を記載しているが、重合活性を向上させ、且つ魅力的なポリマーシス選択性を保持しながらポリマーの分子量を変化させるための努力はほとんどなされていない。

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 7 】

金属錯体上の配位子の種類及び配列がポリマーの微細構造に対して支配的な影響を及ぼし得るのに対して、金属錯体（プレ触媒）（*precatalyst*）と助触媒との混合物が、ポリマーの分子量及び重合反応の重合活性に支配的な影響を及ぼし得ることを認識することは有益であろう。ポリジエンの望ましい高シス選択性は、適当なプレ触媒を特異的な活性剤と組合せて選択することによって達成し得るが、活性剤成分を含む同一反応条件下におけるプレ触媒の交換はより高いトランス比をもたらす。他方、適当な型及び量の助触媒を選択することによって、ポリジエンの分子量及び重合反応の重合活性を調整することが望ましい。更に、化合物の取り扱い及び貯蔵がより容易にできるように、室温及びそれより高温において乾燥状態で及び溶液中で安定な触媒前駆体及び触媒が必要とされている。さらに、触媒又は触媒成分をそれほど長時間、エージング（攪拌、振盪又は貯蔵）させる必要なく、重合反応器に直接注入し得る触媒成分が得られれば望ましい。特に、溶液重合法又は連続重合法に関しては、液体又は溶解触媒又は触媒成分は、重合容器中への正確な計量供給により適当である。さらに、失活することなく、より長時間、広い温度範囲において安定且つ効率的な共役ジエン用の高活性重合触媒を得ることが非常に望ましい。また、高シス含量且つ高分子量のポリジエンを効率的に製造できれば有益である。高比率のシス-1,4-ポリブタジエンを有する高分子量ポリブタジエンはタイヤのトレッド又はサイドの製造に魅力的な材料である。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 8 】

本発明によれば、1つの型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーの重合又は1つの型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーと少なくとも1種の異なる型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーとの共重合用の金属錯体が提供される。

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

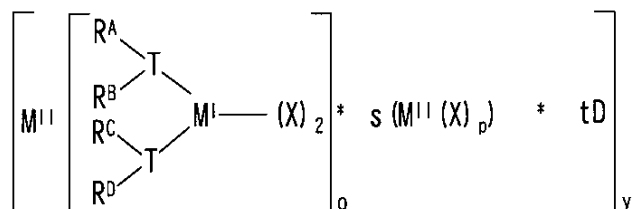
## 【 0 0 0 9 】

本発明の一実施態様によれば、式 I a 及び I b :

## 【 0 0 1 0 】

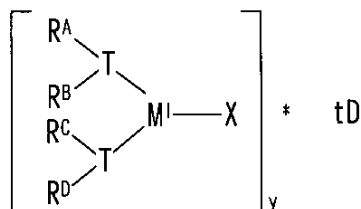
## 【 化 1 】

10



式 I a

20



式 I b

30

## 【 0 0 1 1 】

[ 式中、M<sup>I</sup>はランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム若しくは元素周期表の第3族の金属又はアクチニド元素であり；

M<sup>II</sup>は元素周期表の第1族又は第2族の1つの金属であり；

Tは窒素又は炭素であり；

R<sup>A</sup>、R<sup>B</sup>、R<sup>C</sup>及びR<sup>D</sup>は、それぞれ独立に、水素又は1～80個（水素を数えずに）の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル又はヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビルであり；

基 R<sup>A</sup>及び / 又は R<sup>B</sup>はいずれも、T - M<sup>I</sup> - T 結合基を介する場合を除いて、基 R<sup>C</sup>及び / 又は R<sup>D</sup>のいずれにも結合せず；

40

Xは、それぞれ独立に、60個以下の原子を有するアニオン性配位子基であるが、但し、Xはアミド基、燐化物基、M<sup>I</sup>若しくはM<sup>II</sup>に結合した環状非局在化芳香族基又はM<sup>I</sup>若しくはM<sup>II</sup>に結合した非局在化アリル基ではなく；

Dは、それぞれ独立に、30個以下の非水素原子を有する中性ルイス塩基配位子であり；

s は 0 又は 1 の数であり；

o は 1 又は 2 の数であり；

p は 1、2、3 又は 4 の数であり；

t は 0 ～ 5 の数の1つであり；且つ

50

y は 1 ~ 20 の数の 1 つである ]  
 の 1 つに対応する金属錯体が提供される。

【 0 0 1 2 】

この金属錯体の式量は、好ましくは 25 , 000 g / モル未満、より好ましくは 20 , 000 g / モル未満である。

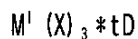
【 0 0 1 3 】

本発明によれば、更に、1 当量の、式 I I に対応する第 3 族金属、ランタニド又はアクチニド化合物と 1 当量超で且つ 3 当量未満の、式 I I I a 及び / 又は I I I b

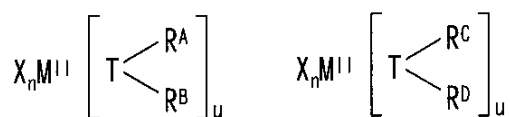
【 0 0 1 4 】

【 化 2 】

10



式 I I



式 I I I a

式 I I I b

20

【 0 0 1 5 】

[ 式中、 $M^I$ 、 $M^{II}$ 、T、 $R^A$ 、 $R^B$ 、 $R^C$ 、 $R^D$ 、t、D 及び X は前記定義の通りであり ;  
 n はゼロ又は 1 の数であり ; 且つ  
 u は 1 又は 2 の数である ]

に対応する第 1 族又は第 2 族錯体との組合せから得られる金属錯体が提供される。

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、更に、式 I a 及び I b [ 式中、 $M^I$ 、 $M^{II}$ 、T、 $R^A$ 、 $R^B$ 、 $R^C$ 、 $R^D$ 、X、D、o、s、p、t 及び y は前記定義の通りであり ; 基  $R^A$  及び / 又は  $R^B$  はいずれも、T -  $M^I$  - T 結合基を介する場合を除いて、基  $R^C$  及び / 又は  $R^D$  のいずれにも結合しない ] の 1 つに対応する金属錯体の製造方法であって、式 I I [ 式中、 $M^I$ 、X、t 及び D は前記定義の通りである ] の化合物を式 I I I a 及び / 又は I I I b [ 式中、 $M^I$ 、 $M^{II}$ 、T、 $R^A$ 、 $R^B$ 、 $R^C$ 、 $R^D$ 、t、D 及び X は前記定義の通りであり ; n はゼロ又は 1 の数であり ; 且つ u は 1 又は 2 の数である ] に対応する、1 当量超で且つ 3 当量未満の第 1 族又は第 2 族化合物とを接触させることを含んでなる方法が提供される。

30

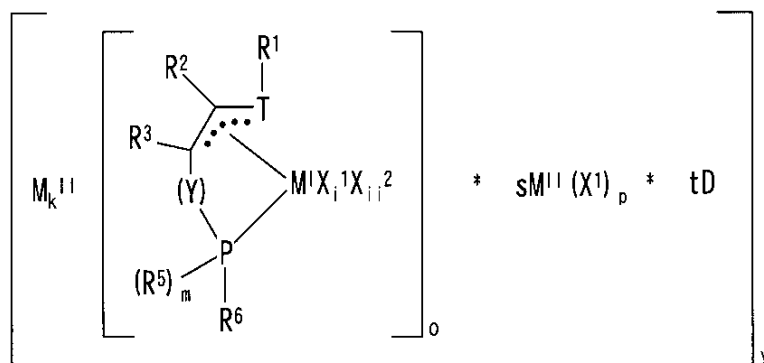
【 0 0 1 7 】

本発明に係る別の実施態様においては、式 V I I の 1 つに対応する金属錯体が提供される。

【 0 0 1 8 】

40

## 【化 3】



式VII

## 【0019】

{ 式中、M<sup>I</sup>は元素周期表の第3族、第4族若しくは第5族の金属、ランタニド金属又はアクチニド金属であり；

M<sup>II</sup>は元素周期表の第1族又は第2族の1つの金属であり；

Tは窒素又は磷であり；

Pは炭素原子、窒素原子又は磷原子であり；

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン原子又は1～80個（水素を数えずに）の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル又はヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビルであり；且つ基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は互いに結合することができ；

Yは2つの基を結合させる二価架橋基であって、1～80個（水素を数えずに）の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル又はヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビルであり、好ましくはYは(CR<sup>11</sup><sub>2</sub>)<sub>a</sub>又は(CR<sup>13</sup><sub>2</sub>)<sub>b</sub>O(CR<sup>14</sup><sub>2</sub>)<sub>c</sub>又は(CR<sup>15</sup><sub>2</sub>)<sub>d</sub>S(CR<sup>16</sup><sub>2</sub>)<sub>e</sub>又は1, 2 - 二置換芳香環系[R<sup>11</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>は1～80個（水素を数えずに）の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル又はヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビルである]であり；

X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、60個以下の原子を有するアニオン性配位子基であるが、但し、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は、Mに結合した非局在化芳香族基又はMに結合した非局在化アリル基ではなく；

Dは、それぞれ独立に、30個以下の非水素原子を有する中性ルイス塩基配位子であり；

sは0、1、2、3又は4の数であり（好ましくは0、1、3又は4であり）；

oは1又は2の数であり；

kは0、1、2、3又は4の数であり；

i、i iは、それぞれ独立に、0、1、2、3又は4の数であり；

pは1又は2の数であり；

mは0又は1の数であり；

a、b、c、d及びeは、それぞれ独立に、1、2、3又は4の数であり；

tは0～5の数の1つであり；且つ

yは1～20の数の1つである}。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 2 0 】

$i$  及び  $i i$  はそ、れぞれ独立に、好ましくは 0、1、2 又は 3 の数であり；好ましくは、 $i$  と  $i i$  との合計は 1、2、3 又は 4 の数の 1 つを表し、従ってゼロであることができない ( $i + i i = 0$ )。

## 【 0 0 2 1 】

前記金属錯体の式量は、好ましくは 250,000 g / モル未満、より好ましくは 200,000 g / モル未満である。

## 【 0 0 2 2 】

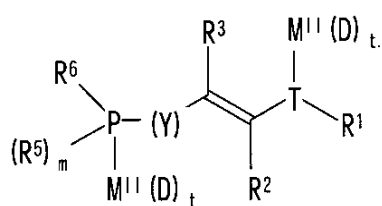
本発明によれば、更に、式 V I I I に対応する化合物と式 I X に対応する化合物との反応によって生じる金属錯体が提供される。

10

## 【 0 0 2 3 】

## 【 化 4 】

式 V I I I



20

式 I X

## 【 0 0 2 4 】

[ 式中、 $\text{M}^{\text{I}}$ 、 $\text{M}^{\text{II}}$ 、 $\text{T}$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{D}$ 、 $\text{X}^1$ 、 $m$  及び  $t$  は前記定義の通りである ]。

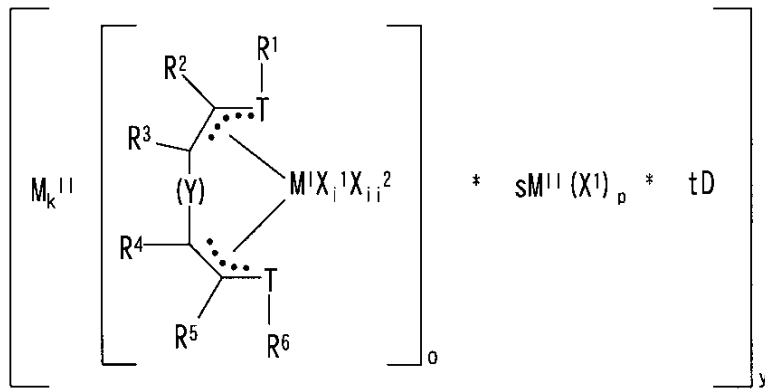
## 【 0 0 2 5 】

本発明によれば、更に、式 V I I I a、V I I I b 及び V I I I c :

30

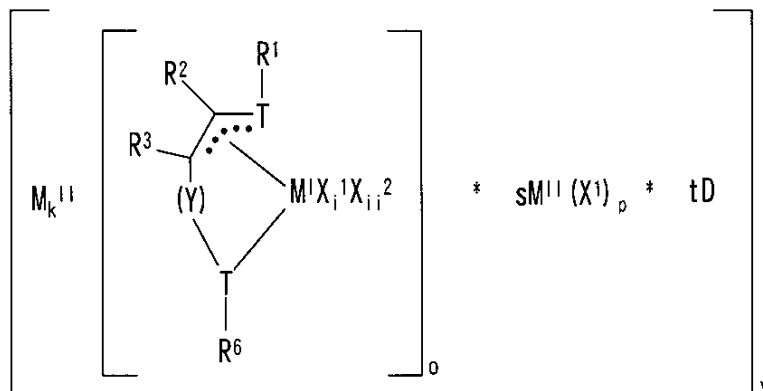
## 【 0 0 2 6 】

## 【化 5】



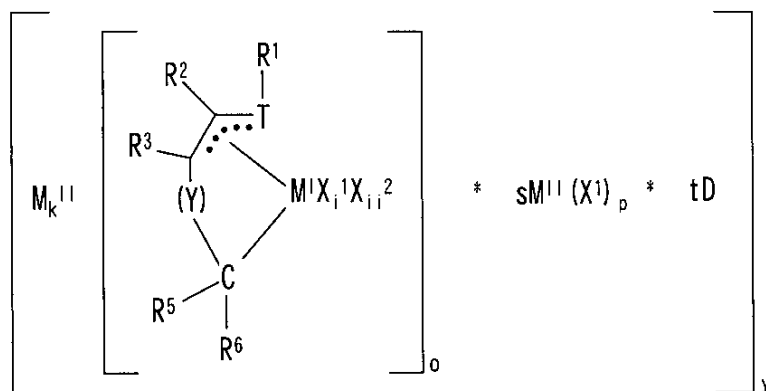
10

式VIIa



20

式VIIb



30

式VIIc

40

## 【0027】

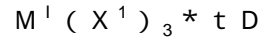
[ 式中、 $M^{II}$ 、 $T$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $Y$ 、 $P$ 、 $D$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $k$ 、 $s$ 、 $p$ 、 $t$ 、 $o$ 及び $y$ は前記定義の通りであり；

$M^I$ は、元素周期表第3族の金属、ランタニド金属又はアクチニド金属であり；

$i$ 及び $ii$ は、それぞれ独立に、前記定義の通りであり、好ましくは0、1、2又は3の数であり；好ましくは、 $i$ と $ii$ との合計は1、2、3又は4の数の1つであり、従ってゼロであることはできず（ $i + ii = 0$ ）；且つ

50

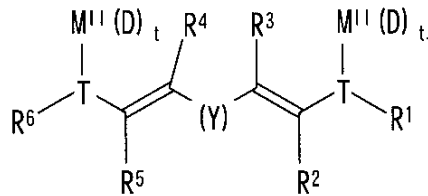
〔 C は炭素原子である 〕  
 の 1 つに対応する金属錯体の製造方法であって、  
 式 V I I I :



〔 式中、 $M^I$ 、 $D$ 、 $t$  及び  $X^1$  は前記定義の通りである 〕  
 の化合物を式 I X a、I X b 又は I X c :

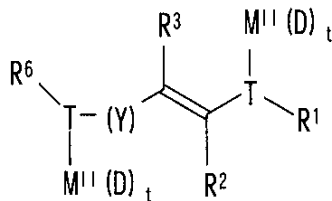
【 0 0 2 8 】

【 化 6 】



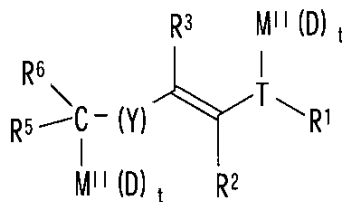
式IXa

10



式IXb

20



式IXc

30

【 0 0 2 9 】

〔 式中、 $M^{II}$ 、 $T$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $Y$ 、 $D$  及び  $t$  は前記定義の通りであり； $C$  は炭素原子である 〕

40

に対応する化合物の 1 つと接触させることを含む方法が提供される。

【 0 0 3 0 】

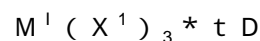
本発明によれば、好ましくは、 $X^1$  はフッ素、塩素、臭素又はヨウ素原子であり、 $T$  は窒素原子である。

【 0 0 3 1 】

更に好ましくは、 $M^{II}$  は元素周期表第 1 族の原子である。

【 0 0 3 2 】

好ましい一実施態様においては、式 V I I I :



〔 式中、 $M^I$ 、 $D$  及び  $t$  は前記定義の通りであり、 $X^1$  はフッ化物、塩化物、臭化物若しく

50

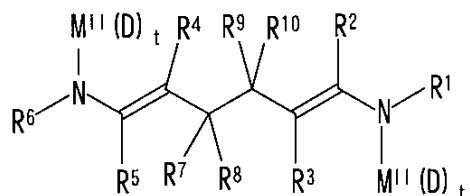
はヨウ化物、又はヒドロカルビル基、ヒドロカルビルシリル基、ハロ - 置換ヒドロカルビル基、又は - O R 基 [ 式中、R は、それぞれ独立に、水素又は 1 ~ 8 0 個 ( 水素を数えず ) を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、アシル - 置換ヒドロカルビル、アリアルカルボニル - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビル、アシル又はアリアルカルボニルである ] である }

の化合物を、式 I X d / e 又は I X f :

【 0 0 3 3 】

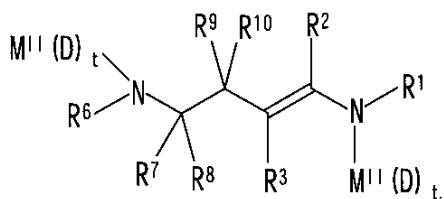
【 化 7 】

10



式 IXd/e

20



式 IXf

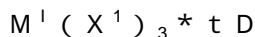
【 0 0 3 4 】

[ 式中、 $M^{II}$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、D、N 及び t は前記定義の通りであり、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン原子又は 1 ~ 8 0 個 ( 水素を数えずに ) の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル、又はヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビルである ] の 1 つの化合物と溶媒中で接触させる。

30

【 0 0 3 5 】

好ましい一実施態様においては、式 VII I :



[ 式中、D 及び t は前記定義の通りであり ;  $M^I$  はランタニド金属であり ;  $X^1$  はフッ素、塩素、臭素又はヨウ素原子である ]

40

の化合物 1 当量を、式 I X d / e 及び I X f ( 前記参照 ) [ 式中、 $M^{II}$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、D、N 及び t は前記定義の通りであり、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、それぞれ独立に、水素又は 1 ~ 8 0 個 ( 水素を数えずに ) の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル、又はヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビルである ]

に対応する 1 つの化合物と溶媒中で接触させる。

【 0 0 3 6 】

本発明によれば、好ましくは、 $M^I$  は金属ネオジウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム又はジスプロ

50

シウムの１つであり、更に好ましくは $M^I$ はネオジウムである。

【００３７】

前述したものは、以下に詳述するように、１つの型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーの重合又は１つの型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーと少なくとも１種の異なる型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーとの共重合に有用である。

【００３８】

本発明によれば、更に

１）１種又はそれ以上の前記金属錯体と１種又はそれ以上の活性剤（助触媒）及び、場合によっては、担体（担体材料）との組合せ；又は

２）１種又はそれ以上の前記金属錯体と１種又はそれ以上の活性剤及び、場合によっては、担体とを接触させることによって形成された反応生成物；

３）１種又はそれ以上の前記金属錯体及び、場合によっては、担体を活性化法に供することによって形成された生成物

を含んでなる、１つの型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーの重合又は１つの型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーと少なくとも１種の異なる型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーとの共重合用の触媒が提供される。

【００３９】

本発明は、また、１つの型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーの重合用又は１つの型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーと少なくとも１種の異なる型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーとの共重合用の触媒の製造方法であって、（１）１種又はそれ以上の前記金属錯体と１種又はそれ以上の活性剤及び、場合によっては、担体とを接触させるか、あるいは（２）１種又はそれ以上の前記金属錯体及び、場合によっては、担体を活性化法に供することを含んでなる方法を提供する。

【００４０】

本発明は、また、１種又はそれ以上のエチレン性不飽和付加重合性モノマーを重合条件下で、場合によっては、不活性脂肪族、脂環式若しくは環状又は芳香族炭化水素の存在下において、

１）１種又はそれ以上の前記金属錯体と１種又はそれ以上の活性剤及び、場合によっては、担体との組合せ；又は

２）１種又はそれ以上の前記金属錯体と１種又はそれ以上の活性剤及び、場合によっては、担体とを接触させることによって形成された反応生成物；

３）１種又はそれ以上の前記金属錯体及び、場合によっては、担体を活性化法に供することによって形成された生成物

を含む触媒と接触させることを含んでなる重合方法を提供する。

【００４１】

前記重合は、溶液、懸濁液、スラリー又は気相プロセス条件下で実施でき、触媒又はその個々の成分はプロセス条件に従って、不均一状態で、即ち、担持された状態で使用することもできるし、又は均一状態でも使用できる。触媒は、同一又は異なる性質の１種又はそれ以上の追加触媒と組合せて、同一反応器中で同時に若しくは連続して、且つ／又は別の反応器中で連続して使用できる。触媒は、１種又はそれ以上のエチレン性不飽和付加重合性モノマーを含んでなる反応混合物の存在下において、インシトゥ（*in situ*）で、又は該反応混合物への添加前に形成できる。

【００４２】

本発明によれば、１種のエチレン性不飽和付加重合性モノマー、特に１種の共役エチレン性ポリ不飽和付加重合性モノマーを含むホモポリマーが提供される。

【００４３】

本発明によれば、更に、１種より多いエチレン性不飽和付加重合性モノマー、特に、共役エチレン性ポリ不飽和付加重合性モノマーと第２の型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーとの組合せを含むコポリマーが提供される。

【００４４】

10

20

30

40

50

エチレン性不飽和付加重合性モノマーの重合用触媒、好ましくは共役エチレン性ポリ不飽和付加重合性モノマーの重合用触媒は、本発明によれば、改良された触媒特性を有し、共役ジエンの重合に特に有用である。更に、本発明の錯体は、それらの触媒特性に悪影響を与えずに、モノマー不純物を掃去するのに使用できるアルキルアルミニウム化合物と相溶性であり、それらと組合せて使用できる。

【 0 0 4 5 】

本発明のホモポリマー及びコポリマーは、多くの有用な形状、成形品、フィルム、発泡体、ゴルフボール、タイヤ、ホース、コンベヤー及び他のベルト、ガasket、シール、靴の製造に、また、プラスチックの改質に使用できる。

【 0 0 4 6 】

本明細書中における元素周期表への言及は全て 1989 年に CRC Press, Inc. が発行し且つ著作権を有する元素周期表を参照するものとする。また、1 種又はそれ以上の族への言及は全てこの元素周期表において、族の番号付けに IUPAC 系を用いて示された 1 種又はそれ以上の族への言及とする。

【 0 0 4 7 】

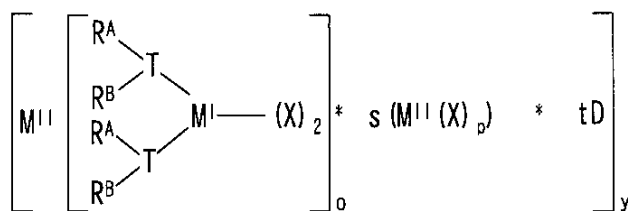
用語「中性ルイス塩基配位子」とは、本発明の金属錯体の金属原子に対して配位結合を形成するのに十分な求核性を有する、荷電していない基を意味する。好ましい中性ルイス塩基配位子基 D は一酸化炭素、アセチルアセトネート、エーテル、チオエーテル、ポリエーテル、アミン、ポリアミン、ホスフィン類、ホスファイト類、ポリホスフィン、アルコール、ニトリル、エステル、オレフィン及び共役ジエンである。本発明に係る金属錯体は、中性ルイス塩基配位子の配位子錯体として存在できる。

【 0 0 4 8 】

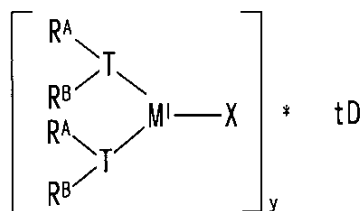
式 I V a 又は I V b :

【 0 0 4 9 】

【 化 8 】



式 IVa



式 IVb

【 0 0 5 0 】

の 1 つに対応する、本発明に係る好ましい金属錯体において、

M<sup>II</sup> は元素周期表の第 1 族又は第 2 族の 1 つの金属であり；

T は窒素又は燐であり；

10

20

30

40

50

$M^I$ はランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム又はプロメチウムであり；

$R^A$ 及び $R^B$ はヒドロカルビル、特にアルキル、環状アルキル、アリール、アルカリール、さらにとりわけ、メチル、エチル、1 - メチルエチル、1, 1 - ジメチルエチル、シクロヘキシル、フェニル、2, 6 - ジアルキルフェニル、ベンジル、トリメチルシリル及びヒドロカルビルシリルであり；且つ2つの配位子( $R^A$ )( $R^B$ )Tは、 $M^I$ 結合基を介する場合を除いて、互いには結合せず；

Dは、それぞれ独立に、一酸化炭素；ホスフィン類 $PR^i_3$ 及びホスファイト類 $P(OR^i)_3$ 〔式中、 $R^i$ はそれぞれ独立に、ヒドロカルビル、シリルである〕、特にトリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン及び1, 2 - ビス(ジメチルホスフィノ)エタン、1, 2 - ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、1, 3 - ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト；チオエーテル、特にジメチルチオエーテル、メチルフェニルチオエーテル、ジエチルチオエーテル；エーテル及びポリエーテル、特にテトラヒドロフラン(THF)、ジエチルエーテル( $Et_2O$ )、ジオキサン、1, 2 - ジメトキシエタン(DME)；アミン及びポリアミン、特にピリジン、ピピリジン、ピロリジン、ピペリジン、テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)及びトリエチルアミン(TEA)；オレフィン、特にエチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、スチレン、ジビニルベンゼン；炭素数4 ~ 40の共役ジエン、特にブタジエン、イソプレン、1, 3 - ペンタジエン、2, 4 - ヘキサジエン；アルコール、特にメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール；ニトリル、特にアセトニトリル、アクリロニトリル、プロパンニトリル、ベンゾニトリル；エステル、特に酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、安息香酸メチルから選ばれ；

X基は、フッ化物、塩化物、臭化物若しくはヨウ化物、又はヒドロカルビル基、ヒドロカルビルシリル基、ハロ - 置換ヒドロカルビル基、又は - OR基〔式中、Rはそれぞれ独立して水素、又は1 ~ 80個(水素は数えずに)の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、アシル - 置換ヒドロカルビル、アリールカルボニル - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビル、アシル又はアリールカルボニルである〕であり、より好ましい基はフッ化物、塩化物、臭化物又はヨウ化物であり；

sは0又は1の数であり；

oは1又は2の数であり；

pは1、2、3又は4の数であり；

tは0 ~ 3の数の1つであり；且つ

yは1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10の数である。

#### 【0051】

この金属錯体の式量は、好ましくは20, 000 g / モル未満、より好ましくは15, 000 g / モル未満である。

#### 【0052】

$M^I$ は、好ましくはランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウムを含んでなり、より好ましくはネオジウムである。

#### 【0053】

$M^{II}$ は、好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウム又はマグネシウム原子を含んでなる。

#### 【0054】

Tは、好ましくは窒素を含む。

#### 【0055】

Dは、好ましくはテトラヒドロフラン(THF)、ジエチルエーテル( $Et_2O$ )、ジオキサン、1, 2 - ジメトキシエタン(DME)を含む。

## 【 0 0 5 6 】

Xは、好ましくはフッ素、塩素、臭素又はヨウ素原子であり、Tは窒素原子である。

## 【 0 0 5 7 】

M<sup>II</sup>は、更に好ましくは元素周期表の第1族の原子であり、nはゼロの数である。

## 【 0 0 5 8 】

更に好ましくは、R<sup>A</sup>とR<sup>C</sup>とが同一であるように選び、R<sup>B</sup>とR<sup>D</sup>とが同一であるように選ぶ。

## 【 0 0 5 9 】

好ましい一実施態様において、式II[式中、X基はフッ化物、塩化物、臭化物若しくはヨウ化物、又はヒドロカルビル基、ヒドロカルビルシリル基、ハロ - 置換ヒドロカルビル基、又は - OR基(式中、Rは、それぞれ独立に、水素又は1~80個(水素を数えずに)の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、アシル - 置換ヒドロカルビル、アリールカルボニル - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビル、アシル又はアリールカルボニルである)である]の化合物を、1当量より多く且つ3当量未満の、式IIIa及びIIIbの第1族又は第2族化合物と溶媒中で接触させる。

10

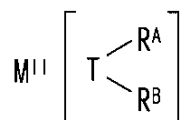
## 【 0 0 6 0 】

本発明に係る好ましい金属錯体は、1当量の、式IIに対応する第3族金属、ランタニド又はアクチニド化合物と、1.5当量より多く且つ2.5当量未満の、式IIIc:

20

## 【 0 0 6 1 】

## 【 化 9 】



式IIIc

30

## 【 0 0 6 2 】

[式中、M<sup>I</sup>、M<sup>II</sup>、T、R<sup>A</sup>、R<sup>B</sup>、t、D及びXは前記定義の通りであり；Tは好ましくは窒素である]

に対応する第1族化合物との反応によって得られた金属錯体である。

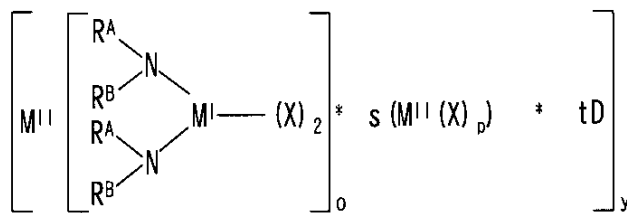
## 【 0 0 6 3 】

本発明に係る特に好ましい金属錯体は式Va又はVbに対応する：

## 【 0 0 6 4 】

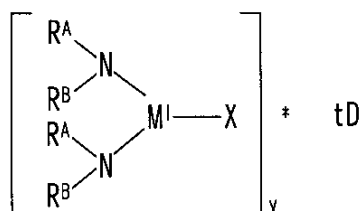


## 【化 10】



式Va

10



式Vb

20

## 【0065】

{ 式中、

R<sup>A</sup>、R<sup>B</sup>及びtは前記定義の通りであり；M<sup>I</sup>はランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム又はプロメチウムであり；

Nは窒素であり；

M<sup>II</sup>は元素周期表の第1族の金属、特にリチウム、ナトリウム又はカリウムであり；

Xは、それぞれ独立に、フッ化物、塩化物、臭化物若しくはヨウ化物、又は-O R基 [ 式中、Rは、それぞれ独立に、水素又は1～80個（水素は数えずに）の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ-置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ-置換ヒドロカルビル、アシル-置換ヒドロカルビル、アリールカルボニル-置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ-置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル-置換ヒドロカルビル、アシル又はアリールカルボニルである ] であり、より好ましい基はフッ化物、塩化物、臭化物又はヨウ化物であり；

30

DはTHF、DME、TEA、TMEDA、Et<sub>2</sub>Oであり；

oは1の数であり；

pは1の数であり；

sは0又は1の数であり；且つ

yは1、2、3、4、5又は6の数であり；且つ

2つの配位子(R<sup>A</sup>)(R<sup>B</sup>)Nは、M<sup>I</sup>結合基を介する場合を除いて、互いには結合しない}。

40

## 【0066】

この金属錯体の式量は、好ましくは15,000g/モル未満、より好ましくは9,000g/モル未満である。

## 【0067】

本発明に係る特に好ましい金属錯体は、1当量の、式IIに対応するランタニド化合物と、1.5当量より多く且つ2.5当量未満の、式IIIC [ 式中、M<sup>II</sup>は第1族金属である ] に対応する第1族化合物との反応によって得られた金属錯体である。

## 【0068】

更に好ましい実施態様においては、1当量の、式II [ 式中、M<sup>I</sup>はネオジウムであり、

50

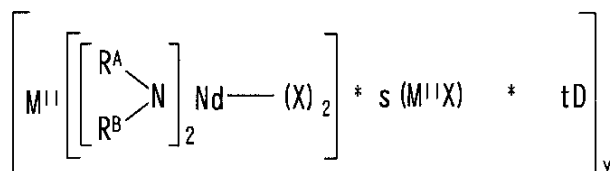
t 及び D は前記定義の通りであり、X はフッ素、塩素、臭素又はヨウ素原子である ] の化合物を、1 . 5 当量より多く且つ 2 . 5 当量未満の、式 I I I c [ 式中、R<sup>A</sup> 及び R<sup>B</sup> は前記定義の通りであり、M<sup>II</sup> は元素周期表の第 1 族の原子である ] に対応する第 1 族化合物とを溶媒中で接触させる。

【 0 0 6 9 】

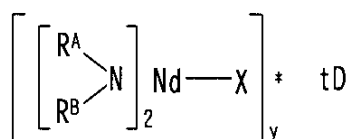
本発明に係る最も好ましい金属錯体は、式 V I a 又は V I b に対応する。

【 0 0 7 0 】

【 化 1 1 】



式VIa



式VIb

【 0 0 7 1 】

[ 式中、R<sup>A</sup> 及び R<sup>B</sup> はアルキル、環状アルキル、アリール、アルカリール、特にメチル、エチル、1 - メチルエチル、1 , 1 - ジメチルエチル、シクロヘキシル、フェニル、2 , 6 - ジアルキルフェニル、ベンジル、トリメチルシリル及びベンジル ( ジメチル ) シリル、t - ブチル ( ジメチル ) シリル、n - ブチル ( ジメチル ) シリルであり；且つ R<sup>A</sup> と R<sup>B</sup> とは、N 結合基を介する場合を除いて、互いには結合せず；

Nd はネオジウムであり；

M<sup>II</sup> はリチウム、ナトリウム又はカリウムであり；

X はフッ化物、塩化物、臭化物又はヨウ化物であり；

D は THF、DME 又は Et<sub>2</sub>O であり；

t は 0、1、2 又は 3 の数であり；

s は 0 の数であり；

y は 1、2、3 又は 4 の数である ]。

【 0 0 7 2 】

この金属錯体の式量は好ましくは 6 , 0 0 0 g / モル未満である。

【 0 0 7 3 】

金属錯体は、好ましくはシクロペンタジエニル、インデニル又はフルオレニル配位子のようなハプト - 5 - 結合配位子 ( これらに限定されるものではない ) 並びにアリル又はペンタジエニル配位子 ( これらに限定されるものではない ) のようなハプト - 3 - 結合配位子を含まない。

【 0 0 7 4 】

本発明に係る金属錯体の非限定的代表例としては、以下のネオジウム錯体が挙げられる。

リチウム [ ビス ( N , N - ジイソプロピルアミド ) ジフルオロネオジメート ] ；

リチウム [ ビス ( N , N - ジイソプロピルアミド ) ジクロロネオジメート ] ；

リチウム [ ビス ( N , N - ジイソプロピルアミド ) ジブromoネオジメート ] ；

リチウム [ ビス ( N , N - ジイソプロピルアミド ) ジヨードネオジメート ] ；

50

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

リチウム [ビス (N - ベンジル - N - ブチルアミド) ジブロモネオジメート] ;  
 リチウム [ビス (N - ベンジル - N - ブチルアミド) ジョードネオジメート] ;  
 ナトリウム [ビス (N - ベンジル - N - ブチルアミド) ジフルオロネオジメート] ;  
 ナトリウム [ビス (N - ベンジル - N - ブチルアミド) ジクロロネオジメート] ;  
 ナトリウム [ビス (N - ベンジル - N - ブチルアミド) ジブロモネオジメート] ;  
 ナトリウム [ビス (N - ベンジル - N - ブチルアミド) ジョードネオジメート] ;  
 カリウム [ビス (N - ベンジル - N - ブチルアミド) ジフルオロネオジメート] ;  
 カリウム [ビス (N - ベンジル - N - ブチルアミド) ジクロロネオジメート] ;  
 カリウム [ビス (N - ベンジル - N - ブチルアミド) ジブロモネオジメート] ;  
 カリウム [ビス (N - ベンジル - N - ブチルアミド) ジョードネオジメート] ; 10  
 リチウム [ビス (N - ベンジル - N - イソ - ブチルアミド) ジフルオロネオジメート] ;  
 ;  
 リチウム [ビス (N - ベンジル - N - イソ - ブチルアミド) ジクロロネオジメート] ;  
 リチウム [ビス (N - ベンジル - N - イソ - ブチルアミド) ジブロモネオジメート] ;  
 リチウム [ビス (N - ベンジル - N - イソ - ブチルアミド) ジョードネオジメート] ;  
 ナトリウム [ビス (N - ベンジル - N - イソ - ブチルアミド) ジフルオロネオジメート] ;  
 ;  
 ナトリウム [ビス (N - ベンジル - N - イソ - ブチルアミド) ジクロロネオジメート] ; 20  
 ;  
 ナトリウム [ビス (N - ベンジル - N - イソ - ブチルアミド) ジブロモネオジメート] ;  
 ;  
 ナトリウム [ビス (N - ベンジル - N - イソ - ブチルアミド) ジョードネオジメート] ;  
 ;  
 カリウム [ビス (N - ベンジル - N - イソ - ブチルアミド) ジフルオロネオジメート] ;  
 ;  
 カリウム [ビス (N - ベンジル - N - イソ - ブチルアミド) ジクロロネオジメート] ;  
 カリウム [ビス (N - ベンジル - N - イソ - ブチルアミド) ジブロモネオジメート] ;  
 カリウム [ビス (N - ベンジル - N - イソ - ブチルアミド) ジョードネオジメート] ;  
 リチウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - プロピルアミド) ジフルオロネオジメート] ; 30  
 ;  
 リチウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - プロピルアミド) ジクロロネオジメート] ;  
 ;  
 リチウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - プロピルアミド) ジブロモネオジメート] ;  
 ;  
 リチウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - プロピルアミド) ジョードネオジメート] ;  
 ;  
 ナトリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - プロピルアミド) ジフルオロネオジメート] ;  
 ト] ;  
 ナトリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - プロピルアミド) ジクロロネオジメート] ; 40  
 ;  
 ナトリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - プロピルアミド) ジブロモネオジメート] ;  
 ;  
 ナトリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - プロピルアミド) ジョードネオジメート] ;  
 ;  
 カリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - プロピルアミド) ジフルオロネオジメート] ;  
 ;  
 カリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - プロピルアミド) ジクロロネオジメート] ;  
 ;  
 カリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - プロピルアミド) ジブロモネオジメート] ; 50  
 ;



[illegible]

- ];
- ナトリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - ブチルアミド) ジクロロネオジメート];
- ;
- ナトリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - ブチルアミド) ジブromoネオジメート];
- ;
- ナトリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - ブチルアミド) ジヨードネオジメート];
- ;
- カリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - ブチルアミド) ジフルオロネオジメート];
- ;
- カリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - ブチルアミド) ジクロロネオジメート]; 10
- カリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - ブチルアミド) ジブromoネオジメート];
- カリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - ブチルアミド) ジヨードネオジメート];
- リチウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - イソ - ブチルアミド) ジフルオロネオジメート];
- リチウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - イソ - ブチルアミド) ジクロロネオジメート];
- リチウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - イソ - ブチルアミド) ジブromoネオジメート];
- リチウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - イソ - ブチルアミド) ジヨードネオジメート]; 20
- ナトリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - イソ - ブチルアミド) ジフルオロネオジメート];
- ナトリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - イソ - ブチルアミド) ジクロロネオジメート];
- ナトリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - イソ - ブチルアミド) ジブromoネオジメート];
- ナトリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - イソ - ブチルアミド) ジヨードネオジメート];
- カリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - イソ - ブチルアミド) ジフルオロネオジメート]; 30
- カリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - イソ - ブチルアミド) ジクロロネオジメート];
- カリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - イソ - ブチルアミド) ジブromoネオジメート];
- カリウム [ビス (N - シクロヘキシル - N - イソ - ブチルアミド) ジヨードネオジメート];
- リチウム [ビス (N, N - ジフェニルアミド) ジフルオロネオジメート];
- リチウム [ビス (N, N - ジフェニルアミド) ジクロロネオジメート];
- リチウム [ビス (N, N - ジフェニルアミド) ジブromoネオジメート];
- リチウム [ビス (N, N - ジフェニルアミド) ジヨードネオジメート]; 40
- ナトリウム [ビス (N, N - ジフェニルアミド) ジフルオロネオジメート];
- ナトリウム [ビス (N, N - ジフェニルアミド) ジクロロネオジメート];
- ナトリウム [ビス (N, N - ジフェニルアミド) ジブromoネオジメート];
- ナトリウム [ビス (N, N - ジフェニルアミド) ジヨードネオジメート];
- カリウム [ビス (N, N - ジフェニルアミド) ジフルオロネオジメート];
- カリウム [ビス (N, N - ジフェニルアミド) ジクロロネオジメート];
- カリウム [ビス (N, N - ジフェニルアミド) ジブromoネオジメート];
- カリウム [ビス (N, N - ジフェニルアミド) ジヨードネオジメート];
- リチウム [ビス (N - フェニル - N - ベンジルアミド) ジフルオロネオジメート];
- リチウム [ビス (N - フェニル - N - ベンジルアミド) ジクロロネオジメート]; 50

リチウム [ビス (N - フェニル - N - ベンジルアミド) ジブロモネオジメート] ;  
 リチウム [ビス (N - フェニル - N - ベンジルアミド) ジョードネオジメート] ;  
 ナトリウム [ビス (N - フェニル - N - ベンジルアミド) ジフルオロネオジメート] ;  
 ナトリウム [ビス (N - フェニル - N - ベンジルアミド) ジクロロネオジメート] ;  
 ナトリウム [ビス (N - フェニル - N - ベンジルアミド) ジブロモネオジメート] ;  
 ナトリウム [ビス (N - フェニル - N - ベンジルアミド) ジョードネオジメート] ;  
 カリウム [ビス (N - フェニル - N - ベンジルアミド) ジフルオロネオジメート] ;  
 カリウム [ビス (N - フェニル - N - ベンジルアミド) ジクロロネオジメート] ;  
 カリウム [ビス (N - フェニル - N - ベンジルアミド) ジブロモネオジメート] ;  
 カリウム [ビス (N - フェニル - N - ベンジルアミド) ジョードネオジメート] ; 10  
 リチウム [ビス (N - ピロリルアミド) ジフルオロネオジメート] ;  
 リチウム [ビス (N - ピロリルアミド) ジクロロネオジメート] ;  
 リチウム [ビス (N - ピロリルアミド) ジブロモネオジメート] ;  
 リチウム [ビス (N - ピロリルアミド) ジョードネオジメート] ;  
 ナトリウム [ビス (N - ピロリルアミド) ジフルオロネオジメート] ;  
 ナトリウム [ビス (N - ピロリルアミド) ジクロロネオジメート] ;  
 ナトリウム [ビス (N - ピロリルアミド) ジブロモネオジメート] ;  
 ナトリウム [ビス (N - ピロリルアミド) ジョードネオジメート] ;  
 カリウム [ビス (N - ピロリルアミド) ジフルオロネオジメート] ;  
 カリウム [ビス (N - ピロリルアミド) ジクロロネオジメート] ; 20  
 カリウム [ビス (N - ピロリルアミド) ジブロモネオジメート] ;  
 カリウム [ビス (N - ピロリルアミド) ジョードネオジメート] ;  
 リチウム [ビス (ピペリジノ) ジフルオロネオジメート] ;  
 リチウム [ビス (ピペリジノ) ジクロロネオジメート] ;  
 リチウム [ビス (ピペリジノ) ジブロモネオジメート] ;  
 リチウム [ビス (ピペリジノ) ジョードネオジメート] ;  
 ナトリウム [ビス (ピペリジノ) ジフルオロネオジメート] ;  
 ナトリウム [ビス (ピペリジノ) ジクロロネオジメート] ;  
 ナトリウム [ビス (ピペリジノ) ジブロモネオジメート] ;  
 ナトリウム [ビス (ピペリジノ) ジョードネオジメート] ; 30  
 カリウム [ビス (ピペリジノ) ジフルオロネオジメート] ;  
 カリウム [ビス (ピペリジノ) ジクロロネオジメート] ;  
 カリウム [ビス (ピペリジノ) ジブロモネオジメート] ;  
 カリウム [ビス (ピペリジノ) ジョードネオジメート] ;  
 リチウム [N, N - ビス (トリメチルシリル) アミド] ジフルオロネオジメート] ;  
 リチウム [N, N - ビス (トリメチルシリル) アミド] ジブロモネオジメート] ;  
 リチウム [N, N - ビス (トリメチルシリル) アミド] ジクロロネオジメート] ;  
 リチウム [N, N - ビス (トリメチルシリル) アミド] ジョードネオジメート] ;  
 ナトリウム [N, N - ビス (トリメチルシリル) アミド] ジフルオロネオジメート] ;  
 ナトリウム [N, N - ビス (トリメチルシリル) アミド] ジクロロネオジメート] ; 40  
 ナトリウム [N, N - ビス (トリメチルシリル) アミド] ジブロモネオジメート] ;  
 ナトリウム [N, N - ビス (トリメチルシリル) アミド] ジョードネオジメート] ;  
 カリウム [N, N - ビス (トリメチルシリル) アミド] ジフルオロネオジメート] ;  
 カリウム [N, N - ビス (トリメチルシリル) アミド] ジクロロネオジメート] ;  
 カリウム [N, N - ビス (トリメチルシリル) アミド] ジブロモネオジメート] ;  
 カリウム [N, N - ビス (トリメチルシリル) アミド] ジョードネオジメート] ;  
 リチウム [N, N - ビス (ジメチル - t e r t - ブチル - シリル) アミド] ジフルオロ  
 ネオジメート] ;  
 リチウム [N, N - ビス (ジメチル - t e r t - ブチル - シリル) アミド] ジブロモネ  
 オジメート] ; 50

リチウム [ N , N - ビス ( ジメチル - t e r t - ブチル - シリル ) アミド ) ジクロロネオジメート ] ;

リチウム [ N , N - ビス ( ジメチル - t e r t - ブチル - シリル ) アミド ) ジョードネオジメート ] ;

ナトリウム [ N , N - ビス ( ジメチル - t e r t - ブチル - シリル ) アミド ) ジフルオロネオジメート ] ;

ナトリウム [ N , N - ビス ( ジメチル - t e r t - ブチル - シリル ) アミド ) ジクロロネオジメート ] ;

ナトリウム [ N , N - ビス ( ジメチル - t e r t - ブチル - シリル ) アミド ) ジプロモネオジメート ] ;

10

ナトリウム [ N , N - ビス ( ジメチル - t e r t - ブチル - シリル ) アミド ) ジョードネオジメート ] ;

カリウム [ N , N - ビス ( ジメチル - t e r t - ブチル - シリル ) アミド ) ジフルオロネオジメート ] ;

カリウム [ N , N - ビス ( ジメチル - t e r t - ブチル - シリル ) アミド ) ジクロロネオジメート ] ;

カリウム [ N , N - ビス ( ジメチル - t e r t - ブチル - シリル ) アミド ) ジプロモネオジメート ] ;

カリウム [ N , N - ビス ( ジメチル - t e r t - ブチル - シリル ) アミド ) ジョードネオジメート ] ;

20

リチウム [ N , N - ビス ( ジメチル - ベンジル - シリル ) アミド ) ジフルオロネオジメート ] ;

リチウム [ N , N - ビス ( ジメチル - ベンジル - シリル ) アミド ) ジプロモネオジメート ] ;

リチウム [ N , N - ビス ( ジメチル - ベンジル - シリル ) アミド ) ジクロロネオジメート ] ;

リチウム [ N , N - ビス ( ジメチル - ベンジル - シリル ) アミド ) ジョードネオジメート ] ;

ナトリウム [ N , N - ビス ( ジメチル - ベンジル - シリル ) アミド ) ジフルオロネオジメート ] ;

30

ナトリウム [ N , N - ビス ( ジメチル - ベンジル - シリル ) アミド ) ジクロロネオジメート ] ;

ナトリウム [ N , N - ビス ( ジメチル - ベンジル - シリル ) アミド ) ジプロモネオジメート ] ;

ナトリウム [ N , N - ビス ( ジメチル - ベンジル - シリル ) アミド ) ジョードネオジメート ] ;

カリウム [ N , N - ビス ( ジメチル - ベンジル - シリル ) アミド ) ジフルオロネオジメート ] ;

カリウム [ N , N - ビス ( ジメチル - ベンジル - シリル ) アミド ) ジクロロネオジメート ] ;

40

カリウム [ N , N - ビス ( ジメチル - ベンジル - シリル ) アミド ) ジプロモネオジメート ] ;

カリウム [ N , N - ビス ( ジメチル - ベンジル - シリル ) アミド ) ジョードネオジメート ] .

#### 【 0 0 7 5 】

当業者ならば、前記リストの追加の構成員として、対応するルイス塩基付加物及びその第 1 族金属ハロゲン化物付加物が挙げられることがわかるであろう。

#### 【 0 0 7 6 】

本発明に係る金属錯体の非限定的代表例として、以下のネオジム錯体が挙げられる。

ビス ( N , N - ジイソプロピルアミド ) ネオジムフルオリド ;

50

ビス ( N , N - ジイソプロピルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N , N - ジイソプロピルアミド ) ネオジムブロミド ;	
ビス ( N , N - ジイソプロピルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N , N - ジプロピルアミド ) ネオジムフルオリド ;	
ビス ( N , N - ジプロピルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N , N - ジプロピルアミド ) ネオジムブロミド ;	
ビス ( N , N - ジプロピルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N , N - ジエチルアミド ) ネオジムフルオリド ;	
ビス ( N , N - ジエチルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N , N - ジエチルアミド ) ネオジムブロミド ;	10
ビス ( N , N - ジエチルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N - ジエチル - N - メチルアミド ) ネオジムフルオリド ;	
ビス ( N - ジエチル - N - メチルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N - ジエチル - N - メチルアミド ) ネオジムブロミド ;	
ビス ( N - ジエチル - N - メチルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N , N - ジメチルアミド ) ネオジムフルオリド ;	
ビス ( N , N - ジメチルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N , N - ジメチルアミド ) ネオジムブロミド ;	
ビス ( N , N - ジメチルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N , N - ジイソブチルアミド ) ネオジムフルオリド ;	20
ビス ( N , N - ジイソブチルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N , N - ジイソブチルアミド ) ネオジムブロミド ;	
ビス ( N , N - ジイソブチルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N , N - ジブチルアミド ) ネオジムフルオリド ;	
ビス ( N , N - ジブチルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N , N - ジブチルアミド ) ネオジムブロミド ;	
ビス ( N , N - ジブチルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N - メチル - N - プロピルアミド ) ネオジムフルオリド ;	
ビス ( N - メチル - N - プロピルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N - メチル - N - プロピルアミド ) ネオジムブロミド ;	30
ビス ( N - メチル - N - プロピルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N - メチル - N - ブチルアミド ) ネオジムフルオリド ;	
ビス ( N - メチル - N - ブチルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N - メチル - N - ブチルアミド ) ネオジムブロミド ;	
ビス ( N - メチル - N - ブチルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N - メチル - N - イソブチルアミド ) ネオジムフルオリド ;	
ビス ( N - メチル - N - イソブチルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N - メチル - N - イソブチルアミド ) ネオジムブロミド ;	
ビス ( N - メチル - N - イソブチルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N - メチル - N - t - ブチルアミド ) ネオジムフルオリド ;	40
ビス ( N - メチル - N - t - ブチルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N - メチル - N - - t - ブチルアミド ) ネオジムブロミド ;	
ビス ( N - メチル - N - - t - ブチルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N - エチル - N - ブチルアミド ) ネオジムフルオリド ;	
ビス ( N - エチル - N - ブチルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N - エチル - N - ブチルアミド ) ネオジムブロミド ;	
ビス ( N - エチル - N - ブチルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N - プロピル - N - ブチルアミド ) ネオジムフルオリド ;	
ビス ( N - プロピル - N - ブチルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N - プロピル - N - ブチルアミド ) ネオジムブロミド ;	50

ビス ( N - プロピル - N - ブチルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N , N - ジペンチルアミド ) ネオジムフルオリド ;	
ビス ( N , N - ジペンチルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N , N - ジペンチルアミド ) ネオジムブロミド ;	
ビス ( N , N - ジペンチルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N , N - ジヘキシルアミド ) ネオジムフルオリド ;	
ビス ( N , N - ジヘキシルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N , N - ジヘキシルアミド ) ネオジムブロミド ;	
ビス ( N , N - ジヘキシルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N , N - ジオクチルアミド ) ネオジムフルオリド ;	10
ビス ( N , N - ジオクチルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N , N - ジオクチルアミド ) ネオジムブロミド ;	
ビス ( N , N - ジオクチルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N , N - ジデシルアミド ) ネオジムフルオリド ;	
ビス ( N , N - ジデシルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N , N - ジデシルアミド ) ネオジムブロミド ;	
ビス ( N , N - ジデシルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N - ベンジル - N - プロピルアミド ) ネオジムフルオリド ;	
ビス ( N - ベンジル - N - プロピルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N - ベンジル - N - プロピルアミド ) ネオジムブロミド ;	20
ビス ( N - ベンジル - N - プロピルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N - ベンジル - N - メチルアミド ) ネオジムフルオリド ;	
ビス ( N - ベンジル - N - メチルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N - ベンジル - N - メチルアミド ) ネオジムブロミド ;	
ビス ( N - ベンジル - N - メチルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N - ベンジル - t e r t - ブチルアミド ) ネオジムフルオリド ;	
ビス ( N - ベンジル - t e r t - ブチルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N - ベンジル - t e r t - ブチルアミド ) ネオジムブロミド ;	
ビス ( N - ベンジル - t e r t - ブチルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N - ベンジル - N - ブチルアミド ) ネオジムフルオリド ;	30
ビス ( N - ベンジル - N - ブチルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N - ベンジル - N - ブチルアミド ) ネオジムブロミド ;	
ビス ( N - ベンジル - N - ブチルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N - ベンジル - N - イソ - ブチルアミド ) ネオジムフルオリド ;	
ビス ( N - ベンジル - N - イソ - ブチルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N - ベンジル - N - イソ - ブチルアミド ) ネオジムブロミド ;	
ビス ( N - ベンジル - N - イソ - ブチルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N - シクロヘキシル - N - プロピルアミド ) ネオジムフルオリド ;	
ビス ( N - シクロヘキシル - N - プロピルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N - シクロヘキシル - N - プロピルアミド ) ネオジムブロミド ;	40
ビス ( N - シクロヘキシル - N - プロピルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N - シクロヘキシル - N - メチルアミド ) ネオジムフルオリド ;	
ビス ( N - シクロヘキシル - N - メチルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N - シクロヘキシル - N - メチルアミド ) ネオジムブロミド ;	
ビス ( N - シクロヘキシル - N - メチルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N - シクロヘキシル - N - t - ブチルアミド ) ネオジムフルオリド ;	
ビス ( N - シクロヘキシル - N - t - ブチルアミド ) ネオジムクロリド ;	
ビス ( N - シクロヘキシル - N - t - ブチルアミド ) ネオジムブロミド ;	
ビス ( N - シクロヘキシル - N - t - ブチルアミド ) ネオジムヨージド ;	
ビス ( N - シクロヘキシル - N - ブチルアミド ) ネオジムフルオリド ;	50

ビス ( N - シクロヘキシル - N - ブチルアミド ) ネオジムクロリド ;  
 ビス ( N - シクロヘキシル - N - ブチルアミド ) ネオジムブロミド ;  
 ビス ( N - シクロヘキシル - N - ブチルアミド ) ネオジムヨージド ;  
 ビス ( N - シクロヘキシル - N - イソ - ブチルアミド ) ネオジムフルオリド ;  
 ビス ( N - シクロヘキシル - N - イソ - ブチルアミド ) ネオジムクロリド ;  
 ビス ( N - シクロヘキシル - N - イソ - ブチルアミド ) ネオジムブロミド ;  
 ビス ( N - シクロヘキシル - N - イソ - ブチルアミド ) ネオジムヨージド ;  
 ビス ( N - フェニル - N - ベンジルアミド ) ネオジムフルオリド ;  
 ビス ( N - フェニル - N - ベンジルアミド ) ネオジムクロリド ;  
 ビス ( N - フェニル - N - ベンジルアミド ) ネオジムブロミド ;  
 ビス ( N - フェニル - N - ベンジルアミド ) ネオジムヨージド ;  
 ビス ( N - ピロリルアミド ) ネオジムフルオリド ;  
 ビス ( N - ピロリルアミド ) ネオジムクロリド ;  
 ビス ( N - ピロリルアミド ) ネオジムブロミド ;  
 ビス ( N - ピロリルアミド ) ネオジムヨージド ;  
 ビス ( N - ピペリジノアミド ) ネオジムフルオリド ;  
 ビス ( N - ピペリジノアミド ) ネオジムクロリド ;  
 ビス ( N - ピペリジノアミド ) ネオジムブロミド ;  
 ビス ( N - ピペリジノアミド ) ネオジムヨージド ;  
 ビス ( N , N - ビス ( ジメチル - t e r t - ブチルシリル ) アミド ) ネオジムフルオリ  
 ド ;  
 ビス ( N , N - ビス ( ジメチル - t e r t - ブチルシリル ) アミド ) ネオジムクロリド  
 ;  
 ビス ( N , N - ビス ( ジメチル - t e r t - ブチルシリル ) アミド ) ネオジムブロミド  
 ;  
 ビス ( N , N - ビス ( ジメチル - t e r t - ブチルシリル ) アミド ) ネオジムヨージド  
 ;  
 ビス ( N , N - ビス ( ジメチル - ベンジル - シリル ) アミド ) ネオジムフルオリド ;  
 ビス ( N , N - ビス ( ジメチル - ベンジル - シリル ) アミド ) ネオジムクロリド ;  
 ビス ( N , N - ビス ( ジメチル - ベンジル - シリル ) アミド ) ネオジムブロミド ;  
 ビス ( N , N - ビス ( ジメチル - ベンジル - シリル ) アミド ) ネオジムヨージド。

#### 【 0 0 7 7 】

当業者ならば、前記リストの追加の構成員として、対応するルイス塩基付加物及びその第 1 族金属ハロゲン化物付加物が挙げられることがわかるであろう。

#### 【 0 0 7 8 】

式 V I I a、V I I b 又は V I I c ( 式は前記参照 ) の 1 つに対応する、本発明に係る特に好ましい金属錯体は、

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  が、ヒドロカルビル、特にアルキル、環状アルキル、アリール、アルカリール、更にとりわけ、メチル、エチル、1 - メチルエチル、1, 1 - ジメチルエチル、シクロヘキシル、フェニル、2, 6 - ジアルキルフェニル、ベンジル、トリメチルシリル及びヒドロカルビルシリルであり；

$D$  が、それぞれ独立に、一酸化炭素；ホスフィン類  $P R^i_3$  及びホスファイト類  $P ( O R^i )_3$  [ 式中、 $R^i$  は、それぞれ独立に、ヒドロカルビル、シリルである ]、特にトリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン及び 1, 2 - ビス ( ジメチルホスフィノ ) エタン、1, 2 - ビス ( ジフェニルホスフィノ ) エタン、ビス ( ジフェニルホスフィノ ) メタン、1, 3 - ビス ( ジフェニルホスフィノ ) プロパン、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト；チオエーテル、特にジメチルチオエーテル、メチルフェニルチオエーテル、ジエチルチオエーテル；エーテル及びポリエーテル、特にテトラヒドロフラン ( T H F )、ジエチルエーテル ( E t <sub>2</sub> O )、ジオキサン、1, 2 - ジメトキシ

エタン ( D M E ) ; アミン及びポリアミン、特にピリジン、ピピリジン、ピロリジン、ピペリジン、テトラメチルエチレンジアミン ( T M E D A ) 及びトリエチルアミン ( T E A ) ; オレフィン、特にエチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、スチレン、ジビニルベンゼン ; 炭素数 4 ~ 4 0 の共役ジエン、特にブタジエン、イソプレン、1, 3 - ペンタジエン、2, 4 - ヘキサジエン ; アルコール、特にメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール ; ニトリル、特にアセトニトリル、アクリロニトリル、プロパンニトリル、ベンゾニトリル ; エステル、特に酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、安息香酸メチルから選ばれ ;

$X^1$  が、それぞれ独立に、60 個以下の原子を有するアニオン性配位子基であるが、但し、 $X^1$  がアミド基、燐化物基、M に 結合した環状非局在化芳香族基又は M に 結合した非局在化アリル基ではなく ; 特に  $X^1$  基はフッ化物、塩化物、臭化物若しくはヨウ化物、又はヒドロカルビル基、ヒドロカルビルシリル基、ハロ - 置換ヒドロカルビル基、又は - O R 基 [ 式中、R は、それぞれ独立に、又は 1 ~ 80 個 ( 水素は数えずに ) の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、アシル - 置換ヒドロカルビル、アリールカルボニル - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビル、アシル又はアリールカルボニルである ] であり、より好ましい基がフッ化物、塩化物、臭化物又はヨウ化物であり ;

$X^2$  が、それぞれ独立に、60 個以下の原子を有するアニオン性配位子基であるが、但し、 $X^2$  が、M に 結合した環状非局在化芳香族基又は M に 結合した非局在化アリル基ではなく ; 特に  $X^2$  基は、ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルシリル基、ハロ - 置換ヒドロカルビル基、シリル基、又は - O R 基 [ 式中、R は、それぞれ独立に、水素又は 1 ~ 80 個 ( 水素は数えずに ) の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、アシル - 置換ヒドロカルビル、アリールカルボニル - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビル、アシル又はアリールカルボニルである ] であり、より好ましい基がアルキル又はアリールであり ;

i、i i が、それぞれ独立に、前記定義の通りであるか、又は好ましくは 0、1、2 又は 3 の数であり ; 好ましくは i と i i との合計が、1、2、3 又は 4 の数の 1 つを表し、従って、ゼロであってはならず ( i + i i = 0 ) ; M<sup>11</sup>、T、Y、k、s、p、o、y 及び t が前記定義の通りであり ;

1 当量の、式 V I I I ( 前記参照 ) の化合物と 0 . 3 当量より多く且つ 4 当量未満の、式 I X a、I X b 又は I X c ( 前記参照 ) に対応する化合物の 1 つとを接触させることを含んでなる。

【 0 0 7 9 】

本発明に係る特に好ましい金属錯体は、式 V I I d、V I I e 又は V I I f :

【 0 0 8 0 】

10

20

30



10



## 40

50

【 0 0 8 2 】

M<sup>I</sup>は、好ましくはランタニド金属、より好ましくはランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウムを含み；

M<sup>II</sup>は、好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウム又はマグネシウム原子、より好ましくはリチウム、ナトリウム及びカリウムを含み；

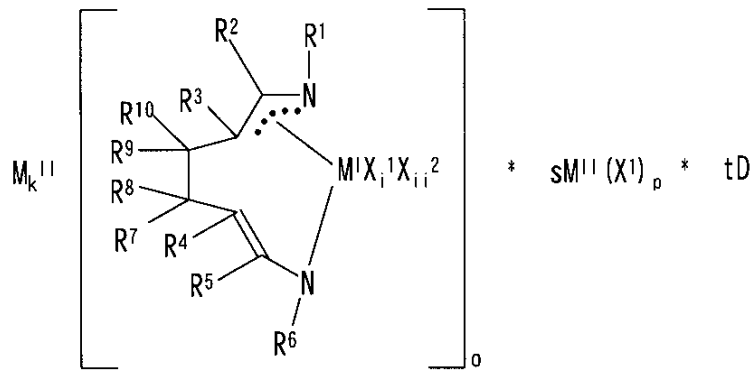
Dは、好ましくはテトラヒドロフラン（THF）、ジエチルエーテル（Et<sup>2</sup>O）、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン（DME）を含む。

【0083】

本発明に係る、さらに特に好ましい金属錯体は、1当量の、式VII I（前記参照）に対応するランタニド化合物と、式IX d / e又はIX f（前記参照）に対応する化合物の1つとの反応によって得られた、式VII g、VII h又はVII i：

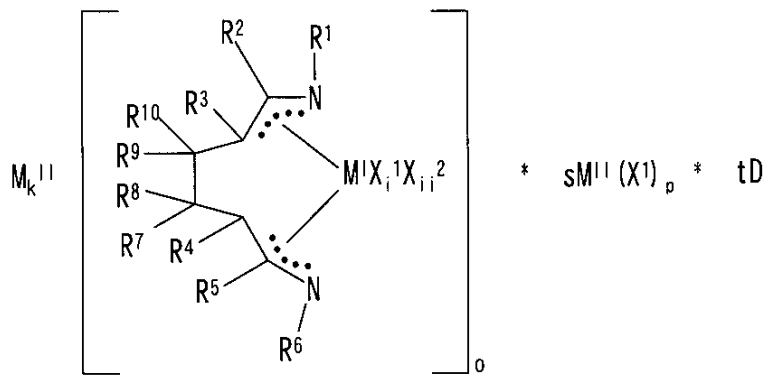
【0084】

## 【化 1 3】



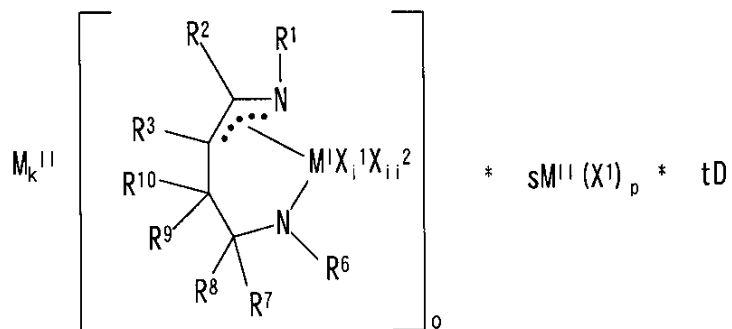
式VIIg

10



式VIIh

20



式VIIi

30

40

## 【0085】

[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 及び $\text{X}^2$ はアルキル、環状アルキル、アリール、アルカリール、特にメチル、エチル、1-メチルエチル、1,1-ジメチルエチル、シクロヘキシル、フェニル、2,6-ジアルキルフェニル、ベンジル、トリメチルシリル及びベンジル(ジメチル)シリル、t-ブチル(ジメチル)シリル、n-ブチル(ジメチル)シリルであり；

$\text{M}^1$ はランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、好ましくは $\text{M}^1$ はネオジウムであり；

Nは窒素であり；

50

$M^{II}$  はリチウム、ナトリウム又はカリウムであり；

$X^I$  はフッ化物、塩化物、臭化物又はヨウ化物であり；

$X^2$  はヒドロカルビル、特にアルキル、環状アルキル、アリール、アルカリール、とりわけメチル、エチル、1 - メチルエチル、1, 1 - ジメチルエチル、シクロヘキシル、フェニル、2, 6 - ジアルキルフェニル、ベンジル、トリメチルシリル及びヒドロカルビルシリルであり；

D は THF、DME 又は  $Et_2O$  であり；

t は 0、1、2、3、4、5 又は 6 の数であり；

s は 0、1 又は 2 の数であり；

o は 1 又は 2 の数であり；

k は 0、1、2、3 又は 4 の数であり；

i、ii は 0、1 又は 2 の数であり；好ましくは i と ii との合計は 1、2 又は 3 の数の 1 つを表し、従ってゼロであることができない ( $i + ii = 0$ ) ]

の 1 つに対応する金属錯体であり、この金属錯体の式量は好ましくは 6, 000 g / モル未満である。

【0086】

金属錯体は、好ましくはシクロペンタジエニル、インデニル又はフルオレニル配位子（これらに限定されるものではない）のようなヘプト 5 結合配位子を含まない。

【0087】

一般に、錯体は、式  $M^I(X^I)_3 \cdot tD$  (式 VII I) に対応する第 3 族、第 4 族若しくは第 5 族金属、ランタニド又はアクチニド化合物を、式 IX、IX a、IX b、IX c、IX d / e 若しくは IX f [ 式中、 $M^I$ 、 $M^{II}$ 、T、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、Y、P、D、X、 $X^1$ 、 $X^2$ 、n、m、i、ii、s、p、o、y、k 及び t は前記定義の通りである ] に対応する化合物又はそれらのルイス塩基付加物の 1 つと、第 3 族、第 4 族若しくは第 5 族金属、ランタニド又はアクチニド化合物（式 VII I）対式 IX、IX a、IX b、IX c、IX d / e 若しくは IX f の 1 つに対応する化合物のモル比を 1 : 0.1 ~ 1 : 5.0、好ましくは 1 : 0.3 ~ 1 : 3.0、より好ましくは 1 : 0.5 ~ 1 : 2.7、最も好ましくは 1 : 0.8 ~ 1 : 2.5 として、適当な非干渉性溶媒又は反応媒体中で - 100 ~ 300、好ましくは - 78 ~ 150、最も好ましくは - 20 ~ 125 の温度において接触させることによって製造できる。

【0088】

「非干渉性」とは、溶媒が式 VII I、VII a、VII b、VII c、VII d、VII e、VII f、VII g、VII h 又は VII i の金属錯体の形成を妨げないことを意味する。錯体の形成に適当な反応媒体は脂肪族及び芳香族炭化水素及びハロゲン炭化水素、エーテル、アミン、アルコール、アミド、ニトリル及びエステルである。例としては、直鎖及び分岐鎖炭化水素、例えばイソブタン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン及びそれらの混合物；環状及び脂環式炭化水素、例えばシクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン及びそれらの混合物；塩素化、フッ素化又はクロロフッ素化炭化水素、例えばクロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン及びペルフルオロ化  $C_4 \sim C_{10}$  アルカン；芳香族及びヒドロカルビル置換芳香族化合物、例えばベンゼン、トルエン、キシレン及びスチレン；各アルキル基の炭素数が 1 ~ 4 のアルキルエーテル、例えばジエチルエーテル、THF 及びジオキサン；（ポリ）アルキレングリコールの  $C_1 \sim C_4$  ジアルキルエーテル誘導体、例えば DME；芳香族又は脂肪族アミン、例えばテトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）及びトリエチルアミン（TEA）；ジメチルホルムアミド（DMF）及びジメチルアセトアミド（DMA）；ニトリル、特にアセトニトリル、プロパンニトリル、ベンゾニトリル；エステル、特に酢酸メチル、酢酸エチル及び酢酸ブチルが挙げられる。これらの混合物もまた適当である。好ましい溶媒としては、ジエチルエーテル、トルエン、DME 及び THF が挙げられる。

【0089】

10

20

30

40

50

回収方法は通常、反応媒体及び／又は任意の考えられる副生成物及び／又は未反応出発原料からの生成物の分離を含む。溶媒及び他の揮発性成分は、反応媒体の脱揮によって有利に除去する。所望ならば、第2の溶媒への抽出を使用できる。抽出を使用する場合には、無極性脂肪族、芳香族又は塩素化溶媒、例えばペンタン、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、クロロホルム又はジクロロメタン及びそれらの混合物（これらに限定されるものではない）を使用できる。あるいは、目的生成物が不溶性沈殿物である場合には、濾過又は他の分離方法を使用できる。

#### 【0090】

本発明の式ⅤⅠⅠⅠの第3族、ランタニド又はアクチニド化合物に関する非限定的代表例としては以下のネオジウム化合物が挙げられる。三臭化ネオジウム；三塩化ネオジウム；三ヨウ化ネオジウム；三フッ化ネオジウム、塩化二臭化ネオジウム；臭化二塩化ネオジウム；フッ化二臭化ネオジウム；臭化二フッ化ネオジウム；フッ化二塩化ネオジウム；及び塩化二フッ化ネオジウム。

10

#### 【0091】

当業者ならば、前記リストの追加の構成員として、対応するルイス塩基付加物が挙げられることがわかるであろう。

#### 【0092】

一般に、前記錯体は、適当な非干渉性溶媒又は反応媒体中で - 100 ~ 300、好ましくは - 78 ~ 150、最も好ましくは 0 ~ 125 の温度において、式ⅠⅠ（前記参照）に対応する第3族金属、ランタニド又はアクチニド化合物と、式ⅠⅠⅠa又はⅠⅠⅠb（前記参照）に対応する第1族若しくは第2族化合物又はそれらのルイス塩基付加物とを接触させることによって製造でき、第3族金属、ランタニド又はアクチニド化合物（式ⅠⅠ）対第1族化合物（式ⅠⅠⅠa又はⅠⅠⅠb）のモル比は1：0.1 ~ 1：2.8、好ましくは1：0.5 ~ 1：2.5、より好ましくは1：1.1 ~ 1：2.5、最も好ましくは1：1.5 ~ 1：2.5であり；第3族金属、ランタニド又はアクチニド化合物（式ⅠⅠ）対第2族化合物（式ⅠⅠⅠa又はⅠⅠⅠb）のモル比は1：0.05 ~ 1：1.4、好ましくは1：0.25 ~ 1：1.25、より好ましくは1：0.6 ~ 1：1.25、最も好ましくは1：0.75 ~ 1：1.25である。

20

#### 【0093】

〔非干渉性〕とは、溶媒が式Ⅰa、Ⅰb、ⅠⅤa、ⅠⅤb、Ⅴa、Ⅴb、ⅤⅠa又はⅤⅠbの金属錯体の形成を妨げないことを意味する。錯体の形成に適当な反応媒体は、脂肪族及び芳香族炭化水素及びハロ炭化水素、エーテル、アミン、アルコール、アミド、ニトリル及びエステルである。例としては、以下のものが挙げられる。直鎖及び分岐鎖炭化水素、例えば、イソブタン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン及びそれらの混合物；環状及び脂環式炭化水素、例えばシクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン及びそれらの混合物；塩素化、フッ素化又はクロロフッ素化炭化水素、例えばクロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン及びペルフルオロ化C<sub>4</sub> ~ C<sub>10</sub>アルカン；芳香族及びヒドロカルビル - 置換芳香族化合物、例えばベンゼン、トルエン、キシレン及びスチレン；各アルキル基の炭素数が1 ~ 4であるアルキルエーテル、例えばジエチルエーテル、THF及びジオキサン；（ポリ）アルキレングリコールのC<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>ジアルキルエーテル誘導体、例えばDME；芳香族又は脂肪族アミン、例えばテトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）及びトリエチルアミン（TEA）；ジメチルホルムアミド（DMF）及びジメチルアセトアミド（DMA）；ニトリル、特にアセトニトリル、プロパンニトリル、ベンゾニトリル；エステル、特に酢酸メチル及び酢酸ブチル。前記溶媒の混合物も適当である。好ましい溶媒としては、ジエチルエーテル、トルエン、DME及びTHFが挙げられる。

30

40

#### 【0094】

回収方法は通常、反応媒体及び／又は考えられる任意の副生成物及び／又は未反応出発原料からの生成物の分離を含む。溶媒及び他の揮発性成分は、反応媒体の脱揮によって有利に除去される。所望ならば、第2の溶媒中への抽出を使用できる。抽出を用いる場合に

50

は、無極性の脂肪族、芳香族又は塩素化溶媒、例えばペンタン、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、クロロホルム又はジクロロメタン及びそれらの混合物（これらに限定されものではない）を使用できる。あるいは、目的生成物が不溶性沈殿物である場合には、濾過又は他の分離方法を使用できる。

【 0 0 9 5 】

本発明の式 I I の第 3 族金属、ランタニド又はアクチニド化合物に関する非限定的代表例としては、以下のネオジム化合物が挙げられる。三臭化ネオジム；三塩化ネオジム；三ヨウ化ネオジム；三フッ化ネオジム、塩化二臭化ネオジム；臭化二塩化ネオジム；フッ化二臭化ネオジム；臭化二フッ化ネオジム；フッ化二塩化ネオジム；及び塩化二フッ化ネオジム。

10

【 0 0 9 6 】

当業者ならば、前記リストの追加の構成員として、それらの対応するルイス塩基付加物が挙げられることがわかるであろう。

【 0 0 9 7 】

本発明に係る式 I I I a、I I I b、I I I c 又は I I I d の、第 1 族又は第 2 族化合物の非限定的代表例として、以下の化合物が挙げられる。

リチウム [ ( N , N - ジイソプロピルアミド ) ] ;  
 ナトリウム [ ( N , N - ジイソプロピルアミド ) ] ;  
 カリウム [ ( N , N - ジイソプロピルアミド ) ] ;  
 マグネシウム [ ( N , N - ジイソプロピルアミド ) ] ;  
 リチウム [ ( N , N - ジブロピルアミド ) ] ;  
 ナトリウム [ ( N , N - ジブロピルアミド ) ] ;  
 カリウム [ ( N , N - ジブロピルアミド ) ] ;  
 マグネシウム [ ( N , N - ジブロピルアミド ) ] ;  
 リチウム [ ( N , N - ジエチルアミド ) ] ;  
 ナトリウム [ ( N , N - ジエチルアミド ) ] ;  
 カリウム [ ( N , N - ジエチルアミド ) ] ;  
 マグネシウム [ ( N , N - ジエチルアミド ) ] ;  
 リチウム [ ( N - エチル - N - メチルアミド ) ] ;  
 ナトリウム [ ( N - エチル - N - メチルアミド ) ] ;  
 カリウム [ ( N - エチル - N - メチルアミド ) ] ;  
 マグネシウム [ ( N - エチル - N - メチルアミド ) ] ;  
 リチウム [ ( N , N - ジメチルアミド ) ] ;  
 ナトリウム [ ( N , N - ジメチルアミド ) ] ;  
 カリウム [ ( N , N - ジメチルアミド ) ] ;  
 マグネシウム [ ( N , N - ジメチルアミド ) ] ;  
 リチウム [ ( N , N - ジメチルアミド ) ] ;  
 ナトリウム [ ( N , N - ジメチルアミド ) ] ;  
 カリウム [ ( N , N - ジメチルアミド ) ] ;  
 マグネシウム [ ( N , N - ジメチルアミド ) ] ;  
 リチウム [ ( N , N - ジイソブチルアミド ) ] ;  
 ナトリウム [ ( N , N - ジイソブチルアミド ) ] ;  
 カリウム [ ( N , N - ジイソブチルアミド ) ] ;  
 マグネシウム [ ( N , N - ジイソブチルアミド ) ] ;  
 リチウム [ ( N , N - ジブチルアミド ) ] ;  
 ナトリウム [ ( N , N - ジブチルアミド ) ] ;  
 カリウム [ ( N , N - ジブチルアミド ) ] ;  
 マグネシウム [ ( N , N - ジブチルアミド ) ] ;  
 リチウム [ ( N - メチル - N - プロピルアミド ) ] ;  
 ナトリウム [ ( N - メチル - N - プロピルアミド ) ] ;

20

30

40

50

カリウム [ ( N - メチル - N - プロピルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N - メチル - N - プロピルアミド ) ] ;	
リチウム [ ( N - メチル - N - ブチルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N - メチル - N - ブチルアミド ) ] ;	
カリウム [ ( N - メチル - N - ブチルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N - メチル - N - ブチルアミド ) ] ;	
リチウム [ ( N - メチル - N - イソブチルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N - メチル - N - イソブチルアミド ) ] ;	
カリウム [ ( N - メチル - N - イソブチルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N - メチル - N - イソブチルアミド ) ] ;	10
リチウム [ ( N - メチル - N - tert - ブチルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N - メチル - N - tert - ブチルアミド ) ] ;	
カリウム [ ( N - メチル - N - tert - ブチルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N - メチル - N - tert - ブチルアミド ) ] ;	
リチウム [ ( N - エチル - N - ブチルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N - エチル - N - ブチルアミド ) ] ;	
カリウム [ ( N - エチル - N - ブチルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N - エチル - N - ブチルアミド ) ] ;	
リチウム [ ( N - プロピル - N - ブチルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N - プロピル - N - ブチルアミド ) ] ;	20
カリウム [ ( N - プロピル - N - ブチルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N - プロピル - N - ブチルアミド ) ] ;	
リチウム [ ( N , N - ジペンチルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N , N - ジペンチルアミド ) ] ;	
カリウム [ ( N , N - ジペンチルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N , N - ジペンチルアミド ) ] ;	
リチウム [ ( N , N - ジヘキシルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N , N - ジヘキシルアミド ) ] ;	
カリウム [ ( N , N - ジヘキシルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N , N - ジヘキシルアミド ) ] ;	30
リチウム [ ( N , N - ジオクチルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N , N - ジオクチルアミド ) ] ;	
カリウム [ ( N , N - ジオクチルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N , N - ジオクチルアミド ) ] ;	
リチウム [ ( N , N - ジデシルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N , N - ジデシルアミド ) ] ;	
カリウム [ ( N , N - ジデシルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N , N - ジデシルアミド ) ] ;	
リチウム [ ( N - ベンジル - N - プロピルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N - ベンジル - N - プロピルアミド ) ] ;	40
カリウム [ ( N - ベンジル - N - プロピルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N - ベンジル - N - プロピルアミド ) ] ;	
リチウム [ ( N - ベンジル - N - メチルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N - ベンジル - N - メチルアミド ) ] ;	
カリウム [ ( N - ベンジル - N - メチルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N - ベンジル - N - メチルアミド ) ] ;	
リチウム [ ( N - ベンジル - N - ブチルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N - ベンジル - N - ブチルアミド ) ] ;	
カリウム [ ( N - ベンジル - N - ブチルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N - ベンジル - N - ブチルアミド ) ] ;	50

リチウム [ ( N - ベンジル - N - s - ブチルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N - ベンジル - N - s - ブチルアミド ) ] ;	
カリウム [ ( N - ベンジル - N - s - ブチルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N - ベンジル - N - s - ブチルアミド ) ] ;	
リチウム [ ( N - ベンジル - N - イソブチルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N - ベンジル - N - イソブチルアミド ) ] ;	
カリウム [ ( N - ベンジル - N - イソブチルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N - ベンジル - N - イソブチルアミド ) ] ;	
リチウム [ ( N - シクロヘキシル - N - プロピルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N - シクロヘキシル - N - プロピルアミド ) ] ;	10
カリウム [ ( N - シクロヘキシル - N - プロピルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N - シクロヘキシル - N - プロピルアミド ) ] ;	
リチウム [ ( N - シクロヘキシル - N - メチルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N - シクロヘキシル - N - メチルアミド ) ] ;	
カリウム [ ( N - シクロヘキシル - N - メチルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N - シクロヘキシル - N - メチルアミド ) ] ;	
リチウム [ ( N - シクロヘキシル - N - tert - ブチルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N - シクロヘキシル - N - tert - ブチルアミド ) ] ;	
カリウム [ ( N - シクロヘキシル - N - tert - ブチルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N - シクロヘキシル - N - tert - ブチルアミド ) ] ;	20
リチウム [ ( N , N - ジフェニルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N , N - ジフェニルアミド ) ] ;	
カリウム [ ( N , N - ジフェニルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N , N - ジフェニルアミド ) ] ;	
リチウム [ ( N , N - フェニルベンジルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N , N - フェニルベンジルアミド ) ] ;	
カリウム [ ( N , N - フェニルベンジルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N , N - フェニルベンジルアミド ) ] ;	
リチウム [ ( N - ピロリルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N - ピロリルアミド ) ] ;	30
カリウム [ ( N - ピロリルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N - ピロリルアミド ) ] ;	
リチウム [ ( N - ピペリジルアミド ) ] ;	
ナトリウム [ ( N - ピペリジルアミド ) ] ;	
カリウム [ ( N - ピペリジルアミド ) ] ;	
マグネシウム [ ( N - ピペリジルアミド ) ] ;	
リチウム [ N , N - ビス ( トリメチルシリル ) アミド ] ;	
ナトリウム [ N , N - ビス ( トリメチルシリル ) アミド ] ;	
カリウム [ N , N - ビス ( トリメチルシリル ) アミド ] ;	
マグネシウム [ N , N - ビス ( トリメチルシリル ) アミド ] ;	40
リチウム [ N , N - ビス ( ジメチル - tert - ブチル - シリル ) アミド ] ;	
ナトリウム [ N , N - ビス ( ジメチル - tert - ブチル - シリル ) アミド ] ;	
カリウム [ N , N - ビス ( ジメチル - tert - ブチル - シリル ) アミド ] ;	
マグネシウム [ N , N - ビス ( ジメチル - tert - ブチル - シリル ) アミド ] ;	
リチウム [ N , N - ビス ( ジメチル - ベンジル - シリル ) アミド ] ;	
ナトリウム [ N , N - ビス ( ジメチル - ベンジル - シリル ) アミド ] ;	
カリウム [ N , N - ビス ( ジメチル - ベンジル - シリル ) アミド ] ;	
マグネシウム [ N , N - ビス ( ジメチル - ベンジル - シリル ) アミド ] .	
【 0 0 9 8 】	
当業者ならば、前記リストの追加の構成員として、対応するルイス塩基付加物及びその	50



第 1 族金属ハロゲン化物付加物が挙げられることがわかるであろう。

【 0 0 9 9 】

エチレン性不飽和付加重合性モノマーの重合において、又はエチレン性不飽和付加重合性モノマーと少なくとも 1 種の異なる型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーとの共重合において、有用な本発明に係る触媒組成物、好ましくは共役エチレン性不飽和付加重合性モノマーの重合において、又は共役エチレン性不飽和付加重合性モノマーと少なくとも 1 種の異なる型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーとの共重合において、有用な本発明に係る触媒組成物は、

1) 1 種又はそれ以上の前記金属錯体と 1 種又はそれ以上の活性剤 ( 助触媒 ) 及び、場合によっては、担体との組合せ；又は

2) 1 種又はそれ以上の前記金属錯体と 1 種又はそれ以上の活性剤及び、場合によっては、担体とを接触させることによって形成された反応生成物；あるいは

3) 1 種又はそれ以上の前記金属錯体及び、場合によっては、担体を活性化法に供することによって形成された生成物を含む。

【 0 1 0 0 】

触媒組成物は、1) 1 種若しくはそれ以上の金属錯体を 1 種若しくはそれ以上の活性剤及び、場合によっては、担体と接触させるか、又は 2) 1 種又はそれ以上の前記金属錯体を、場合によっては、担体の存在下で活性化法に供する方法において、前記金属錯体を触媒活性にすることによって形成する。

【 0 1 0 1 】

活性剤又は助触媒を用いた又は活性化法による金属錯体の活性化方法は、活性化化合物の単離を場合によっては含む別の反応工程において実施することもできるし、あるいは好ましくは、例えば重合反応器中においてインシトゥ ( *in situ* ) で又は重合反応器の直前のエージング反応器中で実施することもできる。金属錯体の活性化後に活性化錯体の分離及び/又は精製が必要ない場合には、活性化は好ましくはインシトゥ ( *in situ* ) で実施する。金属錯体の活性化方法は、適当な非干渉性溶媒又は反応媒体中で - 78 ~ 250 、好ましくは - 5 ~ 160 、より好ましくは 10 ~ 110 の温度において実施する。触媒組成物の形成に適当な反応媒体は、脂肪族及び芳香族炭化水素及びハロ炭化水素である。例としては、直鎖及び分岐鎖炭化水素、例えばイソブタン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン及びそれらの混合物；環状及び脂環式炭化水素、例えばシクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン及びそれらの混合物；塩素化、フッ素化又はクロロフッ素化炭化水素、例えばクロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン及びペルフルオロ化 C<sub>4</sub> ~ C<sub>10</sub> アルカン；芳香族及びヒドロカルビル - 置換芳香族化合物、例えばベンゼン、トルエン、キシレン及びスチレンが挙げられる。有利には、活性化に使用する反応媒体は、それに続く重合に使用すると同じ反応媒体であり、その際には第 2 の溶媒系を使用せずにすむ。前記反応媒体の他に、この例としては、石油化学工業において溶媒として市販されている、ヘプタン又は鉱油フラクション、例えば軽若しくはレギュラーガソリン、ナフサ、ケロシン又は軽油及び他の安価な脂肪族炭化水素又はそれらの混合物が挙げられる。本発明の利点は、本発明に係る金属錯体触媒前駆体を、室温で又は高温、例えば 50 (これに限定されるものではない) ですら、固体状態において長期間貯蔵できることである。さらに、適当な溶媒中の触媒溶液もまた、室温で少なくとも数時間貯蔵できる。これは、工場における生産の融通性を高める。本発明の更なる利点は、本発明の触媒が通常、別のエージング工程を必要としない (ラン 1 ~ 11、13、16、18 参照) ことであり、任意のエージング工程を使用するのが望ましい場合には、長いエージング時間を必要としない (ラン 12、17 参照) ので有利である。従って、触媒成分を望ましい順序で重合反応器中に添加するだけで、重合反応を開始できる。重合は、例えば最終成分としての金属錯体の添加によって (例えばラン 2、3 及び 5 を参照) 又は最終成分としての共役ジエンの添加によって開始できる。任意のエージング工程を触媒製造 / 重合方法に組み込む場合に

10

20

30

40

50

は、エージング時間は短く、例えば60分未満、好ましくは40分未満、より好ましくは30分未満、更に好ましくは10分未満、又はそれより短い時間であり、広い温度範囲、例えば、0 ~ 150 (これに限定されるものではない)において高触媒活性で実施できる。触媒製造、触媒エージング及び重合の温度範囲は独立して選ばれ、-50 ~ +250、好ましくは-5 ~ +160、より好ましくは10 ~ 110である。例えば、重合ラン8(重合温度70)の触媒活性は、ポリマーの転化率次第で、ポリブタジエン17, 0 kg / ミリモル(ネオジム) / 時([kg {ポリマー} / ミリモル {Nd} [時]])に達する。別の例として、重合ラン17(重合温度80)の触媒活性は、ポリブタジエン529, 1 g / ミリモル(ネオジム) / 時([kg {ポリマー} / ミリモル {Nd} [時]])に達する。重合反応は、重合反応器に最終触媒成分を添加すると、それほど待ち時間なしに(直ちに)誘発できるので有利である。

10

#### 【0102】

本発明において使用するのに適当な活性化助触媒としては以下のものが挙げられる。

1) 中性ルイス酸、特にa) 有機第13族化合物、特にi)  $C_1 \sim C_{30}$  有機硼素化合物又は有機アルミニウム化合物、とりわけ、(ヒドロカルビル)アルミニウム - 又は(ヒドロカルビル)硼素化合物、中でも、トリアリール及びトリアルキルアルミニウム化合物、例えばトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム; アルキルアルミニウムヒドリド、例えばジイソブチルアルミニウムヒドリド; アルキルアルコキシアルミニウム化合物、例えばジブチルエトキシアルミニウム; ハロゲン化アルミニウム化合物、例えば塩化ジエチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウム、塩化ジイソブチルアルミニウム、塩化エチル(オクチル)アルミニウム、エチルアルミニウムセスキクロリド、塩化エチル(シクロヘキシル)アルミニウム、塩化ジシクロヘキシルアルミニウム、塩化ジオクチルアルミニウム及びii) 有機第13族化合物の有機ハロゲン化(ベルハロゲン化を含む)誘導体、特にハロゲン化 $C_1 \sim C_{30}$  有機硼素又は有機アルミニウム化合物、とりわけ、ハロゲン化(ヒドロカルビル)アルミニウム - 又は(ヒドロカルビル)硼素化合物、中でも、フッ素化又はベルフルオロ化トリ(アリール)硼素又は - アルミニウム化合物、例えばトリス(ペンタフルオロフェニル)硼素、トリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、トリス(o-ノナフルオロピフェニル)硼素、トリス(o-ノナフルオロピフェニル)アルミニウム、トリス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]硼素、トリス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]アルミニウム; 又はb) ポリマー又はオリゴマーアルモキサン、特にメチルアルモキサン(MAO)、トリイソブチルアルミニウム改質メチルアルモキサン(MMAO)、若しくはイソブチルアルモキサン; あるいは

20

30

2) 非ポリマー相溶性非配位性イオン形成化合物(酸化条件下におけるこのような化合物の使用を含む)、特に相溶性非配位性アニオンのアンモニウム - 、ホスホニウム - 、オキソニウム - 、カルボニウム - 、シリリウム - 、スルホニウム - 又はフェロセニウム - 塩の使用; 及び前記活性化化合物の組合せ。

#### 【0103】

前記活性化助触媒は、種々の金属錯体に関して以下の参考文献中に既に教示されている。米国特許第5, 132, 380号、第5, 153, 157号、第5, 064, 802号、第5, 321, 106号、第5, 721, 185号、第5, 350, 723号及びWO - 97 / 04234号(1997年3月14日に出版された米国特許出願第08 / 818, 530号。)

40

#### 【0104】

本発明において使用するのに適当な活性剤としては、ヒドロカルビルナトリウム、ヒドロカルビルリチウム、ヒドロカルビル亜鉛、ヒドロカルビルマグネシウムハロゲン化物、ジヒドロカルビルマグネシウム、特にアルキルナトリウム、アルキルリチウム、アルキル亜鉛、アルキルマグネシウムハロゲン化物、ジアルキルマグネシウム、例えばn-オクチルナトリウム、ブチルリチウム、ネオペンチルリチウム、メチルリチウム、エチルリチウム、フェニルリチウム、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、ブチルマグネシウムクロリド、エ

50

チルマグネシウムクロリド、オクチルマグネシウムクロリド、ジブチルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、ブチル（オクチル）マグネシウムが挙げられる。

#### 【 0 1 0 5 】

本発明において使用するのに特に望ましい活性化助触媒は、中性の任意のルイス酸の組合せ；特に各アルキル基中の炭素数が 1 ～ 4 であるトリアルキルアルミニウム化合物と 1 種又はそれ以上の  $C_1 \sim C_{30}$  ヒドロカルビル - 置換第 13 族ルイス酸化合物、特に各ヒドロカルビル基中の炭素数が 1 ～ 20 のハロゲン化トリ（ヒドロカルビル）硼素又は - アルミニウム化合物、特にトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン又はトリス（ペンタフルオロフェニル）アルマンとの組合せ；さらにこのような中性ルイス酸混合物とポリマー又はオリゴマーアルモキサンとの組合せ；及び単一中性ルイス酸、特にトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン又はトリス（ペンタフルオロフェニル）アルマンとポリマー又はオリゴマーアルモキサンとの組合せである。本発明による利益は、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン / アルモキサン混合物のこのような組合せを用いた最も効率的な触媒活性化が低減されたアルモキサンレベルで起こるという発見である。金属錯体：トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン：アルモキサンの好ましいモル比は 1：1：1 ～ 1：5：5、より好ましくは 1：1：1.5 ～ 1：5：3 である。本発明によって比較的 low レベルのアルモキサンが意外にも高効率で使用できるため、高価なアルモキサン活性剤をより少ない量で用いて高触媒効率でジエンポリマーを製造できる。さらに、より低レベルのアルミニウム残基を有する、従ってより透明度の高いポリマーが得られる。

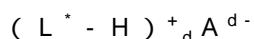
#### 【 0 1 0 6 】

本発明の一実施態様において活性剤として有用な適当なイオン形成化合物は、プロトンを供与できるブレンステッド酸のカチオン、及び相溶性非配位性又は弱配位性アニオンを含んでなる。本明細書中で使用する用語「非配位性」とは、金属含有前駆体錯体及びそれから得られる触媒誘導体に配位せず、その結果、重合が進行できるようにオレフィンモノマーのようなルイス塩基で置換されるのに充分に不安定であり続けるか、又はこのような錯体に弱くしか配位せず、アニオン若しくは物質を意味する。非配位性アニオンは特に、カチオン性金属錯体中の電荷均衡アニオンの役割を果たす場合には、アニオン置換基又はそのフラグメントを前記カチオンに移動させずに、その結果、中性錯体を形成するアニオンを意味する。「相溶性アニオン」は、最初に形成された錯体が分解する際に中性まで分解されず、且つ続いて行われる所望の重合又は錯体の他の使用を妨害していないアニオンである。

#### 【 0 1 0 7 】

好ましいアニオンは、電荷を有する金属又はメタロイドコアを含んでなる単一配位錯体を含むものであり、このアニオンは、二成分を合する際に形成されることができ活性触媒種（金属カチオン）の電荷を均衡させることができる。また、前記アニオンは、オレフィン性、ジオレフィン性及びアセチレン性不飽和化合物又は他の中性ルイス塩基、例えば、エーテル又はニトリルによって置換されるのに充分に不安定でなければならない。適当な金属としては、アルミニウム、金及び白金が挙げられるがこれらに限定されない。単一金属又はメタロイド原子を含む配位錯体を含んでなるアニオンを含む化合物は、言うまでもなく公知であり、多くの化合物が、特にアニオン部分中に単一の硼素原子を含むこのような化合物が市販されている。好ましくは、このような活性剤は下記一般式によって表すことができる。

#### 【 0 1 0 8 】



[ 式中、 $L^+$  は中性ルイス塩基であり；

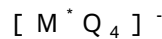
$(L^+ - H)^+$  はブレンステッド酸であり；

$A^{d-}$  は  $d -$  の電荷を有する非配位性相溶性アニオンであり；

$d$  は 1 ～ 3 の整数である ]。

#### 【 0 1 0 9 】

より好ましくは、 $A^{d-}$  は下記式に対応する：



[ 式中、

$M^+$ は、+ 3 の正規酸化状態の硼素又はアルミニウムであり；

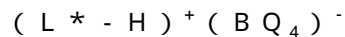
Qは、それぞれ独立に、水素化物、ジアルキルアミド、ハロゲン化物、ヒドロカルビル、ハロヒドロカルビル、ハロカルビル、ヒドロカルビルオキシド、ヒドロカルビルオキシ置換 - ヒドロカルビル、有機金属置換 - ヒドロカルビル、有機メタロイド置換 - ヒドロカルビル、ハロヒドロカルビルオキシ、ハロヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、ハロカルビル - 置換ヒドロカルビル及びハロ - 置換シリルヒドロカルビル基（ペルハロゲン化ヒドロカルビル - 、ペルハロゲン化ヒドロカルビルオキシ - 及びペルハロゲン化シリルヒドロカルビルオキシ基を含む）から選ばれ、Qは炭素数が20以下であるが、但し、Qがハロゲン化物であるのは多くても1つである]。

適当なヒドロカルビルオキシドQ基の例は、米国特許第5,296,433号に開示されている。

【0110】

より好ましい実施態様において、dは1であり、即ち、対イオンは単一の負電荷を有し、 $A^-$ である。本発明の触媒の製造において特に有用な硼素を含んでなる活性化助触媒は、下記一般式で表されることができる。

【0111】



[ 式中、 $(L^+ - H)^+$ は、前記定義の通りであり；

Bは3の正規酸化状態の硼素であり；

Qは非水原子20以下のヒドロカルビル - 、ヒドロカルビルオキシ - 、フッ素化ヒドロカルビル - 、フッ素化ヒドロカルビルオキシ - 、又はフッ素化シリルヒドロカルビル - 基であるが、Qがヒドロカルビルであるのは多くても1つである]。

【0112】

最も好ましくはQはそれぞれフッ素化アリール基、特にペンタフルオロフェニル又はノナフルオロビフェニル基である。好ましい $BQ_4^-$ アニオンはメチルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート又はテトラキス（ノナフルオロビフェニル）ボレートである。

【0113】

本発明の改良触媒の製造において活性化助触媒として使用できる硼素化合物の非限定的具体例は、以下の通りである。三置換アンモニウム塩：例えば、トリメチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ（n - ブチル）アンモニウムテトラフェニルボレート、メチルジオクタデシルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリ（n - ブチル）アンモニウムテトラフェニルボレート、メチルテトラデシルオクタデシルアンモニウムテトラフェニルボレート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N - ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N, N, 2, 4, 6 - ペンタメチルアニリニウム）テトラフェニルボレート、N, N - ジメチルアニリニウムビス（7, 8 - ジカルボウンデカボレート）コバルテート（III）、トリメチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、メチルジ（テトラデシル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、メチルジ（オクタデシル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（n - ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（sec - ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N - ジエチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N, 2, 4, 6 - ペンタメチルアニリニウム） - テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス（2, 3, 4, 6 - テトラフル

10

20

30

40

50

10

## 20

## 30

40

50

ル)アルマン) - 4, 5 - ビス(ウンデシル)イミダゾリニド、ビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)アルマン) - 4, 5 - ビス(ヘプタデシル)イミダゾリニド、ビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)アルマン) - 5, 6 - ジメチルベンゾイミダゾリド、及びビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)アルマン) - 5, 6 - ビス(ウンデシル)ベンゾイミダゾリド。前記活性化助触媒は、以下の文献において異なる金属錯体に関して既に教示されている: EP 1 560 752 A1。

【0116】

特に不均一触媒系に使用するのに適当な別のアンモニウム塩は、有機金属化合物、特にトリ(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル)アルミニウム化合物とヒドロキシアリールトリス(フルオロアリール)ボレート化合物のアンモニウム塩との反応時に形成される。得られる化合物は、脂肪族液体に一般に不溶な有機金属オキシアリールトリス(フルオロアリール)ボレート化合物である。適当な化合物の例としては、トリ(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル)アルミニウム化合物とヒドロキシアリールトリス(アリール)ボレートとの反応生成物が挙げられる。適当なヒドロキシアリールトリス(アリール)ボレートとしては、以下の化合物のアンモニウム塩、特に前述の長鎖アルキルアンモニウム塩が挙げられる。(4 - ジメチルアルミニウムオキシフェニル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(4 - ジメチルアルミニウムオキシ - 3, 5 - ジ(トリメチルシリル)フェニル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(4 - ジメチルアルミニウムオキシ - 3, 5 - ジ(t - ブチル)フェニル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(4 - ジメチルアルミニウムオキシベンジル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(4 - ジメチルアルミニウムオキシ - 3 - メチルフェニル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(4 - ジメチルアルミニウムオキシ - テトラフルオロフェニル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(5 - ジメチルアルミニウムオキシ - 2 - ナフチル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4 - (4 - ジメチルアルミニウムオキシフェニル)フェニルトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4 - (2 - (4 - (ジメチルアルミニウムオキシフェニル)プロパン - 2 - イル)フェニルオキシ)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(4 - ジエチルアルミニウムオキシフェニル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(4 - ジエチルアルミニウムオキシ - 3, 5 - ジ(トリメチルシリル)フェニル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(4 - ジエチルアルミニウムオキシ - 3, 5 - ジ(t - ブチル)フェニル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(4 - ジエチルアルミニウムオキシベンジル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(4 - ジエチルアルミニウムオキシ - 3 - メチルフェニル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(4 - ジエチルアルミニウムオキシ - テトラフルオロフェニル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(5 - ジエチルアルミニウムオキシ - 2 - ナフチル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4 - (4 - ジエチルアルミニウムオキシフェニル)フェニルトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4 - (2 - (4 - (ジエチルアルミニウムオキシフェニル)プロパン - 2 - イル)フェニルオキシ)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(4 - ジイソプロピルアルミニウムオキシフェニル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(4 - ジイソプロピルアルミニウムオキシ - 3, 5 - ジ(トリメチルシリル)フェニル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(4 - ジイソプロピルアルミニウムオキシ - 3, 5 - ジ(t - ブチル)フェニル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(4 - ジイソプロピルアルミニウムオキシベンジル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(4 - ジイソプロピルアルミニウムオキシ - 3 - メチルフェニル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(4 - ジイソプロピルアルミニウムオキシ - テトラフルオロフェニル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(5 - ジイソプロピルアルミニウムオキシ - 2 - ナフチル)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、4 - (4 - ジイソプロピルアルミニウムオキシフェニル)フェニルトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート及び4 - (2 - (4 - (ジイソプロピルアルミニウムオキシフェニル)プロパン - 2 - イル)フェニルオキシ)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 7 】

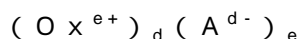
特に好ましいアンモニウム化合物は、メチルジ（テトラデシル）アンモニウム（４ - ジエチルアルミニウムオキシフェニル）トリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、メチルジ（ヘキサデシル）アンモニウム（４ - ジエチルアルミニウムオキシフェニル）トリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、メチルジ（オクタデシル）アンモニウム（４ - ジエチルアルミニウムオキシフェニル）トリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、及びそれらの混合物である。前述の錯体は米国特許第 5 , 8 3 4 , 3 9 3 号及び第 5 , 7 8 3 , 5 1 2 号に開示されている。

## 【 0 1 1 8 】

別の適当なイオン形成性活性化助触媒は、下記式で表されるカチオン性酸化剤と非配位性相溶性アニオンとの塩を含む。

10

## 【 0 1 1 9 】



[ 式中、 $Ox^{e+}$ は電荷  $e +$  のカチオン性酸化剤であり；

$d$  は 1 ~ 3 の整数であり；

$e$  は 1 ~ 3 の整数であり；

$A^{d-}$  は前記定義の通りである ]。

## 【 0 1 2 0 】

カチオン性酸化剤の例としては以下のものが挙げられる。フェロセニウム、ヒドロカルビル置換フェロセニウム、 $Pb^{+2}$ 又は $Ag^{+}$ 。 $A^{d-}$ の好ましい実施態様は、活性化助触媒を含むブレンステッド酸に関して前に定義したアニオン、特にテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである。

20

## 【 0 1 2 1 】

別の適当なイオン形成性活性化助触媒は、下記式で表されるカルベニウムイオンと非配位性相溶性アニオンとの塩である化合物を含む。



[ 式中、 $@^+$ は、 $C_1 \sim C_{20}$ カルベニウムイオンであり；

$A^-$ は、電荷 - 1 の非配位性相溶性アニオンである ]。

好ましいカルベニウムイオンはトリチルカチオン、特にトリフェニルメチリウムである。

## 【 0 1 2 2 】

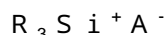
好ましいカルベニウム塩活性化助触媒は、トリフェニルメチリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルメチリウムテトラキス（ノナフルオロビフェニル）ボレート、トリトリルメチリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート及びそれらのエーテル置換付加物である。

30

## 【 0 1 2 3 】

さらに適当なイオン形成性活性化助触媒は、下記式で表される、シリリウムイオンと非配位性相溶性アニオンとの塩である化合物を含む。

## 【 0 1 2 4 】



[ 式中、 $R$  は  $C_1 \sim C_{10}$  ヒドロカルビルであり；

$A^-$  は前記定義の通りである ]。

40

## 【 0 1 2 5 】

好ましいシリリウム塩活性化助触媒はトリメチルシリリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリメチルシリリウムテトラキス（ノナフルオロビフェニル）ボレート、トリエチルシリリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート及びそれらの他の置換付加物である。シリリウム塩は、J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383 ~ 384 及び Lambert, J. B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430 ~ 2443 にすでに一般的に開示されている。付加重合触媒用の活性化助触媒としての前記シリリウム塩の使用は、米国特許第 5 , 6 2 5 , 0 8 7 号において特許請求されている。

50

## 【 0 1 2 6 】

アルコール、メルカプタン、シラノール及びオキシムとトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランとのいくつかの錯体もまた、有効な触媒活性剤であり、本発明に従って使用できる。このような活性剤は、米国特許第 5 , 2 9 6 , 4 3 3 号に開示されている。

## 【 0 1 2 7 】

活性化助触媒はまた、組合せて使用できる。特に好ましい組合せは、各ヒドロカルビル基の炭素数が 1 ~ 4 であるトリ（ヒドロカルビル）アルミニウム又はトリ（ヒドロカルビル）ボラン化合物とオリゴマー又はポリマーアルモキサン化合物との混合物である。

## 【 0 1 2 8 】

使用する触媒 / 活性剤のモル比は、好ましくは 1 ; 1 0 , 0 0 0 ~ 1 0 : 1、より好ましくは 1 : 5 0 0 0 ~ 1 0 : 1、最も好ましくは 1 : 2 5 0 0 ~ 1 : 1 である。アルモキサンは、活性化助触媒として単独で使用する場合には、好ましくは大きいモル比で、一般にはモルベースで金属錯体の量の少なくとも 5 0 倍で使用する。トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランは、活性化助触媒として使用する場合には、好ましくは金属錯体に対するモル比 0 . 5 : 1 ~ 1 0 : 1 で、より好ましくは 1 : 1 ~ 6 : 1、最も好ましくは 1 : 1 ~ 5 : 1 で使用する。残りの活性化助触媒は一般に好ましくは、金属錯体とほぼ等モル量で使用する。

## 【 0 1 2 9 】

相溶性非配位性又は弱配位性アニオンを含む前記イオン形成性化合物を活性剤として使用する場合には、本発明に係る金属錯体は、アルキル化されている（即ち、金属錯体の X 基の 1 つがアルキル又はアリアル基である）のが好ましい。硼素を含む活性剤が好ましい。最も好ましいのは、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリス（o - ノナフルオロビフェニル）ボラン、テトラキス（3 , 5 - ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ボレート、トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン、トリス（o - ノナフルオロビフェニル）アルマンを含む活性剤である。

## 【 0 1 3 0 】

有機金属化合物が活性剤として選ばれる場合の金属錯体中の金属中心に対する活性剤のモル比は、通常は 1 : 1 0 ~ 1 0 , 0 0 0 : 1、より好ましくは 1 : 1 0 ~ 5 0 0 0 : 1、最も好ましくは 1 : 1 ~ 2 , 5 0 0 : 1 の範囲である。非配位性又は弱配位性アニオンを含有又は生成する化合物を活性剤として選択する場合には、モル比は通常は 1 : 1 0 0 ~ 1 , 0 0 0 : 1、好ましくは 1 : 2 ~ 2 5 0 : 1 の範囲である。

## 【 0 1 3 1 】

本発明において特に望ましい活性化助触媒は、任意の中性ルイス酸、特に各アルキル基の炭素数が 1 ~ 4 であるトリアルキルアルミニウム化合物と 1 つ又はそれ以上の C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> ヒドロカルビル置換第 1 3 族ルイス酸化合物、特に各ヒドロカルビル基の炭素数が 1 ~ 2 0 であるハロゲン化テトラキス（ヒドロカルビル）硼素又は - アルミニウム化合物、特にテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（3 , 5 - ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ボレートとの組合せ、さらに単一中性ルイス酸、特にテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート又はテトラキス（3 , 5 - ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ボレートとポリマー又はオリゴマーアルモキサンとの組合せである。本発明に係る利益は、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラン / アルモキサン混合物のこのような組合せを用いた最も高効率の触媒活性化が、低減されたアルモキサンレベルで起こるという発見である。

## 【 0 1 3 2 】

金属錯体：テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラン：アルモキサンの好ましいモル比は 1 : 1 : 1 ~ 1 : 5 : 1 . 0 0 0、より好ましくは 1 : 1 : 1 . 5 ~ 1 : 5 : 5 0 0 である。本発明によって比較的 low レベルのアルモキサンが意外にも高効率で使えるため、高価なアルモキサン活性剤をより少ない量で用いて高触媒効率でジエンポリマーを製造できる。さらに、より低レベルのアルミニウム残基を有する、従ってより透明度の高

10

20

30

40

50



いポリマーが得られる。金属錯体：テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラン：任意の中性ルイス酸、特にトリアルキルアルミニウム又はジアルキルアルミニウムヒドリド化合物の好ましいモル比は1：1：10～1：10：1000、より好ましくは1：1：20～1：5：500である。この場合にもまた、より低レベルのアルミニウム残基を有する、従ってより透明度の高いポリマーが得られる。

#### 【0133】

本発明において使用するのに特に望ましい活性化助触媒は、任意の中性ルイス酸、特にトリヒドロカルボニルアルミニウム化合物、中でも各アルキルの炭素数が1～5であるトリアルキルアルミニウム化合物と、少なくとも1つの金属ハロゲン化物結合を有する中性ルイス酸、特にペルハロゲン化金属又は遷移金属、特に三フッ素化硼素、三塩化硼素、三臭化硼素、三フッ化アルミニウム、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三フッ化スカンジウム、四フッ化チタンとの組合せ、さらに単一中性ルイス酸、特に三フッ化硼素、三塩化硼素、三臭化硼素、三フッ化アルミニウム、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三フッ化スカンジウム、四フッ化チタンとポリマー又はオリゴマーアルモキサンとの組合せ（金属錯体：金属フッ化物：アルモキサンのモル比1：1：1～1：5：10・000、より好ましくは1：1：10～1：5：5・000）、さらに単一中性ルイス酸、特に三フッ化硼素、三塩化硼素、三臭化硼素、三フッ化アルミニウム、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三フッ化スカンジウム、四フッ化チタンとトリアルキルアルミニウム又はジアルキルアルミニウムヒドリド化合物（金属錯体：テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラン：トリアルキルアルミニウム又はジアルキルアルミニウムヒド

10

20

#### 【0134】

本発明に係る金属錯体及び活性剤の他に、触媒組成物はまた、いわゆる掃去剤として使用される別の有機金属化合物を少量含むことができる。掃去剤は、反応混合物中の活性低下不純物と反応させるか又はそれらを不動化するために添加する。それはいつでも添加できるが、通常は金属錯体及び活性剤（助触媒）の添加前に反応混合物に添加する。通常は、有機アルミニウム化合物を掃去剤として使用する。適当な掃去剤の例は、トリオクチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、トリ・イソブチルアルミニウム、メチルアルモキサン又はMMAOである。金属錯体及び活性剤は、触媒組成物中に単一成分として又はいくつかの成分の混合物として存在することができる。例えば、混合物は、分子量分布のようなポリマーの分子特性に影響を与える必要がある場合に望ましいことがある。

30

#### 【0135】

反応系は場合によっては、活性剤成分及び/又は金属錯体の担体又は担体材料として働く固体材料を含む。担体材料は、以下の材料の1つから選ぶことができる。クレイ、シリカ、木炭（活性炭）、グラファイト（黒鉛）、膨張クレイ、膨張黒鉛、カーボンブラック、層状珪酸塩、及びアルミナ。クレイ及び層状珪酸塩としては、マガディライト、モンモリロナイト、ヘクトライト、セピオライト、アタパルガイト、スメクタイト及びラポナイトが挙げられるがこれらに限定されない。本発明の担持触媒系は、いくつかの方法で製造できる。金属錯体及び場合によっては活性剤は、担体材料の添加前に合することができる。混合物は、通常は液体のアルカン又は芳香族溶媒中の従来の溶液中で製造できる。溶媒は好ましくは、オレフィンモノマーの液相重合用の重合希釈剤として使用するのにも適当である。あるいは、活性剤を担体材料上に配置してから、金属錯体を添加することもできるし、又は逆に、金属錯体を担体材料に適用してから、活性剤を添加することもできる。担持触媒は予備重合されることができる。さらに、第三成分は、担持触媒の製造の任意の段階で添加できる。第三成分は、ルイス酸または塩基官能基を含む化合物と定義でき、その例としては、N,N-ジメチルアニリン、テトラエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン及びビス-tert-ブチルヒドロキシトルエン（BHT）のような化合物（これらに限定されるものではない）が挙げられる。この触媒は、H.C.L.Abbeni

40

50

h u i s によって *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 356 ~ 58 に、M. B u i s i o によって *Microporous Mater.*, 5 (1995) 211 に及び J. S. B e c k によって *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834 に記載された固相固定化 (S P I) 法、並びに細孔容積含浸 (P V I) 法 (W O 97/24344 参照) のような方法を用いて担体材料に担持されることができる。含浸担体の単離は、濾過によって又は存在する揮発性材料 (即ち、溶媒) を減圧下で若しくは加熱によって除去することによって行うことができる。

#### 【0136】

担体は存在するならば、好ましくは触媒 (金属に基づく) : 担体の重量比を 1 : 100, 000 ~ 1 : 10、より好ましくは 1 : 50, 000 ~ 1 : 20、最も好ましくは 1 : 10, 000 ~ 1 : 30 とするような量で使用する。適当な気相反応は、反応において使用する 1 種又はそれ以上のモノマーの凝縮又は不活性希釈剤の凝縮を用いて、反応器から熱を除去できる。

10

#### 【0137】

重合方法においては、触媒は触媒有効量で、即ち、ポリマーをうまく形成する任意の量で使用する。このような量は、当業者によれば、日常実験によって容易に求めることができるが、一般には、使用する触媒 : 重合性化合物のモル比は  $10^{-12} : 1 \sim 10^{-1} : 1$ 、より好ましくは  $10^{-12} : 1 \sim 10^{-3} : 1$  である。

#### 【0138】

触媒は、エチレン性不飽和付加重合性モノマーを、好ましくは炭素数 2 ~ 100, 000 の共役エチレン性付加重合性モノマーを、ホモポリマーの場合には単独で又はコポリマーの場合には異なる型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーと組合せて、ホモ重合又は共重合するのに使用できる。好ましいモノマーとしては、エテン、プロペン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - オクテン、スチレン、  
- メチルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル及びメタクリル酸 n - ブチルから選ばれた - オレフィン並びに内部共役オレフィン、環状共役オレフィン及び非環状共役オレフィンを含んでなる群から選ばれた共役ジエンが挙げられる。好ましい共役ジエンは、1, 3 - ブタジエン、イソプレン (2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン)、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン、1, 3 - ペンタジエン、2, 4 - ヘキサジエン、1, 3 - ヘキサジエン、1, 4 - ヘキサジエン、1, 3 - ヘプタジエン、1, 3 - オクタジエン、2 - メチル - 2, 4 - ペンタジエン、シクロペンタジエン、2, 4 - ヘキサジエン、1, 3 - シクロオクタジエンである。より好ましくは、ブタジエン、イソプレン及び / 又はシクロペンタジエンを共役ジエンとして使用し、エチレン、プロペン及びスチレンを - オレフィンとして使用する。

20

30

#### 【0139】

本発明の重合方法において触媒を使用して特に望ましく形成されるポリマーは、共役ジエン、特にブタジエン又はイソプレンのホモポリマー、コポリマー及びターポリマー、及び少なくとも 1 種の共役ジエン、特にブタジエンと少なくとも 1 種の異なる型の共役ジエン、特にイソプレンとの、又は - オレフィン、特にエチレン、プロペン及びスチレンとのランダム又はブロックコポリマーである。特に好ましいのは、ブタジエン又はイソプレンのホモ重合及び少なくとも 1 種の共役ジエン、特にブタジエンと少なくとも 1 種の異なる型の共役ジエン、特にイソプレンとの、又は少なくとも 1 種の - オレフィン、特にスチレンとのランダム共重合又はブロック共重合、場合によっては三元重合である。非常に好ましいホモポリマーはブタジエンを含んでなり、非常に好ましいコポリマーは、ブタジエン又はイソプレンから選ばれた共役ジエンを含んでなるか、あるいはブタジエン及びスチレンを含んでなる。

40

#### 【0140】

一般に、共役ジエンのホモ重合又は 1 つの型の共役ジエンモノマーと異なる型のモノマー、 - オレフィン又は共役ジエンのモノマーとの共重合は、チーグラー - ナッタ又はカ

50

ミンスキー・シン型重合反応に関して先行技術においてよく知られた条件、例えば50～250の温度において実施できる。重合は大気圧、減圧下又は500MPaまでの又はそれ以上の高圧において、連続的又は不連続的に実施できる。ホモ重合又は共重合は、好ましくは0.01～500MPa、最も好ましくは0.01～10MPa、特に0.1～2MPaの圧力において実施する。これより高い圧力も適用できる。このような高圧方法においても、本発明に係る金属錯体の使用によって良好な結果を得ることができる。スラリー及び溶液重合は、通常、比較的低い圧力で、好ましくは10MPa未満で行われる。重合は気相及び液体反応媒体中で実施できる。重合は一般に、回分、連続又は半連続重合条件下で実施する。重合方法は、気相重合として（例えば、流動床又は攪拌床反応器中で）、溶液重合（形成されるホモポリマー又はコポリマーが反応混合物中に実質的に可溶である）として、懸濁/スラリー重合（形成されるポリマーは反応媒体中に実質的に不溶である）として、固相粉体重合として、又はいわゆるバルク重合法（過剰量の重合すべきモノマーを反応媒体として使用する）として実施できる。

10

#### 【0141】

触媒は、また、同一反応器中で又は直列若しくは並列に接続された別々の反応器中で、少なくとも1種の追加均一又は不均一重合触媒と組合せて使用して、所望の特性を有するポリマーブレンドを製造できる。このような方法の例は、WO94/00500（米国特許出願第07/904,770号に対応）及び米国特許第5,844,045号に開示されている。

20

#### 【0142】

触媒の使用量は一般に、溶媒又は分散剤中のその濃度が $10^{-8} \sim 10^{-3}$ モル/L、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-4}$ モル/Lになるような量である。

#### 【0143】

溶液又はスラリー法による重合又は共重合法に適当な溶媒、分散剤又は希釈剤は典型的には非配位性の不活性液体であり、直鎖及び分岐鎖炭化水素、例えばプロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、環状及び脂環式炭化水素、例えばシクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン、芳香族及びアルキル-置換芳香族化合物、例えばベンゼン、トルエン及びキシレンとそれらの異性体並びにそれらの混合物、さらにペンタメチルヘプタン又は鉱油フラクション、例えば軽若しくはレギュラーガソリン、ナフサ、ケロシン又は軽油を含む（これらに限定されるものではない）群から選ばれることができる。ペルフルオロ化 $C_4 \sim C_{10}$ アルカンのようなフルオロ化炭化水素流体も適当である。更なる適当な溶媒として、重合方法においてモノマーとして作用できる液体オレフィン、例えばシクロペンタジエン、プタジエンイソプレン、ブテン、ペンテン及びヘキセン並びにシクロオクタジエン（異性体を含む）が挙げられる。これらの混合物も適当である。芳香族炭化水素、例えばベンゼン及びトルエンも使用できる。コスト面を考慮して、石油化学工業によって溶媒として販売されているような低価格脂肪族炭化水素又はそれらの混合物を技術的規模の重合法に使用するのが好ましい。脂肪族炭化水素を溶媒として使用する場合には、溶媒は場合によっては、少量の芳香族炭化水素、例えばトルエンを含むことができる。従って、活性剤として例えばメチルアルミノキサン(MAO)を使用する場合には、MAOを溶解された形態で重合反応器に供給するためにMAO用の溶媒としてトルエンを使用できる。このような溶媒を使用する場合には、溶媒の乾燥又は精製が望ましく；これは、当業者によく知られた方法によって問題なく実施できる。

30

40

#### 【0144】

重合又は共重合は、好ましくはプロピレン、プロパン、ブタン、ブテン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン（それらの異性体を含む）及びそれらの混合物のような炭化水素中で回分、連続又は半連続溶液又はバルク重合条件下で-10～200、好ましくは0～130の温度で実施する。重合は、直接又は並列に接続された1つ又はそれ以上の連続攪拌反応器又は流動床、気相反応器中で実施できる。モノマー及び/又は溶媒は、当業界でよく知られた反応器に添加できる。触媒はまた

50

、使用前に担持及び／又は予備重合させることができる。連続法が好ましく、この場合には、有利には、触媒、溶媒及びジエンの反応成分混合物を反応器系に実質的に連続的に又は頻繁に供給し、高効率の反応及びそこから連続的に除去される目的生成物を確認するために連続的に監視する。例えば、重合方法用の多くの担持配位触媒及び触媒系は、程度の差はあっても、水、酸素、一酸化炭素、アセチレン化合物及び硫黄化合物のような触媒毒に対して感受性が高いことがよく知られている。このような化合物が持ち込まれると、反応器に乱れが生じ、等級外製品が生産されるおそれがある。典型的には、多くの場合、温度、粘度、分子量、発熱量、流量又は触媒生産性のようなポリマー変数を測定することによって、コンピューター制御システムを使用して、プロセス変数を許容限界内に保持できる、重合方法を懸濁又は気相重合条件下で実施する場合には、温度は一般的に 150 未満である。

10

#### 【0145】

本発明の触媒を用いると、高い反応器温度でもこの触媒の使用によって容易に高分子量ポリマーが得られる。ジエンポリマーの分子量は水素、ジ-及びトリヒドロカルビルアルミニウム化合物（例えば、トリイソプロピルアルミニウム、ジイソプロピルアルミニウムヒドリド、トリエチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド及びジイソプロピルアルミニウムクロリド（これらに限定されるものではない））、1,5-シクロオクタジエン又は同様な連鎖移動剤の使用によって容易に減少されるので、この結果は非常に望ましい。さらに、高分子量は、スチレン（これに限定されるものではない）のような芳香族モノマーの使用によっても減少され得る（ラン18参照）。更に、ポリマー溶解性の改良、溶液粘度の低下及びより高いポリマー濃度により、生産性が増大される。

20

#### 【0146】

本発明の触媒を用いると、ホモポリマー及び異なるモノマーが混和されたコポリマーが容易に製造することができる。

#### 【0147】

本発明のホモポリマー、例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリスチレン、ポリエチレン及びポリプロピレン、好ましくはポリブタジエン、ポリイソプレン及びポリスチレン、より好ましくはポリブタジエン及びポリイソプレン（これらに限定されるものではない）並びに本発明のコポリマー、例えばジエン-ジエン、ジエン- -オレフィン又は芳香族 -オレフィン-非芳香族 -オレフィンコポリマー又はターポリマー、好ましくはブタジエン-イソプレン、ブタジエン-スチレン、ブタジエン-エチレン及びブタジエン-プロペンコポリマー、より好ましくはブタジエン-イソプレン及びブタジエン-スチレンコポリマー（これらに限定されるものではない）は、完全に非晶質のコポリマーとして又は程度の差はあるが拡大された結晶領域を含むコポリマーとして製造できる。

30

#### 【0148】

本発明の触媒及び重合方法を用いると、使用するモノマーに応じて及び使用するモノマー比、特にジエン型A：エチレン性不飽和付加重合性モノマー型の比又はジエン型A：ジエン型Bの比に応じて、程度の差はあるが結晶質、非晶質又はゴム状若しくはゴムホモポリマー又はコポリマーを製造できる。

40

#### 【0149】

好ましくは、コポリマー中の1つの型のモノマーの百分率、好ましくは1つの型の共役ジエンの百分率は、0%超で100%未満である。ポリブタジエンホモポリマーの又はジエン-ジエンコポリマーのポリブタジエン含量は好ましくは高シス-1,4-ポリブタジエンを含む。

#### 【0150】

重合又は共重合によって得られるポリマーは、それ自体公知の方法によって処理することができる。一般に、触媒はそれ自体公知の方法で、例えば水又はアルコールを用いて、ポリマーの処理のある時点で失活させる。本発明に係る触媒系の使用の結果としてポリマー又はコポリマー中の触媒量、特にハロゲン及び金属の含量は非常に少ないので、触媒残

50

渣の除去はたいいてい省くことができる。しかし、所望ならば、ポリマー中の触媒残渣のレベルを公知の方法で、例えば洗浄によって低減させることができる。失活工程後にストリッピング工程（ポリマーからの有機溶媒の除去）を行うことができる。

#### 【0151】

重合又は共重合は、また、連続して又は同時にいくつかの工程で実施できる。必要に応じて、触媒組成物、温度、水素濃度、圧力、滞留時間などは工程毎に変化させることができる。このようにして、広い特性分布、例えば分子量分布を有する生成物を得ることも可能である。オレフィンの重合に本発明の触媒を用いることによって、50,000~1,500,000 g/mol、好ましくは100,000~1,000,000 g/molの分子量及び1.0~50、好ましくは1.0~20の多分散度 ( $M_w/M_n$ ) を有するポリマーを得ることができる。

10

#### 【0152】

付加重合メカニズムによる共役ジエンの重合又は共重合は、残留オレフィン性ビニル、E (e n t e g e g e n) 及び Z (z u s a m m e n) 二重結合の形成をもたらす。ブタジエンの場合には、これらは、ビニル（又は1,2-、若しくは1,2-ポリブタジエン）、トランス（又はトランス-1,4-若しくはトランス-1,4-ポリブタジエン）及びシス（又はシス-1,4-若しくはシス-1,4-ポリブタジエン）二重結合と称される。本発明の利点は、シス含量の高いポリブタジエンポリマー又はコポリマーを製造することである。好ましくは、Z又はシス単位である共役ジエンの重合によって得られるポリマー又はコポリマー中の残留オレフィン二重結合の割合は、共役ジエンの重合によって得られる残留オレフィン二重結合の総量の50~100%、より好ましくは60~100%、更に好ましくは80~99%、更に好ましくは90~99%、更に好ましくは95~99%の範囲である。有利には、高シス-1,4-含量を有する共役ジエンポリマーはまた、0~30%、好ましくは0~20%のビニル含量（1,2-ポリブタジエン並びに/又は1,2-及び3,4-ポリイソプレン）を有し、より好ましくはホモ-又はコポリマーのポリブタジエンフラクションの1,2-ポリブタジエン含量は0~10%、さらに好ましくは0~5%である。有利には、本発明によれば、ポリブタジエンのシス含量は、例えば、94.0%（ラン12参照）又は97.9%（ラン3参照）（これらに限定されない）のように非常に高くすることができる。

20

#### 【0153】

1つの型の共役ジエンモノマーと第2のエチレン性不飽和付加重合性モノマーとの形成された共重合生成物は好ましくは、ランダム又はブロックコポリマーであるように選ばれることができ、より好ましくはコポリマーは、ブタジエン及びスチレン（ラン18参照）又はブタジエン及びイソプレンを含む。

30

#### 【0154】

前記したような本発明のポリマーは、プラスチックの改質に、特にHIPS（耐衝撃性ポリスチレン）の製造におけるポリスチレンの改質に使用するのに適している。

#### 【0155】

本発明の重合方法は、個々の目的に合わせたコポリマーの製造を可能にする。詳細には、活性剤及び金属錯体並びに触媒製造方法、さらに重合反応に使用する溶媒（非芳香族又は芳香族）、ジエンモノマーの濃度及び重合温度の選択によって、ポリマーの微細構造（シス含量、トランス含量及びビニル含量の比）、ポリマー粘度（ムーニー粘度）、得られるポリマーの分子量、分子量分布及び所定の触媒の重合活性を調整できる。非限定的例は以下の通りである。

40

#### 【0156】

ネオジム錯体1を改質メチルアルモキサン（MMAO）と合した場合（ラン1）には平均分子量 ( $M_w$ ) は974,000 g/molであることができ、同様な重合条件下で金属錯体1をジイソブチルアルミニウムヒドリド及び三フッ素化硼素エーテラートと合した場合（ラン11）にははるかに低い平均分子量  $M_w = 394,000$  g/mol が得られた。錯体1をシクロヘキサン溶媒中でジイソブチルアルミニウムヒドリド及びイソブチルアル

50

モキサン (IBAO) と合した場合 (ラン 3) にはシス含量は 97.9% であることができるが、錯体 1 をトリエチルアルミニウム及び  $[CPh_3][B(C_6F_5)_4]$  と合した場合 (ラン 10) にも 66.6% に達することができる。分子量分布は小さくすることができ、例えば、2.5 (これに限定されるものではない) であることができ、これはシングルサイト重合方法 (ラン 4) に典型的であるが、MWD は 7.6 であることもできる (ラン 6)。

#### 【0157】

ランタン錯体 9 を改質メチルアルモキサン (MMAO) と合した場合 (ラン 17) には、ムーニー粘度は高くなる、例えば、38.2 (これに限定されるものではない) であることができ、ネオジム錯体 6 を同様な重合条件下で MMAO と合した場合 (ラン 13) にはこれより低い 25.8 のムーニー値が得られた。錯体 5 を (MMAO) と合した場合にはシス含量は 94.0% であることができるが、錯体 9 を MMAO と合した場合 (ラン 16) にも 69.5% であることができる。分子量分布 (MWD) は小さくすることができ、例えば、2.2 (これに限定されるものではない) であることができ、これはシングルサイト重合 (ラン 13) に典型的であるが、MWD は 4.7 であることもできる (ラン 12)。

#### 【0158】

既に前述した別の利点は、触媒のエージング (前記参照) を回避できることである。

#### 【0159】

ジエン重合反応に関する本発明の別の利点は、触媒製造方法 (例えば触媒成分の添加順序及び触媒エージング) が、ポリマー微細構造及び分子量のようなホモポリマー及びコポリマーの特性に有利な影響を与えることができることである。

#### 【0160】

本発明のホモポリマー及びコポリマーは、多くの有用な形状、成形品、フィルム、発泡体、ゴルフボール、タイヤ、ホース、コンベヤー及び他のベルト、ガasket、シール、靴の製造に、また、プラスチックの改質、例えば、耐衝撃性ポリスチレン又は耐衝撃性改良ポリプロピレンの製造に使用できる。

#### 【実施例】

#### 【0161】

本発明は、具体的には開示しなかった成分の不存在下で実施可能であることは言うまでもない。以下の実施例を、本発明をさらに説明するために記載するが、これらは本発明を限定するものと解してはならない。特に断らない限り、全ての部及び百分率は重量基準で表す。用語「一夜」は、使用する場合には、約 16 ~ 18 時間の時間を意味し、「室温」は、使用する場合には、20 ~ 25 の温度を意味する。

#### 【0162】

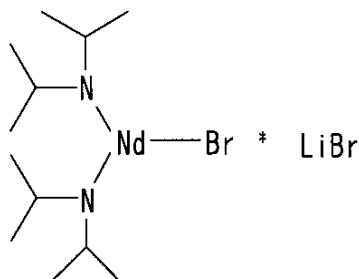
有機金属化合物が関連する試験は全て、標準シュレンク (Schenck) 装置及び方法を用いて又はグローブボックス中で不活性雰囲気中において実施した。以下において、「THF」はテトラヒドロフランを、「Me」は「メチル」を、「Et」はエチルを、「Bu」は「ブチル」を、「Ph」は「フェニル」を、「MMAO」又は「MMAO-3a」は AKZO Nobel から購入された「改質メチルアルモキサン」を、TMB はトリメトキシベンゼンを表す。前記圧力は絶対圧力である。重合は、窒素雰囲気下で水分及び酸素を排除して実施した。生成物は、SEC (サイズ排除クロマトグラフィー)、元素分析、NMR (Bruker Analytic GmbH の Avance 400 装置 ( $^1H = 400 MHz$ ;  $^{13}C = 100 MHz$ )) 及び IR (Bruker Optics GmbH の IFS 66 FT-IR スペクトロメーター) によって特性決定した。IR サンプルは、膨潤剤として  $CS_2$  を使い、2 倍又は 4 倍に溶解することによって製造した。DSC (示差走査熱量測定法) は、TA Instruments の DSC 2920 を用いて測定した。Mn 及び Mw は分子量であり、SEC のユニバーサル・キャリブレーションによって求めた。ブタジエン又はイソプレンポリマーの 1,4-シス-、1,4-トランス- 及び 1,2-ポリジエン含量の比は、IR 及び  $^{13}C$  NMR スペクトル分析法

によって求めた。ポリマーのガラス転移温度は、DSC測定によって求めた。

#### 1. 遷移金属錯体の合成

【0163】

【化14】



10

【0164】

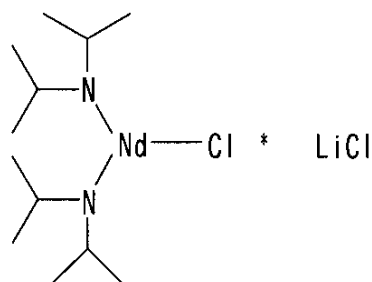
#### 1. 1:ビス(ジイソプロピルアミド)ネオジムブロミド\*リチウムブロミド付加物1の製造

フラスコ中で0において $\text{NdBr}_3(\text{THF})_3$  6.0 g (10ミリモル)とTHF 200 mLとを合した。リチウムジイソプロピルアミド1.28 g (20.0ミリモル)のTHF 100 mL中溶液約100 mLを0において添加した。混合物を室温まで加温し、さらに18時間撹拌した。溶媒を真空下で除去し、残渣をペンタンで抽出した。抽出物を遠心分離して(又は濾過して)、不溶性物質を除去した。透明なペンタン溶液を蒸発乾固した。収率: 87%。

20

【0165】

【化15】



30

【0166】

#### 1. 2:ビス(ジイソプロピルアミド)ネオジムクロリド\*リチウムクロリド付加物2の製造

フラスコ中で0において $\text{NdCl}_3(\text{THF})_3$  4.7 g (10ミリモル)とTHF 200 mLとを合した。リチウムジイソプロピルアミド1.28 g (20.0ミリモル)のTHF 100 mL中溶液約100 mLを0において添加した。混合物を室温まで加温し、さらに18時間撹拌した。溶媒を真空下で除去し、残渣をペンタンで抽出した。抽出物を遠心分離して(又は濾過して)、不溶性物質を除去した。透明なペンタン溶液を蒸発乾固した。収率: 78%。

40

#### 1. 3: $(\text{Et}_2\text{O})\text{LiN}(\text{iPr})-\text{CH}=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Me})=\text{CHN}(\text{iPr})\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})$ (3)の製造

1-アザ-1,3-ジエン  $(\text{iPr})\text{N}=\text{CH}-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}(\text{Ph})$  20.0 g (106.8ミリモル)のジエチルエーテル100 mL中溶液を室温でリチウム1.0

50

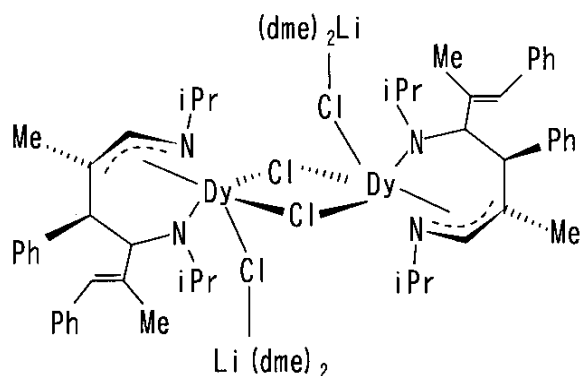
g ( 1 4 2 . 8 ミリモル ) と合した。混合物は、リチウム添加時に顕著に温められ、これを 2 4 時間攪拌した。続いて、得られた溶液を濾過によって残りのリチウムから分離し、濾過された溶液を容量 5 0 m L まで蒸発させ、 - 5 °C において貯蔵した。同温度において、淡黄色の N , N ' - ジリチウム - ヘキサ - 1 , 5 - ジエン - 1 , 6 - ジアミン ( Et <sub>2</sub> O ) Li N ( <sup>i</sup> Pr ) - CH = C ( Me ) - CH ( Ph ) - CH ( Ph ) - C ( Me ) = CH - N ( <sup>i</sup> Pr ) Li ( Et <sub>2</sub> O ) ( 3 ) の結晶が形成された。収量 : 2 3 . 0 g ( 4 2 . 7 ミリモル , 8 0 % )。

1 . 4 : ( THF ) <sub>3</sub> Li N [ ( <sup>i</sup> Pr ) <sub>2</sub> C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> ] - CH = C ( Me ) - CH ( Ph ) - CH ( Ph ) - C ( Me ) = CH - N [ ( <sup>i</sup> Pr ) <sub>2</sub> C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> ] Li ( THF ) <sub>3</sub> ( 4 ) の製造

1 - アザ - 1 , 3 - PhCH = C ( CH<sub>3</sub> ) - CH = N [ ( <sup>i</sup> Pr ) <sub>2</sub> C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> ] 1 0 . 0 g ( 3 3 . 0 ミリモル ) の THF 1 0 0 m L 中溶液を室温でリチウム 0 . 3 g ( 4 3 . 0 ミリモル ) と合し、4 8 時間攪拌した。続いて、得られた溶液を蒸発させた。得られた固体残渣をジエチルエーテル 1 5 0 m L で抽出した。得られたジエチルエーテル溶液を濾過後に 0 °C で貯蔵した。同温度において、淡黄色の N , N ' - ジリチウム - ヘキサ - 1 , 5 - ジエン - 1 , 6 - ( THF ) <sub>3</sub> Li N [ ( <sup>i</sup> Pr ) <sub>2</sub> C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> ] - CH = C ( Me ) - CH ( Ph ) - CH ( Ph ) - C ( Me ) = CH - N [ ( <sup>i</sup> Pr ) <sub>2</sub> C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> ] Li ( THF ) <sub>3</sub> ( 4 ) の結晶が形成された。収量 : 1 4 . 0 g ( 1 3 . 1 ミリモル , 8 0 % )。

【 0 1 6 7 】

【 化 1 6 】



【 0 1 6 8 】

1 . 5 : ジスプロシウム錯体 C<sub>68</sub>H<sub>108</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>Li<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub> ( 5 ) の製造

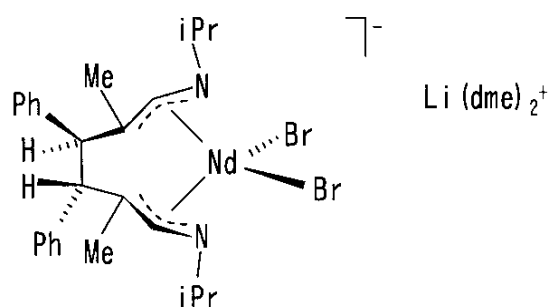
フラスコ中で 0 °C において、DyCl<sub>3</sub> 3 . 4 0 g ( 1 2 . 6 5 ミリモル ) をジメトキシエタン ( dme ) 1 0 0 m L と合した。この溶液を室温まで温め、ジリチウム ( ヘキサ - 1 , 5 - ジエン - 1 , 6 - ジアミド ) - 化合物 [ { Li ( OEt<sub>2</sub> ) }<sub>2</sub> { ( <sup>i</sup> Pr ) NCH = C ( Me ) CH ( Ph ) CH ( Ph ) C ( Me ) = CHN ( <sup>i</sup> Pr ) } ] ( 3 )

6 . 8 0 g ( 1 2 . 6 5 ミリモル ) を添加した。混合物をさらに 2 4 時間攪拌した。沈殿した塩化リチウム ( LiCl ) を濾去した。濾過された溶液を容量 5 0 m L まで蒸発させ、 0 °C において貯蔵した。ジスプロシウム化合物 5 ( M = 1 5 9 0 . 3 2 g / モル ) の黄色結晶を濾過によって単離し、真空中で乾燥させた。収量 : 7 . 4 7 g ( 9 . 4 0 ミリモル , DyCl<sub>3</sub> に関して 7 5 % , )。

【 0 1 6 9 】



## 【化 17】



10

## 【0170】

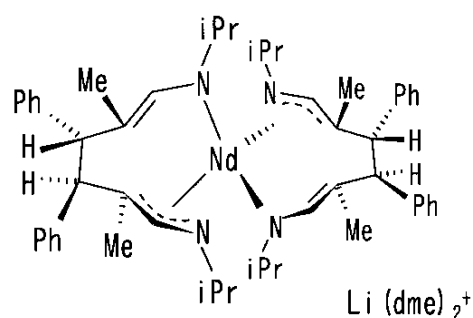
1.6: ネオジウム錯体  $C_{38}H_{64}N_2O_6Br_2LiNd$  (6) の製造

フラスコ中で  $-20^\circ\text{C}$  において、ジメトキシエタン (dme) 200 mL 中ジリチウム (ヘキサ-1,5-ジエン-1,6-ジアミド)-化合物  $[\{Li(OEt)_2\}_2\{(iPr)NCH=C(Me)CH(Ph)CH(Ph)C(Me)=CHN(iPr)\}]$  (3) 6.80 g (12.65 ミリモル) を  $NdBr_3 \cdot (THF)_4$  8.50 g (12.65 ミリモル) と合した。混合物を室温まで温め、48 時間攪拌した。その後、反応溶媒を真空中で除去し、油状残渣をジエチルエーテル 200 mL で抽出した。溶媒を  $-20^\circ\text{C}$  の温度に冷却した。同温度において、 $LiBr(dme)_2$  の無色結晶が沈殿し、続いてこれを濾去した。濾過された溶液を容量 100 mL まで蒸発させ、室温で貯蔵した。ゆっくりと、ネオジウム錯体 6 の結晶が形成された。錯体 6 ( $M = 955.9\text{ g}$ ) を濾過によって単離し、真空中で乾燥させた。収量: 2.30 g (2.40 ミリモル,  $NdBr_3 \cdot (THF)_4$  に関して 19%)。

20

## 【0171】

## 【化 18】



30

## 【0172】

1.7: ネオジウム錯体  $C_{64}H_{98}N_4O_6LiNd$  (7) の製造

フラスコ中で  $-20^\circ\text{C}$  において、ジメトキシエタン (dme) 150 mL 中ジリチウム (ヘキサ-1,5-ジエン-1,6-ジアミド)-化合物  $[\{Li(OEt)_2\}_2\{(iPr)NCH=C(Me)CH(Ph)CH(Ph)C(Me)=CHN(iPr)\}]$  (3) 6.80 g (12.65 ミリモル) を攪拌しながら  $NdBr_3 \cdot (THF)_4$  4.25 g (6.30 ミリモル) と合した。混合物を室温まで温め、24 時間攪拌した。その後、反応溶媒を真空中で除去し、油状残渣をジエチルエーテル 100 mL で抽出した。沈殿した  $LiBr(dme)_2$  を濾去した。濾過された溶液を温度  $-20^\circ\text{C}$  まで冷却し、沈殿した  $LiBr(dme)_2$  を濾去した。濾過された溶液を  $5^\circ\text{C}$  において貯蔵し、それに

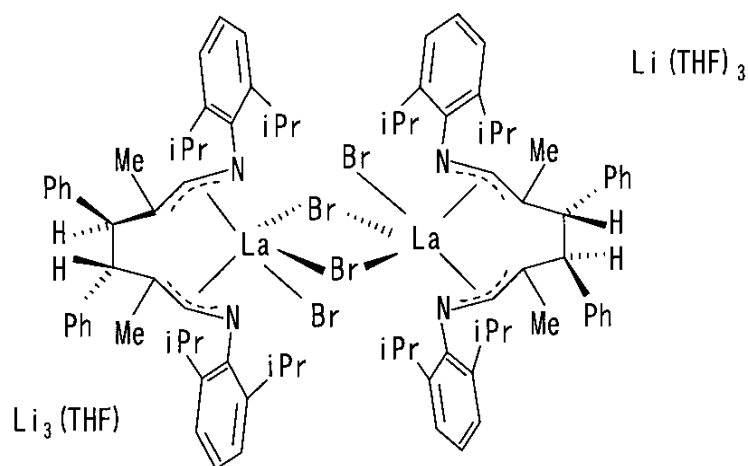
40

50

よってネオジム錯体 7 の結晶が形成された。錯体 7 ( $M = 1170.68 \text{ g}$ ) を濾過によって単離し、真空中で乾燥させた。収量:  $5.50 \text{ g}$  ( $4.73$  ミリモル,  $\text{NdBr}_3(\text{THF})_4$  に関して  $75\%$ )。

【0173】

【化19】



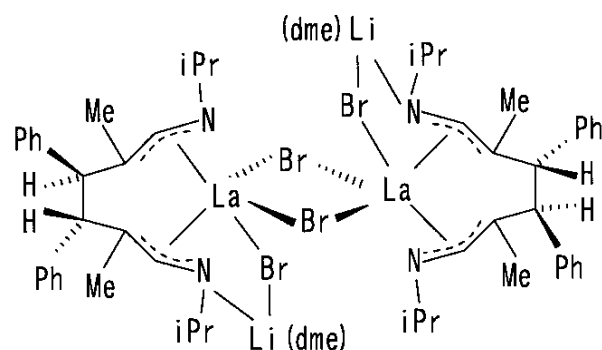
【0174】

1.8:ランタン錯体  $\text{C}_{108}\text{H}_{156}\text{N}_4\text{O}_6\text{Br}_4\text{Li}_2\text{La}_2$  (8) の製造

フラスコ中で  $-20^\circ\text{C}$  において  $200 \text{ mL}$  テトラヒドロフラン (THF) 中  $\text{LaBr}_3(\text{THF})_4$   $4.20 \text{ g}$  ( $6.30$  ミリモル) を攪拌しながら、ジリチウム (ヘキサ-1,5-ジエン-1,6-ジアミド) - 化合物  $[\{\text{Li}(\text{THF})_3\}_2\{(\text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{iPr})_2)\text{NCH}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\text{C}(\text{Me})=\text{CHN}\{\text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{iPr})_2\}\}]$  (4)  $6.61 \text{ g}$  ( $6.25$  ミリモル) と合した。混合物を  $48$  時間攪拌した。その後、溶媒を蒸発させた。残渣をジエチルエーテル  $250 \text{ mL}$  中に溶解させ、沈殿した臭化リチウムを真空中で除去した。濾過された溶液を  $-20^\circ\text{C}$  の温度まで冷却し、同温度で数日間貯蔵した。ランタン錯体 8 の結晶が形成された。錯体 8 ( $M = 2217.5 \text{ g}$ ) を濾過によって単離し、真空中で乾燥させた。収量:  $2.80 \text{ g}$  ( $2.52$  ミリモル,  $\text{LaBr}_3(\text{THF})_4$  に関して  $40\%$ )。

【0175】

【化20】



【0176】

1.9:ランタン錯体  $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{N}_4\text{O}_4\text{Br}_4\text{Li}_2\text{La}_2$  (9) の製造

10

20

30

40

50

フラスコ中で温度 - 20 において 200 mL ジメトキシエタン (dme) 中  $\text{LaBr}_3(\text{THF})_4$  7.50 g (11.25 ミリモル) を攪拌しながら、ジリチウム (ヘキサ - 1, 5 - ジエン - 1, 6 - ジアミド) - 化合物  $[\{\text{Li}(\text{OEt}_2)\}_2\{(\text{iPr})\text{NCH}=\text{C}(\text{Me})\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\text{C}(\text{Me})=\text{CHN}(\text{iPr})\}]$  (3) 6.05 g (11.25 ミリモル) と合した。混合物を 48 時間攪拌した。その後、溶媒を蒸発させた。残渣をジエチルエーテル 250 mL 中に溶解させ、沈殿臭化リチウムを真空中で除去した。濾過された溶液を容量 100 mL まで蒸発させ、-20 において貯蔵した。ランタン錯体 9 の結晶が形成された。錯体 9 ( $M = 1540.69 \text{ g}$ ) を濾過によって単離し、真空中で乾燥させた。収量: 8.04 g (6.19 ミリモル,  $\text{LaBr}_3(\text{THF})_4$  に関して 55%)。

10

【0177】

## 2. 重合

### 2.1: 重合手順の説明 - 方法 1

重合は、二重壁 2 L スチール反応器中で実施した。反応器は、有機溶媒、金属錯体、活性剤、ルイス酸又は他の成分の添加の前に、窒素でパージした。重合反応器は、特に断らない限り、70 に調整した。次いで、以下の成分を以下の順序で添加した: 有機溶媒、活性剤 1、共役ジエンモノマー。混合物を 1 時間攪拌した。次いで、以下の成分を以下の順序で 2 L スチール反応器中に添加した: 場合によっては第 2 活性剤成分及び / 又はルイス酸。続いて、金属錯体を添加して、重合を開始させた。特に断らない限り、重合は 70 で実施した。重合時間は、実験に応じて変化させた。

20

【0178】

重合プロセスを停止させるために、ポリマー溶液を、メタノール 50 mL 及びポリマー用安定剤としての  $\text{Ir g a n o x}$  1520 (メタノール 1 L は  $\text{Ir g a n o x}$  2 g を含む) を含む第 3 の二重壁スチール反応器に移した。この混合物を 15 分間攪拌した。次に、回収したポリマーを 1 時間スチームでストリップングして、溶媒及び他の揮発分を除去し、オープン中で 45 において 24 時間乾燥させた。

【0179】

### 2.2: 重合手順の説明 - 方法 2

重合は、二重壁 2 L スチール反応器中で実施した。反応器は、有機溶媒、金属錯体、活性剤、ルイス酸又は他の成分の添加の前に、窒素でパージした。重合反応器は、特に断らない限り、80 に調整した。次いで、以下の成分を以下の順序で添加した: 有機溶媒、活性剤 1 の一部、共役ジエンモノマー。混合物を 1 時間攪拌した。

30

【0180】

温度値が 80 を超えないならば重合反応器と同じ温度に調整された (重合プロセスのために、これより高温を選択したとしても、200 mL の反応器は依然として 80 に調整された) 別の 200 mL 二重壁スチール反応器中に、以下の成分を以下の順序で添加した: 有機溶媒及び活性剤 1 の一部。混合物を 0.5 時間攪拌した。次いで、場合によっては第 2 活性剤成分及び / 又はルイス酸、続いて金属錯体を添加し、得られた混合物をさらに 30 分間攪拌した。

【0181】

2 L 重合器中に 200 mL スチール反応器の内容物を添加することによって重合を開始した。特に断らない限り、重合は 80 で実施した。重合時間は、実験に応じて変化させた。

40

【0182】

重合プロセスを停止させるために、ポリマー溶液を、ポリマー用安定剤として  $\text{Ir g a n o x}$  1520 を含むメタノール 50 mL (メタノール 1 L は  $\text{Ir g a n o x}$  2 g を含む) を含む第 3 の二重壁スチール反応器に移した。この混合物を 15 分間攪拌した。次に、回収したポリマーを 1 時間スチームでストリップングして、溶媒及び他の揮発分を除去し、オープン中で 45 において 24 時間乾燥させた。

【0183】

50

### 2.3: 重合手順の説明 - 方法 3

重合は、二重壁 2 L スチール反応器中で実施した。反応器は、有機溶媒、金属錯体、活性剤、ルイス酸又は他の成分の添加の前に、窒素でパージした。重合反応器は、特に断らない限り、80 °C に調整した。次いで、以下の成分を以下の順序で添加した：有機溶媒、活性剤 1、共役ジエンモノマー。混合物を 1 時間撹拌した。次いで、以下の成分を以下の順序で 2 L スチール反応器に添加した：場合によっては第 2 活性剤及び/又はルイス酸。続いて、金属錯体を添加して、重合を開始させた。特に断らない限り、重合は 80 °C で実施した。重合時間は実験に応じて変化させた。

#### 【0184】

重合プロセスを停止させるために、ポリマー溶液を、メタノール 50 mL 及びポリマー用安定剤としての *Irganox 1520* (メタノール 1 L は *Irganox 2 g* を含む) を含む第 3 の二重壁スチール反応器に移した。この混合物を 15 分間撹拌した。次に、回収したポリマーを 1 時間スチームでストリッピングして、溶媒及び他の揮発分を除去し、オープン中で 45 °C において 24 時間乾燥させた。

### 3 重合例

#### 3.1: 1, 3 - ブタジエンのホモ重合

##### A) 錯体 1 及び MMAO - 3a を用いた 1, 3 - ブタジエンの重合 (ラン 1)

実験は、前記の一般的重合手順 (2.1) に従って実施した。重合はシクロヘキサン溶媒 540 g 中で実施した。従って、シクロヘキサン 540 g、1, 3 - ブタジエンモノマー 54.1 g (1.0 モル) 及び MMAO (MMAO 10.0 ミリモルを含むヘプタン溶液 3.9 g) を重合反応器に添加し、100 分間撹拌した。その後、シクロヘキサン 3.8 g 中に溶解されたネオジム錯体 1 11.5 mg (0.02 ミリモル) を重合反応器に添加して、重合反応を開始させた。

#### 【0185】

10 分後に、前述のようにして重合反応を停止させた (2.1. 参照)。この時点で、モノマーのポリブタジエンへの転化レベルは 73.4 % であった。ストリッピングプロセスの結果、ポリブタジエン 39.7 g が回収された。

#### 【0186】

ポリマーは、IR 測定によって、シス - 1, 4 - ポリブタジエンを 97.3 % ; トランス - 1, 4 - ポリブタジエン 2.0 % ; 1, 2 - ポリブタジエン 0.7 % を含んでいた。ポリマーの分子量は、974,000 g / モルとなり、多分散度 (分子量分布) は 2.8 ( $M_n = 338,000$  ;  $M_z = 1,820,000$ ) になった。ムーニー値は 85.3 となり、溶融エンタルピー ( $H^{SL}$ ) は 43.3 J / g となり、ガラス転移温度は -107.2 °C となった。

#### 【0187】

##### B) 錯体 1、IBA O を用いた 1, 3 - ブタジエンの重合 (ラン 2)

実験は、前記の一般的重合手順 (2.1) に従って実施した。重合はシクロヘキサン溶媒 542 g 中で重合温度 80 °C で実施した。従って、シクロヘキサン 542 g、1, 3 - ブタジエンモノマー 53.9 g (1.0 モル) 及び IBA O (IBA O 30.0 ミリモルを含むヘプタン溶液 11.2 g) を重合反応器に添加し、75 分間撹拌した。その後、シクロヘキサン 4.0 g 中に溶解されたネオジム錯体 1 28.6 mg (0.05 ミリモル) を重合反応器に添加して、重合反応を開始させた。

#### 【0188】

44 分後に、前述のようにして重合反応を停止させた (2.1. 参照)。この時点で、モノマーのポリブタジエンへの転化レベルは 43.3 % であった。ストリッピングプロセスの結果、ポリブタジエン 23.5 g が回収された。

#### 【0189】

ポリマーは、IR 測定によって、シス - 1, 4 - ポリブタジエンを 96.5 % ; トランス - 1, 4 - ポリブタジエン 2.0 % ; 1, 2 - ポリブタジエン 1.5 % を含んでいた。ムーニー値は 88.1 となり、溶融エンタルピー ( $H^{SL}$ ) は 39.1 J / g となり、ガ

ラス転移温度は - 1 0 7 . 4 となった。

【 0 1 9 0 】

C) 錯体 1、 $i\text{Bu}_2\text{AlH}$  及び  $\text{IBAO}$  を用いた 1, 3 - ブタジエンの重合 (ラン 3)

実験は、前記の一般的重合手順 (2. 1) に従って実施した。重合はシクロヘキサン溶媒 5 4 0 g 中で重合温度 8 0 において実施した。従って、シクロヘキサン 5 4 0 g、1, 3 - ブタジエンモノマー 5 4 . 3 g (1. 0 モル)、 $\text{IBAO}$  ( $\text{IBAO}$  1 5 . 0 ミリモルを含むヘプタン溶液 5 . 6 g) 及びシクロヘキサン 3 . 7 g 中ジイソブチルアルミニウムヒドリド 2 7 0 m g (2 ミリモル) を重合反応器に添加し、8 0 分間攪拌した。その後、シクロヘキサン 3 . 5 g 中に溶解されたネオジム錯体 1 1 4 . 3 m g (0 . 0 2 5 ミリモル) を重合反応器に添加して、重合反応を開始させた。

10

【 0 1 9 1 】

1 時間 1 7 分後に、前述のようにして重合反応を停止させた (2. 1. 参照)。この時点で、モノマーのポリブタジエンへの転化レベルは 7 0 . 2 % であった。ストリッピングプロセスの結果、ポリブタジエン 3 8 . 0 g が回収された。

【 0 1 9 2 】

ポリマーは、IR 測定によって、シス - 1, 4 - ポリブタジエンを 9 7 . 9 % ; トランス - 1, 4 - ポリブタジエン 1 . 4 % ; 1, 2 - ポリブタジエン 0 . 7 % を含んでいた。ポリマーの分子量は、5 6 6 , 0 0 0 g / モルとなり、多分散度 (分子量分布) は 3 . 3 ( $M_n = 1 7 1 , 0 0 0$  ;  $M_z = 1 , 1 8 8 , 0 0 0$ ) になった。ムーニー値は 9 1 . 0 となった。

20

【 0 1 9 3 】

D) 錯体 1 及び  $\text{MMAO} - 3 \text{ a}$  を用いた 1, 3 - ブタジエンの重合 (ラン 4)

実験は、前記の一般的重合手順 (2. 1) に従って実施した。重合はトルエン溶媒 5 4 1 g 中で重合温度 5 0 において実施した。従って、トルエン 5 4 1 g、1, 3 - ブタジエンモノマー 5 4 . 0 g (1. 0 モル) 及び  $\text{MMAO}$  ( $\text{MMAO}$  2 5 . 1 ミリモルを含むヘプタン溶液 9 . 8 g) を重合反応器に添加し、8 1 分間攪拌した。その後、トルエン 3 . 1 g 中に溶解されたネオジム錯体 1 2 8 . 8 m g (0 . 0 5 ミリモル) を重合反応器に添加して、重合反応を開始させた。

【 0 1 9 4 】

30

2 時間 1 5 分後に、前述のようにして重合反応を停止させた (2. 1. 参照)。この時点で、モノマーのポリブタジエンへの転化レベルは 6 2 . 3 % であった。ストリッピングプロセスの結果、ポリブタジエン 3 3 . 7 g が回収された。

【 0 1 9 5 】

ポリマーは、IR 測定によって、シス - 1, 4 - ポリブタジエンを 9 3 . 0 % ; トランス - 1, 4 - ポリブタジエン 6 . 1 % ; 1, 2 - ポリブタジエン 0 . 9 % を含んでいた。ポリマーの分子量は、4 7 7 , 0 0 0 g / モルとなり、多分散度 (分子量分布) は 2 . 5 ( $M_n = 1 8 5 , 0 0 0$  ;  $M_z = 6 5 4 , 0 0 0$ ) になった。ムーニー値は 8 1 . 3 となった。

【 0 1 9 6 】

40

E) 錯体 1、 $\text{Et}_3\text{Al}$  及び  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  を用いた 1, 3 - ブタジエンの重合 (ラン 5)

実験は、前記の一般的重合手順 (2. 1) に従って実施した。重合はシクロヘキサン溶媒 5 4 3 g 中で実施した。従って、シクロヘキサン 5 4 3 g、1, 3 - ブタジエンモノマー 5 4 . 1 g (1. 0 モル) 及びシクロヘキサン 1 . 4 5 g 中トリエチルアルミニウム 0 . 3 4 1 g (3 . 0 ミリモル) を重合反応器に添加し、1 時間 1 8 分間攪拌した。その後、シクロヘキサン 3 . 4 g 中に溶解されたトリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン 2 0 . 5 m g (0 . 0 4 ミリモル) 及びシクロヘキサン 3 . 4 g に溶解されたネオジム錯体 1 1 1 . 5 m g (0 . 0 2 ミリモル) を重合反応器に添加して、重合反応を開始させた。

【 0 1 9 7 】

50

1時間35分後に、前述のようにして重合反応を停止させた(2.1.参照)。この時点で、モノマーのポリブタジエンへの転化レベルは57.3%であった。ストリッピングプロセスの結果、ポリブタジエン31.0gが回収された。

【0198】

ポリマーは、IR測定によって、シス-1,4-ポリブタジエンを92.4%；トランス-1,4-ポリブタジエンを6.9%；1,2-ポリブタジエンを0.8%を含んでいた。ポリマーの分子量は、726,000g/molとなり、多分散度(分子量分布)は3.1( $M_n = 233,000$ ； $M_z = 1,730,000$ )になった。ムーニー値は112.7となった。

【0199】

F) 錯体1、 $iBu_2AlH$ 及び $B(C_6F_5)_3$ を用いた1,3-ブタジエンの重合(ラン6)

実験は、前記の一般的重合手順(2.1)に従って実施した。重合はシクロヘキサン溶媒539g中で実施した。従って、シクロヘキサン539g及び蒸留された、酸素を含まない(脱ガスされた)水27mg(1.5ミリモル)を重合反応器に添加し、室温で15分間攪拌した。続いて、トリエチルアルミニウム227.3mg(2.0ミリモル)、ジイソブチルアルミニウムヒドリド135mg(1.0mg)及び1,3-ブタジエンモノマー54.2g(1.0モル)を重合反応器に添加し、70において1時間18分攪拌した。その後、シクロヘキサン3.5g中に溶解されたネオジム錯体111.5mg(0.02ミリモル)を重合反応器に添加して、重合反応を開始させた。

【0200】

2時間後に、前述のようにして重合反応を停止させた(2.1.参照)。この時点で、モノマーのポリブタジエンへの転化レベルは21.6%であった。ストリッピングプロセスの結果、ポリブタジエン11.7gが回収された。

【0201】

ポリマーは、IR測定によって、シス-1,4-ポリブタジエンを95.4%；トランス-1,4-ポリブタジエンを3.7%；1,2-ポリブタジエンを0.9%を含んでいた。ポリマーの分子量は、728,000g/molとなり、多分散度(分子量分布)は7.6( $M_n = 96,000$ ； $M_z = 2,050,000$ )になった。

【0202】

G) 錯体2、 $Et_3Al$ 及び $B(C_6F_5)_3$ を用いた1,3-ブタジエンの重合(ラン7)

実験は、前記の一般的重合手順(2.1)に従って実施した。重合はシクロヘキサン溶媒540g中で実施した。従って、シクロヘキサン540g、1,3-ブタジエンモノマー54.0g(1.0モル)及びシクロヘキサン2.4g中トリエチルアルミニウム0.341g(3.0ミリモル)を重合反応器に添加し、28分間攪拌した。その後、シクロヘキサン溶媒3.2gに溶解されたトリ(ペンタフルオロフェニル)ボラン20.5mg(0.04ミリモル)及びシクロヘキサン3.6gに溶解されたネオジム錯体29.7mg(0.02ミリモル)を重合反応器に添加して、重合反応を開始させた。

【0203】

1時間30分後に、前述のようにして重合反応を停止させた(2.1.参照)。この時点で、モノマーのポリブタジエンへの転化レベルは55.5%であった。ストリッピングプロセスの結果、ポリブタジエン30.0gが回収された。

【0204】

ポリマーは、IR測定によって、シス-1,4-ポリブタジエンを91.5%；トランス-1,4-ポリブタジエンを7.8%；1,2-ポリブタジエンを0.8%を含んでいた。ポリマーの分子量は、486,000g/molとなり、多分散度(分子量分布)は3.3( $M_n = 147,000$ ； $M_z = 1,388,000$ )になった。ムーニー値は54.2になった。

【0205】

H) 錯体 1、 $\text{Et}_3\text{Al}$  及び  $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{NMeH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  を用いた 1, 3 - ブタジエンの重合 (ラン 8)

実験は、前記の一般的重合手順 (2.1) に従って実施した。重合はシクロヘキサン溶媒 542 g 中で実施した。従って、シクロヘキサン 542 g、1, 3 - ブタジエンモノマー 53.9 g (1.0 モル) 及びシクロヘキサン 1.83 g 中トリエチルアルミニウム 0.341 g (3.0 ミリモル) を重合反応器に添加し、1 時間 41 分間攪拌した。その後、メチルシクロヘキサン 300 mg に溶解された  $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{NMeH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  36.47 mg (0.03 ミリモル) 及びシクロヘキサン 3.2 g に溶解されたネオジム錯体 1 11.5 mg (0.02 ミリモル) を重合反応器に添加して、重合反応を開始させた。

10

【0206】

1 時間 8 分後に、前述のようにして重合反応を停止させた (2.1. 参照)。この時点で、モノマーのポリブタジエンへの転化レベルは 83.5 % であった。ストリッピングプロセスの結果、ポリブタジエン 45.2 g が回収された。

【0207】

ポリマーは、IR 測定によって、シス - 1, 4 - ポリブタジエンを 80.1 % ; トランス - 1, 4 - ポリブタジエンを 18.8 % ; 1, 2 - ポリブタジエンを 1.1 % を含んでいた。ムーニー値は 155.3 になった。

【0208】

I) 錯体 1、 $\text{iBu}_2\text{AlH}$  及び  $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{NMeH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  を用いた 1, 3 - ブタジエンの重合 (ラン 9)

20

実験は、前記の一般的重合手順 (2.1) に従って実施した。重合はシクロヘキサン溶媒 540 g 中で実施した。従って、シクロヘキサン 540 g、1, 3 - ブタジエンモノマー 54.2 g (1.0 モル) 及びシクロヘキサン 1.5 g 中ジイソブチルアルミニウムヒドリド 0.405 g (3.0 ミリモル) を重合反応器に添加し、1 時間 11 分間攪拌した。その後、メチルシクロヘキサン 300 mg に溶解された  $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{NMeH}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  36.47 mg (0.03 ミリモル) 及びシクロヘキサン 3.4 g に溶解されたネオジム錯体 1 11.5 mg (0.02 ミリモル) を重合反応器に添加して、重合反応を開始させた。

【0209】

30

1 時間 2 分後に、前述のようにして重合反応を停止させた (2.1. 参照)。この時点で、モノマーのポリブタジエンへの転化レベルは 66.8 % であった。ストリッピングプロセスの結果、ポリブタジエン 36.1 g が回収された。

【0210】

ポリマーは、IR 測定によって、シス - 1, 4 - ポリブタジエンを 83.5 % ; トランス - 1, 4 - ポリブタジエンを 15.2 % ; 1, 2 - ポリブタジエンを 1.3 % を含んでいた。ポリマーの分子量は、414,000 g / モルとなり、多分散度 (分子量分布) は 5.8 ( $M_n = 71,000$  ;  $M_z = 1,200,000$ ) になった。ムーニー値は 87.3 になった。

【0211】

40

J) 錯体 1、 $\text{Et}_3\text{Al}$  及び  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  を用いた 1, 3 - ブタジエンの重合 (ラン 10)

実験は、前記の一般的重合手順 (2.1) に従って実施した。重合はトルエン溶媒 540 g 中で実施した。従って、トルエン 540 g、1, 3 - ブタジエンモノマー 54.2 g (1.0 モル) 及びトルエン 2.1 g 中トリエチルアルミニウム 0.341 g (3.0 ミリモル) を重合反応器に添加し、1 時間攪拌した。その後、トルエン溶媒 3.4 g に溶解された  $[\text{CPh}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  20.1 mg (0.03 ミリモル) 及びトルエン 4.8 g 中に溶解されたネオジム錯体 1 11.5 mg (0.02 ミリモル) を重合反応器に添加して、重合反応を開始させた。

【0212】

50

1 時間 3 4 分後に、前述のようにして重合反応を停止させた (2.1. 参照)。この時点で、モノマーのポリブタジエンへの転化レベルは 80.6% であった。ストリッピングプロセスの結果、ポリブタジエン 43.6 g が回収された。

#### 【0213】

ポリマーは、IR 測定によって、シス - 1, 4 - ポリブタジエンを 66.6% ; トランス - 1, 4 - ポリブタジエンを 31.8% ; 1, 2 - ポリブタジエンを 1.5% 含んでいた。ポリマーの分子量は、300,000 g / モルとなり、多分散度 (分子量分布) は 5.0 ( $M_n = 60,000$  ;  $M_z = 1,900,000$ ) になった。ムーニー値は 23.6 になった。

#### 【0214】

K) 錯体 1、 $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$  及び  $\text{BF}_3$  を用いた 1, 3 - ブタジエンの重合 (ラン 11)

実験は、前記の一般的重合手順 (2.1) に従って実施した。重合はトルエン溶媒 541 g 中で実施した。従って、トルエン 541 g、1, 3 - ブタジエンモノマー 54.2 g (1.0 モル) 及びトルエン 3.8 g 中ジイソプロピルアルミニウムヒドリド 0.405 g (3.0 ミリモル) を重合反応器に添加し、1 時間 45 分間撹拌した。その後、トルエン溶媒 4.6 g に溶解された  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  6.5 mg (0.046 ミリモル) 及びトルエン 6.6 g 中に溶解されたネオジウム錯体 1 11.5 mg (0.020 ミリモル) を重合反応器に添加して、重合反応を開始させた。

#### 【0215】

2 時間 50 分後に、前述のようにして重合反応を停止させた (2.1. 参照)。この時点で、モノマーのポリブタジエンへの転化レベルは 83.7% であった。ストリッピングプロセスの結果、ポリブタジエン 45.3 g が回収された。

#### 【0216】

ポリマーは、IR 測定によって、シス - 1, 4 - ポリブタジエンを 86.2% ; トランス - 1, 4 - ポリブタジエンを 12.6% ; 1, 2 - ポリブタジエンを 1.2% 含んでいた。ポリマーの分子量は、394,000 g / モルとなり、多分散度 (分子量分布) は 4.0 ( $M_n = 98,000$  ;  $M_z = 1,530,000$ ) になった。ムーニー値は 30.5 になった。

#### 【0217】

L) 錯体 5 及び MMAO - 3 a を用いた 1, 3 - ブタジエンの重合 (ラン 12)

実験は、前記の一般的重合手順 (2.2) に従って実施した。重合はシクロヘキサン溶媒 508 g 及びトルエン溶媒 70 g 中で実施した。従って、シクロヘキサン 508 g、1, 3 - ブタジエンモノマー 55.2 g (1.0 モル) 及び MMAO (MMAO 15.1 ミリモルを含むヘプタン溶液 5.9 g) を重合反応器に添加した。トルエン 70 g 及び MMAO 15.0 ミリモルを含むヘプタン溶液 5.9 g を、別の反応器中で金属錯体 5 159 mg (0.10 ミリモル) と混合し、30 分間撹拌した。

#### 【0218】

その後、得られた混合物を重合反応器に移して、重合反応を開始させた。

#### 【0219】

1 時間 33 分後に、前述のようにして重合反応を停止させた (2.2. 参照)。この時点で、モノマーのポリブタジエンへの転化レベルは 27.7% であった。ストリッピングプロセスの結果、ポリブタジエン 15.3 g が回収された。

#### 【0220】

ポリマーは、 $^{13}\text{C}$  - NMR 測定によって、シス - 1, 4 - ポリブタジエンを 94.0% ; トランス - 1, 4 - ポリブタジエンを 3.0% ; 1, 2 - ポリブタジエンを 3.0% 含んでいた。ポリマーの分子量は、512,000 g / モルとなり、多分散度 (分子量分布) は 4.74 ( $M_n = 108,000$  ;  $M_z = 1,430,000$ ) になった。

#### 【0221】

M) 錯体 6 及び MMAO - 3 a を用いた 1, 3 - ブタジエンの重合 (ラン 13)



実験は、前記の一般的重合手順(2.3)に従って実施した。重合はシクロヘキサン溶媒500g中で実施した。従って、シクロヘキサン496.7g、1,3-ブタジエンモノマー54.1g(1.0モル)及びMMAO(MMAO 30.3ミリモルを含むヘプタン溶液11.8g)を重合反応器に添加し、1時間30分間攪拌した。その後、シクロヘキサン3.3gに溶解されたネオジム錯体695.6mg(0.10ミリモル)を重合反応器に添加して、重合反応を開始させた。

【0222】

2時間16分後に、前述のようにして重合反応を停止させた(2.3.参照)。この時点で、モノマーのポリブタジエンへの転化レベルは82.1%であった。ストリッピングプロセスの結果、ポリブタジエン44.4gが回収された。

【0223】

ポリマーは、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定によって、シス-1,4-ポリブタジエンを93.5%；トランス-1,4-ポリブタジエンを5.5%；1,2-ポリブタジエンを1.0%含んでいた。ポリマーの分子量は、283,500g/モルとなり、多分散度(分子量分布)は2.23( $M_n = 127,000$ ； $M_z = 592,000$ )になった。ムーニー値は25.8になった。

【0224】

N) 錯体7及びMMAO-3aを用いた1,3-ブタジエンの重合(ラン14)

実験は、前記の一般的重合手順(2.3)に従って実施した。重合はシクロヘキサン溶媒500g中で実施した。従って、シクロヘキサン495.6g、1,3-ブタジエンモノマー54.1g(1.0モル)及びMMAO(MMAO 30.3ミリモルを含むヘプタン溶液11.6g)を重合反応器に添加し、1時間7分間攪拌した。その後、シクロヘキサン4.4gに溶解されたネオジム錯体795.0mg(0.081ミリモル)を重合反応器に添加して、重合反応を開始させた。

【0225】

1時間39分後に、前述のようにして重合反応を停止させた(2.2.参照)。この時点で、モノマーのポリブタジエンへの転化レベルは5.1%であった。ストリッピングプロセスの結果、ポリブタジエン2.8gが回収された。

【0226】

O) 錯体8及びMMAO-3aを用いた1,3-ブタジエンの重合(ラン15)

実験は、前記の一般的重合手順(2.2)に従って実施した。重合はシクロヘキサン500.9g中で実施した。従って、シクロヘキサン401.0g、1,3-ブタジエンモノマー55.1g(1.0モル)及びMMAO(MMAO 15.3ミリモルを含むヘプタン溶液6.0g)を重合反応器に添加した。シクロヘキサン90.5g及びMMAO 15.2ミリモルを含むヘプタン溶液5.9gを、別の反応器中でシクロヘキサン9.4g中に溶解された金属錯体8103.7mg(0.047ミリモル)と混合し、1時間16分間攪拌した。

【0227】

その後、得られた混合物を重合反応器に移して、重合反応を開始させた。

【0228】

1時間35分後に、前述のようにして重合反応を停止させた(2.2.参照)。この時点で、モノマーのポリブタジエンへの転化レベルは3.5%であった。ストリッピングプロセスの結果、ポリブタジエン1.9gが回収された。

【0229】

P) 錯体9及びMMAO-3aを用いた1,3-ブタジエンの重合(ラン16)

実験は、前記の一般的重合手順(2.3)に従って実施した。重合はシクロヘキサン500g中で実施した。従って、シクロヘキサン491.6g、1,3-ブタジエンモノマー54.1g(1.0モル)及びMMAO(MMAO 30.3ミリモルを含むヘプタン溶液11.8g)を重合反応器に添加し、34分間攪拌した。その後、シクロヘキサン8.4g中に溶解されたネオジム錯体982.4mg(0.053ミリモル)を重合反応

10

20

30

40

50

器に添加して、重合反応を開始させた。

【0230】

1時間46分後に、前述のようにして重合反応を停止させた(2.3.参照)。この時点で、モノマーのポリブタジエンへの転化レベルは46.8%であった。ストリッピングプロセスの結果、ポリブタジエン25.3gが回収された。

【0231】

ポリマーは、IR測定によって、シス-1,4-ポリブタジエンを69.5%；トランス-1,4-ポリブタジエンを12.5%；1,2-ポリブタジエンを8.5%含んでいた。ムーニー値は33.9になった。

【0232】

Q) 錯体9及びMMAO-3aを用いた1,3-ブタジエンの重合(ラン17)

実験は、前記の一般的重合手順(2.2)に従って実施した。重合はシクロヘキサン2000.7g中で実施した。従って、シクロヘキサン1901g、1,3-ブタジエンモノマー218.0g(4.0モル)及びMMAO(MMAO 31.0ミリモルを含むヘプタン溶液11.9g)を重合反応器に添加した。シクロヘキサン91.5g及びMMAO 31.0ミリモルを含むヘプタン溶液11.9gを、別の反応器中でシクロヘキサン7.5gに溶解された金属錯体9 164.8mg(0.107ミリモル)と混合し、44分間撹拌した。

【0233】

その後、得られた混合物を重合反応器に移して、重合反応を開始させた。

【0234】

1時間34分後に、前述のようにして重合反応を停止させた(2.2.参照)。この時点で、モノマーのポリブタジエンへの転化レベルは44.5%であった。ストリッピングプロセスの結果、ポリブタジエン97.0gが回収された。

【0235】

ポリマーは、 $^{13}\text{C}$ -NMR測定によって、シス-1,4-ポリブタジエンを93.7%；トランス-1,4-ポリブタジエンを4.7%；1,2-ポリブタジエンを1.7%含んでいた。ムーニー値は38.2になった。

【0236】

3.2:1, 3-ブタジエンとスチレンとの共重合

R) 錯体1、 $\text{Et}_3\text{Al}$ 及び $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}]_2\text{NMeH}$   $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ を用いた1,3-ブタジエンとスチレンとの共重合(ラン18)

実験は、前記の一般的重合手順(2.1)に従って実施した。重合はシクロヘキサン溶媒542g中で実施した。従って、シクロヘキサン542g、1,3-ブタジエンモノマー54.1g(1.0モル)、スチレン20.9g(0.20モル)及びシクロヘキサン1.5g中トリエチルアルミニウム0.341g(3.0ミリモル)を重合反応器に添加し、3時間8分間撹拌した。その後、メチルシクロヘキサン300mgに溶解された $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}]_2\text{NMeH}$   $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (RIBS 2) 36.47mg(0.03ミリモル)及びシクロヘキサン4.0gに溶解されたネオジム錯体1 11.5mg(0.02ミリモル)を重合反応器に添加して、重合反応を開始させた。

【0237】

3時間2分後に、前述のようにして重合反応を停止させた(2.1.参照)。この時点で、モノマーのポリブタジエンへの転化レベルは27.3%であった。ストリッピングプロセスの結果、ポリブタジエン14.8gが回収された。

【0238】

ポリマーは、IR及び $^{13}\text{C}$ -NMR測定によって、シス-1,4-ポリブタジエンを85.4%；トランス-1,4-ポリブタジエンを13.4%；1,2-ポリブタジエンを1.0%；スチレンを0.2%含んでいた。ポリマーの分子量は、362,000g/モルとなり、多分散度(分子量分布)は5.0( $M_n = 72,000$ ； $M_z = 2,363,000$ )になった。

## 3 . 3 : 重合活性 - 比較

【 0 2 3 9 】

【 表 1 】

ラン	活性 [kg {ポリマー} / ミリモル (Nd) [時]]	ラン	活性 [kg {ポリマー} / ミリモル (Nd) [時]]
1	17. 01 <sup>***</sup>	8	16. 95 <sup>**</sup>
2	0. 58 <sup>*</sup>	9	9. 95 <sup>*</sup>
3	3. 08 <sup>*</sup>	10	2. 03 <sup>*</sup>
4	0. 52 <sup>*</sup>	11	2. 60 <sup>*</sup>
5	3. 47 <sup>*</sup>	18	1. 24 <sup>*</sup>
6	0. 82 <sup>*</sup>		
7	2. 07 <sup>*</sup>		

10

【 0 2 4 0 】

\* ... 1 5 分後に測定 ;

\*\* ... 1 0 分後に測定 ;

\*\*\* ... 8 分後に測定。

20

【 0 2 4 1 】

【 表 2 】

ラン	活性 [g {ポリマー} / ミリモル (Nd) [時]]	ラン	活性 [g {ポリマー} / ミリモル (Nd) [時]]
12	71. 6 <sup>*</sup>	15	14. 2 <sup>**</sup>
13	116. 4 <sup>*</sup>	16	400. 1 <sup>*</sup>
14	23. 3 <sup>*</sup>	17	529. 1 <sup>*</sup>

30

【 0 2 4 2 】

\* ... 3 0 分後に測定 ;

\*\* ... 6 0 分後に測定 ;

3 . 4 : 分子量 - 比較

【 0 2 4 3 】

【表 3】

ラン	Mw	Mn	Mz	ラン	Mw	Mn	Mz
1	974, 000	338, 000	1, 820, 000	8	測定せず	測定せず	測定せず
2	測定せず	測定せず	測定せず	9	414, 000	71, 000	1, 200, 000
3	566, 000	171, 000	1, 188, 000	10	300, 000	60, 000	1, 900, 000
4	477, 000	185, 000	654, 000	11	394, 000	98, 000	1, 530, 000
5	726, 000	233, 000	1, 730, 000	18	362, 000	72, 000	2, 363, 000
6	728, 000	96, 000	2, 050, 000				
7	486, 000	147, 000	1, 388, 000				

10

【 0 2 4 4 】

【表 4】

ラン	Mw	Mn	Mz	ラン	Mw	Mn	Mz
12	512, 000	108, 000	1, 430, 000	15	測定せず	測定せず	測定せず
13	583, 500	127, 000	592, 000	16	測定せず	測定せず	測定せず
14	測定せず	測定せず	測定せず	17	測定せず	測定せず	測定せず

20

【 0 2 4 5 】

3 . 5 : 分子量分布 ( M W G ) &amp; ムーニー粘度 - 比較

【 0 2 4 6 】

【表 5】

ラン	Mw/Mn	ムーニー	Tg (°C)	ラン	Mw/Mn	ムーニー	Tg (°C)
1	2. 8	85. 3	-107. 2	8	測定せず	155. 3	測定せず
2	測定せず	88. 1	-107. 4	9	5. 83	87. 3	測定せず
3	3. 3	91. 0	測定せず	10	5. 0	23. 6	測定せず
4	2. 5	81. 3	測定せず	11	4. 0	30. 5	測定せず
5	3. 1	112. 7	測定せず	18	5. 0	測定せず	測定せず
6	7. 6	測定せず	測定せず				
7	3. 3	54. 2	測定せず				

30

40

【 0 2 4 7 】

【表 6】

ラン	Mw/Mn	ムーニー	Tg (°C)	ラン	Mw/Mn	ムーニー	Tg (°C)
12	4.74	測定せず	測定せず	15	測定せず	測定せず	測定せず
13	2.23	25.8	測定せず	16	測定せず	33.9	-106.8
14	測定せず	測定せず	測定せず	17	測定せず	38.2	測定せず

10

【0248】

3.6: 微細構造 - ブタジエンフラクションの比較

【0249】

【表 7】

ラン	シス-1, 4-PB	トランス-1, 4-PB	1, 2-PB	ラン	シス-1, 4-PB	トランス-1, 4-PB	1, 2-PB
1	97.3	2.0	0.7	8	80.1	18.8	1.1
2	96.5	2.0	1.5	9	83.5	15.2	1.3
3	97.9	1.4	0.7	10	66.6	31.8	1.5
4	93.0	6.1	0.9	11	86.2	12.6	1.2
5	92.4	6.9	0.8	18	85.4*	13.4*	1.0*
6	95.4	3.7	0.9				
7	91.5	7.8	0.8				

20

【0250】

\*... スチレン含量は 0.2%。

30

【0251】

【表 8】

ラン	シス-1, 4-PB	トランス-1, 4-PB	1, 2-PB	ラン	シス-1, 4-PB	トランス-1, 4-PB	1, 2-PB
12	94.0	3.0	3.0	15	測定せず	測定せず	測定せず
13	93.5	5.5	1.0	16	69.5	12.5	8.5
14	測定せず	測定せず	測定せず	17	93.7	4.7	1.7

40

【産業上の利用可能性】

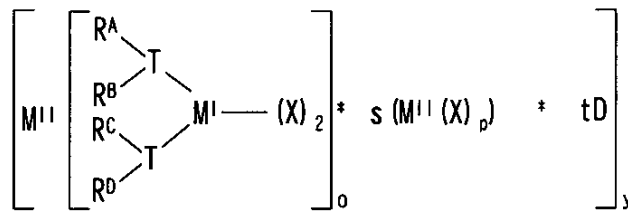
【0252】

前記したような本発明のポリマーは、プラスチックの改質に、特に HIPS (耐衝撃性ポリスチレン) の製造におけるポリスチレンの改質に使用するのに適している。

以下に本発明及びその関連態様を列挙する。

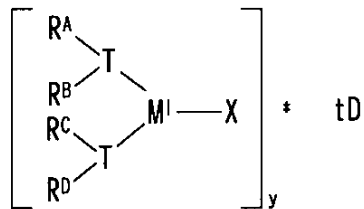
1. 下記式:

【化 2 1】



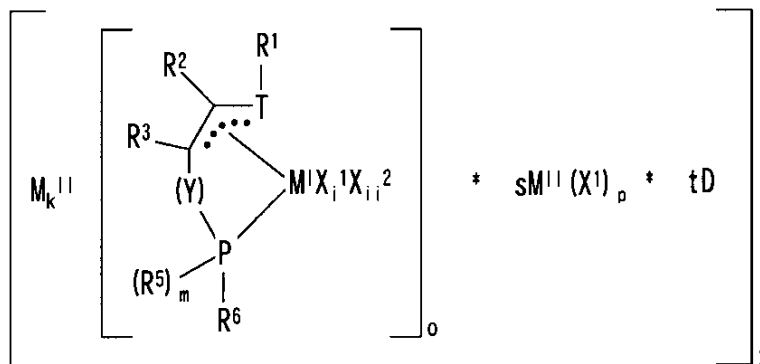
式 Ia

10



式 Ib

20



式 VII

30

[ 式中、 $M'$  は元素周期表の第 3 族、第 4 族若しくは第 5 族の金属、ランタニド金属又はアクチニド金属であるが、但し、金属錯体が式 I a 又は I b である場合には  $M'$  はランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム若しくは元素周期表の第 3 族金属又はアクチニド元素であり；

$M^{II}$  は元素周期表の第 1 族又は第 2 族の一つの金属であり；

T は窒素又は燐であり；

P は炭素原子、窒素原子又は燐原子であり；

$R^A$ 、 $R^B$ 、 $R^C$ 、 $R^D$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン原子又は 1 ～ 80 個（水素を数えずに）の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル又はヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビルであり；基  $R^A$  及び / 又は  $R^B$  はいずれも、 $T - M' - T$  結合基を介する場合を除いて、基  $R^C$  及び / 又は  $R^D$  のいずれにも結合せず；且つ基  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は互いに結合でき；

Y は 2 つの基を結合する二価架橋基であり、Y は 1 ～ 80 個（水素を数えずに）の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル又はヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビルであり；

40

50

Xは、それぞれ独立に、60個以下の原子を有するアニオン性配位子基であるが、但し、Xはアミド基、燐化物基、 $M^I$ 若しくは $M^{II}$ に結合した環状非局在化芳香族基又は $M^I$ 若しくは $M^{II}$ に結合した非局在化アリル基ではなく；

$X^1$ 、 $X^2$ はそれぞれ独立して、60個以下の原子を有するアニオン性配位子基であるが、但し、 $X^1$ 又は $X^2$ は、Mに結合した非局在化芳香族基又はMに結合した非局在化アリル基ではなく；

Dは、それぞれ独立に、30個以下の非水素原子を有する中性ルイス塩基配位子であり；

sは0、1、3又は4の数であるが、但し金属錯体が式I a又はI bである場合には、

sは0又は1の数であり；

oは1又は2の数であり；

kは0、1、2、3又は4の数であり；

i、iiは、それぞれ独立に、0、1、2、3又は4の数であり；

pは1、2、3又は4の数であるが、ただし、金属錯体が式V I Iである場合には、pは1又は2であり；

mは0又は1の数であり；

a、b、c、d及びeは、それぞれ独立に、1、2、3又は4の数であり；

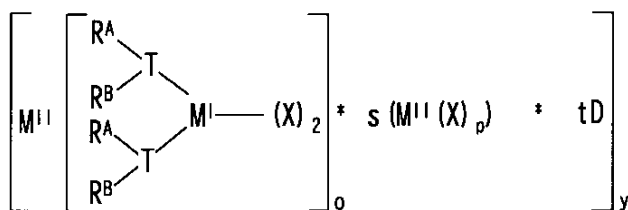
tは0～5の数の1つであるが、但し金属錯体が式I a又はI bである場合には、tは0～3の数の1つであり；且つ

yは1～20の数の1つである]

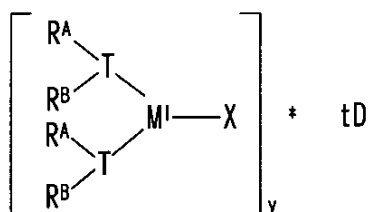
の一つに係る金属錯体。

2. 式I V a又はI V b：

【化22】



式IVa



式IVb

{ 式中、 $M^{II}$ は元素周期表の第1族又は第2族の1つの金属であり；

Tは窒素又は燐であり；

$M^I$ はランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム又はプロメチウムであり；

$R^A$ 及び $R^B$ はアルキル、環状アルキル、アリール又はアルカリールであり；且つ2つの配位子( $R^A$ )( $R^B$ )Tは、 $M^I$ 結合基を介する場合を除いて、互いには結合せず；

Dは、それぞれ独立に、一酸化炭素；ホスフィン類 $PR^i_3$ 及びホスファイト類 $P(OR^i)_3$  [ 式中、 $R^i$ は、それぞれ独立に、ヒドロカルビル、シリルである ]；チオエーテル

；エーテル；ポリエーテル；アミン；ポリアミン；オレフィン；炭素数 4 ～ 40 の共役ジエン；アルコール；ニトリル；又はエステルから選ばれ；

X 基はフッ化物、塩化物、臭化物若しくはヨウ化物、又はヒドロカルビル基、ヒドロカルビルシリル基、ハロ - 置換ヒドロカルビル基又は - OR 基 [ 式中、R はそれぞれ独立して水素、又は 1 ～ 80 個（水素は数えずに）の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、アシル - 置換ヒドロカルビル、アリアルカルボニル - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビル、アシル又はアリアルカルボニルである ] であり；

s は 0 又は 1 の数であり；

o は 1 又は 2 の数であり；

p は 1、2、3 又は 4 の数であり；

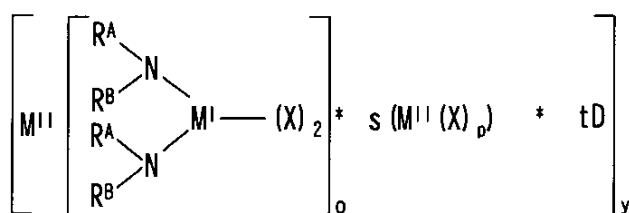
t は 0 ～ 3 の数の 1 つであり；且つ

y は 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 の数である }

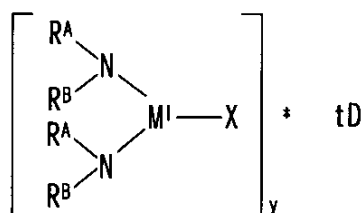
を有し且つ式量が 200、000 g / モル未満である態様 1 に記載の金属錯体。

3 . 式 V a 又は V b :

【化 23】



式Va



式Vb

{ 式中、R<sup>A</sup>、R<sup>B</sup>及び t は態様 1 に定義した通りであり；

M<sup>I</sup> はランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム又はプロメチウムであり；

N は窒素であり；

M<sup>II</sup> は元素周期表の第 1 族の金属であり；

X は、それぞれ独立に、フッ化物、塩化物、臭化物若しくはヨウ化物、又は - OR 基 [ 式中、R は、それぞれ独立に水素、又は 1 ～ 80 個（水素は数えずに）の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、アシル - 置換ヒドロカルビル、アリアルカルボニル - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビル、アシル又はアリアルカルボニルである ] であり；

D は THF、DME、TEA、TMEDA、Et<sub>2</sub>O であり；

o は 1 の数であり；

p は 1 の数であり；

10

20

30

40

50



s は 0 又は 1 の数であり；且つ

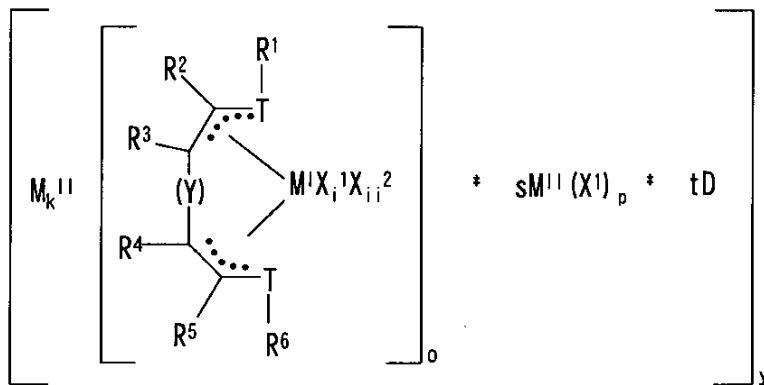
y は 1、2、3、4、5 又は 6 の数であり；且つ

2 つの配位子 (R<sup>A</sup>) (R<sup>B</sup>) N は、M<sup>I</sup> 結合基を介する場合を除いて、互いには結合しない}

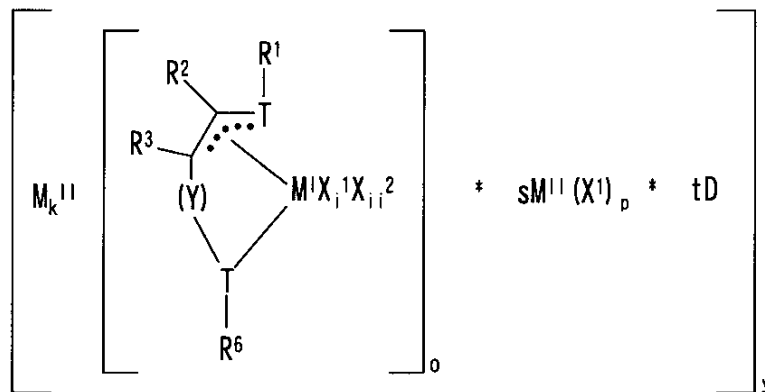
を有し且つ式量が 15,000 g / モルより小さい態様 1 又は 2 に記載の金属錯体。

4. 式 VII a、VII b 又は VII c：

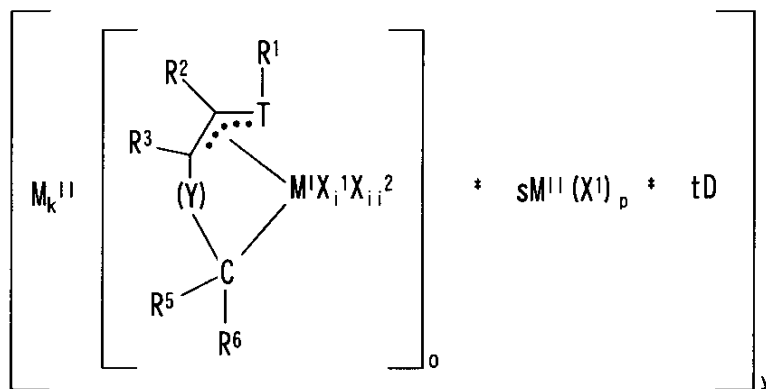
【化 2 4】



式 VII a



式 VII b



式 VII c

{ 式中、M<sup>II</sup>、T、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、P、D、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、k、s、p、t、o 及び y は態様 1 に定義した通りであり；

10

20

30

40

50

$M^I$ は元素周期表第3族の金属、ランタニド金属又はアクチニド金属であり；

$Y$ は $(CR^{11}_2)_a$ 又は $(CR^{13}_2)_bO(CR^{14}_2)_c$ 又は $(CR^{15}_2)_dS(CR^{16}_2)_e$ 又は1, 2-二置換芳香環系 $[R^{11}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ 及び $R^{16}$ は1~80個(水素を数えずに)の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ-置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ-置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ-置換ヒドロカルビル又はヒドロカルビルシリル-置換ヒドロカルビルである]であり；

$i$ 及び $ii$ は、それぞれ独立に、0、1、2又は3の数であり； $i$ と $ii$ との合計は1、2、3又は4の数の1つであり、従ってゼロであることはできない( $i + ii = 0$ )の1つに対応する態様1に記載の金属錯体。

5.  $M^I$ が元素周期表第3族の金属、ランタニド金属又はアクチニド金属であり；

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$ 及び $R^6$ がアルキル、環状アルキル、アリール、アルカリールであり；

$D$ が、それぞれ独立に、一酸化炭素；ホスフィン類 $PR^i_3$ 及びホスファイト類 $P(OR^i)_3$ [式中、 $R^i$ は、それぞれ独立に、ヒドロカルビル、シリルである]；チオエーテル；エーテル及びポリエーテル；アミン及びポリアミン；オレフィン；炭素数4~40の共役ジエン；ニトリル；及びエステルから選ばれ；

$X^1$ が、それぞれ独立に、フッ化物、塩化物、臭化物若しくはヨウ化物、ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルシリル基、ハロ-置換ヒドロカルビル基、又は-OR基[式中、 $R$ はそれぞれ独立して、1~80個(水素は数えずに)の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ-置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ-置換ヒドロカルビル、アシル-置換ヒドロカルビル、アリールカルボニル-置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ-置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル-置換ヒドロカルビル、アシル又はアリールカルボニルである]であり；

$X^2$ が、それぞれ独立に、ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルシリル基、ハロ-置換ヒドロカルビル基、シリル基又は-OR基[式中、 $R$ は、それぞれ独立に、水素、又は1~80個(水素は数えずに)の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ-置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ-置換ヒドロカルビル、アシル-置換ヒドロカルビル、アリールカルボニル-置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ-置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル-置換ヒドロカルビル、アシル又はアリールカルボニルである]であり；

$i$ 及び $ii$ は、それぞれ独立に、0、1、2又は3の数であり； $i$ と $ii$ との合計は、1、2、3又は4の数の1つを表し、従って、ゼロであることはできず( $i + ii = 0$ )；

$M^{II}, T, Y, P, k, s, p, t, o$ 及び $y$ は態様1に定義した通りであり、前記錯体の式量が20,000g/mol未満である態様4に記載の金属錯体。

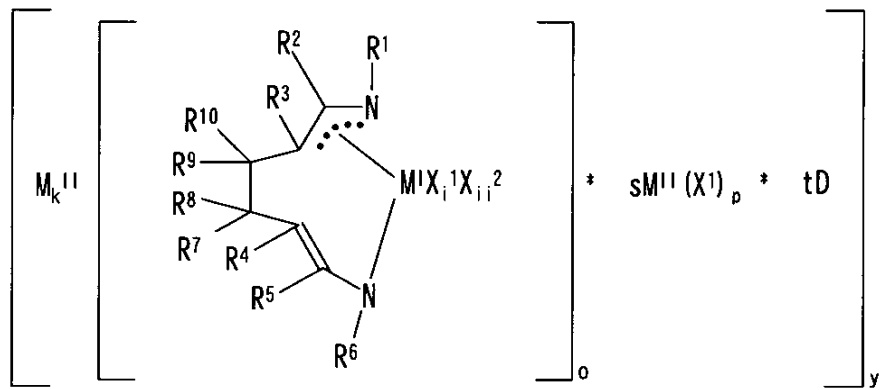
6. 式VII d、VII e又はVII f：

10

20

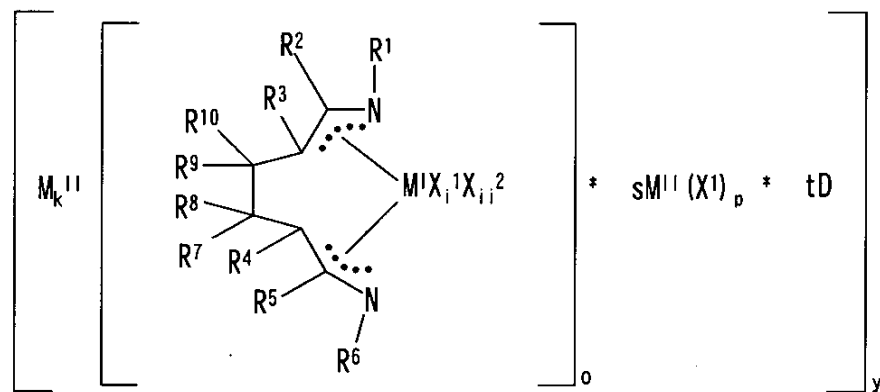
30

【化 2 5】



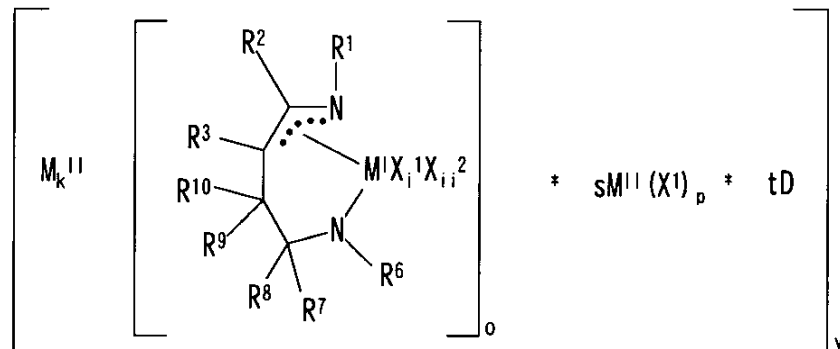
10

式VII d



20

式VII e



30

式VII f

40

〔式中、

M<sup>I</sup>は元素周期表の第3族の金属、ランタニド金属又はアクチニド金属であり；

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は態様1に定義した通りであり；且つR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、及びR<sup>10</sup>は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン原子又は1～80個（水素は数えずに）の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ-置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ-置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ-置換ヒドロカルビル、又はヒドロカルビルシリル-置換ヒドロカルビルであり；

Nは窒素原子であり；

50

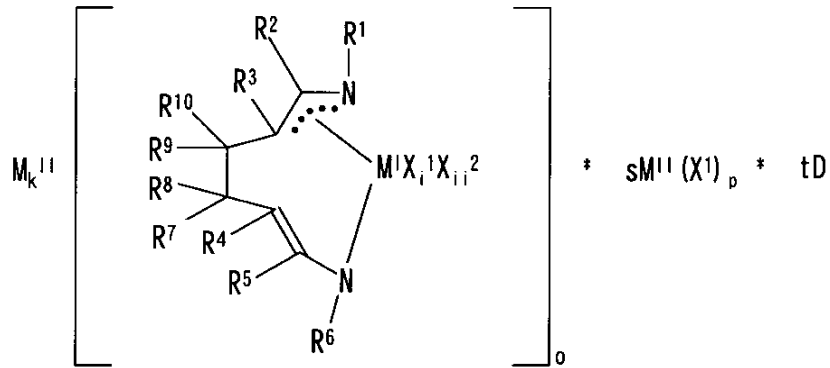
$M^{II}$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $Y$ 、 $D$ 、 $k$ 、 $s$ 、 $p$ 、 $o$ 、 $y$ 、 $i$ 、 $i i$  及び  $t$  は態様 1 に定義した通りであり；

$i$  と  $i i$  との合計は 1、2、3 又は 4 の数の 1 つを表し、従って、ゼロであることはできない ( $i + i i = 0$ ) ]

の 1 つに対応し且つ式量が 10,000 g / モル未満である態様 1 に記載の金属錯体。

7. 式 VII g、VII h 又は VII i :

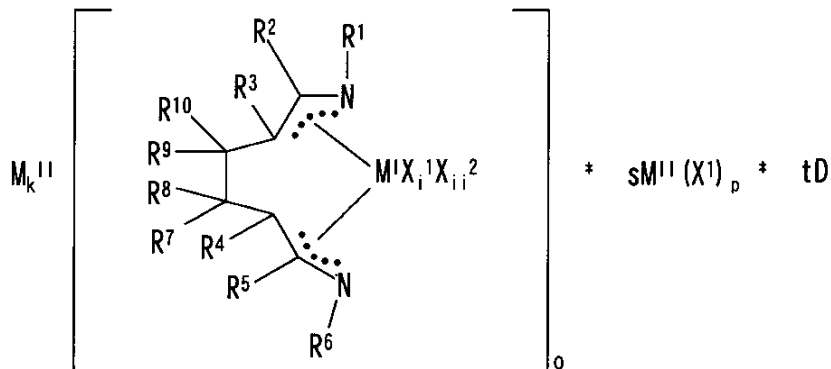
【化 26】



10

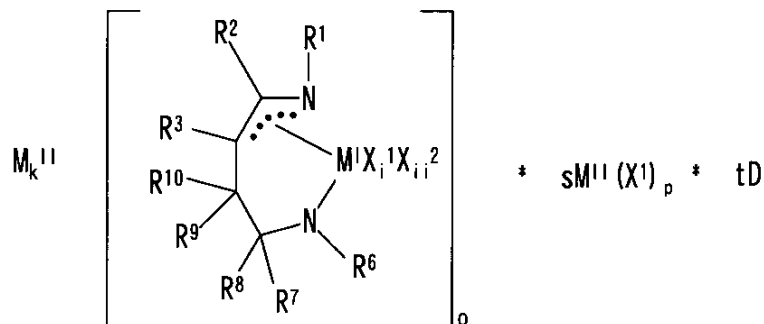
式VII g

20



30

式VII h



40

式VII i

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  及び  $X^2$  はアルキル、環状アルキル、アリール、アルカリール、特にメチル、エチル、1-メチルエチル、1,1-

50

ジメチルエチル、シクロヘキシル、フェニル、2, 6 - ジアルキルフェニル、ベンジル、トリメチルシリル及びベンジル (ジメチル) シリル、t - ブチル (ジメチル) シリル、n - ブチル (ジメチル) シリルであり；

M<sup>I</sup>はランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウムであり；

M<sup>II</sup>はリチウム、ナトリウム又はカリウムであり；

X<sup>1</sup>はフッ化物、塩化物、臭化物又はヨウ化物であり；

X<sup>2</sup>はアルキル、環状アルキル、アリール及びアルカリールから選ばれ；

DはTHF、DME又はEt<sub>2</sub>Oであり；

tは0、1、2、3、4、5又は6の数であり；

sは0、1又は2の数であり；

o及びpは1又は2の数であり；

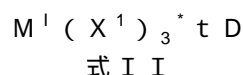
kは0、1、2、3又は4の数であり；

i、i iは0、1又は2の数であり；iとi iとの合計は1、2又は3の数の1つを表し、従って、ゼロであることはできない (i + i i = 0) ]

の1つに対応し且つ式量が6, 000 g / モル未満である態様6に記載の金属錯体。

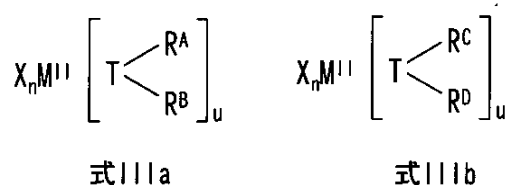
8. M<sup>I</sup>がネオジウムである態様1～7のいずれかに記載の金属錯体。

9. (A) 式 I I :



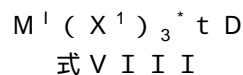
に対応する化合物を式 I I I a 又は I I I b :

【化 2 7】



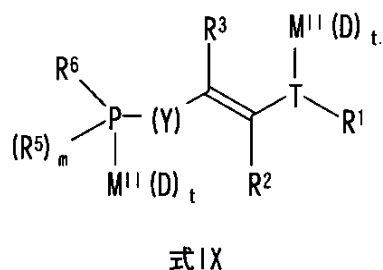
に対応する化合物又はそのルイス塩基付加物とを接触させて、態様1の式 I a 又は I b の金属錯体を生成するか；あるいは

(B) 式 V I I I :



に対応する化合物を式 I X :

【化 2 8】



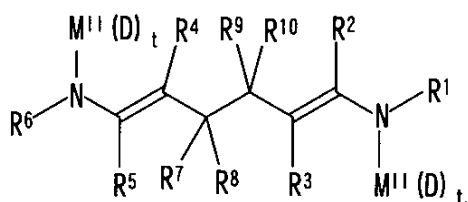
[ 式中、M<sup>I</sup>、M<sup>II</sup>、T、R<sup>A</sup>、R<sup>B</sup>、R<sup>C</sup>、R<sup>D</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、Y、P、D、X、X<sup>1</sup>、m及びtは前記態様の1つに定義した通りであり；nはゼロ又は1の数であり；且つuは0又は2の数である ]

の化合物と接触させて、態様 1 に記載の式 V I I の金属錯体を生成せしめることを含んでなる前記態様のいずれか 1 項に記載の金属錯体の調製方法。

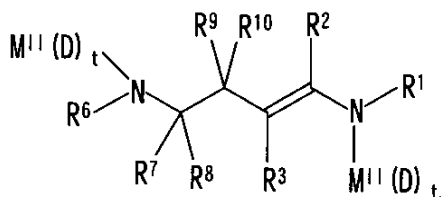
10 . 式 I I に対応するネオジム化合物と式 I I I a [ 式中、T は窒素であり、n はゼロであり、且つ u は 1 である ] に対応する第 1 族化合物又はそのルイス塩基付加物とを、非干渉性溶媒又は反応媒体中で - 75 ~ 150 の温度において、式 I I のネオジム化合物対式 I I I a の第 1 族化合物のモル比 1 : 1 . 5 ~ 1 : 2 . 5 の範囲で接触させることを含む態様 9 に記載の方法。

11 . 式 V I I I { 式中、M<sup>I</sup>、D 及び t は前記定義の通りであり、且つ X<sup>1</sup> 基はフッ化物、塩化物、臭化物若しくはヨウ化物、又はヒドロカルビル基、ヒドロカルビルシリル基、ハロ - 置換ヒドロカルビル基又は - O R 基 [ 式中、R は、それぞれ独立に、水素又は 1 ~ 80 個 ( 水素は数えずに ) の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、アシル - 置換ヒドロカルビル、アリールカルボニル - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビル、アシル又はアリールカルボニルである ] である } に対応する化合物と式 I X d / e 又は I X f :

【化 29】



式 IXd/e



式 IXf

[ 式中、M<sup>I</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、D、N 及び t は前記定義の通りであり、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> 及び R<sup>10</sup> は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン原子又は 1 ~ 80 個 ( 水素を数えずに ) の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル、又はヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビルである ] の化合物とを溶媒中で接触させる態様 9 に記載の方法。

12 . M<sup>I</sup> がランタニド金属であり ; X<sup>1</sup> がフッ素、塩素、臭素又はヨウ素原子であり ; 且つ R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> 及び R<sup>10</sup> が、それぞれ独立に、水素又は 1 ~ 80 個 ( 水素を数えずに ) の原子を有する基、即ち、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリル、ハロ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ - 置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルアミノ - 置換ヒドロカルビル、又はヒドロカルビルシリル - 置換ヒドロカルビルであり ; 式 V I I I の化合物対式 I X d / e 又は I X f の 1 つに対応する化合物のモル比が 1 : 0 . 1 ~ 1 : 5 . 0 の範囲であり ; 且つ反応を非干渉性溶媒又は反応媒体中で - 100 ~ 300 の温度で実施する態様 11 に記載の方法。

13 . 態様 9 ~ 12 のいずれかに記載の方法によって得られる金属錯体。

14. a) 態様1～8又は13のいずれかに記載の少なくとも1種の前記金属錯体；  
b) 1種又はそれ以上の活性剤化合物；及び  
c) 場合によっては、触媒担体

を含んでなる、1つの型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーのホモ重合及び1つの型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーと少なくとも1種の異なる型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーとの共重合のための金属錯体触媒組成物。

15. 前記活性剤化合物がa)  $C_1 \sim C_{30}$ 有機硼素化合物又は有機アルミニウム化合物、(b) ポリマー又はオリゴマーアルモキサン、(c) 非ポリマー相溶性非配位性イオン形成性化合物並びに(d) ヒドロカルビルナトリウム、ヒドロカルビルリチウム、ヒドロカルビル亜鉛、ヒドロカルビルマグネシウムハロゲン化合物及びジヒドロカルビルマグネシウムから選ばれる態様14に記載の触媒組成物。

10

16. 前記活性剤化合物が、

a) 各アルキル基の炭素数が1～4であるトリアルキルアルミニウム化合物；及び

b) 各ヒドロカルビル基の炭素数がそれぞれ1～20であるハロゲン化トリ(ヒドロカルビル)硼素化合物又はハロゲン化テトラキス(ヒドロカルビル)硼素若しくは-アルミニウム化合物

の組合せを含む態様14に記載の触媒組成物。

17. 前記活性剤化合物が、

a) トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート又はテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレートと

20

b) ポリマー又はオリゴマーアルモキサン

との組合せを含む態様14～16のいずれかに記載の触媒組成物。

18. 前記活性剤化合物が、

a) トリアルキルアルミニウム又はジアルキルアルミニウムヒドリド化合物と

b) 三フッ化硼素、三塩化硼素、三臭化硼素、三フッ化アルミニウム、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三フッ化スカンジウム又は四フッ化チタン

との組合せを含む態様14又は15に記載の触媒組成物。

19. 態様14～18のいずれかに記載の金属錯体触媒組成物を使用することを特徴とする1つの型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーのホモ重合及び1つの型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーと少なくとも1種の異なる型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーとの共重合方法。

30

20. 金属錯体(a)をインシトゥ(in situ)で(重合性モノマーの存在下で)活性剤(b)によって活性化する態様19に記載の方法。

21. ブタジエン又はイソプレンのホモ重合を含む態様19又は20に記載の方法。

22. 90～99%のシス-ポリブタジエン及び10%以下の1,2-ポリブタジエンを有するホモポリマーを製造するブタジエンのホモ重合を含む態様21に記載の方法。

23. ブタジエンとイソプレン又はスチレンとのランダム若しくはブロック共重合又は三元重合を含む態様19又は20に記載の方法。

24. コポリマー中の共役ジエンモノマーのそれぞれの割合が少なくとも80%であり、ポリブタジエンのシス-ポリブタジエンフラクションの割合が少なくとも90%であり、1,2-ポリブタジエンの割合が5%以下であるランダム又はブロック共重合を含む態様23に記載の方法。

40

25. 態様22又は24に従って得られるポリマー。

26. 成形品、フィルム、発泡体、ゴルフボール、タイヤ、ホース、ベルト、ガasket、シール又は靴の製造のための態様25に記載のポリマーの使用。

27. 耐衝撃性ポリスチレン又は耐衝撃性改良ポリプロピレンの製造のための態様25に記載のポリマーの使用。

28. 1つの型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーのホモ重合及び1つの型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーと少なくとも1種の異なる型のエチレン性不飽和付加重合性モノマーとの共重合のための、態様1～8又は態様13のいずれかに記載の金属錯体

50

の使用。



---

フロントページの続き

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 チエル, スベン カー . ハー .

ドイツ連邦共和国, デー - 0 6 1 1 0 ハレ, ロエプツィゲール シュトラーセ 1 9

審査官 天野 宏樹

(56)参考文献 国際公開第 0 2 / 0 9 0 3 9 4 ( WO , A 1 )

特表 2 0 0 5 - 5 0 6 4 0 4 ( JP , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07F5/00

C08F4/52

CA/REGISTRY(STN)