

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7629985号
(P7629985)

(45)発行日 令和7年2月14日(2025.2.14)

(24)登録日 令和7年2月5日(2025.2.5)

(51)国際特許分類

| | | | | |
|--------|-----------------|-----|--------|-------|
| C 08 F | 4/64 (2006.01) | F I | C 08 F | 4/64 |
| C 08 F | 32/00 (2006.01) | | C 08 F | 32/00 |

請求項の数 12 (全129頁)

(21)出願番号 特願2023-509861(P2023-509861)
 (86)(22)出願日 令和3年7月27日(2021.7.27)
 (65)公表番号 特表2023-538006(P2023-538006)
 A)
 (43)公表日 令和5年9月6日(2023.9.6)
 (86)国際出願番号 PCT/US2021/043331
 (87)国際公開番号 WO2022/035585
 (87)国際公開日 令和4年2月17日(2022.2.17)
 審査請求日 令和5年4月13日(2023.4.13)
 (31)優先権主張番号 63/065,344
 (32)優先日 令和2年8月13日(2020.8.13)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 米国(US)

(73)特許権者 509004675
 エクソンモービル ケミカル パテンツ
 インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 テキサス州 77520
 - 2101 ベイタウン ベイウェイ ド
 ライヴ 5200
 (74)代理人 100145403
 弁理士 山尾 憲人
 (74)代理人 100221501
 弁理士 式見 真行
 (72)発明者 チャニッチ, ジョー アン エム
 アメリカ合衆国 77059 テキサス州ヒ
 ューストン、メサ・ベルデ・ドライブ1
 5710
 (72)発明者 ランピック, ニコラ エス

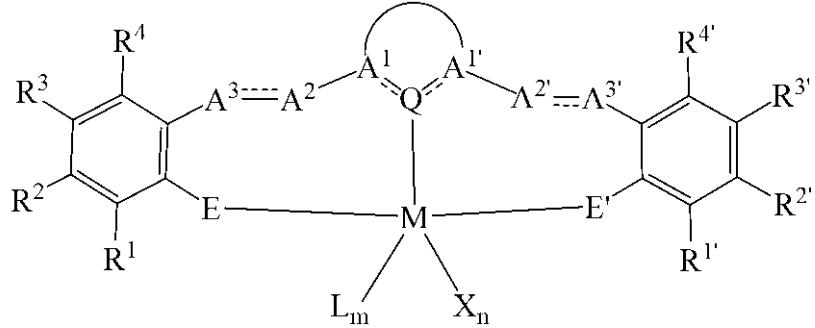
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 遷移金属ビス(フェノラート)触媒錯体を使用して得られる環含有ポリマー組成物およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

環状オレフィンモノマーおよびC₂～C₂₀アルファオレフィンから選択される任意のコモノマーを、活性化剤および式(I)：



(I)

[式中：

Mは、HfまたはZrであり；

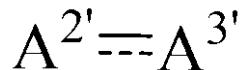
EおよびE'は、Oであり；

A¹Q A¹'は、置換または非置換のピリジン環の一部であり、ここに、Qは、Nであり、A¹およびA¹'は、独立して、CまたはC(R²)₂であり、R²は、水素、C₁～C₂₀

C_{20} ヒドロカルビル、 $C_1 \sim C_{20}$ 置換ヒドロカルビルから選択され；



は、置換または非置換のベンゼン環の一部、あるいは、ベンゾチオフェンまたはインドールのヘテロ環の一部であり；



10

は、置換または非置換のベンゼン環の一部、あるいは、ベンゾチオフェンまたはインドールのヘテロ環の一部であり；

L は、ルイス塩基であり；

X は、アニオン配位子であり；

n は 1、2 または 3 であり；

m は 0、1、または 2 であり；

$n + m$ は 4 以下であり；

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、および $R^{4'}$ は、それぞれ独立して、水素、 $C_1 \sim C_{40}$ ヒドロカルビル、 $C_1 \sim C_{40}$ 置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子、またはヘテロ原子含有基であり；

R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 $R^{1'}$ と $R^{2'}$ 、 $R^{2'}$ と $R^{3'}$ 、 $R^{3'}$ と $R^{4'}$ のうちの 1 つまたは複数は、結合して、それぞれが 5、6、7、または 8 個の環原子を有する、1 つまたは複数の、置換ヒドロカルビル環、非置換ヒドロカルビル環、置換ヘテロサイクリック環、または非置換ヘテロサイクリック環を形成してもよく、ここに、環上の置換は、結合して追加の環を形成してもよく；

任意の 2 つの L 基は、結合して、二座ルイス塩基を形成してもよく；

X 基は、 L 基に結合して、モノアニオン性二座基を形成してもよく；

任意の 2 つの X 基は、結合して、ジアニオン配位子を形成してもよい。】

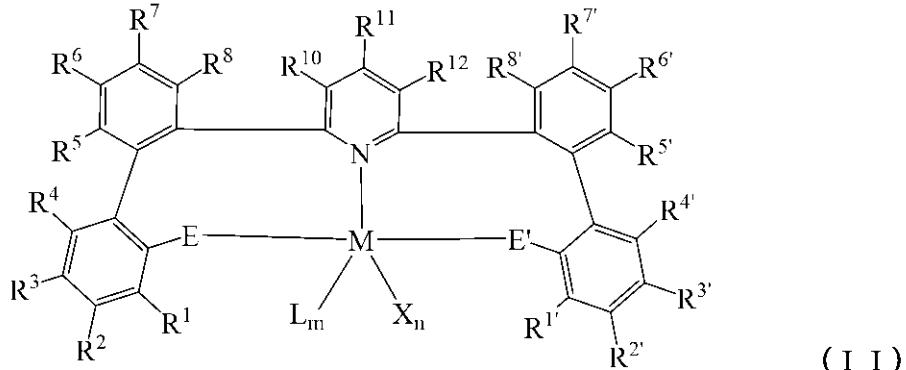
により表される触媒化合物を含む触媒系と接触させることを含む、重合方法。

20

30

【請求項 2】

前記触媒化合物は、式 (I I) :



40

[式中：

M は、 Hf または Zr であり；

E および E' は、 O であり；

L は、それぞれ独立して、ルイス塩基であり；

X は、それぞれ独立して、アニオン配位子であり；

50

n は 1、2 または 3 であり；

m は 0、1、または 2 であり；

n + m は 4 以下であり；

R¹、R²、R³、R⁴、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}、および R^{4'} は、それぞれ独立して、水素、C₁～C₄₀ ヒドロカルビル、C₁～C₄₀ 置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子、またはヘテロ原子含有基であり；

R¹ と R²、R² と R³、R³ と R⁴、R^{1'} と R^{2'}、R^{2'} と R^{3'}、R^{3'} と R^{4'} の 1 つまたは複数は、結合して、それが 5、6、7、または 8 個の環原子を有する、1 つまたは複数の、置換ヒドロカルビル環、非置換ヒドロカルビル環、置換ヘテロサイクリック環、または非置換ヘテロサイクリック環を形成してもよく、ここに、環上の置換は、結合して追加の環を形成してもよく；

任意の 2 つの L 基は、結合して、二座ルイス塩基を形成してもよく；

X 基は、L 基に結合して、モノアニオン性二座基を形成してもよく；

任意の 2 つの X 基は、結合して、ジアニオン配位子を形成してもよく；

R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R^{5'}、R^{6'}、R^{7'}、R^{8'}、R¹⁰、R¹¹、および R¹² は、それぞれ独立して、水素、C₁～C₄₀ ヒドロカルビル、C₁～C₄₀ 置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基であり；

R⁵ と R⁶、R⁶ と R⁷、R⁷ と R⁸、R^{5'} と R^{6'}、R^{6'} と R^{7'}、R^{7'} と R^{8'}、R¹⁰ と R¹¹、または R¹¹ と R¹² の 1 つまたは複数は、結合して、それが 5、6、7、または 8 個の環原子を有する、1 つまたは複数の、置換ヒドロカルビル環、非置換ヒドロカルビル環、置換ヘテロサイクリック環、または非置換ヘテロサイクリック環を形成してもよく、ここに、環上の置換は、結合して追加の環を形成してもよい。】

により表される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

R¹ および R^{1'} は、それぞれ独立して、C₄～C₄₀ 第三級ヒドロカルビル基、または C₄～C₄₀ 環式第三級ヒドロカルビル基である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

X は、それぞれ独立して、1～20 個の炭素原子を有する置換または非置換のヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン化物、およびそれらの組み合わせ（2 つの X は、縮合環または環系の一部を形成してもよい）からなる群より選択される化合物または構造に由来する一価の基であり、

L は、それぞれ独立して、エーテル、チオエーテル、アミン、ホスфин、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフィド、トリエチルアミン、ピリジン、アルケン、アルキン、アレン、およびカルベン、ならびにそれらの組み合わせ（所望により、2 つ以上の L は、縮合環または環系の一部を形成してもよい）からなる群より選択される化合物または構造に由来する一価の基である、

請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

R¹ および R^{1'} の両方は C₄～C₂₀ 環状第三級アルキル、アダマンタン-1-イルまたは置換アダマンタン-1-イルである、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

X はメチルまたはクロロであり、n は 2 である、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

触媒化合物は、下記式：

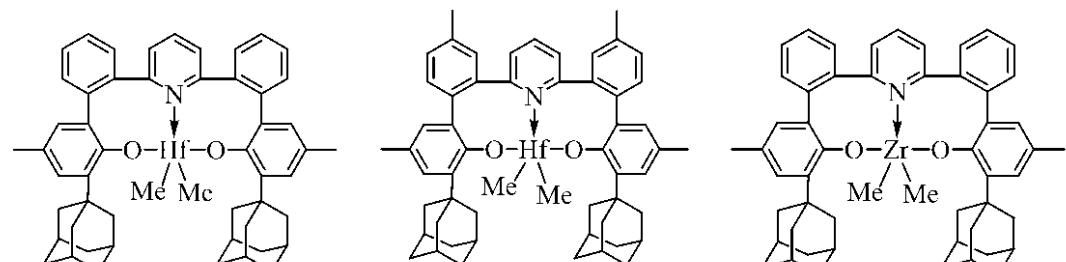
10

20

30

40

50

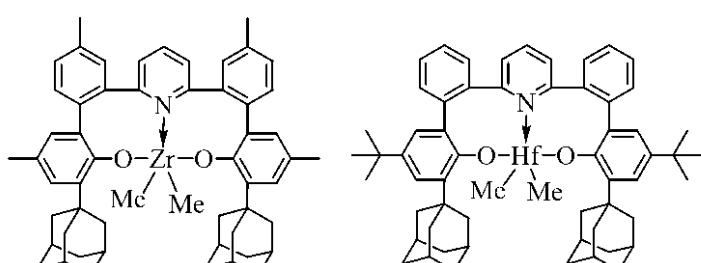


Complex 1

Complex 2

Complex 3

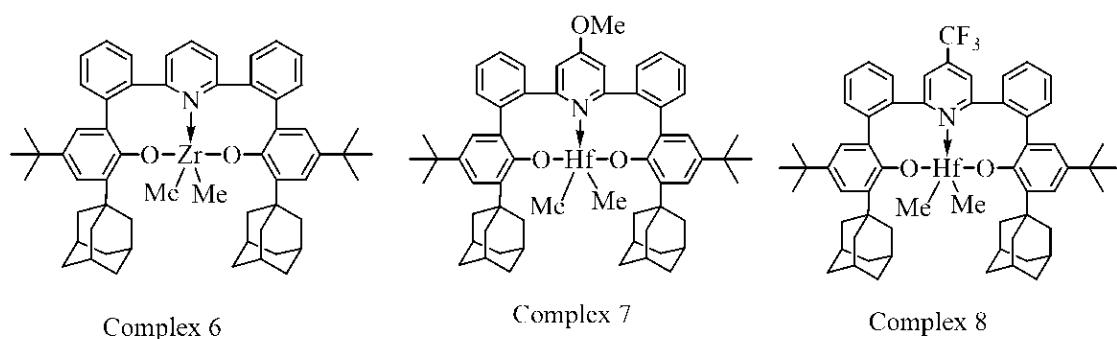
10



Complex 4

Complex 5

20

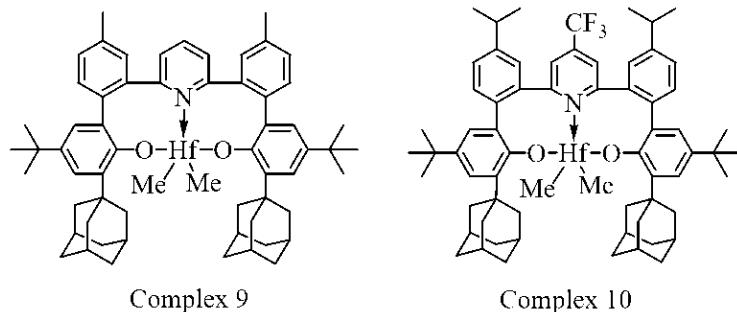


Complex 6

Complex 7

Complex 8

30

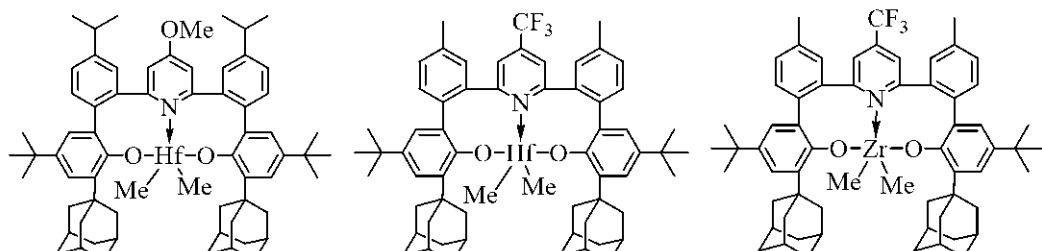


Complex 9

Complex 10

40

50

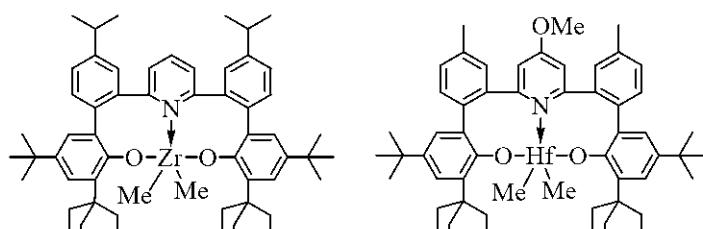


Complex 11

Complex 12

Complex 13

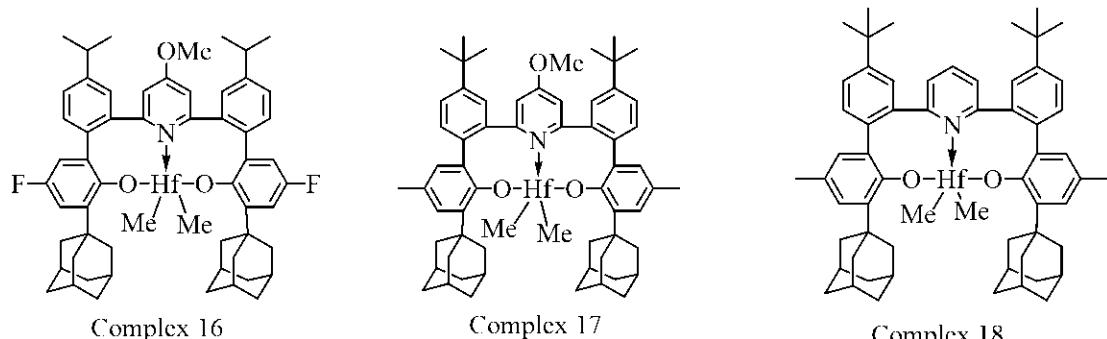
10



Complex 14

Complex 15

20

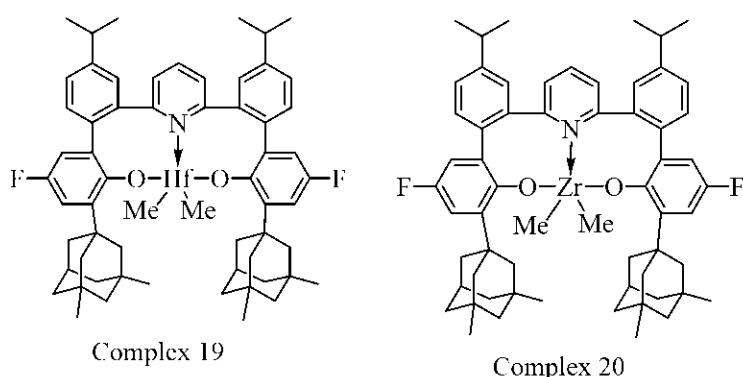


Complex 16

Complex 17

Complex 18

30

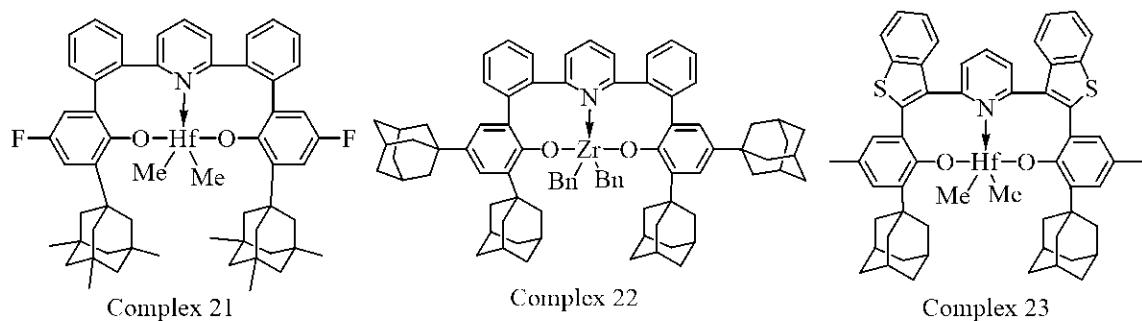


Complex 19

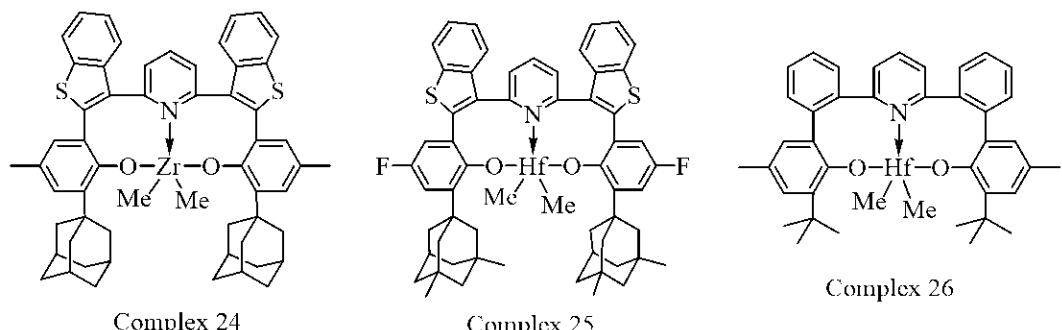
Complex 20

40

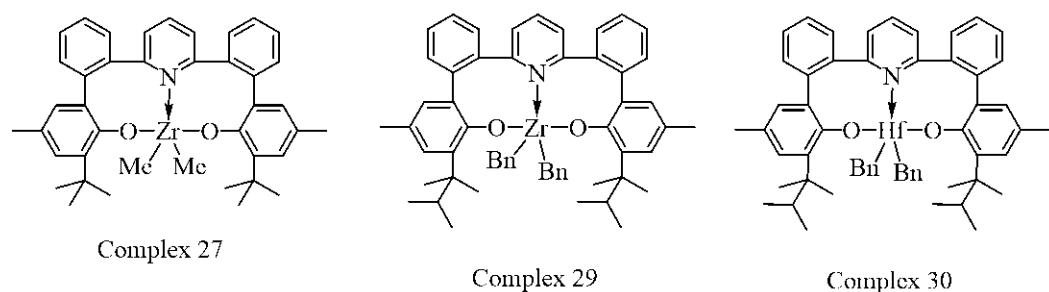
50



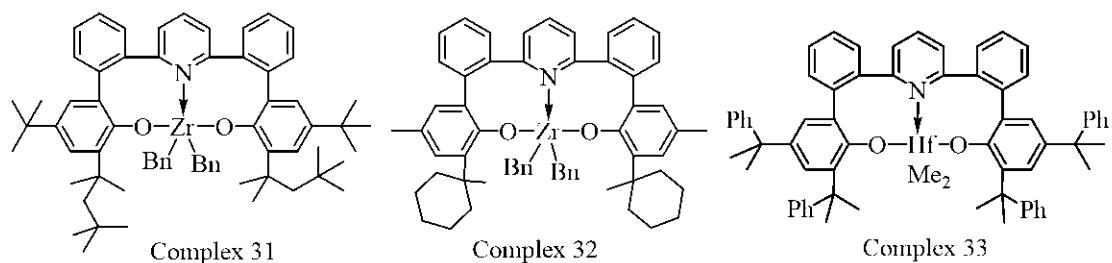
10



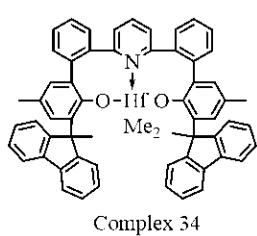
20



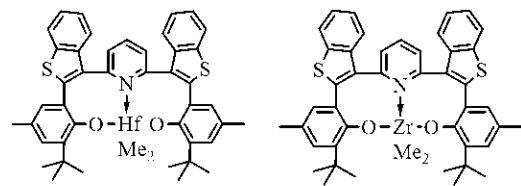
30



40

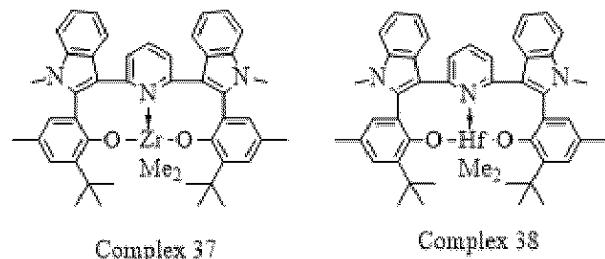


50



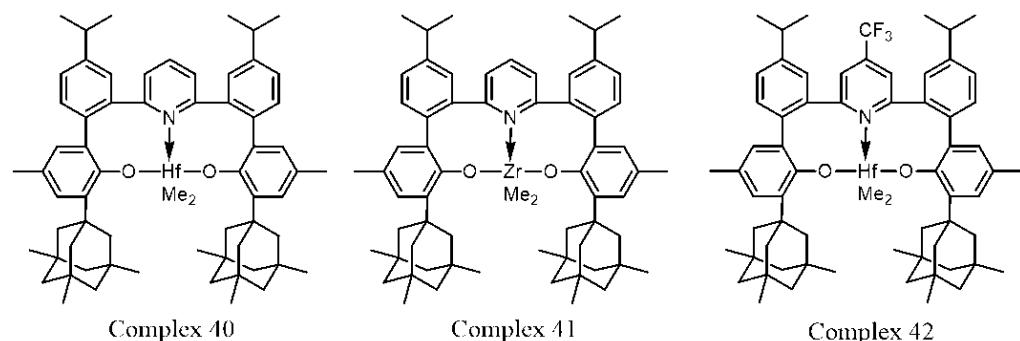
Complex 35

Complex 36



Complex 37

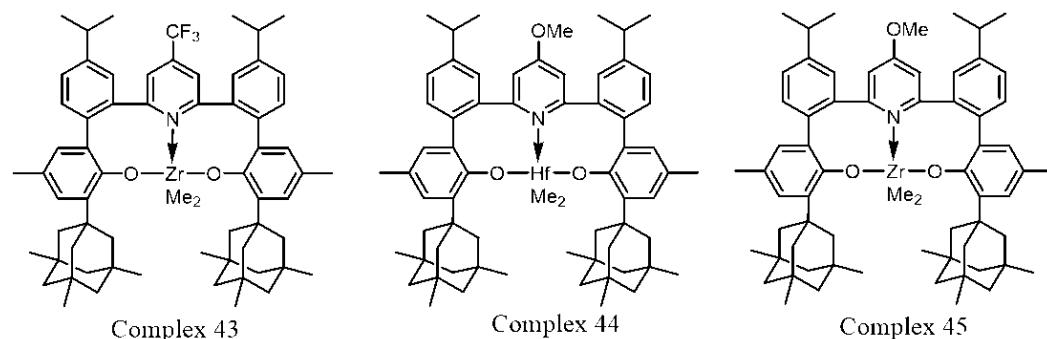
Complex 38



Complex 40

Complex 41

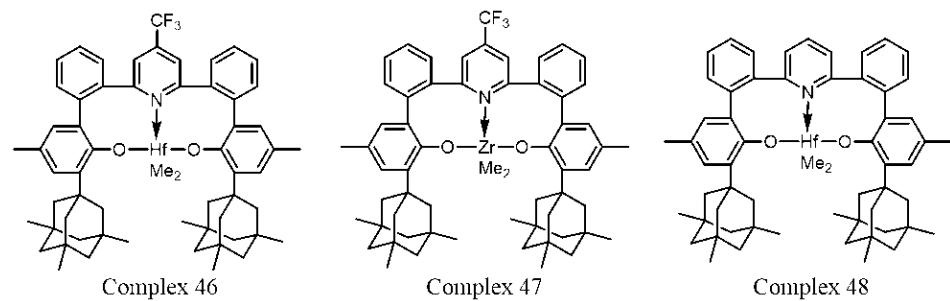
Complex 42



Complex 43

Complex 44

Complex 45



Complex 46

Complex 47

Complex 48

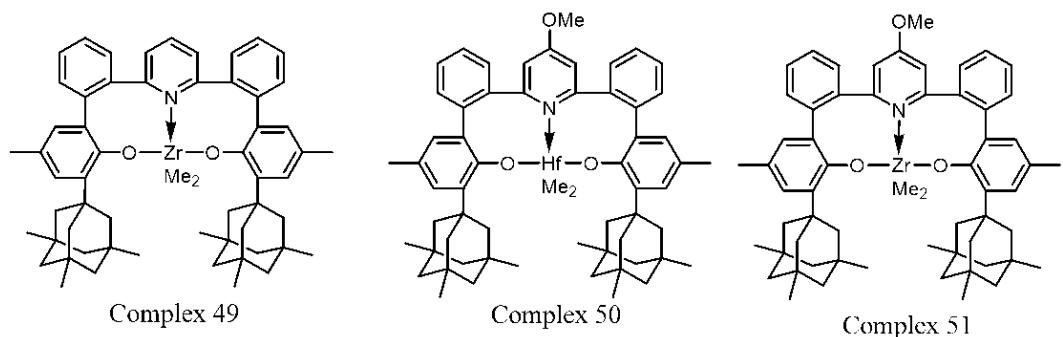
10

20

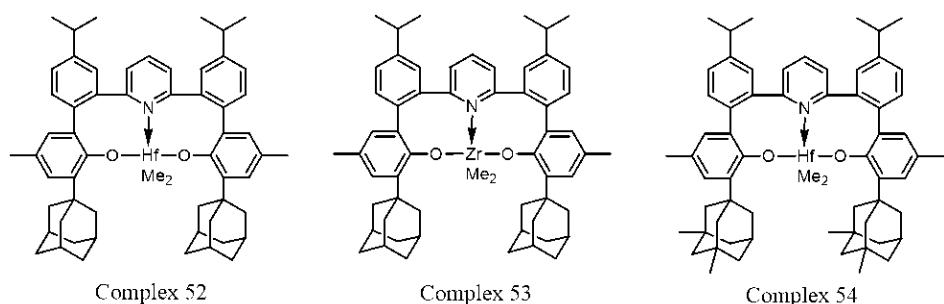
30

40

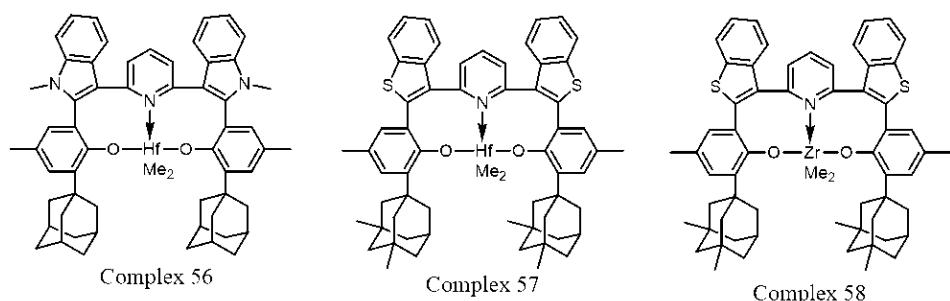
50



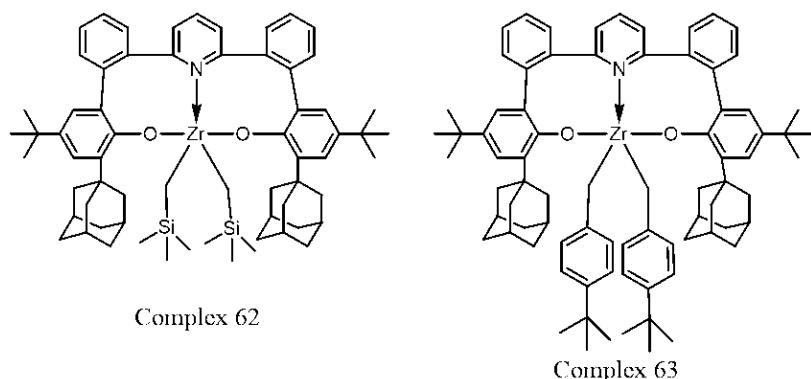
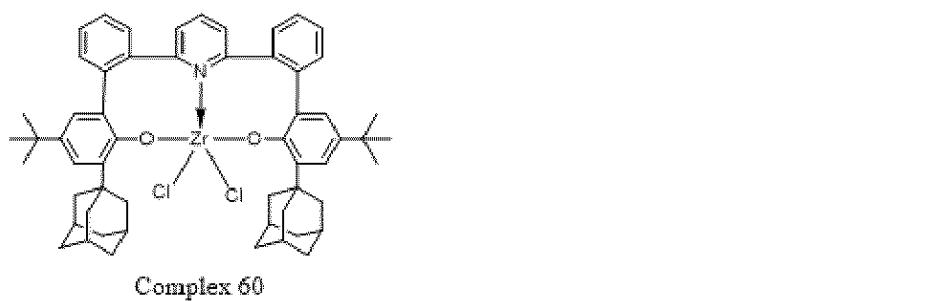
10



20

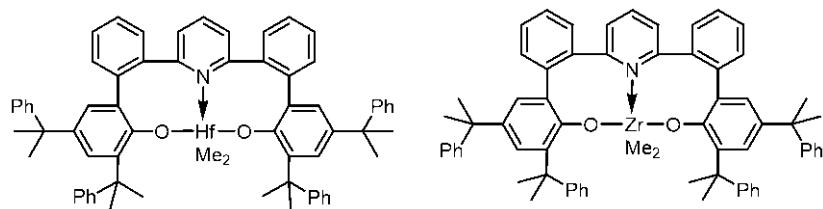


30



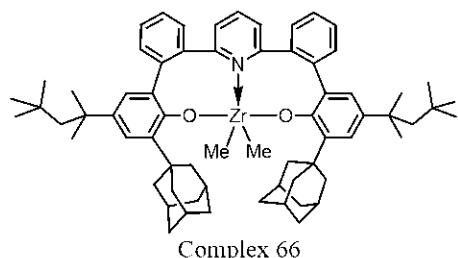
40

50



Complex 64

Complex 65

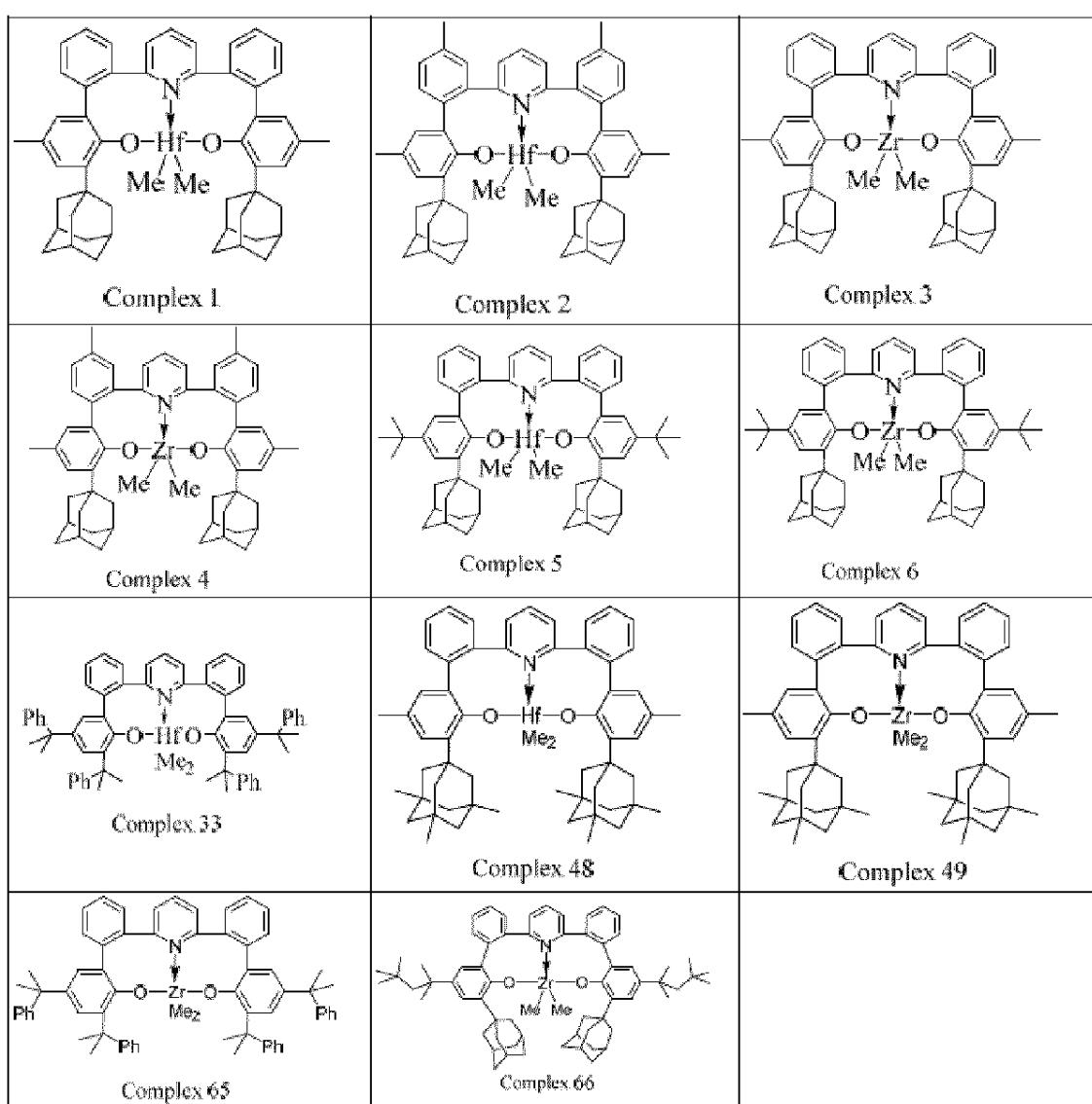


Complex 66

により表される 1 つまたは複数の化合物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

触媒化合物は、下記式：



10

20

30

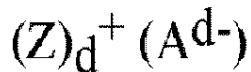
40

50

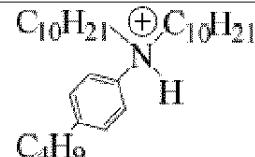
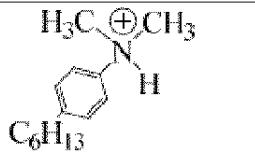
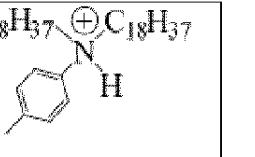
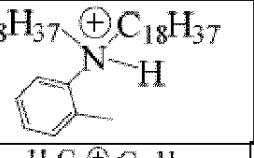
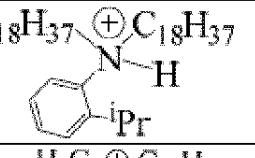
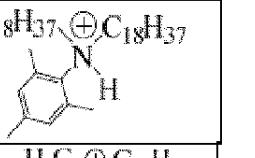
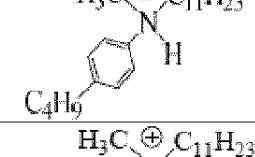
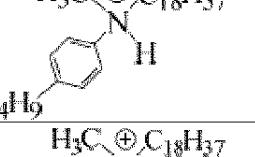
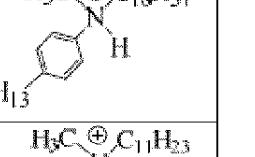
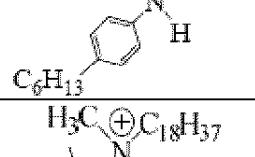
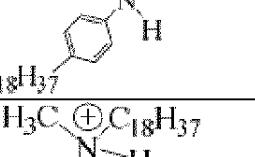
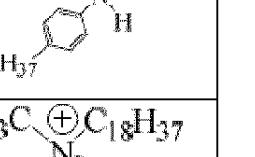
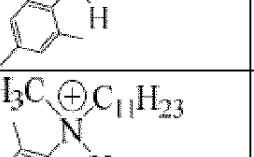
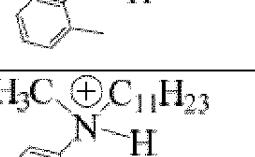
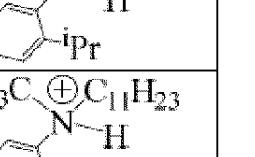
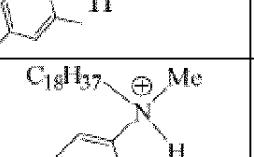
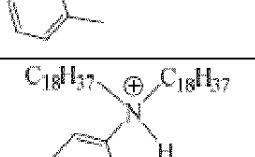
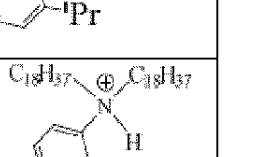
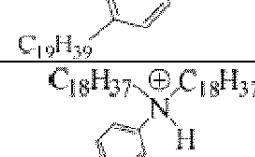
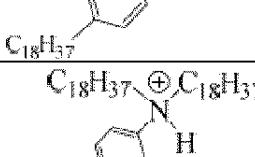
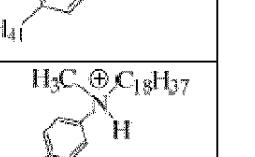
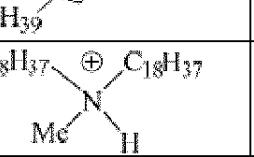
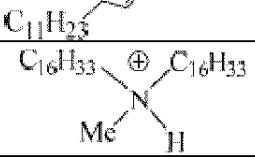
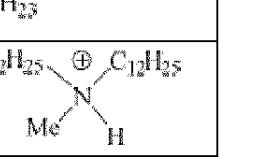
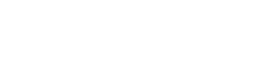
により表される 1 つまたは複数の化合物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

活性化剤は、式：



[式中、 A^{d-} は、電荷 $d-$ を有する非配位アニオンであり； d は 1 ~ 3 の整数であり、
 $(Z)_d^+$ は、

| | | | | | |
|----|---|----|--|----|---|
| 10 |  | 11 |  | 12 |  |
| 13 |  | 14 |  | 15 |  |
| 16 |  | 17 |  | 18 |  |
| 19 |  | 20 |  | 21 |  |
| 22 |  | 23 |  | 24 |  |
| 25 |  | 26 |  | 27 |  |
| 29 |  | 28 |  | 30 |  |
| 31 |  | 32 |  | 33 |  |
| 34 |  | 35 |  | 36 |  |

の 1 つまたは複数により表される。]

により表される、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

ポリマーの構成単位として少なくとも0.1モル%の環状オレフィンを含むポリマーを回収することをさらに含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

ポリマーの構成単位として少なくとも1モル%の環状オレフィンおよびポリマーの構成単位として少なくとも20モル%のエチレンまたは少なくとも20モル%のプロピレンを含むポリマーを回収することをさらに含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

環状オレフィンモノマーが、置換または非置換シクロペンテンおよび置換または非置換2-ノルボルネンから選択される少なくとも1つを含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2020年8月13日に出願された米国仮出願第63/065344号の利益および優先権を主張し、その開示は参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

本発明は、以下に関する：

- 1) USSN 16/788,022、出願日2020年2月11日；
- 2) USSN 16/788,088、出願日2020年2月11日；
- 3) USSN 16/788,124、出願日2020年2月11日；
- 4) USSN 16/787,909、出願日2020年2月11日；
- 5) USSN 16/787,837、出願日2020年2月11日；
- 6) PCT出願番号PCT/US2020/045819、出願日2020年8月11日；
- 7) PCT出願番号PCT/US2020/045820、出願日2020年8月11日；および
- 8) PCT出願番号PCT/US2020/045822、出願日2020年8月11日

20

【0003】

発明の分野

本発明は、第4族ビス(フェノラート)錯体を含む新規な触媒化合物を使用して調製された環状モノマーを含むポリマー組成物、それを含む組成物、およびかかるコポリマーの製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0004】

溶融強度、剛性、収縮、光学特性などの特性の新規かつ良い組み合わせを得ることを期待して、ポリオレフィンの構造を修飾することへの関心があった。さらに、ヒートシール可能なインフレーションフィルムなどのインフレーションフィルムには、高い光学的透明度、優れた溶融強度、気泡安定性、および良好な押出特性が重要である。しかしながら、ポリエチレン組成物から作られた広範囲のフィルムは、特定の特性(例えば、優れた引張強度および衝撃強度、耐パンク性、優れた光学特性および最高のシール特性)を依然として欠いている。改善された強度特性は、優れた延伸性とともに、インフレーションフィルム用途(例えば、バッグとして)でのダウングレーディングを可能とする。

40

【0005】

触媒設計、ポリマー反応工学、およびポリマープロセス技術は、多様化した産業の要求を満たす新規ポリオレフィン材料を製造するために、研究されてきた。触媒設計は、ポリエチレンの分子構造、したがって材料特性と加工性を制御するのに重要な役割を果たす。ポリマー市場は現在、チーグラー・ナッタ(ZN)タイプの触媒とメタロセンタイプの触媒で調製された製品により占められている。これらのポリエチレン製品の最適化には、ほとんどの場合、複数の反応器や複数の触媒を使用するプロセスを含む。いずれの戦略も、複雑で費用がかかる傾向がある。したがって、触媒の商業的有用性を高め、改善された特

50

性を有するポリマーの製造を可能にする新規触媒系を見出すことに関心がある。

【0006】

オレフィン重合用の触媒は、触媒前駆体としてのビス(フェノラート)錯体に基づいており、典型的にはアルモキサンまたは非配位アニオンを含む活性化剤によって活性化される。ビス(フェノラート)錯体の例としては、以下の文献に記載されている。

【0007】

KR 2018-022137 (LG Chem.) には、ビス(メチルフェニルフェノラート)ピリジンの遷移金属錯体が記載されている。

【0008】

US 7,030,256 B2 (Symyx Technologies, Inc.) には、架橋二芳香族配位子、触媒、重合プロセス、およびそれからのポリマーが記載されている。10

【0009】

US 6,825,296号(香港大学)には、2つの6員環を有する、金属に配位するビス(フェノラート)配位子の遷移金属錯体が記載されている。

【0010】

US 7,847,099号(カリフォルニア工科大学)は、2つの6員環を有する、金属に配位するビス(フェノラート)配位子の遷移金属錯体が記載されている。

【0011】

WO 2016/172110 (Univation Technologies) には、非環状エーテルまたはチオエーテルドナーを特徴とする三座ビス(フェノラート)配位子の錯体が記載されている。20

【0012】

その他の文献は下記を含む：Baier, M. C. et al. 「Post-Metallocenes in the Industrial Production of Polyolefins」 Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 9722-9744；Golisz and Bercaw 「Synthesis of Early Transition Metal Bisphenolate Complexes and their use as Olefin Polymerization Catalysts」 Macromolecules 2009, 42, 8751-8762。

【0013】

さらに、商業的な溶液重合反応を高温で行うことが有利である。このような高温重合へのアクセスをしばしば妨げる2つの主要な触媒制限は、触媒効率と生成されるポリマーの分子量であり、これらの因子は両方とも温度の上昇とともに減少する。ポリエチレン共重合体の製造に使用するのに適した典型的なメタロセン触媒は、所望の低メルトフローート生成物を達成するために低いプロセス温度を必要とする比較的限定された分子量能力を有する。30

【0014】

2020年2月11日に出願された関連する米国特許出願第16/787,909号に記載されている新規に開発されたシングルサイト触媒は、高い重合温度で高分子量ポリマーを生成する能力を有する。これらの触媒は、さまざまなタイプの活性化剤と組み合わせて溶液プロセスで使用すると、特に優れた分子量を有するより低いTmなどの優れた特性を有するポリマー組成物を製造できる。さらに、触媒活性は高く、商業的に関連するプロセス条件での使用を容易にする。この新規プロセスは、拡張されたメルトフローート範囲を持ち、反応器でのスループットを増やし、ポリマー製造中により高い重合温度で製造できる新規ポリマーを提供する。40

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

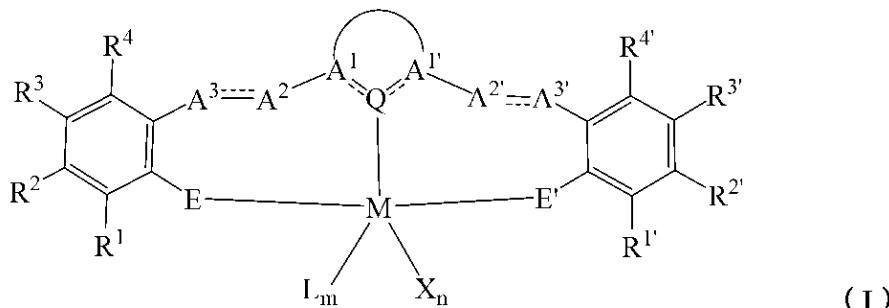
【0015】

本発明は、環状オレフィンとエチレンおよび/またはプロピレンおよび/または1つまたは複数のC₄～C₁₂アルファオレフィンとのコポリマーなどの環状オレフィンを含むポリマー組成物、およびそのようなコポリマーを含むブレンドであって、ポリマー組成物は

、ビス(フェノラート)配位子の遷移金属触媒錯体を使用した溶液プロセスで製造されるポリマー組成物に関する。好ましくは、ビス(フェノラート)配位子は、中央の中性ヘテロサイクリックルイス塩基および2つのフェノラートドナーを特徴とするジアニオン性三座配位子であり、三座配位子は金属中心に配位して2つの8員環を形成する。本明細書に記載のポリマーおよびコポリマーの組成物は、好ましくは、0.1モル%を超える環状オレフィン、エチレンおよび/またはプロピレン、任意のC₄以上のアルファオレフィンコモノマーを含有する。

【0016】

本発明は、環状オレフィンと、エチレンおよび/またはプロピレン、および/または任意のC₄～C₁₂アルファオレフィンコモノマーを含有するとのコポリマーなどのポリマー組成物、ならびにかかるコポリマーを含むブレンドに関し、当該ポリマー組成物は、ビス(フェノラート)錯体、好ましくは式(I)で表されるビス(フェノラート)錯体を用いる溶液法で調製される。



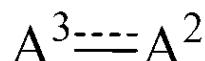
〔式中：

Mは、3～6族の遷移金属またはランタニドであり；

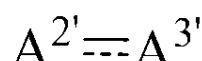
EおよびE'は、それぞれ独立して、O、SまたはN⁺R⁹であり、ここに、R⁹は、独立して、水素、C₁～C₄₀ヒドロカルビル、C₁～C₄₀置換ヒドロカルビルまたはヘテロ原子含有基であり；

Qは、金属Mと配位結合を形成する、14、15、または16族の原子であり、

A¹QA¹は、3原子架橋により、A²とA^{2'}を連結する、2～40個の非水素原子を含むヘテロサイクリックルイス塩基の一部であり、ここに、Qは、3原子架橋の中心原子であり、A¹およびA^{1'}は、独立して、C、N、またはC(R²)₂であり、R²は、水素、C₁～C₂₀ヒドロカルビル、C₁～C₂₀置換ヒドロカルビルから選択され；



は、2原子架橋によりA¹とE結合アリール基を連結する、2～40個の非水素原子を含む二価の基であり；



は、2原子架橋によりA^{1'}とE'結合アリール基を連結する、2～40個の非水素原子を含む二価の基であり；

Lは、ルイス塩基であり；

Xは、アニオン配位子であり；

nは1、2または3であり；

mは0、1、または2であり；

n+mは4以下であり；

R¹、R²、R³、R⁴、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}、およびR^{4'}は、それぞれ独立して、水素

10

20

30

40

50

、C₁～C₄₀ヒドロカルビル、C₁～C₄₀置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子、またはヘテロ原子含有基であり；

R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴、R¹とR²’、R²’とR³’、R³’とR⁴’のうちの1つまたは複数は、結合して、それぞれが5、6、7、または8個の環原子を有する、1つまたは複数の、置換ヒドロカルビル環、非置換ヒドロカルビル環、置換ヘテロサイクリック環、または非置換ヘテロサイクリック環を形成してもよく、ここに、環上の置換は、結合して追加の環を形成してもよく；

任意の2つのL基は、結合して、二座ルイス塩基を形成してもよく；

X基は、L基に結合して、モノアニオン性二座基を形成してもよく；

任意の2つのX基は、結合して、ジアニオン配位子を形成してもよい。】

により表される触媒化合物を含む触媒系と接触させることを含む、重合方法。

【0017】

本発明は、また、本明細書に記載の触媒化合物を、活性化剤、環状オレフィン、および任意にエチレンおよび／またはプロピレン、および1つまたは複数のC₄～C₁₀アルファ-オレフィンコモノマーと接触させることを含む、環状オレフィンを重合するための液相法に関する。本発明はさらに、本明細書に記載の方法によって製造された環状オレフィンを含むポリマー組成物に関する。

【0018】

定義

本発明および特許請求の範囲の目的に関し、以下の定義を使用するものとする。

【0019】

周期表のグループの新しい番号付けスキームは、Chemical and Engineering News、v.63(5), pg. 27(1985)に記載のものを用いる。したがって、「第4族金属」は、周期表の第4族の元素、例えばHf、Ti、またはZrである。

【0020】

「触媒生産性」は、既知の量の重合触媒を使用して生成されるポリマーの質量の尺度である。典型的には、「触媒生産性」は、触媒1kg当たりのポリマーのkg単位、または触媒1ミリモル当たりのポリマーのグラム単位などで表される。単位が指定されていない場合、「触媒生産性」は、触媒1グラムあたりのポリマーグラム単位である。触媒の生産性を計算するために、触媒の遷移金属成分の重量のみが使用される（すなわち、活性化剤および／または共触媒は除外する）。「触媒活性」は、バッチおよびセミバッチ重合の単位時間当たりの既知量の重合触媒を使用して生成されるポリマーの質量の尺度である。通常、「触媒活性」は、(ポリマーのg)/(触媒のミリモル)/時間または(ポリマーのkg)/(触媒のミリモル)/時間などの単位で表される。単位が指定されていない場合、「触媒活性」は、(ポリマーのg)/(触媒のミリモル)/時間である。

【0021】

「転化率」は、重合でポリマー生成物に変換されるモノマーの割合であり、%として記載され、ポリマー収率、ポリマー組成、および反応器に供給されるモノマーの量に基づいて計算される。

【0022】

「オレフィン」（「アルケン」とも呼ばれる）は、少なくとも1つの二重結合を有する炭素および水素の直鎖状、分枝状、または環状化合物である。本明細書および添付の特許請求の範囲において、ポリマーまたはコポリマーがオレフィンを含むと言及される場合、そのようなポリマーまたはコポリマー中に存在するオレフィンは、オレフィンの重合形態である。例えば、コポリマーが35重量%～55重量%の「エチレン」含有量を有すると記載される場合、コポリマー中のマー単位(mer unit)は、重合反応においてエチレンから誘導され、該誘導単位は、共重合体の重量に基づいて、35重量%～55重量%に存在することが理解される。「ポリマー」は、2つ以上の同じまたは異なるマー単位を有する。「ホモポリマー」は、同じマー単位を有するポリマーである。「コポリマー」は、互いに異なる2つ以上のマー単位を有するポリマーである。「ターポリマー」は、互いに異なる

10

20

30

40

50

る3つのマー単位を有するポリマーである。したがって、本明細書で使用されるコポリマーの定義には、ターポリマーなどが含まれる。mer 単位に言及する際に使用される「異なる」は、mer 単位が少なくとも1つの原子によって互いに異なるか、または異性体として異なることを示す。「エチレンポリマー」または「エチレンコポリマー」は、少なくとも50モル%のエチレン由来単位を含むポリマーまたはコポリマーであり、「プロピレンポリマー」または「プロピレンコポリマー」は、少なくとも50モル%のプロピレン由来単位を含むポリマーまたはコポリマーである。ポリエチレン組成物は、エチレンポリマーまたはエチレンコポリマーを含む。

【0023】

エチレンは、アルファ-オレフィンとも考えられる。

10

【0024】

特記しない限り、用語「C_n」は、1分子あたりn個の炭素原子を有する炭化水素を意味し、nは正の整数である。

【0025】

用語「炭化水素」は、炭素に結合した水素を含む化合物のクラスを意味し、(i)飽和炭化水素化合物、(ii)不飽和炭化水素化合物、および(iii)nの値が異なる炭化水素化合物の混合物を含む、炭化水素化合物の混合物(飽和および/または不飽和)を包含する。同様に、「C_m-C_y」基または化合物は、m~yの範囲の総数で炭素原子を含む基または化合物を意味する。したがって、C₁~C₅₀アルキル基は、炭素原子をその総数が1~50の範囲で含むアルキル基を意味する。

20

【0026】

「基」、「ラジカル」、および「置換基」という用語は、交換可能に使用することができる。

【0027】

「ヒドロカルビルラジカル」、「ヒドロカルビル基」、または「ヒドロカルビル」という用語は、交換可能に使用することができ、水素および炭素原子のみからなる基を意味すると定義される。好ましいヒドロカルビルは、C₁~C₁₀₀ラジカルであり、直鎖状、分枝状、または環状であってよく、環状の場合、芳香族または非芳香族であってもよい。このようなラジカルの例としては、特に限定されないが、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソアミル、ヘキシル、オクチルシクロプロピルなどのアルキル基、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルなど、例えばフェニル、ベンジルナフタレン-2-イルなどのアリール基などが挙げられる。

30

【0028】

特記しない限り(例えば、「置換ヒドロカルビル」などの定義)、用語「置換された」は、少なくとも1個の水素原子が少なくとも1個の非水素基、例えばヒドロカルビル基、ハロゲン(例えば、Br、Cl、F、またはI)などのヘテロ原子またはヘテロ原子含有基、または-NR²、-OR^{*}、-SeR^{*}、-TeR^{*}、-PR²、-AsR²、-SbR²、-SR^{*}、-BR²、-SiR³、-GeR³、-SnR³、-PbR³、-(CH₂)_q-SiR³などの少なくとも1つの官能基などに置換されていることを意味する。ここに、qは1~10であり、R^{*}は、それぞれ独立して、水素、ヒドロカルビルまたはハロカルビルラジカルであり、2つ以上のR^{*}は、一緒になって、置換または非置換の、完全飽和、部分不飽和、または芳香環、または多環式環構造を形成してもよく、あるいは少なくとも1つのヘテロ原子がヒドロカルビル環内に挿入されていることを意味する。

40

【0029】

「置換ヒドロカルビル」という用語は、ヒドロカルビルラジカルの少なくとも1個の水素原子が、少なくとも1個のヘテロ原子(ハロゲン、例えば、Br、Cl、FまたはIなど)またはヘテロ原子含有基(官能基など、例えば、-NR²、-OR^{*}、-SeR^{*}、-TeR^{*}、-PR²、-AsR²、-SbR²、-SR^{*}、-BR²、-SiR^{*}

50

3、 $-GeR^*3$ 、 $-SnR^*3$ 、 $-PbR^*3$ 、 $-CH_2q-SiR^*3$ など、ここに、 q は1~10であり、 R^* は、それぞれ独立して水素、ヒドロカルビル、またはハロカルビルラジカルであり、2つ以上の R^* が結合して、置換または非置換の、完全飽和、部分不飽和、または芳香環または多環構造を形成する場合がある)で置換されていること q 、または少なくとも1つのヘテロ原子がヒドロカルビル環内に挿入されていることを意味する。

【0030】

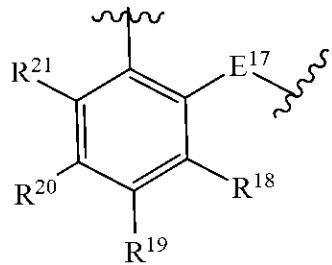
用語「アリール」または「アリール基」は、芳香環(典型的には、6個の炭素原子からなる)およびその置換変異体、例えばフェニル、2-メチル-フェニル、キシリル、4-プロモ-キシリルを意味する。同様に、ヘテロアリールは、環炭素原子(または2つまたは3つの環炭素原子)がN、O、またはSなどのヘテロ原子で置換されたアリール基を意味する。本明細書で用いられる場合、芳香族ヘテロサイクリック配位子と同様の特性および構造(ほぼ平面)を有するが、定義上芳香族ではないヘテロサイクリック置換基である疑似ヘテロサイクリック(pseudoaromatic)も意味する。10

【0031】

用語「置換芳香族」は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子、またはヘテロ原子含有基によって置換された1個以上の水素基を有する芳香族基を意味する。

【0032】

「置換フェノレート」は、2、3、4、5、および/または6位の少なくとも1、2、3、4、または5個の水素原子が、少なくとも1個の非水素基、例えばヒドロカルビル基、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基、例えばハロゲン(Br、Cl、F、またはIなど)または少なくとも1つの官能基($-NR^{*2}$ 、 $-OR^*$ 、 $-SeR^*$ 、 $-TeR^*$ 、 $-PR^{*2}$ 、 $-AsR^{*2}$ 、 $-SbR^{*2}$ 、 $-SR^*$ 、 $-BR^{*2}$ 、 $-SiR^*3$ 、 $-GeR^*3$ 、 $-SnR^*3$ 、 $-PbR^*3$ 、 $-CH_2q-SiR^*3$ などで置換されたフェノレート基である。ここに、 q は1~10であり、 R^* は、それぞれ独立して、水素、ヒドロカルビルまたはハロカルビルラジカルであり、2つ以上の R^* は、一緒にになって、置換または非置換の、完全飽和、部分不飽和の環、または芳香環または多環式環構造を形成してもよい。ここに、1位はフェノラート基($Ph-O-$ 、 $Ph-S-$ 、および $Ph-N(R^*)-$ 基であり、 R^* は、水素、C₁~C₄₀ヒドロカルビル、C₁~C₄₀置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基である。好ましくは、本明細書に記載の触媒化合物における「置換フェノラート」基は、式：20



[式中、 R^{18} は、水素、C₁~C₄₀ヒドロカルビル(C₁~C₄₀アルキルなど)またはC₁~C₄₀置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基であり、E¹⁷は、酸素、硫黄、またはNR¹⁷であり、R¹⁷、R¹⁹、R²⁰、およびR²¹は、それをお独立して、水素、C₁~C₄₀ヒドロカルビル(C₁~C₄₀アルキルなど)またはC₁~C₄₀置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基から選択され、またはR¹⁸、R¹⁹、R²⁰、およびR²¹の2つ以上は、結合して、C₄~C₆環式もしくは多環式環構造、またはそれらの組み合わせを形成し、波線は、置換フェノラート基が触媒化合物の残りの部分と結合する場所を示す。] 40

で表される。

【0033】

「アルキル置換フェノレート」は、2、3、4、5、および/または6位の少なくとも50

1、2、3、4、または5個の水素原子、が少なくとも1個のアルキル基、例えば、C₁～C₄0、C₂～C₂0、またはC₃～C₁₂アルキル、例えばメチル、エチル、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソアミル、ヘキシル、オクチルシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、アダマンタニルなど、それらの置換類似体により置換されているフェノレート基である。

【0034】

「アリール置換フェノレート」は、2、3、4、5、および/または6位の少なくとも1、2、3、4、または5個の水素原子が、少なくとも1個のアリール基、例えば、C₁～C₄0、C₂～C₂0、またはC₃～C₁₂アリール、例えばフェニル、4-フルオロフェニル、2-メチルフェニル、2-プロピルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、メシチル、2-エチルフェニル、ナフタレン-2-イルなど、それらの置換類似体で置換されているフェノレート基である。10

【0035】

用語「環原子」は、環状環構造の一部である原子を意味する。この定義により、ベンジル基は6個の環原子を有し、テトラヒドロフランは5個の環原子を有する。

【0036】

ヘテロサイクリック環（ヘテロサイクリックとも称される）は、環原子上の水素がヘテロ原子で置換されている「ヘテロ原子置換環」とは対照的に、環構造内にヘテロ原子を有する環である。例えば、テトラヒドロフランはヘテロサイクリック環であり、4-N,N-ジメチルアミノ-フェニルはヘテロ原子置換環である。置換ヘテロサイクリック環は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基によって置換された1個以上の水素基を有するヘテロサイクリック環を意味する。20

【0037】

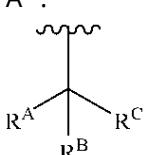
置換ヒドロカルビル環は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基によって置換された1つ以上の水素基を有する、炭素原子および水素原子から構成される環を意味する。

【0038】

本開示の目的に關して、触媒化合物（例えば、置換ビス（フェノラート）触媒化合物）に關して、用語「置換」は、水素基が、ヒドロカルビル基、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基、例えばハロゲン（Br、Cl、F、Iなど）または-NR^{*}²、-OR^{*}、-SR^{*}、-TeR^{*}、-PR^{*}²、-AsR^{*}²、SbR^{*}²、-SR^{*}²、-BR^{*}²、-SiR^{*}³、-GeR^{*}³、-SnR^{*}³、-PbR^{*}³、-(CH₂)_q-SiR^{*}³などの少なくとも1つの官能基で置換されていることを意味する。ここに、qは1～10であり、R^{*}は、それぞれ独立して、水素、ヒドロカルビルまたはハロカルビル基であり、2つ以上のR^{*}は、結合して、置換または非置換の完全飽和、部分不飽和、または芳香族環式または多環式環構造を形成してもよく、または少なくとも1つのヘテロ原子がヒドロカルビル環内に挿入されていてもよい。30

【0039】

第三級ヒドロカルビル基は、他の3つの炭素原子に結合した炭素原子を有する。ヒドロカルビル基がアルキル基である場合、第三級ヒドロカルビル基は、第三級アルキル基とも称する。第三級ヒドロカルビル基の例としては、tert-ブチル、2-メチルブタン-2-イル、2-メチルヘキサン-2-イル、2-フェニルプロパン-2-イル、2-シクロヘキシルプロパン-2-イル、1-メチルシクロヘキシル、1-アダマンチル、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イルなどが挙げられる。第三級ヒドロカルビル基は、式A：40

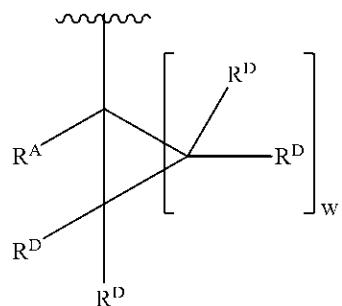


[式中、 R^A 、 R^B および R^C は、互いに結合していてもよいヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基であり、波線は、第三級ヒドロカルビル基が他の基との結合を形成する場所を示す。]

により示され得る。

【0040】

環状第三級ヒドロカルビル基は、少なくとも1つの脂環式(非芳香族)環を形成する第三ヒドロカルビル基として定義される。環状第三級ヒドロカルビル基は、脂環式第三級ヒドロカルビル基とも称せられる。ヒドロカルビル基がアルキル基である場合、環状第三級ヒドロカルビル基は、環状第三級アルキル基または脂環式第三級アルキル基とも称される。環状第三級ヒドロカルビル基の例としては、1-アダマンタニル、1-メチルシクロヘキシル、1-メチルシクロペンチル、1-メチルシクロオクチル、1-メチルシクロデシル、1-メチルシクロドデシル、ビシクロ[3.3.1]ノナン-1-イル、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル、ビシクロ[2.3.3]ヘキサン-1-イル、ビシクロ[1.1.1]ペンタン-1-イル、ビシクロ[2.2.2]オクタン-1-イル等が挙げられる。環状第三級ヒドロカルビル基は、式B:



10

20

[式中、 R^A は、ヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基であり、 R^D は、それぞれ独立して、水素またはヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基であり、 w は1~約30の整数であり、 R^A および1つまたは複数の R^D 、およびまたは2つ以上の R^D は、任意に互いに結合して追加の環を形成してもよい。]

により示され得る。

【0041】

30

環式第3級ヒドロカルビル基が2つ以上の脂環式環を含む場合、それは多環式第3級ヒドロカルビル基と称され得、ヒドロカルビル基がアルキル基である場合、それは多環式第3級アルキル基と称され得る。

【0042】

「アルキルラジカル」および「アルキル」という用語は、本開示全体を通して交換可能に使用される。この開示の目的に関し、「アルキルラジカル」は、直鎖状、分枝状、または環状であり得るC₁~C₁₀₀アルキルであると定義される。このようなラジカルの例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソアミル、ヘキシル、オクチルシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、およびそれらの置換された類似体を含む。置換アルキルラジカルは、アルキルラジカルの少なくとも1個の水素原子が、少なくとも1個の非水素原子、例えば、ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、またはヘテロ原子含有基、例えばハロゲン(Br、Cl、FまたはI)または少なくとも1つの官能基、例えば-NR^{*}₂、-OR^{*}、-SeR^{*}、-TeR^{*}、-PR^{*}₂、-AsR^{*}₂、-SbR^{*}₂、-SR^{*}、-BR^{*}₂、-SiR^{*}₃、-GeR^{*}₃、-SnR^{*}₃、-PbR^{*}₃、-(CH₂)_q-SiR^{*}₃などで置換されているラジカルである。ここに、qは1~10であり、R^{*}は、それぞれ独立して、水素、ヒドロカルビルまたはハロカルビル基であり、2つ以上のR^{*}は、結合して、置換または非置換の、完全飽和、部分不飽和、または芳香環または多環構造を形成し得、または少なくとも1つのヘテロ原子がヒドロカルビル環内に挿入されていてもよい。

40

50

【 0 0 4 3 】

指定されたアルキル、アルケニル、アルコキシド、またはアリール基の異性体が存在する場合（例：n - ブチル、イソブチル、sec - ブチル、およびtert - ブチル）、グループの1つのメンバー（例：n - ブチル）への言及は、ファミリー内の残りの異性体（例えば、イソブチル、sec - ブチル、およびtert - ブチル）を明確に開示する。同様に、特定の異性体（例えば、ブチル）を指定せずにアルキル、アルケニル、アルコキシド、またはアリール基への言及は、すべての異性体（例えば、n - ブチル、イソ - ブチル、sec - ブチル、およびtert - ブチル）を明示的に開示する。

【 0 0 4 4 】

本明細書において、 M_n は数平均分子量、 M_w は重量平均分子量、 M_z は z 平均分子量、wt % は重量パーセント、mol % はモルパーセントである。分子量分布 (MWD) (多分散指数 (PDI) とも称される) は、 M_w を M_n で割ったものと定義される。特記しない限り、すべての分子量単位（例えば、 M_w 、 M_n 、 M_z ）は g / mol (g mol⁻¹) である。

10

【 0 0 4 5 】

以下の略語を本明細書において使用することができる： M_e はメチル、 E_t はエチル、 P_r はプロピル、 $c P_r$ はシクロプロピル、 $n P_r$ は n - プロピル、 $i P_r$ はイソプロピル、 B_u はブチル、 $n B_u$ はノルマルブチル、 $i B_u$ はイソブチル、 $s B_u$ は sec - ブチル、 $t B_u$ は tert - ブチル、 $O_c t$ はオクチル、 P_h はフェニル、 $M A O$ はメチルアルモキサン、 $d m e$ (DME とも称される) は 1 , 2 - ジメトキシエタン、 $p - t B_u$ はパラ - tert - ブチル、 $T M S$ はトリメチルシリル、 $T I B A L$ はトリイソブチルアルミニウム、 $T N O A$ および $T N O A L$ はトリ (n - オクチル) アルミニウム、 $p - M_e$ はパラ - メチル、 B_n はベンジル（すなわち、 $C H_2 P_h$ ）、 $T H F$ ($t h f$ とも呼ばれる) はテトラヒドロフラン、 $R T$ は室温（特記しない限り 23 °C）、 $t o l$ はトルエン、 $E_t O A c$ は酢酸エチル、 $C b z$ はカルバゾール、 C_y はシクロヘキシリ、 $c P$ はシクロペンテン、 $N B$ は 2 - ノルボルネン、 h は時間、 $m i n$ は分である。マイクロモルは umol または $\mu m o l$ と略され得る。マイクロリットルは、 $u L$ または μL と略され得る。

20

【 0 0 4 6 】

「触媒系」は、少なくとも1つの触媒化合物および少なくとも1つの活性化剤を含む組み合わせである。「触媒系」が活性化前のかかるペアを記述するために使用される場合き、それは、活性化剤および場合により共活性化剤と一緒に非活性化触媒錯体（プレ触媒）を意味する。活性化後のかかるペアを記述するために使用される場合、それは、活性化された錯体および活性化剤または他の電荷平衡部分を意味する。遷移金属化合物は、プレ触媒におけるように中性であるか、または活性化触媒系におけるように対イオンを有する荷電種であり得る。本発明および特許請求の範囲の目的に關し、触媒系が成分の中性安定形態を含むと記載される場合、成分のイオン形態が、モノマーと反応し、ポリマーを生成する形態であることは、当業者によって十分に理解される。重合触媒系は、モノマーをポリマーに重合できる触媒系である。

30

【 0 0 4 7 】

本明細書の記載において、触媒は、触媒、触媒前駆体、プレ触媒化合物、触媒化合物または遷移金属化合物として記載され得、これらの用語は交換可能に使用される。

40

【 0 0 4 8 】

「アニオン配位子」は、金属イオンに1つまたは複数の電子対を供与する負に帶電した配位子である。用語「アニオン性ドナー」は、「アニオン性配位子」と交換可能に使用される。本発明の文脈におけるアニオンドナーの例としては、限定するものではないが、メチル、塩化物、フッ化物、アルコキシド、アリールオキシド、アルキル、アルケニル、チオレート、カルボキシレート、アミド、メチル、ベンジル、ヒドリド、アミジネート、アミデート、およびフェニルが挙げられる。2つのアニオンドナーが結合して、ジアニオン基を形成してもよい。

【 0 0 4 9 】

50

「中性ルイス塩基」または「中性ドナー基」は、金属イオンに1つまたは複数の電子対を供与する非荷電（すなわち、中性）基である。中性ルイス塩基の非限定的な例には、エーテル、チオエーテル、アミン、ホスフィン、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフィド、トリエチルアミン、ピリジン、アルケン、アルキン、アレン、およびカルベンが挙げられる。ルイス塩基は、結合して、二座または三座ルイス塩基を形成してもよい。

【0050】

本発明およびそれに対する特許請求の範囲の目的に関し、フェノラートドナーには、Ph-O-、Ph-S-、およびPh-N(R¹)-基が含まれ、R¹は、水素、C₁~C₄₀ヒドロカルビル、C₁~C₄₀置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基であり、Phは任意に置換されたフェニルである。10

【発明を実施するための形態】

【0051】

詳細な説明

本発明は、溶液プロセス、およびビス（フェノラート）配位子、好ましくは中央の中性ドナー基および2つのフェノラートドナーを特徴とするジアニオン性三座配位子の遷移金属錯体を含む新規触媒ファミリーを使用して調製された環状モノマーを含むポリマー組成物に関する。ここに、三座配位子は金属中心に配位し、2つの8員環を形成する。このタイプの錯体では、中心の中性ドナーがヘテロサイクリック基であることが有利である。ヘテロサイクリック基がヘテロ原子に対してアルファ位に水素を欠いていることが特に有利である。このタイプの錯体では、フェノラートが1つまたは複数の環状第三級アルキル置換基で置換されていることも有利である。環状第三級アルキル置換フェノラートの使用は、高分子量ポリマーを生成するこれらの触媒の能力を向上させることが実証される。20

【0052】

本明細書で有用な置換ビス（フェノラート）配位子（例えば、アダマンタニル置換ビス（フェノラート）配位子）の錯体は、非配位アニオンまたはアルモキサン活性化剤などの活性化剤と組み合わせた場合、活性オレフィン重合触媒を形成する。有用なビス（アリールフェノレート）ピリジン錯体は、2つの8員環を形成して第4族遷移金属に配位した三座ビス（アリールフェノレート）ピリジン配位子を含む。

【0053】

本発明はまた、第3~6族またはランタニド金属から選択される金属、ならびに2つのアニオン性ドナー基および中性ルイス塩基ドナーを含む三座のジアニオン配位子を含む金属錯体を利用して、環状モノマーを含むポリマー組成物を生成するための溶液プロセスに関する。ここに、中性ルイス塩基ドナーは、2つのアニオン性ドナーの間で共有結合され、金属-配位子錯体は、1対の8員メタロサイクル環を特徴とする。30

【0054】

本発明は、活性化剤および本明細書に記載の1つまたは複数の触媒化合物を含む環状モノマー含有ポリマー組成物を調製するための溶液プロセスで使用される触媒系に関する。

【0055】

本発明はまた、本明細書に記載の活性化剤および触媒化合物を含む触媒系と、環状モノマーおよび任意に1つ以上のオレフィンコモノマーを接触させることを含む、本明細書に記載の触媒化合物を使用してオレフィンを重合する（好ましくはより高い温度での）溶液プロセスに関する。40

【0056】

本開示はまた、本明細書に記載の遷移金属化合物および活性化剤化合物を含む触媒系、環状モノマーおよび任意に1つまたは複数のオレフィンコモノマーを重合するための触媒系における遷移金属化合物を活性化させるために該活性化剤、および該オレフィンの重合方法に関し、該方法は、重合条件下で、1つまたは複数のオレフィンコモノマーを遷移金属化合物および活性化剤化合物を含む触媒系と接触させることを含み、ここで、トルエンなどの芳香族溶媒は存在しない（例えば、活性化剤のモルに対してゼロモル%で存在する50

か、1モル%未満で存在し、好ましくは触媒系、重合反応および／または生成されるポリマーは、トルエンなどの検出可能な芳香族炭化水素溶媒を含まない)。

【0057】

本明細書で製造される環状オレフィン含有ポリマー組成物は、好ましくは、トルエンなどの芳香族炭化水素を、0 ppm(あるいは1 ppm未満、あるいは100 ppm未満、あるいは500 ppm未満)含む。好ましくは、本明細書で製造されるポリエチレン組成物は、トルエンを0 ppm(あるいは1 ppm未満)含む。

【0058】

本明細書で使用される触媒系は、好ましくは芳香族炭化水素を0 ppm(あるいは1 ppm未満)含有する。好ましくは、本明細書で使用される触媒系は、トルエンを0 ppm(あるいは1 ppm未満)含有する。10

【0059】

触媒化合物

用語「触媒」、「化合物」、「触媒化合物」、および「錯体」は、適切な活性化剤と組み合わせた場合に、オレフィン重合触媒を形成する遷移金属またはランタニド金属錯体を表すために交換可能に使用することができる。

【0060】

本発明の触媒錯体は、元素の周期表の第3、4、5、または6族から選択される金属またはランタニド金属、2つのアニオン供与基を含む三座ジアニオン配位子、および中性のヘテロサイクリックルイス塩基ドナーを含み、ここで、ヘテロサイクリックドナーは、2つのアニオン性ドナー間で共有結合する。好ましくは、触媒錯体は、中心のヘテロサイクリックドナー基および2つのフェノレートドナーを特徴とするジアニオン三座配位子を含み、三座配位子は金属中心に配位して2つの8員環を形成する。また好ましくは、触媒錯体は、2つのフェノラートドナーに結合した中心ヘテロサイクリックドナーを特徴とする三座ジアニオン配位子を含み、中心ヘテロサイクリック環は、1,2-アリーレン架橋(例えば、1,2-フェニレン)により個々のフェノラートドナーに連結する。20

【0061】

金属は、好ましくは、3族、4族、5族、または6族の元素から選択される。好ましくは、金属Mは4族金属である。最も好ましくは、金属Mはジルコニウムまたはハフニウムである。30

【0062】

好ましくは、ヘテロサイクリックルイス塩基ドナーは、窒素または酸素供与原子を特徴とする。好ましいヘテロサイクリック環基としては、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジン、チアゾール、イミダゾール、チオフェン、オキサゾール、チアゾール、フラン、およびそれらの置換変異体の誘導体が挙げられる。好ましくは、ヘテロサイクリックルイス塩基は、ドナー原子に対してアルファ位の水素を欠いている。特に好ましいヘテロサイクリックルイス塩基ドナーとしては、ピリジン、3-置換ピリジン、および4-置換ピリジンが挙げられる。

【0063】

三座ジアニオン配位子のアニオンドナーは、アリールチオレート、フェノレート、またはアニリドであり得る。好ましいアニオンドナーはフェノラートである。三座ジアニオン配位子が金属中心に配位して、鏡面対称面を欠く錯体を形成することが好ましい。三座ジアニオン配位子が金属中心に配位して、対称の二重回軸軸を有する錯体を形成することが好ましい。ビス(フェノラート)錯体の対称性を決定する場合、金属およびジアニオン性三座配位子のみが考慮される(すなわち、残りの配位子は無視される)。40

【0064】

本発明において有用なビス(フェノレート)配位子は、2つのアニオン性フェノレートドナーを特徴とするジアニオン多座(例えば、二座、三座、または四座)配位子を含む。好ましくは、ビス(フェノラート)配位子は、一対の8員メタロサイクル環が形成されるように金属Mに配位する三座ジアニオン配位子である。好ましいビス(フェノラート)配50

位子は、金属を包み込んで2回回転軸を有する錯体を形成し、かくして、錯体にC₂対称性を与える。C₂ジオメトリと8員メタロサイクル環は、ポリオレフィン、特にアイソタクチックポリ(アルファオレフィン)の製造に有効な触媒成分となるこれらの錯体の特徴である。配位子が、錯体が鏡面(C₅)対称性を持つように金属に配位している場合、触媒はアタクチックポリ(アルファオレフィン)のみを生成すると予想される。これらの対称反応性ルールは、BercawのMacromolecules 2009, v.42, pp. 8751-8762に要約されている。本発明の錯体の8員メタロサイクル環の対もまた、触媒活性、温度安定性、およびモノマー結合の等選択性に有利な注目すべき特徴である。より小さな6員メタロサイクル環を特徴とする関連グループ4錯体が、オレフィンの重合に使用するとC₂とC₅の対称錯体の混合物を形成し、かくして、高度にアイソタクチックなポリ(アルファオレフィン)の製造にはあまり適していないことが知られている(Macromolecules 2009, v.42, pp. 8751-8762)。

【0065】

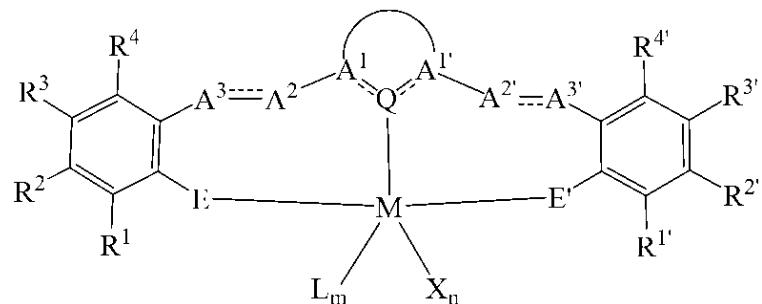
本発明の酸素供与基(すなわち、式(I)においてE=E'=酸素)を含むビス(フェノラート)配位子は、好ましくは、アルキル、置換アルキル、アリール、または他の基で置換される。各フェノラート基が酸素供与原子に隣接する環位置で置換されることが有利である。酸素供与原子に隣接する位置での置換は、1~20個の炭素原子を有するアルキル基であることが好ましい。酸素供与原子に隣接する位置での置換は、1つまたは複数の5または6員環を有する非芳香族環状アルキル基であることが好ましい。酸素供与原子に隣接する位置での置換は、環状第3級アルキル基であることが好ましい。酸素供与原子に隣接する位置での置換は、アダマンタン-1-イルまたは置換アダマンタン-1-イルであることが非常に好ましい。

【0066】

中性ヘテロサイクリックルイス塩基ドナーは、ヘテロサイクリック環ルイス塩基をフェノラート基に結合する「リンカー基」を介して、2つのアニオン性ドナー間で共有結合される。「リンカー基」は、式(I)中の(A³A²)および(A^{2'}A^{3'})で示される。各リンカー基の選択は、生成されるポリ(アルファオレフィン)の立体規則性など、触媒の性能に影響を与える。各リンカー基は、典型的には、長さが2原子であるC₂~C₄₀二価基である。一方または両方のリンカー基は、独立して、フェニレン、置換フェニレン、ヘテロアリール、ビニレン、または非環式の2炭素長リンカー基であり得る。一方または両方のリンカー基がフェニレンである場合、フェニレン基上のアルキル置換基を選択して、触媒性能を最適化することができる。典型的には、一方または両方のフェニレンは、非置換であってもよく、または、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、例えはソプロピルなどのC₁~C₁₀アルキル基、またはそれらの異性体により置換されていてもよい。

【0067】

本発明はさらに、式(I)で表される触媒化合物、およびかかる化合物を含む触媒系に関する。



[式中：

10

20

30

40

50

Mは、3、4、5、または6族の遷移金属またはランタニド（例えば、Hf、Zr、またはTi）であり；

EおよびE'は、それぞれ独立して、O、SまたはNR⁹であり、ここに、R⁹は、独立して、水素、C₁～C₄₀ヒドロカルビル、C₁～C₄₀置換ヒドロカルビルまたはヘテロ原子含有基、好ましくはOであり、好ましくは両方のEおよびE'はOであり；

Qは、金属Mと配位結合を形成する、14、15、または16族の原子であり、好ましくは、QはC、O、SまたはNであり、より好ましくは、QはC、NまたはOであり、最も好ましくは、QはNであり；

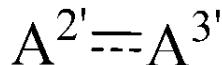
A¹QA¹は、3原子架橋により、A²とA²'を連結する、4～40個の非水素原子を含むヘテロサイクリックルイス塩基の一部であり、ここに、Qは、3原子架橋の中心原子であり、(A¹QA¹は、A¹とA¹'を結ぶ曲線で結合して、ヘテロサイクリックルイス塩基を表す)、A¹およびA¹'は、独立して、C、N、またはC(R²)₂であり、R²は、水素、C₁～C₂₀ヒドロカルビル、C₁～C₂₀置換ヒドロカルビルから選択され、好ましくは、A¹およびA¹'はCであり；



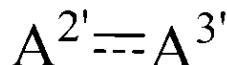
は、2原子架橋によりA¹とE結合アリール基を連結する、2～40個の非水素原子を含む二価の基、例えば、オルトフェニレン、置換オルトフェニレン、オルトアレーン、インドレン、置換インドレン、ベンゾチオフェン、置換ベンゾチオフェン、ピロレン、置換ピロレン、チオフェン、置換チオフェン、1,2-エチレン(-CH₂CH₂-)、置換1,2-エチレン、1,2-ビニレン(-HC=CH-)、または置換1,2-ビニレンであり、好ましくは



は、二価のヒドロカルビル基であり；



は、2原子架橋によりA¹'とE'結合アリール基を連結する、2～40個の非水素原子を含む二価の基、例えば、オルトフェニレン、置換オルトフェニレン、オルトアレーン、インドレン、置換インドレン、ベンゾチオフェン、置換ベンゾチオフェン、ピロレン、置換ピロレン、チオフェン、置換チオフェン、1,2-エチレン(-CH₂CH₂-)、置換1,2-エチレン、1,2-ビニレン(-HC=CH-)、または置換1,2-ビニレンであり、好ましくは



は、二価のヒドロカルビル基であり；

Lは、それぞれ独立して、ルイス塩基であり；

Xは、それぞれ独立して、アニオン配位子であり；

nは1、2または3であり；

mは0、1、または2であり；

n+mは4以下であり；

R¹、R²、R³、R⁴、R¹'、R²'、R³'、およびR⁴は、それぞれ独立して、水素、C₁～C₄₀ヒドロカルビル、C₁～C₄₀置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子、またはヘ

10

20

30

40

50

テロ原子含有基であり（好ましくは、R¹およびR^{1'}は、独立して環状第三級アルキル基などの環状基である）；

R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴、R¹'とR²'、R²'とR³'、R³'とR⁴'のうちの1つまたは複数は、結合して、それぞれが5、6、7、または8個の環原子を有する、1つまたは複数の、置換ヒドロカルビル環、非置換ヒドロカルビル環、置換ヘテロサイクリック環、または非置換ヘテロサイクリック環を形成してもよく、ここに、環上の置換は、結合して追加の環を形成してもよく；

任意の2つのL基は、結合して、二座ルイス塩基を形成してもよく；

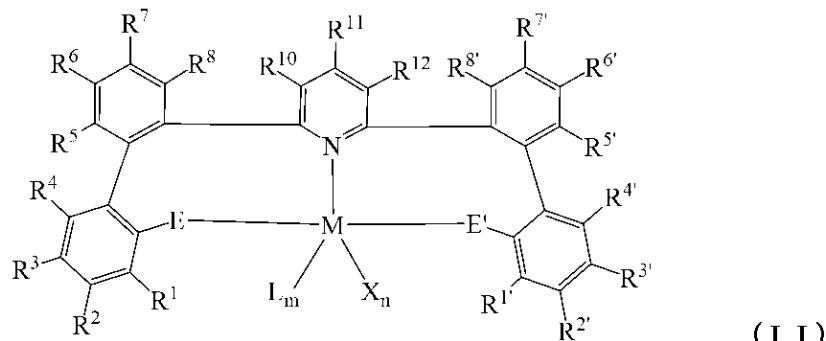
X基は、L基に結合して、モノアニオン性二座基を形成してもよく；

任意の2つのX基は、結合して、ジアニオン配位子を形成してもよい。】

10

【0068】

本発明はさらに、式（II）で表される、触媒化合物、およびかかる化合物を含む触媒系に関する



20

[式中：

Mは、3、4、5、または6族の遷移金属またはランタニド（例えば、Hf、Zr、またはTi）であり；

EおよびE'は、それぞれ独立して、O、SまたはNR⁹であり、ここに、R⁹は、独立して、水素、C₁～C₄₀ヒドロカルビル、C₁～C₄₀置換ヒドロカルビルまたはヘテロ原子含有基であり、好ましくはOであり、好ましくは両方のEおよびE'はOであり；

Lは、それぞれ独立して、ルイス塩基であり；

nは1、2または3であり；

mは0、1、または2であり；

n+mは4以下であり；

R¹、R²、R³、R⁴、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}、およびR^{4'}は、それぞれ独立して、水素、C₁～C₄₀ヒドロカルビル、C₁～C₄₀置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子、またはヘテロ原子含有基であり；

R¹とR²、R²とR³、R³とR⁴、R¹'とR²'、R²'とR³'、R³'とR⁴'の1つまたは複数は、結合して、それぞれが5、6、7、または8個の環原子を有する、1つまたは複数の、置換ヒドロカルビル環、非置換ヒドロカルビル環、置換ヘテロサイクリック環、または非置換ヘテロサイクリック環を形成してもよく、ここに、環上の置換は、結合して追加の環を形成してもよく；

任意の2つのL基は、結合して、二座ルイス塩基を形成してもよく；

X基は、L基に結合して、モノアニオン性二座基を形成してもよく；

任意の2つのX基は、結合して、ジアニオン配位子を形成してもよく；

R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R^{5'}、R^{6'}、R^{7'}、R^{8'}、R¹⁰、R¹¹、およびR¹²は、それぞれ独立して、水素、C₁～C₄₀ヒドロカルビル、C₁～C₄₀置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基であり；

R⁵とR⁶、R⁶とR⁷、R⁷とR⁸、R⁵'とR⁶'、R⁶'とR⁷'、R⁷'とR⁸'、R¹⁰

30

40

50

と R^{11} 、または R^{11} と R^{12} の 1 つまたは複数は、結合して、それぞれが 5、6、7、または 8 個の環原子を有する、1 つまたは複数の、置換ヒドロカルビル環、非置換ヒドロカルビル環、置換ヘテロサイクリック環、または非置換ヘテロサイクリック環を形成してもよく、ここに、環上の置換は、結合して追加の環を形成してもよい。】

【0069】

金属 M は、好ましくは第 3 族、第 4 族、第 5 族、または第 6 族の元素から選択され、より好ましくは第 4 族から選択される。最も好ましくは、金属 M はジルコニウムまたはハフニウムである。

【0070】

中性ヘテロサイクリックルイス塩基(式(I)中)のドナー原子 Q は、好ましくは窒素、炭素、または酸素である。好ましい Q は窒素である。 10

【0071】

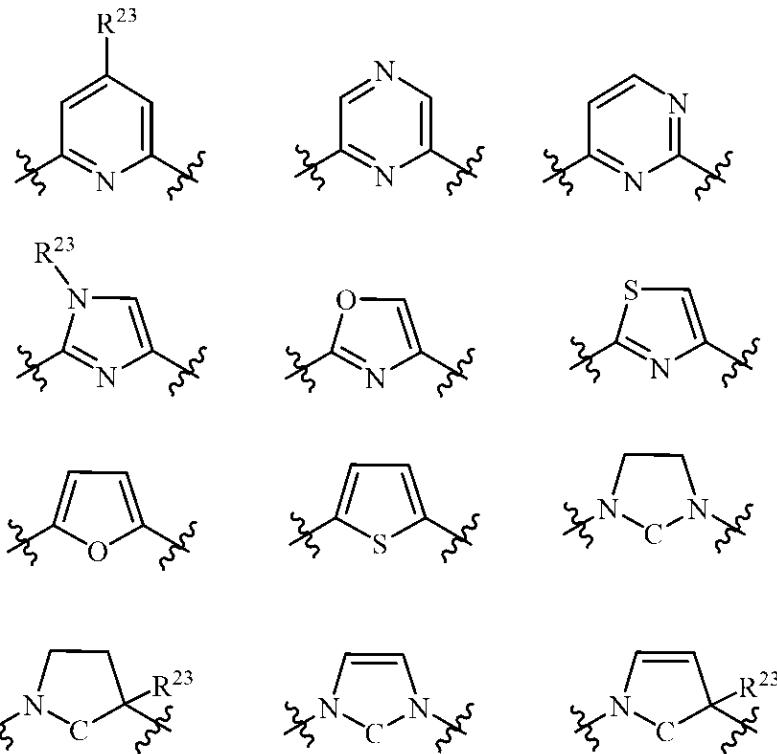
中性ヘテロサイクリックルイス塩基基の非限定的な例としては、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジン、チアゾール、イミダゾール、チオフェン、オキサゾール、チアゾール、フラン、およびそれらの置換変異体の誘導体が挙げられる。好ましいヘテロサイクリックルイス塩基基は、ピリジン、ピラジン、チアゾール、およびイミダゾールの誘導体を含む。

【0072】

ヘテロサイクリックルイス塩基(式 I 中)の A^1 および $A^{1'}$ は、それぞれ独立して、C、N、または C(R^{22})であり、 R^{22} は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル、および $C_1 \sim C_{20}$ 置換ヒドロカルビルから選択される。好ましくは、 A^1 および $A^{1'}$ は炭素である。Q が炭素である場合、 A^1 および $A^{1'}$ が、窒素および C(R^{22})から選択されることが好ましい。Q が窒素である場合、 A^1 および $A^{1'}$ が炭素であることが好ましい。Q = 窒素、および $A^1 = A^{1'}$ = 炭素であることが好ましい。Q が窒素または酸素である場合、式(I)中のヘテロサイクリックルイス塩基は、 A^1 または $A^{1'}$ 原子に結合した水素原子を有しないことが好ましい。これは、これらの位置の水素は、触媒活性種の安定性を低下させる望ましくない分解反応を受ける可能性があると考えられるからである。 20

【0073】

(式(I)の) A^1 と $A^{1'}$ を結ぶ曲線と組み合わせて $A^1 Q A^{1'}$ により表されるヘテロサイクリックルイス塩基は、好ましくは、以下から選択され、各 R^{23} 基は、水素、ヘテロ原子、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{20}$ アルコキシド、 $C_1 \sim C_{20}$ アミド、および $C_1 \sim C_{20}$ 置換アルキルから選択される。 30



10

20

【0074】

式(I)または(II)において、EおよびE'は、それぞれ、酸素またはN R⁹から選択され、R⁹は、独立して、水素、C₁～C₄₀ヒドロカルビル、C₁～C₄₀置換ヒドロカルビル、またはヘテロ原子含有基である。EおよびE'は酸素であることが好ましい。Eおよび/またはE'がN R⁹である場合、R⁹は、C₁～C₂₀ヒドロカルビル、アルキル、またはアリールから選択されることが好ましい。一の実施形態において、EおよびE'は、それぞれ、O、S、またはN(アルキル)またはN(アリール)から選択され、ここで、アルキルは、好ましくは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシルなどのC₁～C₂₀アルキルであり、アリールは、フェニル、ナフタレン-2-イル、ベンジル、メチルフェニルなどのC₆～C₄₀アリール基である。

【0075】

実施形態において、



は、独立して、C₁～C₁₂ヒドロカルビル基などの二価ヒドロカルビル基である。

【0076】

式(I)または(II)で表される錯体において、EおよびE'が酸素である場合、各フェノラート基が酸素原子に隣接する位置(すなわち、式(I)または(II)におけるR¹およびR^{1'})で置換されることが有利である。したがって、EおよびE'が酸素である場合、R¹およびR^{1'}のそれぞれが、独立して、C₁～C₄₀ヒドロカルビル、C₁～C₄₀置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基であることが好ましい。より好ましくは、R¹およびR^{1'}は、それぞれ独立して、1つまたは複数の5または6員環を有する非芳香族環状アルキル基(例えば、シクロヘキシル、シクロオクチル、アダマンタニル、または1-メチルシクロヘキシル、または置換アダマンタニル)であり、最も好ましくは、非芳香族環式第3級アルキル基(例えば、1-メチルシクロヘキシル、アダマンタ

30

40

50

ニル、または置換アダマンタニル)である。

【0077】

式(I)または(II)の本発明のいくつかの実施形態において、R¹およびR^{1'}は、それぞれ独立して、第三級ヒドロカルビル基である。式(I)または(II)の本発明の他の実施形態において、R¹およびR^{1'}は、それぞれ独立して、環状第三級ヒドロカルビル基である。式(I)または(II)の本発明の他の実施形態において、R¹およびR^{1'}は、それぞれ独立して、多環式第三級ヒドロカルビル基である。

【0078】

式(I)または(II)の本発明のいくつかの実施形態において、R¹およびR^{1'}は、それぞれ独立して、第三級ヒドロカルビル基である。式(I)または(II)の本発明の他の実施形態において、R¹およびR^{1'}は、それぞれ独立して、環状第三級ヒドロカルビル基である。式(I)または(II)の本発明の他の実施形態において、R¹およびR^{1'}は、それぞれ独立して、多環式第三級ヒドロカルビル基である。

10

【0079】

リンカー基(すなわち、式(I)における下記の基)



は、それぞれ、好ましくはオルトフェニレン基、好ましくは置換オルトフェニレン基の一部である。式(I)のR⁷およびR^{7'}位が水素、またはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘptaデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、またはイソプロピルなどのその異性体などのC₁~C₂₀アルキルであることが好ましい。高い立体規則性を持つポリマーをターゲットとする用途では、式(I)のR⁷およびR^{7'}位がC₁~C₂₀アルキルであることが好ましい。R⁷およびR^{7'}の両方がC₁~C₃アルキルであることが最も好ましい。

20

【0080】

本明細書の式(I)の実施形態において、QはC、NまたはOであり、好ましくはQはNである。

30

【0081】

本明細書の式(I)の実施形態において、A¹およびA^{1'}は、独立して、炭素、窒素、またはC(R²²)であり、R²²は、水素、C₁~C₂₀ヒドロカルビル、C₁~C₂₀置換ヒドロカルビルから選択される。好ましくは、A¹およびA^{1'}は炭素である。

【0082】

本明細書の式(I)の実施形態において、式(I)のA¹Q A^{1'}は、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジン、チアゾール、イミダゾール、チオフェン、オキサゾール、チアゾール、フラン、またはその置換変異体などのヘテロサイクリックルイス塩基の一部である。

【0083】

本明細書の式(I)の実施形態において、A¹Q A^{1'}は、3原子架橋によりA²とA^{2'}を連結する2~20個の非水素原子を含有するヘテロサイクリックルイス塩基の一部であり、Qは3アトムブリッジのその中心原子である。好ましくは、各A¹およびA^{1'}は、炭素原子であり、A¹Q A^{1'}断片は、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、トリアジン、チアゾール、イミダゾール、チオフェン、オキサゾール、チアゾール、フラン、またはそれらの置換変異体、またはその置換変異体の一部を形成する。

40

【0084】

本明細書の式(I)の一実施形態において、Qは炭素であり、各A¹およびA^{1'}は、NまたはC(R²²)であり、ここでR²²は水素、C₁~C₂₀ヒドロカルビル、C₁~C₂₀置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基から選択される。この実施

50

形態において、 $A^1 Q A^1$ フラグメントは、環状カルベン、N - ヘテロサイクリックカルベン、環状アミノアルキルカルベン、またはその群の置換変異体、またはその置換変異体の一部を形成する。

【0085】

明細書の式(I)の実施形態において、

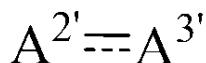


は、2~20個の非水素原子を含む二価基であり、2原子架橋により A^1 をE結合アリール基に結合する。

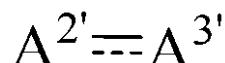


は、直鎖アルキル基であるか、または環状基(例えば、置換されていてもよいオルト-フェニレン基、またはオルト-アリーレン基)またはその置換変異体の一部を形成する。

【0086】



は、2~20個の非水素原子を含む二価の基であり、2原子架橋により A^1 をE'結合アリール基に結合する。



は、直鎖アルキルであるか、環状基(例えば、置換されていてもよいオルト-フェニレン基、またはオルト-アリーレン基)、またはその置換変異体の一部を形成する。

【0087】

本発明の実施形態において、式(I)または(II)において、Mは、HfまたはZrなどの第4族金属である。

【0088】

本発明の実施形態において、式(I)および(II)において、EおよびE'はOである。

【0089】

本発明の実施形態において、式(I)および(II)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、および $R^{4'}$ は、独立して、水素、C₁~C₄₀ヒドロカルビル、C₁~C₄₀置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基であり、または R^1 および R^2 、 R^2 および R^3 、 R^3 および R^4 、 R^1 および R^2' 、 R^2 および R^3' 、 R^3 および R^4' は、結合して、それぞれ、5、6、7または8個の環原子を有する1つまたは複数の置換ヒドロカルビル環、非置換ヒドロカルビル環、置換ヘテロサイクリック環、または非置換ヘテロサイクリック環を形成してもよく、ここに、環上の置換が結合して、追加の環を形成する場合、好ましくは水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、またはそれらの異性体であり得る。

【0090】

本発明の実施形態において、式(I)および(II)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、および R^9 は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペントデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ヘネイコシル、ドコシル、トリコシル、テトラコシル、ペントコシル、ヘキサコシル、ヘプタコシル、オクタコシル、ノナコシル、トリアコンチル、フェニル、置換フェニル(例えば、メチルフェニル、ジメチルフェニル)、ベンジル、置換ベンジ

10

20

30

40

50

ル(例えば、メチルベンジル)、ナフタレン-2-イル、シクロヘキシリ、シクロヘキセニル、メチルシクロヘキシリ、およびその異性体から選択される。

【0091】

本発明の実施形態において、式(I)および(II)において、R⁴およびR^{4'}は独立して水素またはメチル、エチルまたはプロピルなどのC₁からC₃ヒドロカルビルである。

【0092】

本明細書の本発明の実施形態において、式(I)および(II)において、R⁹は、水素、C₁-C₄₀ヒドロカルビル、C₁-C₄₀置換ヒドロカルビル、またはヘテロ原子含有基であり、好ましくは、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシリ、またはそれらの異性体である。R⁹は、好ましくは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、C₁-C₆アルキル、フェニル、2-メチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、または2,4,6-トリメチルフェニルである。

10

【0093】

本発明の実施形態において、式(I)および(II)において、Xは、それぞれ独立して、1~20個の炭素原子を有するヒドロカルビル基(例えば、アルキルまたはアリール)、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、ホスフィド、ハロゲン化物、アルキルスルホネート、およびそれらの組み合わせ(2つ以上のXが縮合環または環系の一部を形成してもよい)から選択される。Xは、好ましくは、それぞれ独立して、ハロゲン化物、アリール、およびC₁-C₅アルキル基から選択される。Xは、好ましくは、それぞれ独立して、ヒドリド、ジメチルアミド、ジエチルアミド、メチルトリメチルシリル、ネオペンチル、フェニル、ベンジル、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、フルオロ、ヨード、ブロモ、またはクロロ基である。

20

【0094】

別として、Xは、それぞれ独立して、ハロゲン化物、水素化物、アルキル基、アルケニル基またはアリールアルキル基であってもよい。

【0095】

本発明の実施形態において、式(I)および(II)において、Lは、それぞれ独立して、エーテル、チオエーテル、アミン、ニトリル、イミン、ピリジン、ハロカーボン、およびホスフィンからなる群から選択されるルイス塩基であり、好ましくは、エーテルおよびチオエーテル、ならびにそれらの組み合わせであり、場合により、2つ以上のLが縮合環または環系の一部を形成してもよく、Lは、好ましくは、それぞれ独立して、エーテルおよびチオエーテル基から選択され、Lは、好ましくは、それぞれ、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジブチルエーテル、またはジメチルスルフィド基である。

30

【0096】

本明細書の本発明の実施形態において、式(I)および(II)において、R¹およびR^{1'}は、独立して、環式第三級アルキル基である。

【0097】

本発明の実施形態において、式(I)および(II)において、nは1、2または3であり、典型的には2である。

40

【0098】

本発明の実施形態において、式(I)および(II)において、mは0、1または2であり、典型的には0である。

【0099】

本発明の実施形態において、式(I)および(II)において、R¹およびR^{1'}は水素ではない。

【0100】

本発明の実施形態において、式(I)および(II)において、MはHfまたはZrであり、EおよびE'はOであり；R¹およびR^{1'}は、それぞれ独立して、C₁-C₄₀ヒドロカルビル、C₁-C₄₀置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基であり、R²、R³、R⁴、R^{2'}、R^{3'}、およびR^{4'}、それぞれ独立して、水素、C₁-C₂₀

50

ヒドロカルビル、 $C_1 - C_{20}$ 置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基であるか、または R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 の1つまたは複数は、結合して、それぞれが5、6、7、または8個の環原子を有する、1つまたは複数の置換ヒドロカルビル環、非置換ヒドロカルビル環、または置換ヘテロサイクリック環、非置換ヘテロサイクリック環を形成してもよく、環上の置換基が結合して追加の環を形成してもよい。 X は、それぞれ独立して、1~20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル（例えば、アルキルまたはアリール）、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン化物、およびそれらの組み合わせからなる群から独立して選択される（2つ以上の X は縮合環または環系の一部を形成してもよい）； L は、それぞれ独立して、エーテル、チオエーテル、およびハロ炭素からなる群から選択される（2つ以上の L は、縮合環または環系の一部を形成し得る）。

10

【0101】

本明細書の本発明の実施形態において、式（II）において、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素、 C_1 ~ C_{40} ヒドロカルビル、 C_1 ~ C_{40} 置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基であるか、または1つまたは複数の隣接するR基が結合して、それぞれ5、6、7、または8個の環原子を有し、環上の置換が結合して追加の環を形成することができる、1つまたは複数の、置換ヒドロカルビル環、非置換ヒドロカルビル環、置換ヘテロサイクリック環、または非置換ヘテロサイクリック環を形成してもよい。

20

【0102】

本明細書の本発明の実施形態において、式（II）において、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、またはそれらの異性体である。

【0103】

本明細書の本発明の実施形態において、式（II）において、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ヘネイコシル、ドコシルから独立して選択される、トリコシル、テトラコシル、ペンタコシル、ヘキサコシル、ヘプタコシル、オクタコシル、ノナコシル、トリアコンチル、フェニル、置換フェニル（例えば、メチルフェニル、ジメチルフェニル）、ベンジル、置換ベンジル（例えば、メチルベンジル）、ナフタレン-2-イル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、メチルシクロヘキシル、およびその異性体である。

30

【0104】

本明細書の本発明の実施形態において、式（II）において、 M は H_f または Z_r であり、 E および E' はOであり； R^1 および R^1 は、それぞれ独立して、 C_1 ~ C_{40} ヒドロカルビル、 C_1 ~ C_{40} 置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は、それぞれ独立して、水素、 C_1 ~ C_{20} ヒドロカルビル、 C_1 ~ C_{20} 置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基であり、あるいは、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 の1つまたは複数は、結合して、それぞれ、5、6、7、または8個の環原子を有し、環上の置換基が結合して追加の環を形成してもよい、1つまたは複数の置換ヒドロカルビル環、非置換ヒドロカルビル環、または置換ヘテロサイクリック環、非置換ヘテロサイクリック環を形成してもよく； R^9 は、水素、 C_1 ~ C_{20} ヒドロカルビル、 C_1 ~ C_{20} 置換ヒドロカルビル、またはヘテロ原子含有基であり、例えば、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、またはそれらの異性体であり；

X は、それぞれ独立して、1~20個の炭素原子を有するヒドロカルビル基（例えば、アルキルまたはアリール）、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン化物、ジエン、アミン、ホスフィン、エーテル、およびそれらの組み合わせであ

40

50

り（2つ以上のXが縮合環または環系の一部を形成してもよい）；nは2であり；mは0であり；R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R^{5'}、R^{6'}、R^{7'}、R^{8'}、R¹⁰、R¹¹およびR¹²は、それぞれ独立して、水素、C₁～C₂₀ヒドロカルビル、C₁～C₂₀置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基であるか、または1つまたは複数の隣接するR基が結合して、それぞれが5、6、7、または8個の環原子を有し、環上の置換が結合して追加の環を形成してもよい、1つまたは複数の置換ヒドロカルビル環、非置換ヒドロカルビル環、置換ヘテロサイクリック環、または非置換ヘテロサイクリック環を形成してもよく、例えば、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R^{5'}、R^{6'}、R^{7'}、R^{8'}、R¹⁰、R¹¹およびR¹²は、それぞれ独立して、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシリル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペントデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシリル、ヘネイコシリル、ドコシリルから独立して選択される、トリコシリル、テトラコシリル、ペントコシリル、ヘキサコシリル、ヘプタコシリル、オクタコシリル、ノナコシリル、トリアコンシリル、フェニル、置換フェニル（例えば、メチルフェニル、ジメチルフェニル）、ベンジル、置換ベンジル（例えば、メチルベンジル）、ナフチル、シクロヘキシリル、シクロヘキセニル、メチルシクロヘキシリル、およびそれらの異性体から選択される。
10

【0105】

式(I)の好ましい実施形態は、MがZrまたはHfであり、Qが窒素であり、A¹およびA^{1'}の両方が炭素であり、EおよびE'の両方が酸素であり、R¹およびR^{1'}の両方がC₄～C₂₀環状第三級アルキルである。
20

【0106】

式(I)の好ましい実施形態は、MがZrまたはHfであり、Qが窒素であり、A¹およびA^{1'}の両方が炭素であり、EおよびE'の両方が酸素であり、R¹およびR^{1'}の両方がアダマンタン-1-イルまたは置換アダマンタン-1-イルである。

【0107】

式(I)の好ましい実施形態は、MがZrまたはHfであり、Qが窒素であり、A¹およびA^{1'}の両方が炭素であり、EおよびE'の両方が酸素であり、Xがメチルまたはクロロであり、nが2である。

【0108】

式(II)の好ましい実施形態は、MがZrまたはHfであり、EおよびE'の両方が酸素であり、R¹およびR^{1'}の両方がC₄～C₂₀環状第三級アルキルである。
30

【0109】

式(II)の好ましい実施形態は、MがZrまたはHfであり、EおよびE'の両方が酸素であり、R¹およびR^{1'}の両方がアダマンタン-1-イルまたは置換アダマンタン-1-イルである。

【0110】

式(II)の好ましい実施形態は、MがZrまたはHfであり、EおよびE'の両方が酸素であり、R¹、R^{1'}、R³およびR^{3'}のそれぞれがアダマンタン-1-イルまたは置換アダマンタン-1-イルである。

【0111】

式(II)の好ましい実施形態は、MがZrまたはHfであり、EおよびE'の両方が酸素であり、R¹およびR^{1'}の両方がC₄～C₂₀環状第三級アルキルであり、R⁷およびR^{7'}の両方がC₁～C₂₀アルキルである。
40

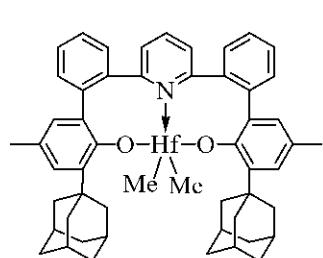
【0112】

本発明において特に有用な触媒化合物は、ジメチルジルコニウム[2',2',2',2']-(ピリジン-2,6-ジイル)ビス(3-アダマンタン-1-イル)-5-(tert-ブチル)-[1,1'-ビフェニル]-2-オレート]、ジメチルハフニウム[2',2',2',2']-(ピリジン-2,6-ジイル)ビス(3-アダマンタン-1-イル)-5-(tert-ブチル)-[1,1'-ビフェニル]-2-オレート]、ジメチルジルコニウム[6,6',6']-(ピリジン-2,6-ジイル)ビス(ベンゾ[b]チオフェン-3,2-ジイル)]
50

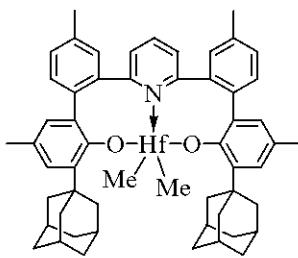
(2-アダマンタン-1-イル)-4-メチルフェノラート]、ジメチルハフニウム[6,6'--(ピリジン-2,6-ジイル)ビス(ベンゾ[b]チオフェン-3,2-ジイル)]ビス(2-アダマンタン-1-イル)-4-メチルフェノラート]、ジメチルジルコニウム[2',2'''-(ピリジン-2,6-ジイル)ビス(3-(3r,5r,7r)-アダマンタン-1-イル))-5-メチル-[1,1'-ビフェニル]-2-オレート]、ジメチルハフニウム[2',2'''-(ピリジン-2,6-ジイル)ビス(3-(3r,5r,7r)-アダマンタン-1-イル)-5-メチル-[1,1'-ビフェニル]-2-オレート]、ジメチルジルコニウム[2',2'''-(ピリジン-2,6-ジイル)ビス(3-(3r,5r,7r)-アダマンタン-1-イル)-4',5-ジメチル-[1,1'-ビフェニル]-2-オレート]、ジメチルハフニウム[2',2'''-(ピリジン-2,6-ジイル)ビス(3-(3r,5r,7r)-アダマンタン-1-イル)-4',5-ジメチル-[1,1'-ビフェニル]-2-オレート]の1つまたは複数を含む。

【0113】

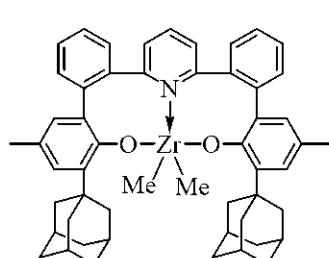
本発明において特に有用な触媒化合物には、1つまたは複数の下記の式で表される化合物である。



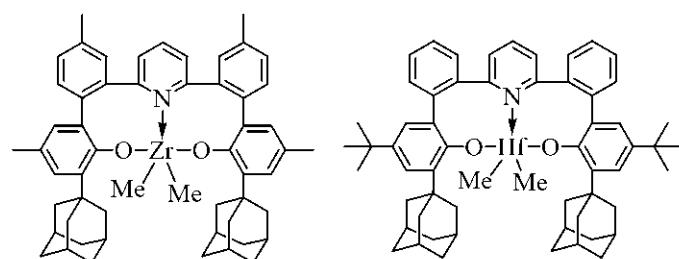
Complex 1



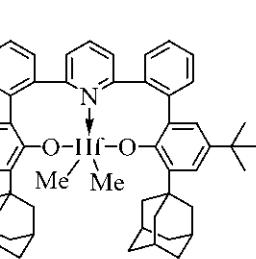
Complex 2



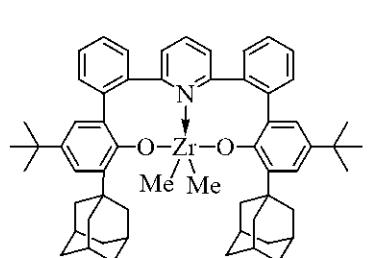
Complex 3



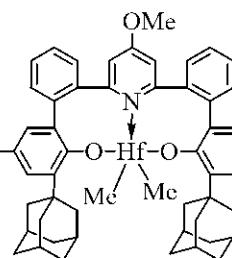
Complex 4



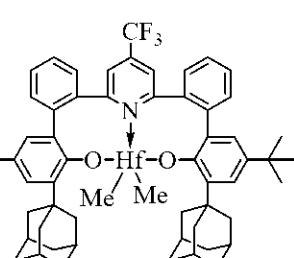
Complex 5



Complex 6



Complex 7



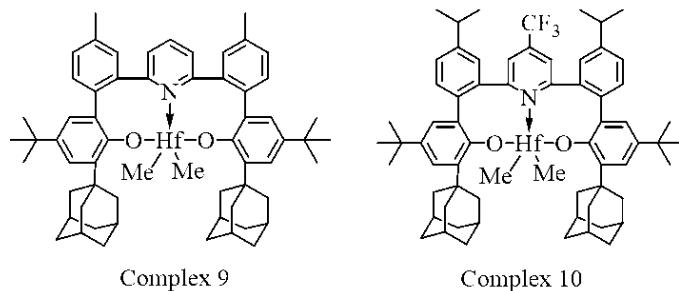
Complex 8

20

30

40

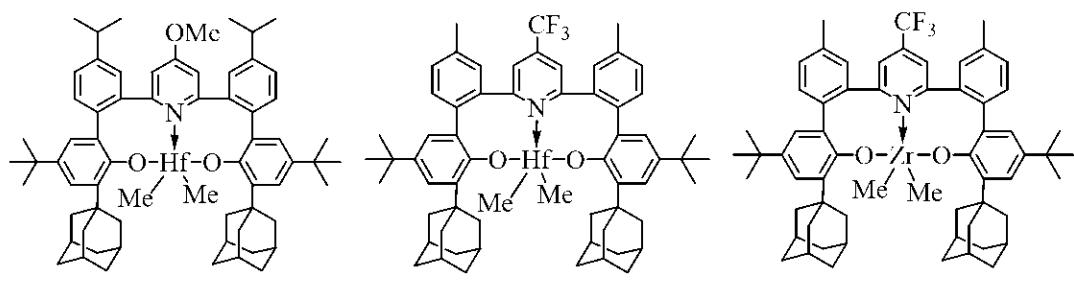
50



Complex 9

Complex 10

10

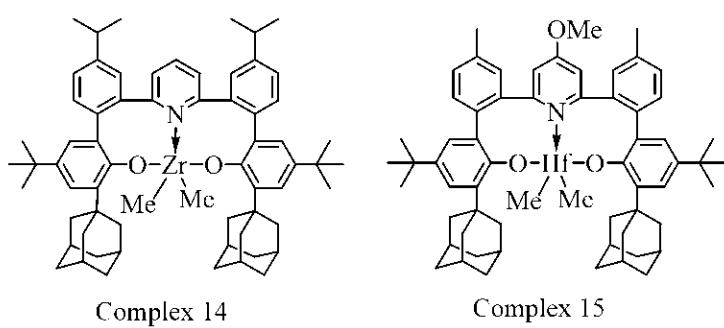


Complex 11

Complex 12

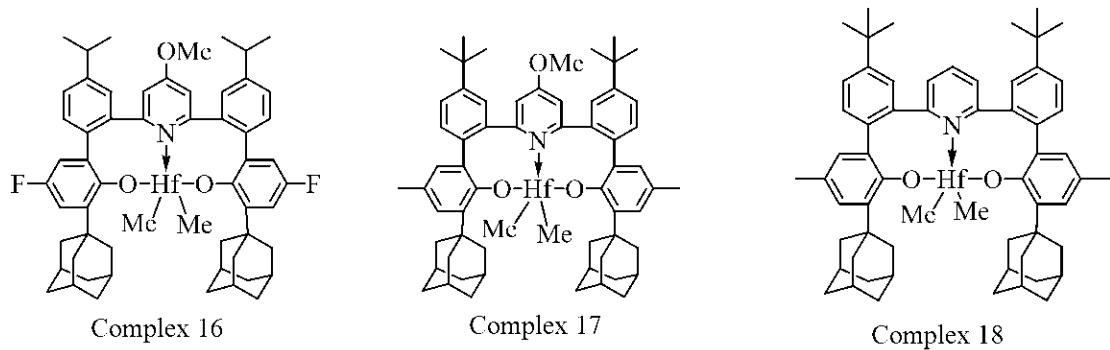
Complex 13

20



Complex 14

Complex 15

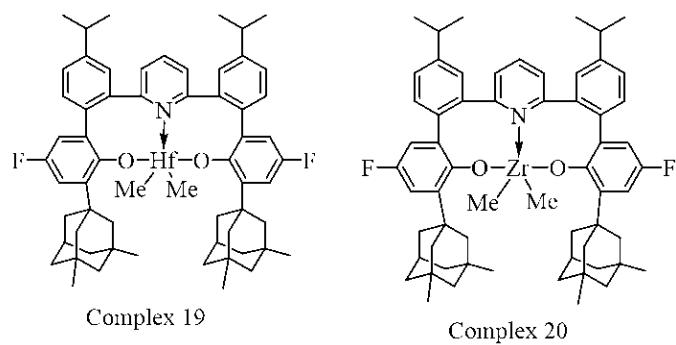


Complex 16

Complex 17

Complex 18

30

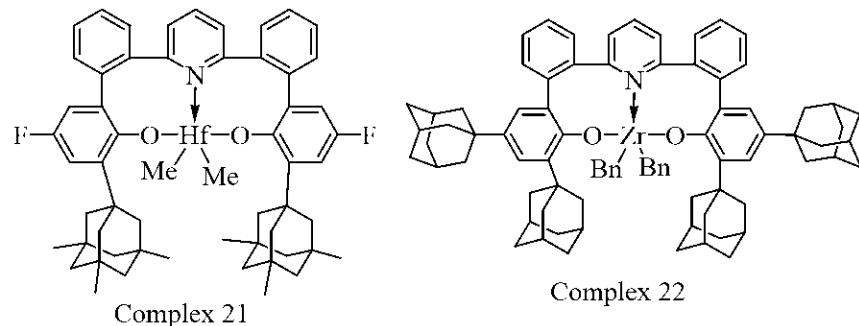


Complex 19

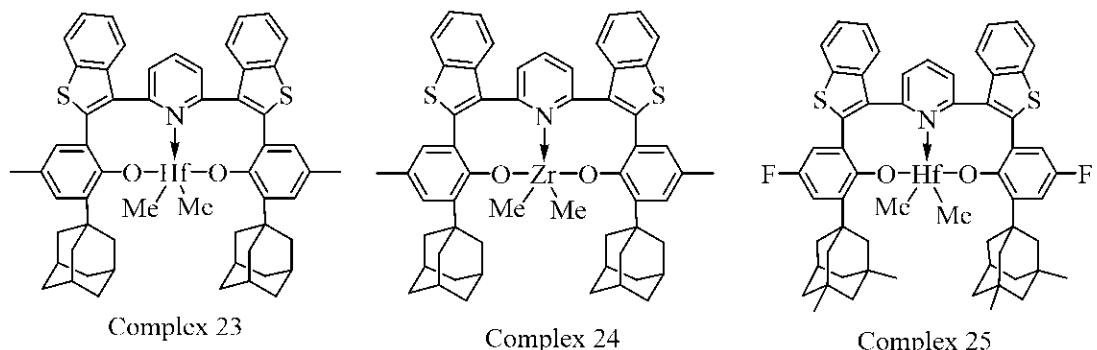
Complex 20

40

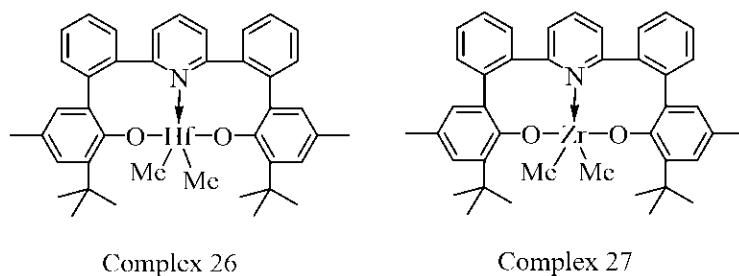
50



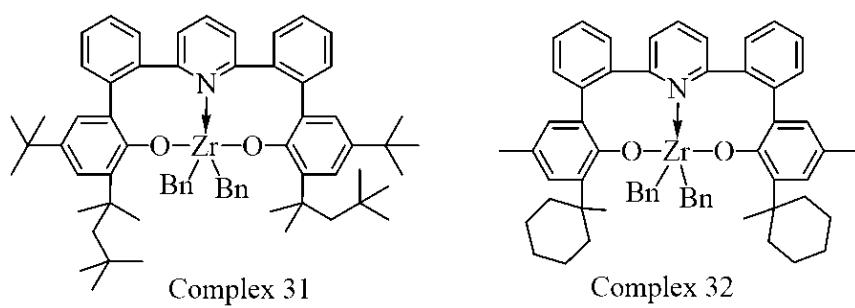
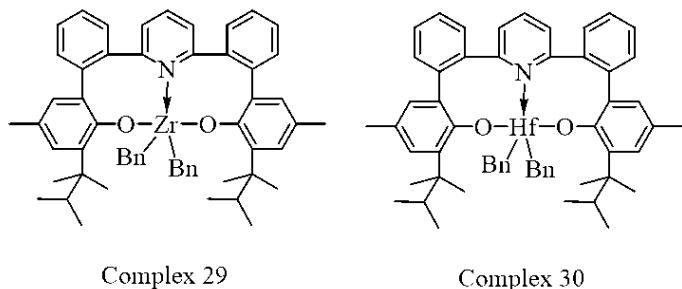
10



20

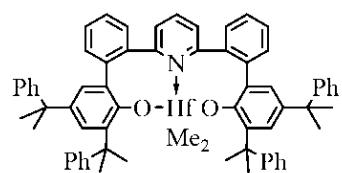


30

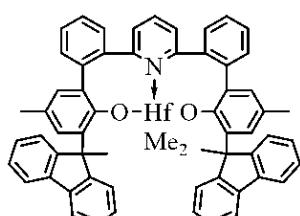


40

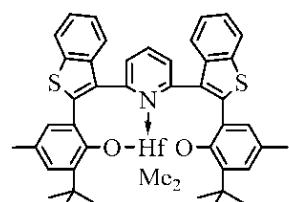
50



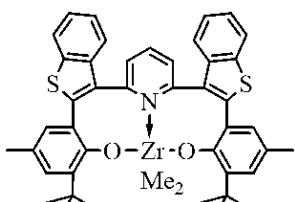
Complex 33



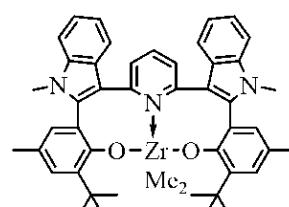
Complex 34



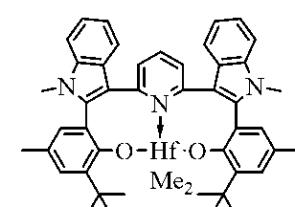
Complex 35



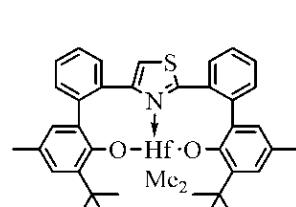
Complex 36



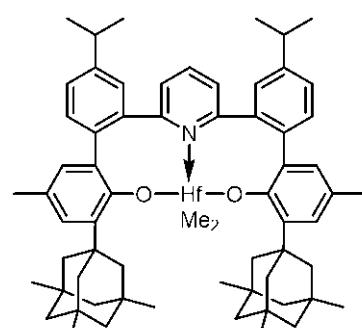
Complex 38



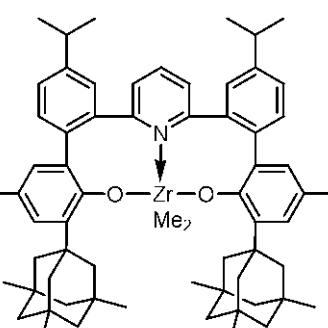
Complex 37



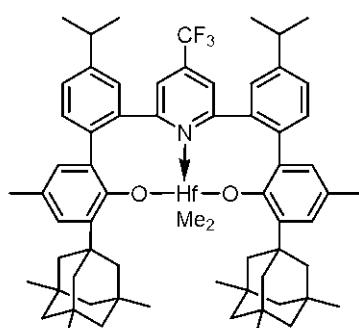
Complex 39



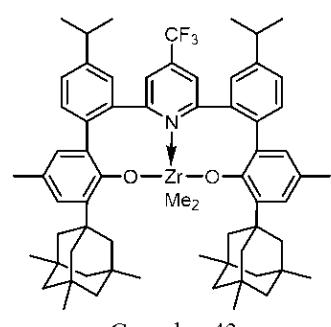
Complex 40



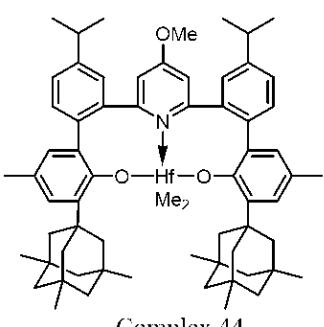
Complex 41



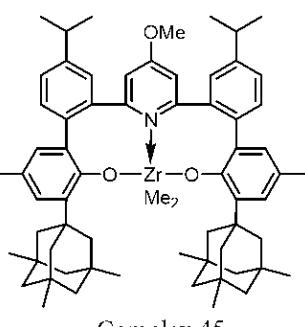
Complex 42



Complex 43



Complex 44



Complex 45

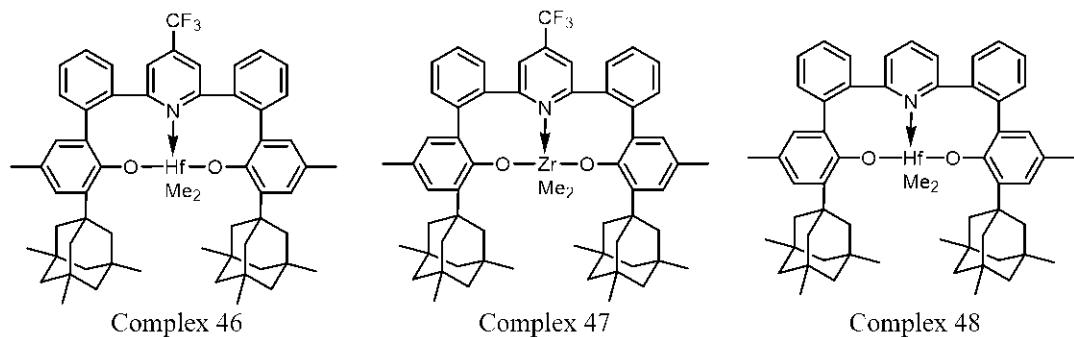
10

20

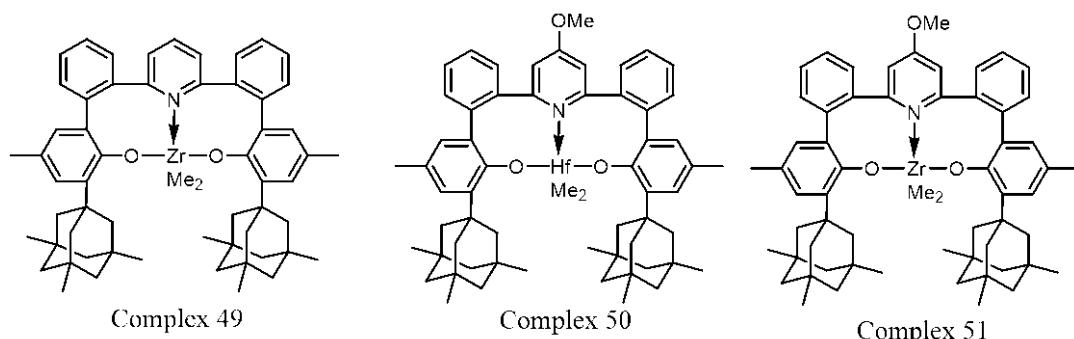
30

40

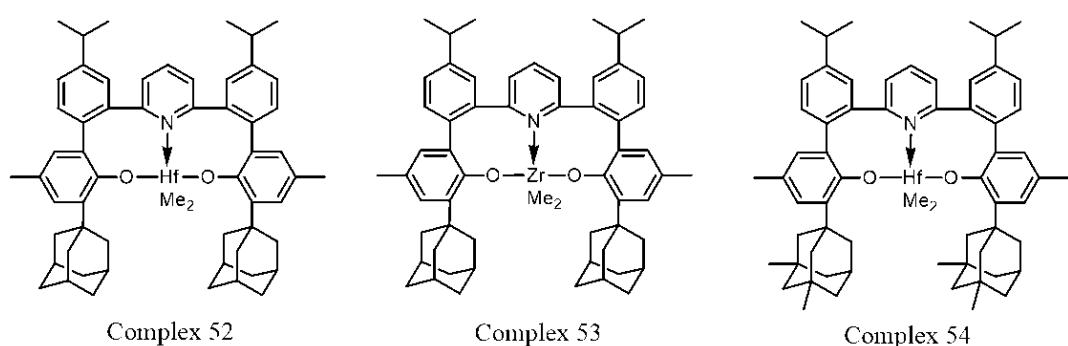
50



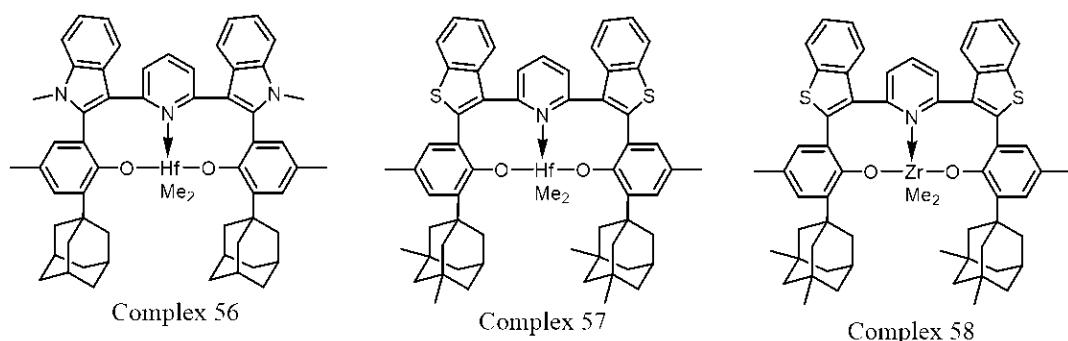
10



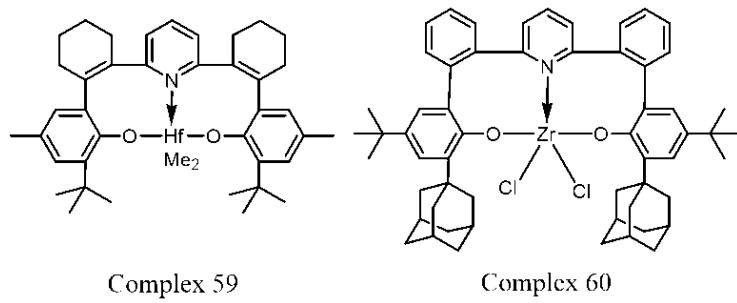
20



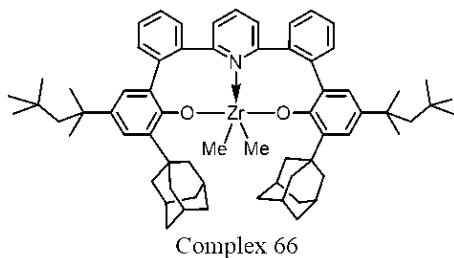
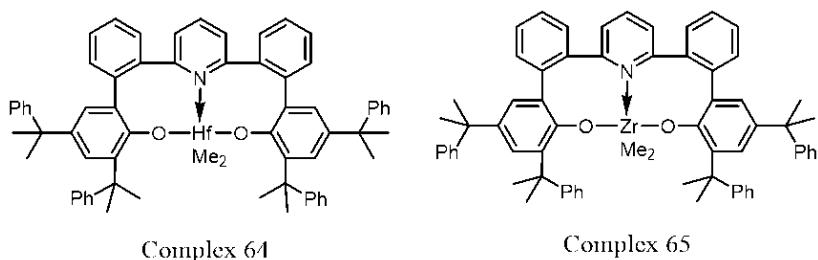
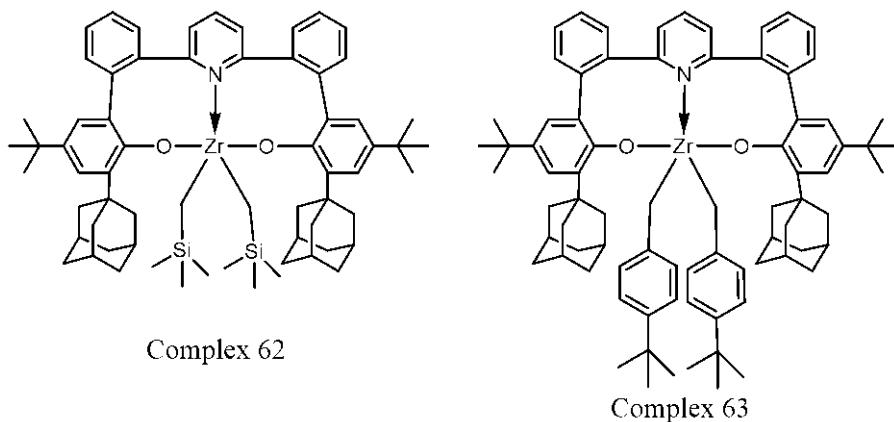
30



40



50



【0114】

いくつかの実施形態において、2つ以上の異なる触媒化合物が、本明細書で使用される触媒系に存在する。いくつかの実施形態において、2つ以上の異なる触媒化合物が、本明細書に記載のプロセスが起こる反応ゾーンに存在する。遷移金属化合物に対して同じ活性化剤を使用することが好ましいが、2つの異なる活性化剤、例えば非配位アニオン活性化剤およびアルモキサンを組み合わせて使用することができる。1つまたは複数の遷移金属化合物が水素化物、ヒドロカルビル、または置換ヒドロカルビルではないX基を含む場合、非配位アニオン活性化剤の添加前に、アルモキサンを遷移金属化合物と接触させることができる。

【0115】

2つの遷移金属化合物（プレ触媒）は、任意の比率で使用することができる。（A）遷移金属化合物対（B）遷移金属化合物の好ましいモル比（A : B）は、1 : 1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 : 1、または1 : 1 0 0 ~ 5 0 0 : 1、または1 : 1 0 ~ 2 0 0 : 1、または1 : 1 ~ 1 0 0 : 1、または1 : 1 ~ 7 5 : 1、または5 : 1 ~ 5 0 : 1の範囲内に入る。選択される特定の比率は、選択される正確なプレ触媒、活性化の方法、および所望の最終生成物に依存する。特定の実施形態において、両方が同じ活性化剤で活性化される2つのプレ触媒を使用する場合、プレ触媒の分子量に基づく有用なモルパーセントは、10 ~ 99 . 9 % A : 0 . 1 ~ 9 0 % B、または、2 5 ~ 9 9 % A : 0 . 5 ~ 5 0 % B、または5 0 ~ 9 9 % A : 1 ~ 2 5 % B、または7 5 ~ 9 9 % A : 1 ~ 1 0 % Bである。

【0116】

10

20

30

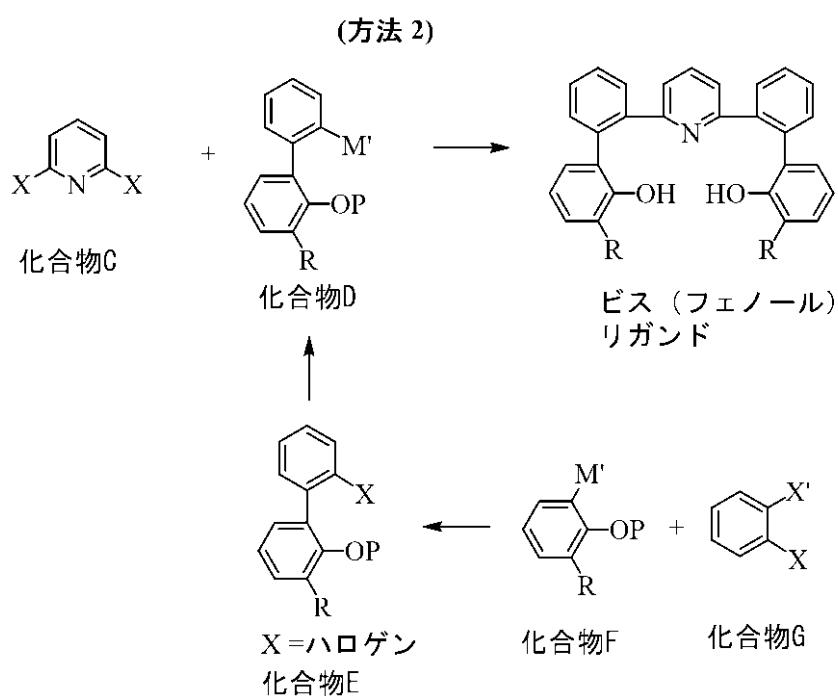
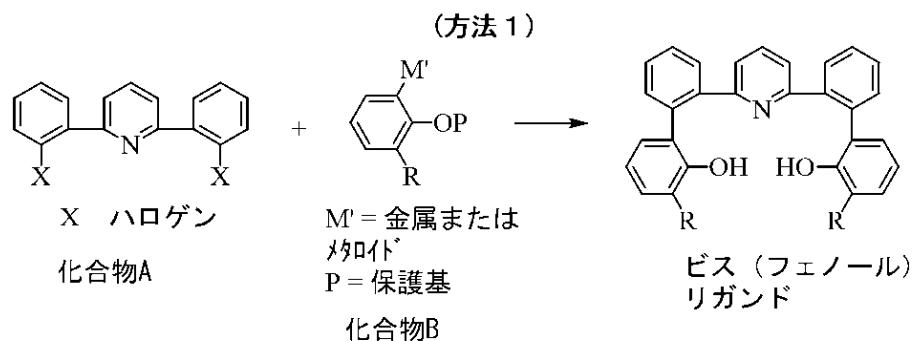
40

50

触媒化合物の製造方法配位子合成

ビス(フェノール)配位子は、スキーム1に示す一般的な方法を用いて調製することができる。化合物Aと化合物Bとのカップリングによるビス(フェノール)配位子の形成(方法1)は、既知のPd-およびNi-触媒カップリング、例えば根岸カップリング、鈴木カップリング、熊田カップリングなどの触媒カップリングによって達成することができる。化合物Cと化合物Dとのカップリングによるビス(フェノール)配位子の形成(方法2)は、既知のPd-およびNi-触媒カップリング、例えば根岸カップリング、鈴木カップリング、熊田カップリングによるカップリングによって達成することができる。化合物Dは、化合物Eから、化合物Eと有機リチウム試薬またはマグネシウム金属との反応、続いて、ハロゲン化主族金属(例えば、ZnCl₂)またはホウ素ベースの試薬(例えば、B(O*i*P*r*)₃、*i*P*r*O*B(pin)*)との任意の反応により調製することができる。化合物Eは、アリールリチウムまたはアリールグリニヤール試薬(化合物F)と1-ブロモ-2-クロロベンゼンなどのジハロゲン化アレーン(化合物G)との反応による非触媒反応で調製することができる。化合物Eはまた、アリール亜鉛またはアリールホウ素試薬(化合物F)とジハロゲン化アレーン(化合物G)との反応によるPdまたはNi触媒反応で調製することもできる。

スキーム1



[式中、M'は1、2、12、または13族の元素、またはLi、MgCl、MgBr、ZnCl₂]

10

20

30

40

50

n C₁、B(OH)²、B(ピナコラート)などの置換元素であり、Pはメトキシメチル(MOM)、テトラヒドロピラニル(THP)、t-ブチル、アリル、エトキシメチル、トリアルキルシリル、t-ブチルジメチルシリル、またはベンジルなどの保護基であり、Rは、C₁～C₄₀アルキル、置換アルキル、アリール、第三級アルキル、環状第三級アルキル、アダマンタニル、または置換アダマンタニルであり、X'およびXは、それぞれ、C₁、Br、F、またはIなどのハロゲンである。】

【0117】

ビス(フェノール)配位子およびビス(フェノール)配位子の調製に使用される中間体は、カラムクロマトグラフィーを使用せずに調製および精製されることが好ましい。これは、蒸留、沈殿および洗浄、不溶性塩の形成(例えば、ピリジン誘導体と有機酸との反応により)、および液-液抽出を含むさまざまな方法によって達成することができる。好ましい方法には、Practical Process Research and Development - A Guide for Organic Chemists by Neal C. Anderson (ISBN: 1493300125X) に記載されている方法が含まれる。

10

【0118】

カルベンビス(フェノール)配位子の合成

カルベンビス(フェノール)配位子を合成する一般的な合成方法をスキーム2に示す。置換フェノールは、オルト-プロモ化されており、次いで、公知のフェノール保護基、例えば、メトキシメチルエーテル(MOM)、テトラヒドロピラニルエーテル(THP)、t-ブチルジメチルシリル(TBDMS)、ベンジル(Bn)などにより保護される。その後、臭化物は、プロモアニリンとの鈴木カップリングで使用できるボロン酸エステル(化合物I)またはボロン酸に変換される。ビフェニルアニリン(化合物J)は、ジプロモエタンとの反応またはオキサルアルデヒドとの縮合によって架橋され、脱保護される(化合物K)。オルトギ酸トリエチルとの反応により、イミニウム塩が形成され、脱保護してカルベンとなる。

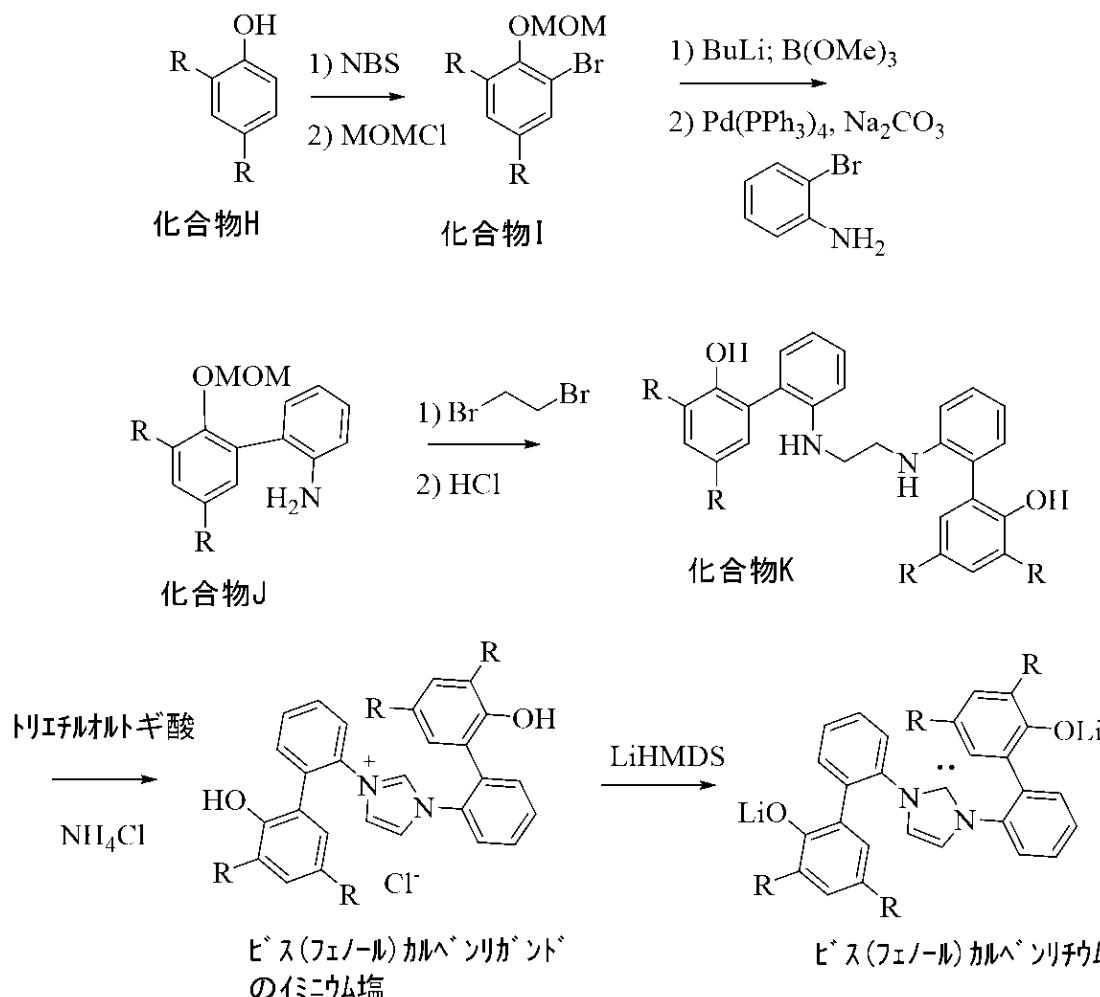
20

スキーム2

30

40

50



【0119】

塩化メチレンに溶解した置換フェノール（化合物H）に、当量のN-ブロモスクシンイミドおよび0.1当量のジイソプロピルアミンを加える。完了するまで周囲温度で攪拌した後、反応を10% HCl溶液でクエンチする。有機部分をブラインで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、減圧下で濃縮して、ブロモフェノールを、典型的には固体として得る。置換ブロモフェノール、メトキシメチルクロリド、および炭酸カリウムを乾燥アセトンに溶解し、反応が完了するまで周囲温度で攪拌する。溶液を濾過し、濾液を濃縮して保護フェノール（化合物I）を得る。別法として、置換ブロモフェノールおよび当量のジヒドロピランを塩化メチレンに溶解し、0℃に冷却する。触媒量のパラトルエンスルホン酸を添加し、反応物を10分間攪拌し、次いでトリメチルアミンでクエンチする。混合物を水およびブラインで洗浄し、次いで硫酸マグネシウムで乾燥させ、濾過し、減圧下で濃縮して、テトラヒドロピラン保護フェノールを得る。

【0120】

臭化アリール（化合物I）をTHFに溶解し、-78℃に冷却する。n-ブチルリチウムをゆっくりと加え、続いてホウ酸トリメトキシを加える。反応が完了するまで周囲温度で攪拌する。溶媒を除去し、固体ボロン酸エステルをペンタンで洗浄する。ボロン酸は、HClで処理することによりボロン酸エステルから調製することができる。ボロン酸エステルまたは酸を、当量のオルトブロモアニリンおよび触媒量のパラジウムテトラキストリフェニルホスフィンとともにトルエンに溶解する。炭酸ナトリウムの水溶液を添加し、反応物を一晩加熱還流する。冷却後、層を分離し、水層を酢酸エチルで抽出する。合せた有機部分をブラインで洗浄し、乾燥させ(MgSO₄)、濾過し、減圧下で濃縮する。結合生成物（化合物J）を精製するために、典型的にはカラムクロマトグラフィーが使用

される。

【0121】

アニリン(化合物J)およびジプロモエタン(0.5当量)をアセトニトリルに溶解し、60で一晩加熱する。反応物を濾過し、濃縮して、エチレン架橋ジアニリンを得る。保護されたフェノールは、HClとの反応により脱保護され、架橋ビスアミノ(ビフェニル)オール(化合物K)を与える。

【0122】

ジアミン(化合物K)をオルトギ酸トリエチルに溶解する。塩化アンモニウムを添加し、反応物を一晩加熱還流する。沈殿物が形成され、これを濾過により集め、エーテルで洗浄してイミニウム塩を得る。塩化イミニウムをTHFに懸濁し、リチウムまたはナトリウムヘキサメチルジシリルアミドで処理する。完了したら、反応物を濾過し、濾液を濃縮してカルベン配位子を得る。

10

【0123】

ビス(フェノレート)錯体の調製

遷移金属またはランタニド金属ビス(フェノラート)錯体は、本発明におけるオレフィン重合のための触媒成分として使用される。用語「触媒」および「触媒錯体」は、交換可能に使用される。遷移金属またはランタニド金属ビス(フェノラート)錯体の調製は、ビス(フェノール)配位子と、アニオン塩基性脱離基を含む金属反応物との反応によって達成され得る。典型的なアニオン塩基性脱離基は、ジアルキルアミド、ベンジル、フェニル、ヒドリド、およびメチルを含む。この反応では、塩基性脱離基の役割は、ビス(フェノール)配位子を脱プロトン化することである。このタイプの反応に適した金属反応物には、限定するものではないが、 $HfBn_4$ ($Bn = CH_2Ph$)、 $ZrBn_4$ 、 $TiBn_4$ 、 $ZrBn_2Cl_2(OEt_2)$ 、 $HfBn_2Cl_2(OEt_2)_2$ 、 $Zr(NMe_2)_2Cl_2$ (ジメトキシエタン)、 $Zr(NEt_2)_2Cl_2$ (ジメトキシエタン)、 $Hf(NEt_2)_2Cl_2$ (ジメトキシエタン)、 $Hf(NMe_2)_2Cl_2$ (ジメトキシエタン)、 $Hf(NMe_2)_4$ 、 $Zr(NMe_2)_4$ 、および $Hf(NEt_2)_4$ が含まれる。適切な金属試薬には、 $ZrMe_4$ 、 $HfMe_4$ 、およびその場で形成され、単離せずに使用され得る他の4族アルキルも含まれる。遷移金属ビス(フェノラート)錯体の調製は、典型的には、エーテルまたは炭化水素溶媒または溶媒混合物中で、典型的には-80～120の範囲の温度で行われる。

20

【0124】

遷移金属またはランタニドビス(フェノラート)錯体を調製するための第二の方法は、ビス(フェノール)配位子をアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩基(例えば、Na、 $BuLi$ 、 $iPrMgBr$)と反応させて、脱プロトン配位子を得、その後、ハロゲン化金属(例えば、 $HfCl_4$ 、 $ZrCl_4$)と反応させて、ビス(フェノラート)錯体を形成することによる。金属ハロゲン化物、アルコキシド、またはアミド脱離基を含むビス(フェノレート)金属錯体は、有機リチウム、グリニヤール、および有機アルミニウム試薬との反応によってアルキル化することができる。アルキル化反応では、アルキル基がビス(フェノラート)金属中心に移動し、脱離基が除去される。アルキル化反応に典型的に使用される試薬には、限定されないが、 $MeLi$ 、 $MeMgBr$ 、 $AlMe_3$ 、 $Al(iBu)_3$ 、 $AlOcat_3$ 、および $PhCH_2MgCl$ が含まれる。典型的には、2～20モル当量のアルキル化試薬がビス(フェノラート)錯体に添加される。アルキル化は一般に、エーテルまたは炭化水素溶媒または溶媒混合物中で、典型的には-80～120の範囲の温度で行われる。

30

【0125】

アクティベーター

用語「共触媒」および「活性化剤」は、本明細書では交換可能に使用される。

【0126】

本明細書に記載の触媒系は、典型的には、上述の遷移金属またはランタニドビス(フェノラート)錯体などの触媒錯体と、アルモキサンまたは非配位アニオンなどの活性化剤と

40

50

を含む。これらの触媒系は、文献公知の任意の方法で、本明細書に記載の触媒成分を活性化剤と組み合わせることによって形成することができる。触媒系は、溶液重合または塊状重合（モノマー中）に添加またはそこで形成することもできる。本開示の触媒系は、1つまたは複数の活性化剤および1つ、2つまたはそれ以上の触媒成分を有し得る。活性化剤は、中性金属化合物を触媒活性金属化合物カチオンに変換することにより、上記の触媒化合物のいずれか1つを活性化できる任意の化合物であると定義される。非限定的な活性化剤には、例えば、アルモキサン、中性またはイオン性であり得るイオン化活性化剤、および従来型共触媒が含まれる。好ましい活性化剤には、典型的には、アルモキサン化合物、修飾アルモキサン化合物、および反応性金属配位子を引き抜き、金属化合物をカチオンにし、電荷を均衡させる非配位または弱配位アニオン、例えば非配位アニオンを提供するイオン化アニオン前駆体化合物が含まれる。

10

【0127】

アルモキサン活性化剤

アルモキサン活性化剤は、本明細書に記載の触媒系における活性化剤として利用される。アルモキサンは、一般に、-A₁(R⁹⁹)-O-サブユニット（式中、R⁹⁹はアルキル基）を含むオリゴマー化合物である。アルモキサンの例としては、メチルアルモキサン(MAO)、修飾メチルアルモキサン(MMAO)、エチルアルモキサンおよびイソブチルアルモキサンが挙げられる。アルキルアルモキサンおよび修飾アルキルアルモキサンは、特に引き抜き可能な配位子がアルキル、ハロゲン化物、アルコキシドまたはアミドである場合に、触媒活性化剤として適している。異なるアルモキサンおよび修飾アルモキサンの混合物も使用することができる。視覚的に透明なメチルアルモキサンを使用することが好ましい。濁ったまたはゲル化したアルモキサンをろ過して、透明な溶液を生成するか、透明なアルモキサンを濁った溶液からデカントしてもよい。有用なアルモキサンは、修飾メチルアルモキサン(MMAO)触媒タイプ3A(米国特許第5,041,584号でカバーされ、「Modified Methylalumoxane type 3A」の商品名でAkzo Chemicals, Inc.から市販されている)である。別の有用なアルモキサンは、固体ポリメチルアルミニノキサンであり、これは、米国特許第9,340,630号、米国特許第8,404,880号；および米国特許第8,975,209号に記載されている。

20

【0128】

活性化剤がアルモキサン（修飾または非修飾）である場合、典型的には、活性化剤の最大限の量は、触媒化合物に対して（金属触媒部位あたり）5000倍モル過剰のA₁/Mまでである。活性化剤対触媒化合物の最小モル比は、1:1である。別の好ましい範囲は、1:1~500:1、または1:1~200:1、または1:1~100:1、または1:1~50:1を含む。

30

【0129】

別の実施形態において、アルモキサンは、本明細書に記載の重合プロセスでほとんどまたはまったく使用されない。好ましくは、アルモキサンはゼロモル%で存在し、またはアルモキサンは、アルミニウム対触媒化合物の遷移金属のモル比が、500:1未満、好ましくは300:1未満、好ましくは100:1未満、好ましくは1:1未満で存在する。

【0130】

イオン化 / 非配位アニオン活性化剤

用語「非配位アニオン」(NCA)は、カチオンに配位しないか、またはカチオンに弱く配位するだけであり、それによって中性ルイス塩基によって置換されるのに十分に不安定なままであるアニオンを意味する。さらに、アニオンは、中性遷移金属化合物およびアニオンからの中性副生成物を形成させるように、アニオン性置換基またはフラグメントを、カチオンに移動させない。本発明の有用な非配位アニオンは、適合性があり、イオン電荷を+1でバランスさせるという意味で遷移金属カチオンを安定化し、さらに重合中に置換を可能にする十分な不安定性を保持するものである。用語NCAは、酸性カチオン基と非配位アニオンを含む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)ボレートなどの多成分NCA含有活性化剤も含むと定義される。用語NCAはまた、

40

50

トリス(ペントフルオロフェニル)ホウ素などの中性ルイス酸を含むと定義され、触媒と反応してアニオン基の引き抜きによって活性化種を形成することができる。適合性の弱配位錯体を形成できる任意の金属または半金属を、非配位アニオンに使用または含有させることができる。適切な金属には、限定するものではないが、アルミニウム、金、およびプラチナが含まれる。適切な半金属には、限定するものではないが、ホウ素、アルミニウム、リン、およびシリコンが含まれる。

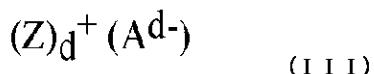
【0131】

中性またはイオン性のイオン化活性化剤を使用することは、本発明の範囲内である。中性またはイオン活性化剤を単独で、またはアルモキサンまたは修飾アルモキサン活性化剤と組み合わせて使用することも、本発明の範囲内である。

10

【0132】

本発明の実施形態において、活性化剤は、式(III)で表される。



[式中、Zは(L-H)または還元可能なルイス酸であり、Lは中性のルイス塩基であり；Hは水素であり；(L-H)⁺はブレンステッド酸であり；A^{d-}は、電荷d-を持つ非配位アニオンであり；dは1～3までの整数(例えば、1、2または3)であり、好ましくは、Zは(Ar₃C⁺)であり、ここでArはアリールまたはヘテロ原子で置換されたアリール、C₁～C₄₀ヒドロカルビル、または置換C₁～C₄₀ヒドロカルビルである]。アニオン成分A^{d-}には、式[M^{k+}Q_n]^{d-}を有するものが含まれる。式中、nは1、2、3、4、5、または6(好ましくは1、2、3、または4)であり；n-k=d；Mは、元素の周期表の第13族から選択される元素、好ましくはホウ素またはアルミニウムであり、Qは、独立して、水素化物、架橋または非架橋ジアルキルアミド、ハロゲン化物、アルコキシド、アリールオキシド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ハロカルビル、置換ハロカルビル、およびハロ置換ヒドロカルビル基であり、Qは40個までの炭素原子を有する(任意に、ただし、1回以下の出現でQがハロゲン化物である)。好ましくは、各Qは、1～40個(例えば1～20個)の炭素原子を有するフッ素化ヒドロカルビル基であり、より好ましくは、各Qはパーフルオロアリール基などのフッ素化アリール基であり、最も好ましくは、各Qはペントフルオロアリール基またはパーフルオロナフタレン-2-イル基である。適切なA^{d-}の例には、米国特許第5,447,895号に開示されているジボロン化合物が含まれ、これは参照により本明細書に完全に組み込まれる。

20

【0133】

Zが活性化カチオン(L-H)である場合、これは、遷移金属触媒前駆体にプロトンを供与して遷移金属カチオンを生成することができるブレンステッド酸であり得、アンモニウム化合物、オキソニウム化合物、ホスホニウム化合物、スルホニウム化合物、およびそれらの混合物、例えばメチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、N-メチル-4-ノナデシル-N-オクタデシルアニリン、N-メチル-4-オクタデシル-N-オクタデシルアニリン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリンのアンモニウム、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-プロモN,N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N,N-ジメチルアニリン、ジオクタデシルメチルアミン由来のアンモニウム化合物、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン由来のホスホニウム化合物、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル由来のオキソニウム化合物、スルホニウムジエチルチオエーテル、テトラヒドロチオフェン、およびそれらの混合物などのチオエーテル由来のスルホニウム化合物を含む。

30

【0134】

本発明の特に有用な実施形態において、活性化剤は、脂肪族溶媒などの非芳香族炭化水

40

50

素溶媒に可溶である。

【0135】

1つまたは複数の実施形態において、n-ヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、またはそれらの組み合わせ中の、活性化剤化合物の20重量%混合物は、25で透明な均質溶液を形成し、好ましくは、n-ヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、またはそれらの組み合わせ中の、活性化剤化合物の30重量%は、25で透明な均一溶液を形成する。

【0136】

本発明の実施形態において、本明細書に記載の活性化剤は、メチルシクロヘキサン中、25で(2時間攪拌)、10mMを超える(または20mMを超える、または50mMを超える)溶解度を有する。 10

【0137】

本発明の実施形態において、本明細書に記載の活性化剤は、イソヘキサン中、25で(2時間攪拌)、1mMを超える(または10mMを超える、または20mMを超える)溶解度を有する。

【0138】

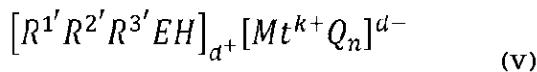
本発明の実施形態において、本明細書に記載の活性化剤は、メチルシクロヘキサン中、25で(2時間攪拌)、10mMを超える(または20mMを超える、または50mMを超える)溶解度を有し、イソヘキサン中、25で(2時間攪拌)、1mMを超える溶(または10mM以上、または20mM以上)解度を有する。 20

【0139】

好ましい実施形態において、活性化剤は非芳香族炭化水素可溶性活性化剤化合物である。

【0140】

本明細書で有用な非芳香族炭化水素可溶性活性化剤化合物は、式(V)により表される化合物を含む。



[式中：

Eは、窒素またはリンであり；

dは、1、2、または3であり；kは、1、2、または3であり；nは、1、2、3、4、5、または6であり；n-k=dであり(好ましくは、dは、1、2、または3であり；kは3であり；nは、4、5、または6である。)；

R^{1'}、R^{2'}、およびR^{3'}は、独立して、1つまたは複数の、アルコキシ基、シリル基、ハロゲン原子、またはハロゲン含有基により置換されていてもよい、C₁～C₅₀ヒドロカルビル基であり；

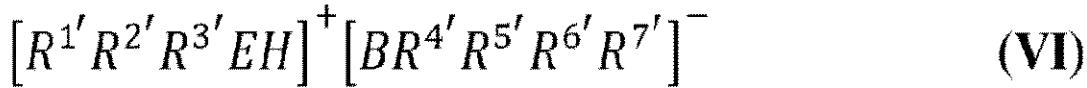
ここに、R^{1'}、R^{2'}、およびR^{3'}は、合わせて15個以上の炭素原子を含み；

Mtは、元素の周期表の第13族から選択された元素(例えば、BまたはAl)であり；

Qは、それぞれ独立して、水素化物、架橋または非架橋ジアルキルアミド、ハロゲン化合物、アルコキシド、アリールオキシド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ハロカルビル、置換ハロカルビル、またはハロ置換ヒドロカルビル基である。] 40

【0141】

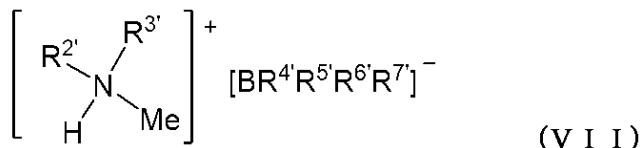
本明細書で有用な非芳香族炭化水素可溶性活性化剤化合物は、式(VI)により表される化合物を含む。



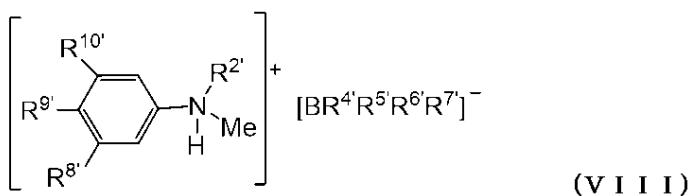
[式中、Eは窒素またはリンであり；R¹はメチル基であり；R²およびR³は、独立して、1つまたは複数のアルコキシ基、シリル基、ハロゲン原子、またはハロゲン含有基により置換されていてもよいC₄～C₅₀ヒドロカルビル基であり、ここで、R²およびR³は、一緒にになって、14個以上の炭素原子を含み；Bはホウ素であり；R⁴、R⁵、R⁶、およびR⁷は、独立して、水素化物、架橋または非架橋ジアルキルアミド、ハロゲン化物、アルコキシド、アリールオキシド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ハロカルビル、置換ハロカルビル、またはハロ置換ヒドロカルビルラジカルである。]

【0142】

本明細書で有用な非芳香族炭化水素可溶性活性化剤化合物には、式(VII)または式(VIII)によって表されるものが含まれる：



および



【式中：

Nは窒素であり、

R²およびR³は、独立して、1つまたは複数のアルコキシ基、シリル基、ハロゲン原子、またはハロゲン含有基で置換されていてもよいC₆～C₄₀ヒドロカルビル基であり、R²およびR³(存在する場合)は、一緒にになって14個以上の炭素原子を含み；

R⁸、R⁹およびR¹⁰は、独立して、C₄～C₃₀ヒドロカルビル基または置換C₄～C₃₀ヒドロカルビル基であり；

Bはホウ素であり；

R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷は、独立して、水素化物、架橋または非架橋ジアルキルアミド、ハロゲン化物、アルコキシド、アリールオキシド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ハロカルビル、置換ハロカルビル、またはハロ置換ヒドロカルビル基である。]

【0143】

所望により、本明細書の式(V)、(VI)、(VII)、または(VIII)のいずれかにおいて、R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷は、ペンタフルオロフェニルである。

【0144】

所望により、本明細書の式(V)、(VI)、(VII)、または(VIII)R⁴のいずれかにおいて、R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷は、ペンタフルオロナフタレン-2-イルである。

【0145】

所望により、本明細書の式(VII)の実施形態において、R⁸およびR¹⁰は水素原子であり、R⁹は、1つまたは複数のアルコキシ基、シリル基、ハロゲン原子、またはハロゲン含有基で置換されていてもよいC₄～C₃₀ヒドロカルビル基である。

【0146】

所望により、本明細書の式(VII)の実施形態において、R⁹は、1つまたは複数のアルコキシ基、シリル基、ハロゲン原子、またはハロゲン含有基で置換されていてもよいC₈～C₂₂ヒドロカルビル基である。

10

20

30

40

50

【0147】

所望により、本明細書の式(VII)または(VIII)の実施形態において、R²およびR³は、独立して、C₁₂～C₂₂ヒドロカルビル基である。

【0148】

所望により、R¹、R²およびR³は、一緒になって、15個以上の炭素原子(例えば、18個以上の炭素原子、20個以上の炭素原子、22個以上の炭素原子、25個以上の炭素原子、30個以上の炭素原子、35以上の炭素原子、38以上の炭素原子、40以上の炭素原子、15～100の炭素原子、25～75の炭素原子)を含む。

【0149】

所望により、R²およびR³は、一緒になって、15個以上の炭素原子(例えば、18個以上の炭素原子、20個以上の炭素原子、22個以上の炭素原子、25個以上の炭素原子、30個以上の炭素原子、35以上の炭素原子、38以上の炭素原子、40以上の炭素原子、15～100の炭素原子、25から75の炭素原子)を含む。 10

【0150】

所望により、R⁸、R⁹およびR¹⁰は、一緒になって、15個以上の炭素原子(例えば、18個以上の炭素原子、20個以上の炭素原子、22個以上の炭素原子、25個以上の炭素原子、30個以上の炭素原子、35個以上の炭素原子、38個以上の炭素原子、40個以上の炭素原子、15～100個の炭素原子、25～75個の炭素原子)を含む。

【0151】

所望により、Qがフルオロフェニル基である場合、R²はC₁～C₄₀直鎖アルキル基ではない(あるいは、R²は置換されていてもよいC₁～C₄₀直鎖アルキル基ではない)。 20

【0152】

所望により、R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷は、それぞれ、アリール基(例えば、フェニルまたはナフタレン-2-イル)であり、R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷の少なくとも1個は、少なくとも1個のフッ素原子で置換されており、好ましくはR⁴、R⁵、R⁶およびR⁷は、それぞれ、パーフルオロアリール基(例えば、パーフルオロフェニルまたはパーフルオロナフタレン-2-イル)である。

【0153】

所望により、Qは、それぞれ、アリール基(例えば、フェニルまたはナフタレン-2-イル)であり、少なくとも1つのQは、少なくとも1つのフッ素原子で置換されており、好ましくはQは、それぞれ、パーフルオロアリール基(例えば、パーフルオロフェニルまたはパーフルオロナフタレン-2-イル)である。 30

【0154】

所望により、R¹は、メチル基であり；R²は、C₆～C₅₀アリール基であり；R³は、独立して、C₁～C₄₀直鎖状アルキルまたはC₅～C₅₀-アリール基である。

【0155】

所望により、R²およびR³は、それぞれ独立して、非置換であるか、またはハロゲン化物、C₁～C₃₅アルキル、C₅～C₁₅アリール、C₆～C₃₅アリールアルキル、C₆～C₃₅アルキルアリールの少なくとも1つで置換されており、R²およびR³は、20以上炭素原子を含む。 40

【0156】

所望により、Qは、独立して、水素化物、架橋または非架橋ジアルキルアミド、ハロゲン化物、アルコキシド、アリールオキシド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ハロカルビル、置換ハロカルビル、またはハロ置換-ヒドロカルビルラジカルである。ただし、Qがフルオロフェニル基である場合、R²は、C₁～C₄₀直鎖アルキル基ではなく、好ましくはR²は置換されていてもよいC₁～C₄₀直鎖アルキル基ではなく(または、Qが置換フェニル基である場合、R²は、C₁～C₄₀直鎖アルキル基ではなく、好ましくはR²は置換されていてもよいC₁～C₄₀直鎖アルキル基ではない)。所望により、Qがフルオロフェニル基である場合(または、Qが置換フェニル基である場合)、R²は、 50

メタ置換および/またはパラ置換フェニル基であり、該メタ置換基およびパラ置換基は、独立して、置換されていてもよいC₁～C₄₀ヒドロカルビル基（例えば、C₆～C₄₀アリール基または直鎖アルキル基、C₁₂～C₃₀アリール基または直鎖アルキル基、C₁₀～C₂₀アリール基または直鎖アルキル基）、置換されていてもよいアルコキシ基、または置換されていてもよいシリル基である。所望により、Qは、それぞれ、1～30個の炭素原子を有するフッ素化ヒドロカルビル基であり、より好ましくはQは、それぞれ、フッ素化アリール（例えば、フェニルまたはナフタレン-2-イルなど）基であり、最も好ましくはQは、それぞれ、パーカルオロアリール（例えば、フェニルまたはナフタレン-2-イル）である。適当な[M_t^k+Q_n]^d-の例は、米国特許第5,447,895号に開示されている二ホウ素化合物も挙げられ、これは参照により本明細書に完全に組み込まれる。所望により、少なくとも1つのQは置換フェニルではない。所望により、Qのすべては、置換フェニルではない。所望により、少なくとも1つのQはパーカルオロフェニルではない。所望により、Qのすべては、パーカルオロフェニルではない。

【0157】

本発明のいくつかの実施形態において、R¹はメチルではなく、R²はC₁₈アルキルではなく、R³はC₁₈アルキルではなく、あるいは、R¹はメチルではなく、R²はC₁₈アルキルではなく、R³はC₁₈アルキルではなく、少なくとも1つのQは置換フェニルではなく、所望によりQのすべては、置換フェニルではない。

【0158】

式(I I I)および式(V)～(V I I I)における有用なカチオン成分は、下記式で表されるものを含む。

10

20

30

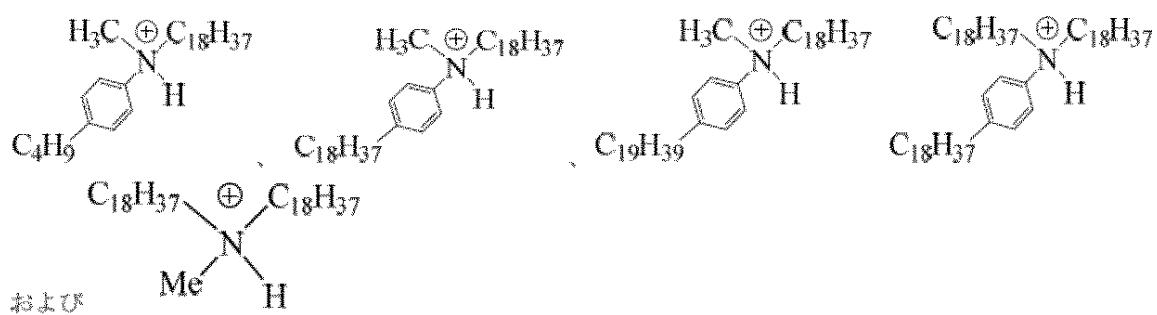
40

50

| | | | | | |
|----|--|----|--|----|--|
| 10 | | 11 | | 12 | |
| 13 | | 14 | | 15 | |
| 16 | | 17 | | 18 | |
| 19 | | 20 | | 21 | |
| 22 | | 23 | | 24 | |
| 25 | | 26 | | 27 | |
| 29 | | 28 | | 30 | |
| 31 | | 32 | | 33 | |
| 34 | | 35 | | 36 | |

【0159】

式(IICI)および式(V)~(VIIII)における有用なカチオン成分は、下記式で表されるものを含む。



本明細書に記載の活性化剤のアニオン成分は、式 $[M t^k + Q_n]^d$ により表されるも

のを含む。式中、 k は 1、2、または 3 であり； n は 1、2、3、4、5、または 6 であり（好ましくは 1、2、3、または 4）、（好ましくは k はであり； n は 4、5、または 6 であり、好ましくは M が B である場合、 n は 4 である）； M は、元素の周期表の第 1 3 族から選択される元素であり、好ましくはホウ素またはアルミニウムであり、 Q は、独立して、水素化物、架橋または非架橋ジアルキルアミド、ハロゲン化物、アルコキシド、アリールオキシド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ハロカルビル、置換ハロカルビル、およびハロ置換ヒドロカルビルラジカルであり、該 Q は、20 個までの炭素原子を有し、ただし、1 回以下の出現で Q はハロゲン化物である。好ましくは、 Q は、それぞれ、1 ~ 20 個の炭素原子を有していてもよいフッ素化ヒドロカルビル基であり、より好ましくは、 Q は、それぞれ、フッ素化アリール基であり、最も好ましくは、 Q は、それぞれパーカルオロアリール基である。好ましくは、少なくとも 1 つの Q は、パーカルオロフェニルなどの置換フェニルではなく、好ましくは Q のすべては、パーカルオロフェニルなどの置換フェニルではない。

【0160】

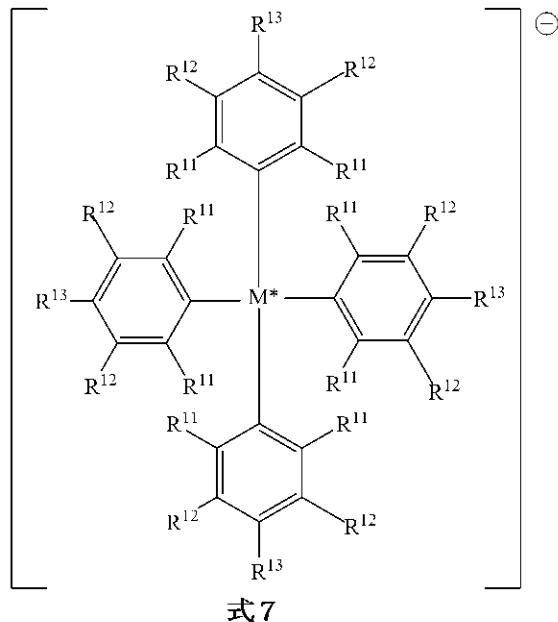
一実施形態において、ボレート活性化剤は、テトラキス（ヘプタフルオロナフト-2-イル）ボレートを含む。

【0161】

一実施形態において、ボレート活性化剤は、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを含む。

【0162】

本明細書に記載の非配位アニオン活性化剤で使用するアニオンは、以下の式 7 により表されるものを含む：



10

20

30

[式中：

M^* は、第 1 3 族原子、好ましくは B または A_1 、好ましくは B であり；

R^{11} は、それぞれ独立して、ハロゲン化物、好ましくはフッ化物であり；

R^{12} は、それぞれ独立して、ハロゲン化物、 $C_6 \sim C_{20}$ 置換芳香族ヒドロカルビル基、または式 - $O - Si - R^a$ であらわされるシロキシ基であり、ここに、 R^a は $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビルまたはヒドロカルビルシリル基であり、好ましくは R^{12} はフッ化物またはパーカルオロフェニル基であり；

R^{13} は、それぞれ、ハロゲン化物、 $C_6 \sim C_{20}$ 置換芳香族ヒドロカルビル基、または式 - $O - Si - R^a$ で表されるシロキシ基であり、ここに、 R^a は $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカル

40

50

ビルまたはヒドロカルビルシリル基であり、好ましくは R¹⁻³ は、フッ化物または C₆ パーフルオロ芳香族ヒドロカルビル基であり；

ここで、R¹⁻² および R¹⁻³ は、1つまたは複数の飽和または不飽和の置換または非置換環を形成していてもよく、好ましくは R¹⁻² および R¹⁻³ はパーフルオロ化フェニル環を形成する。好ましくは、アニオンは、700 g / モルより大きい分子量を有し、好ましくは、M^{*} 原子上の少なくとも 3 つの置換基は、それぞれ、180 立方 より大きい分子体積を有する。】

【0163】

「分子体積」は、本明細書において、溶液中の活性化剤分子の空間的立体体積の近似値として使用される。異なる分子体積を有する置換基を比較すると、より小さい分子体積を有する置換基は、より大きな分子体積を有する置換基と比較して「かさばらない (less bulky)」と見なされる。逆に、分子体積が大きい置換基は、分子体積が小さい置換基よりも「かさ高い (more bulky)」と見なすことができる。

【0164】

分子体積は、「A Simple "Back of the Envelope" Method for Estimating the Densities and Molecular Volumes of Liquids and Solids」 Journal of Chemical Education, Vol. 71(11), Nov. 1994, pp. 962-964 に記載のように計算することができる。立方 の単位での分子体積 (MV) は、式 : MV = 8 . 3 V_s を使用して計算される。ここで、V_s はスケーリングされた体積である。V_s は、構成原子の相対体積の合計であり、以下の相対体積の表 A を使用して、置換基の分子式から計算される。縮合環の場合、V_s は縮合環ごとに 7 . 5 % 減少する。アニオンの計算された合計 MV は、置換基あたりの MV の合計である。例えば、パーフルオロフェニルの MV は 183³ であり、テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレートの計算された合計 MV は 183³ の 4 倍、即ち 732³ である。

表A

| 元素 | 相対体積 |
|----------------|------|
| H | 1 |
| 1st 短期、LiからF | 2 |
| 2nd 短期、NaからCl | 4 |
| 1st 長周期、KからBr | 5 |
| 2nd 長周期、RbからI | 7.5 |
| 3rd 長周期、CsからBi | 9 |

10

20

30

40

50

表B

| イオン | ホウ素置換基の構造 | 各置換基の分子式 | N_s | サブセット毎のMV(Å³) | 計算された合計MV(Å³) |
|---------------------------------------|-----------|---------------|----------|---------------|---------------|
| テトラキス(パーフルオロフェニル)ボレート | | C6F5 | 22 | 183 | 732 |
| トリス(パーフルオロフェニル)-(パーフルオロフタレン-2-(n)ボレート | | C6F5 C10F7 | 22 34 | 183 261 | 810 |
| (パーフルオロフェニル)トリス-(パーフルオロフタレン-2-(n)ボレート | | C6F5 C10F7 | 22 34 | 183 261 | 966 |
| テトラキス(パーフルオロフタレン-2-(n)ボレート | | C10F7 | 34 | 261 | 1044 |
| テトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート | | C12F9 | 42 | 349 | 1396 |
| $[(C_6F_5(C_6F_5)_2)_4B]$ | | C12F13 | 62 | 515 | 2060 |

【0165】

活性化剤は、例えば、 $[M_2HTH]^+ [NCA]^-$ を使用するイオン対の形で重合に添加することができる。ここに、ジ(水素化牛脂)メチルアミン(「M₂HTH」)カチオンは、塩基性脱離基と、遷移金属錯体力カチオンおよび[NCA]⁻を形成する遷移金属錯体上で反応する。あるいは、遷移金属錯体は、B(C₆F₅)₃などの中性NCA前駆体と反応させて、錯体からアニオン基を引き抜いて活性化種を形成することができる。有用な活性化剤は、ジ(水素化牛脂)メチルアンモニウム[テトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート](すなわち[M₂HTH]B(C₆F₅)₄)およびジ(オクタデシル)トリルアンモニウム[テトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート](すなわち[DODTH]B(C₆F₅)₄)が含む。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 6 】

本発明において特に有用な活性化剤化合物は、以下の 1 つまたは複数の化合物を含む。
 N , N - ジ (水素化牛脂) メチルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N - メチル - 4 - ノナデシル - N - オクタデシルアニリニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N - メチル - 4 - ヘキサデシル - N - オクタデシルアニリニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N - メチル - 4 - テトラデシル - N - オクタデシルアニリニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N - メチル - 4 - ドデシル - N - オクタデシルアニリニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N - メチル - 4 - デシル - N - オクタデシルアニリニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N - メチル - 4 - オクチル - N - オクタデシルアニリニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N - メチル - 4 - ヘキシル - N - オクタデシルアニリニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N - メチル - 4 - ブチル - N - オクタデシルアニリニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N - メチル - 4 - オクタデシル - N - デシルアニリニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N - メチル - 4 - ノナデシル - N - ドデシルアニリニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N - メチル - 4 - ノナデシル - N - テトラデシルアニリニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N - エチル - 4 - ノナデシル - N - オクタデシルアニリニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N - メチル - N , N - ジオクタデシルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N - メチル - N , N - ジヘキサデシルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N - メチル - N , N - ジテトラデシルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N - メチル - N , N - ジドデシルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N - メチル - N , N - ジデシルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N - メチル - N , N - ジオクチルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N - エチル - N , N - ジオクタデシルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N , N - ジ (オクタデシル) トリルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N , N - ジ (ヘキサデシル) トリルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
 N , N - ジ (テトラデシル) トリルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、
10
20
30
40
50

N , N - ジ (ドデシル) トリルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、

N - オクタデシル - N - ヘキサデシル - トリルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、

N - オクタデシル - N - ヘキサデシル - トリルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、

N - オクタデシル - N - テトラデシル - トリルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、

N - オクタデシル - N - ドデシル - トリルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、

N - オクタデシル - N - デシル - トリルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、

N - ヘキサデシル - N - テトラデシル - トリルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、

N - ヘキサデシル - N - ドデシル - トリルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、

N - ヘキサデシル - N - デシル - トリルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、

N - テトラデシル - N - ドデシル - トリルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、

N - テトラデシル - N - デシル - トリルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、

N - ドデシル - N - デシル - トリルアンモニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、

N - メチル - N - オクタデシルアニリニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、

N - メチル - N - ヘキサデシルアニリニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、

N - メチル - N - テトラデシルアニリニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、

N - メチル - N - ドデシルアニリニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、

N - メチル - N - デシルアニリニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート] 、および

N - メチル - N - オクチルアニリニウム [テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレート]
【 0 1 6 7 】

さらなる有用な活性化剤および合成非芳香族炭化水素可溶性活性化剤は、2019年4月25日に出願されたUSSN16/394,166、2019年4月25日に出願されたUSSN16/394,186、および2019年4月25日に出願されたUSSN16/394,197に記載されており、これらは参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 1 6 8 】

同様に、特に有用な活性化剤は、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) ボレートおよびジメチルアニリニウムテトラキス (ヘプタフルオロナフタレン - 2 - イル) ボレートも含む。有用な活性化剤のより詳細な説明については、WO2004/026921の72ページ段落 [0 0 1 1 9] ~ 81ページ段落 [0 0 1 5 1] を参照されたい。本発明の実施において使用できるさらに有用な活性化剤のリストは、WO2004/046214の72ページ段落 [0 0 1 7 7] ~ 74ページ段落 [0 0 1 7 8] に見ることができる。

【 0 1 6 9 】

有用な活性化剤の説明については、USS8,658,556およびUSS6,211,1

10

20

30

40

50

05を参照されたい。

【0170】

本明細書で使用される好ましい活性化剤は、N-メチル-4-ノナデシル-N-オクタデシルベンゼンアミニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、N-メチル-4-ノナデシル-N-オクタデシルベンゼンアミニウムテトラキス(パーフルオロナフタレン-2-イル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロナフタレン-2-イル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(パーフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(パーフルオロナフタレン-2-イル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(パーフルオロフェニル)ボレート、[Me₃NH⁺][B(C₆F₅)₄-]；1-(4-(トリス(ペントフルオロフェニル)ボレート)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)ピロリジニウム；テトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、4-(トリス(ペントフルオロフェニル)ボレート)-2,3,5,6-テトラフルオロピリジンを含む。
10

【0171】

好ましい実施形態において、活性化剤は、トリアリールカルベニウム(例えば、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス-(2,3,4,6-テトラフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(パーフルオロナフタレン-2-イル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート)を含む。
20

【0172】

他の実施形態において、活性化剤は、1つまたは複数の、トリアルキルアンモニウムペントフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジアルキルアニリニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス(パーフルオロナフタレン-2-イル)ボレート、N,N-ジメチル-(2,4,6-トリメチルアニリニウム)テトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、トリアルキルアンモニウムテトラキス-(2,3,4,6-テトラフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジアルキルアンモニウムテトラキス-(2,3,4,6-テトラフルオロフェニル)ボレート、トリアルキルアンモニウムテトラキス(パーフルオロナフタレン-2-イル)ボレート、N,N-ジアルキルアンモニウムテトラキス(パーフルオロナフタレン-2-イル)ボレート、トリアルキルアンモニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、N,N-ジアルキルアンモニウムテトラキス(パーフルオロビフェニル)ボレート、トリアルキルアンモニウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、N,N-ジアルキルアンモニウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、N,N-ジアルキルアンモニウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、ジ-(i-プロピル)アンモニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート(ここに、アルキルはメチル、エチル、プロピル、n-ブチル、sec-ブチル、またはt-ブチルである)を含む。
30
40

【0173】

典型的な活性化剤対触媒比、例えば全てのNCA活性化剤対触媒比は、約1:1のモル比である。別の好ましい範囲は、0.1:1~100:1、または0.5:1~200:1まで、または1:1~500:1まで、または1:1~1000:1までを含む。特に有用な範囲は、0.5:1~10:1、好ましくは1:1~5:1である。

【0174】

触媒化合物をアルモキサンとNCAの組み合わせと組み合わせさせることも、本開示の範囲内である（例えば、イオン化活性化剤と組み合わせたアルモキサンの使用について記載している、U.S. 5,153,157；U.S. 5,453,410；E.P. 0573120B1；W.O. 1994/007928；およびW.O. 1995/014044を参照）。それらの開示は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【0175】

オプションのスカベンジャー、コアクチベーター、連鎖移動剤

活性化剤化合物に加えて、スカベンジャーまたはコアクチベーターを使用することができる。スカベンジャーは、典型的には、不純物を除去して重合を促進するために添加される化合物である。いくつかのスカベンジャーは活性化剤としても機能し得、コアクチベーターとも称される。活性触媒を形成するために、スカベンジャーではないコアクチベーターを活性化剤と組み合わせて使用することもできる。いくつかの実施形態において、コアクチベーターを遷移金属化合物と予備混合して、アルキル化遷移金属化合物を形成することができる。

【0176】

コアクチベーターは、メチルアルモキサンなどのアルモキサン、修飾メチルアルモキサンなどの修飾アルモキサン、およびトリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、およびトリイソプロピルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリ-n-デシルアルミニウムまたはトリ-n-ドデシルアルミニウムなどのアルキルアルミニウムを含む。コアクチベーターは、プレ触媒がジヒドロカルビルまたはジヒドリド錯体ではない場合、典型的には、ルイス酸活性化剤およびイオン活性化剤と組み合わせて使用される。コアクチベーターは、しばしば、フィードまたはリアクター内の不純物を不活性化するためのスカベンジャーとしても使用される。

【0177】

スカベンジャーまたはコアクチベーターとして使用できるアルミニウムアルキルまたは有機アルミニウム化合物は、例えば、トリメチルアルミニウム、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-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、およびジエチル亜鉛などのジアルキル亜鉛を含む。

【0178】

連鎖移動剤は、本明細書に記載の組成物および/またはプロセスで使用することができる。有用な連鎖移動剤は、典型的には、水素、アルキルアルモキサン、式A1R₃、ZnR₂（式中、Rは、それぞれ独立して、C1～C8脂肪族ラジカル、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチルまたはそれらの異性体）またはそれらの組み合わせ、例えばジエチル亜鉛、トリメチルアルミニウム、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、またはそれらの組み合わせなどである。

【0179】

重合プロセス

溶液重合プロセスを使用して、当業者に知られている任意の適切な方法で、本明細書に開示される重合反応を実施することができる。特定の実施形態において、重合プロセスは、連続重合プロセスで実施することができる。用語「バッチ」は、重合反応の終結時に完全な反応混合物が重合反応容器から取り出されるプロセスを意味する。対照的に、連続重合プロセスでは、1つまたは複数の反応物が反応容器に連続的に導入され、ポリマー生成物を含む溶液が同時にまたはほぼ同時に取り出される。溶液重合は、生成されたポリマーが、不活性溶媒もしくはモノマーまたはそれらのブレンドなどの液体重合媒体に可溶である重合プロセスを意味する。溶液重合は典型的に均一である。均一重合は、ポリマー生成物が重合媒体に溶解されるものである。かかる系は、J. Vladimir Oliveira, et al., Ind. Eng. Chem. Res., v.29, 2000, pg. 4627に記載されている。

【0180】

典型的な溶液プロセスでは、触媒成分、溶媒、モノマー、および水素（使用する場合）

10

20

30

40

50

を、加圧下で 1 つまたは複数の反応器に供給する。反応器内の温度制御は、一般に、重合熱と、反応器の内容物を冷却するための反応器ジャケットまたは冷却コイルによる反応器冷却、自動冷却、予冷供給、液体媒体（希釀剤、モノマーまたは溶媒）または 3 つすべての組み合わせにより冷却される反応器とのバランスにより得られる。予冷された供給物を備えた断熱反応器も使用できる。モノマーは、第 1 の反応器に供給される前に溶媒に溶解／分散されるか、または反応混合物に溶解される。溶媒とモノマーは一般に、反応器に投入する前に潜在的な触媒毒を除去するために精製される。供給原料は、第 1 の反応器に供給する前に加熱または冷却することができる。追加のモノマーおよび溶媒を第 2 の反応器に添加することができ、それを加熱または冷却することができる。触媒／活性化剤は、最初の反応器に供給するか、2 つの反応器に分割することができる。溶液重合では、生成されたポリマーは溶融し、反応器条件下で溶媒に溶解したままになり、ポリマー溶液（流出物とも称される）を形成する。

【 0 1 8 1 】

本発明の溶液重合プロセスは、1 つ以上の攪拌重合反応器を含む攪拌タンク反応器システムを使用する。一般に、反応器は、反応物の完全な混合を達成する条件下で操作されるべきである。複数反応器システムでは、第 1 の重合反応器は、好ましくはより低い温度で作動する。各反応器の滞留時間は、反応器の設計と容量に依存する。触媒／活性化剤は、最初の反応器のみに供給するか、または 2 つの反応器に分割することができる。別の実施形態において、ループ反応器およびプラグフロー反応器を本発明に使用することができる。

【 0 1 8 2 】

次いで、ポリマー溶液を反応器から流出物の流れとして排出し、典型的には配位極性化合物を用いて重合反応をクエンチして、さらなる重合を防止する。反応器システムから排出されると、ポリマー溶液は熱交換器システムを通過し、揮発分除去システムおよびポリマー仕上げプロセスに送られる。液相分離の下流で除去された希薄相および揮発物は、重合供給の一部として再利用することができる。

【 0 1 8 3 】

重合体は、重合体を流出液の他の成分から分離することにより、反応器の流出液または混合流出液から回収することができる。従来の分離手段を使用することができる。例えば、ポリマーは、非溶媒、例えばイソプロピルアルコール、アセトン、または n - ブチルアルコールで凝集させることによって流出物から回収することができ、または溶媒または他の媒体を熱または蒸気で熱および真空ストリッピングすることによってポリマーを回収することができる。酸化防止剤などの 1 つまたは複数の従来の添加剤を、回収手順中にポリマーに組み込むことができる。低臨界溶液温度（L C S T）の使用とそれに続く揮発分除去などの他の回収方法も考えられます。

【 0 1 8 4 】

重合反応を行うための適切な希釀剤／溶媒には、非配位性の不活性液体が含まれる。特定の実施形態において、本明細書に開示される溶液重合反応のための反応混合物は、少なくとも 1 つの炭化水素溶媒を含み得る。例として、直鎖および分岐鎖炭化水素、例えばイソブタン、ブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、オクタン、ドデカン、およびそれらの混合物；環状および脂環式炭化水素、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、およびそれらの混合物、例えば市販されているもの（Isopar（商標））；ハロゲン化およびパーアハロゲン化炭化水素、例えばパーアフルオロ C₄ ~ C₁₀ アルカン、クロロベンゼン、およびそれらの混合物；芳香族およびアルキル置換芳香族化合物、例えばベンゼン、トルエン、メシチレン、エチルベンゼン、キシレン、およびそれらの混合物である。前述の炭化水素溶媒のいずれかの混合物も使用することができる。適切な溶媒は、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - オクテン、1 - デセン、およびそれらの混合物を含む。別の実施形態において、溶媒は芳香族ではなく、好ましくは芳香族は、溶媒の重量に基づいて、1 重量 % 未満、好ましくは 0 . 5 重量 % 未満、好ましくは 0 重量 % 未満で溶媒中に存在する。

10

20

30

40

50

【0185】

本明細書に開示されている重合方法および溶液重合条件を使用して、任意のオレフィン供給物を重合することができる。適切なオレフィン供給物は、少なくとも1つの環状オレフィンまたは置換環状オレフィンを含み、任意にヘテロ原子置換を含む、直鎖または分枝、環状または非環状、および末端または非末端であり得る、任意のC₂～C₄₀アルケンを含み得る。より具体的な実施形態において、オレフィン供給物は、C₂～C₂₀アルケン、特に直鎖アルファオレフィン、例えば、エテン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、または1-ドデセンを、環状オレフィン、例えばシクロブテン、シクロペニテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロノネン、シクロデセン、および2-ノルボルネン（これらに限定されない）と組み合わせて含む。他の適切なオレフィンモノマーは、エチレン性不飽和モノマー、4～18個の炭素原子を有するジオレフィン、共役または非共役ジエン、ポリエン、およびビニルモノマーを含み得る。非限定的なオレフィンモノマーは、ノルボルナジエン、イソブチレン、イソブレン、ビニルベンゾシクロブタン、スチレン、アルキル置換スチレン、エチリデンノルボルネン、およびジシクロペニタジエンをも含み得る。単一のオレフィンモノマーまたはオレフィンモノマーの任意の混合物は、本明細書の開示に従って重合され得る。

10

【0186】

ある実施形態において、環状オレフィンは、置換または非置換のC₄～C₂₀環状オレフィンから選択され、好ましくは少なくとも1つのC₄～C₈環状構造を含む。ある実施形態において、環状オレフィンは、シクロペニテンまたはC₁～C₁₀アルキル置換シクロペニテンであり、ただし、好ましくは置換がsp²炭素原子上にはない。

20

【0187】

ある実施形態において、環状オレフィンは、構造全体で複数の環を形成する架橋炭化水素基を含む環状オレフィンである二環式オレフィンを含む、置換または非置換のC₆～C₂₀多環式オレフィンである。ある実施形態においても、環状オレフィンはノルボルネンまたはC₁～C₁₀アルキル置換ノルボルネンであり、ただし、置換は好ましくはsp²炭素原子上にはない。

【0188】

好ましい環状オレフィンは、シクロペニテンおよび2-ノルボルネンを含む。

【0189】

本発明に有用な好ましいジオレフィンモノマーは、架橋ポリマーを形成するためにポリマーに容易に組み込むことができる少なくとも2つの不飽和結合を少なくとも2つ有する任意の炭化水素構造（好ましくはC₅～C₃₀）を含む。かかるポリエンの例としては、1,4-ジエン（例えば、ブタジエン、1,4-ペニタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,10-ウンデカジエン、1,11-ドデカジエン、1,12-トリデカジエン、1,13-テトラデカジエン）および特定の多環脂環式縮合および架橋環ジエン（例えば、テトラヒドロインデン、ジビニルベンゼン、ノルボルナジエン、メチルテトラヒドロインデン；ジシクロペニタジエン；ビシクロ-(2.2.1)-ヘプタ-2,5-ジエン）；およびアルケニル-、アルキリデン-、シクロアルケニル-、およびシクロアルキリエンノルボルネン[例えば、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-プロベンチル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-(4-シクロペニテニル)-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン、および5-ビニル-2-ノルボルネンを含む]）が挙げられる。

30

【0190】

別として、ジエンは、本明細書で製造されるコポリマーには存在しない。

【0191】

本明細書で有用なモノマーの組み合わせは、エチレンおよび環状オレフィン、環状オレフィンを含むプロピレン；環状オレフィンを含むエチレンおよびプロピレンを含む。

40

【0192】

50

好みしい重合は、所望のポリマーを得るのに適した任意の温度および／または圧力で行うことができる。本明細書に開示される重合プロセスでの使用に適した溶液重合条件は、約0～約300まで、または約50～約250まで、または約70～約200まで、または約90～約180まで、または約90～約140まで、または約120～約140までの範囲の温度が含まれる。圧力は、約0.1 MPa～約1.5 MPa、または約0.2 MPa～約1.2 MPa、または約0.5 MPa～約1.0 MPa、または約1 MPa～約7 MPaの範囲であり得る。重合時間（滞留時間）は、約300分まで、特に約5分～約250分、または約10分～約120分の範囲である。

【0193】

少量の水素、例えば、反応器に供給される全溶液に基づいて百万分の1～5,000重量部(ppm)を、反応器システムの供給流の1つ以上に添加して、メルトイインデックスおよび／または分子量分布の制御を改善することができる。いくつかの実施形態において、溶液重合プロセスにおいて水素を反応容器に含めることができる。様々な実施形態によれば、反応混合物中の水素ガスの濃度は、約5,000ppmまで、または約4,000ppmまで、または約3,000ppmまで、または約2,000ppmまで、または約1,000ppmまで、または約500ppmまで、または約200ppmまで、または約100ppmまで、または約50ppmまで、または約10ppmまで、または約1ppmまでの範囲であり得る。いくつかのまたは他の実施形態において、水素ガスは、約0.007～345kPa、または約0.07～172kPa、または約0.7～70kPaの分圧で反応容器内に存在し得る。いくつかの実施形態において、プロセスは水素の添加を排除する。

10

【0194】

好みしい実施形態において、重合は：1) 100以上（好みしくは120以上、好みしくは140以上）の温度で行われる；2) 大気圧～1.8 MPa（好みしくは0.35～1.8 MPa、好みしくは0.35～1.0 MPa、好みしくは0.45～6 MPa、好みしくは0.5～4 MPa）の圧力で行われる；3) 脂肪族炭化水素溶媒中で行われる（例えば、イソブタン、ブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、オクタン、ドデカン、およびそれらの混合物；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などの環状および脂環式炭化水素、およびそれらの混合物；好みしくは、芳香族（トルエンなど）は、好みしくは溶媒中に存在し、その重量に基づいて、1重量%未満、好みしくは0.5重量%未満、好みしくは0.1重量%未満、好みしくは0重量%である。）；4) 使用される場合、エチレンは重合反応器中に6モル／リットル以下の濃度で存在する）。5) 重合は、好みしくは1つの反応ゾーンで起こる。6) 触媒化合物の生産性は、触媒1kg当たりポリマー50,000kg以上（好みしくは、触媒1kg当たりポリマー100,000kg以上、触媒1kg当たりポリマー150,000kg以上、触媒1kg当たりポリマー200,000kg以上など）である。）。

20

30

【0195】

より特定の実施形態において、本明細書に開示される反応混合物中に存在する1つまたは複数のオレフィンモノマーは、少なくとも1つの環状オレフィンと、任意にエチレンおよび／またはプロピレンと、任意にブテン、ヘキセンおよびオクテンなどの1つまたは複数のアルファオレフィンとを含む。さらに具体的な実施形態において、1つまたは複数のオレフィンモノマーは、環状オレフィンおよびエチレンおよび／またはプロピレンを含み得る。さらに具体的な実施形態において、1つまたは複数のオレフィンモノマーは、エチレンと、シクロペンテンおよび／または2-ノルボルネンなどの1つまたは複数の環状オレフィンとを含み得る。さらに具体的な実施形態において、1つまたは複数のオレフィンモノマーは、プロピレンと、シクロペンテンおよび／または2-ノルボルネンなどの1つまたは複数の環状オレフィンとを含み得る。

40

【0196】

溶液プロセスによって製造されるポリマーの分子量分布は、異なる条件下で、最も頻繁

50

には異なる温度および／またはモノマー濃度で制御される複数の反応器でポリマーを製造することによって有利に制御することができる。これらの条件は、生成されるポリマー画分の分子量と密度を決定する。異なるフラクションの相対量は、各反応器のプロセス条件を調整することによって制御される。典型的に使用されるプロセス条件は、各反応器内の触媒の種類と濃度、および反応器の滞留時間を含む。一の実施形態において、重合プロセスは、直列構成または並列構成のいずれかで接続された少なくとも2つの反応器を含む。

【0197】

本明細書の実施形態において、本発明は、上述のように、モノマー、および任意にコモノマーを、活性化剤および少なくとも1つの触媒化合物を含む触媒系と接触させる重合プロセスに関する。触媒化合物および活性化剤は、任意の順序で組み合わせることができ、典型的にはモノマーと接触させる前に組み合わせる。一の実施形態において、触媒および活性化剤は、触媒を担持溶媒に溶解することによって均一な触媒溶液を調製する必要なく、乾燥粉末またはスラリーの形態で重合反応器に供給することができる。

10

【0198】

本発明の重合プロセスは、当技術分野で知られている任意の方法で行うことができる。当技術分野で知られているいずれの懸濁、均一、バルク、溶液、スラリー、または気相重合プロセスを使用することができる。このようなプロセスは、バッチ、セミバッチ、または連続モードで実行できる。均一重合プロセスが好ましい。（均一重合プロセスは、好ましくは、生成物の少なくとも90重量%が反応媒体に溶解するプロセスである。）有用な実施形態において、プロセスは溶液プロセスである。

20

【0199】

「反応ゾーン」（「重合ゾーン」とも称する）は、重合が起こる容器、例えばバッチ反応器である。複数の反応器が直列構成または並列構成で使用される場合、各反応器は個別の重合ゾーンと見なされる。バッチ反応器と連続反応器の両方での多段階重合では、各重合段階は個別の重合ゾーンと見なされる。好ましい実施形態において、重合は1つの反応ゾーンで起こる。一の実施形態において、複数の反応器が重合プロセスで使用される。

20

【0200】

必要に応じて、1つまたは複数のスカベンジャー、水素、アルミニウムアルキル、シラン、または連鎖移動剤（例えば、アルキルアルモキサン、式 $A_1 R_3$ または $Z_n R_2$ （式中、Rは、それぞれ独立して、C₁～C₈脂肪族基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルオクチルまたはそれらの異性体）、またはジエチル亜鉛、メチルアルモキサン、トリメチルアルミニウム、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、またはそれらの組み合わせ）などの、他の添加剤を用いてもよい。

30

【0201】

本発明の方法は、環状オレフィンのホモポリマー、およびエチレンと環状オレフィン、プロピレンと環状オレフィンのコポリマーを調製するために使用することができ、例えば、約0.900～0.970 g / cm³、特に0.915～0.965 g / cm³の密度を有するポリマーを生成するためにアルファ-オレフィンを含み得る。このようなポリマーは、ASTMD-1238の方法によって測定されるメルトインデックスが、例えば、約0.1～200 dg / 分の範囲、特に約0.5～120 dg / 分の範囲であり得る。ポリマーは、狭いまたは広い分子量分布で製造することができる。例えば、ポリマーは、約1.5～10の範囲、特に約2～7の範囲のMWDを有し得る。本発明の方法は、狭い分子分布のポリマーの製造に特に有用であると考えられる。

40

【0202】

本発明の方法は、例えば、約0.84～0.970 g / cm³、特に0.88～0.965 g / cm³の密度を有する、エチレンおよび／またはプロピレンの環状オレフィン共重合体、ならびに環状オレフィンとエチレンおよび／またはプロピレンおよび追加のアルファ-オレフィンとの共重合体を調製するのに用いることができる。かかるポリマーは、ASTMD-1238の方法によって測定されるメルトインデックスが0.1以下、約0.5～120 dg / 分の範囲である。

50

【0203】

ポリオレフィン製品

本発明はまた、本明細書に記載の方法によって生成されるものの組成物にも関する。本明細書に記載の方法は、環状オレフィンのポリマーおよびコポリマーを製造するために使用することができる。調製できるポリマーは、環状モノマーのホモポリマー、および環状オレフィンとC₂～C₂₀オレフィンとのコポリマーを含む。本明細書で調製できるポリマーは、環状オレフィンおよびエチレンと、任意のC₄～C₂₀オレフィンとのコポリマー；環状オレフィンとプロピレンと、任意のC₄～C₂₀オレフィンとの共重合体；環状オレフィン、エチレン、およびプロピレンと、任意のC₄～C₂₀オレフィンとの共重合体を含む。

10

【0204】

好ましくは、ジエンは、本明細書で製造されるポリマー組成物には存在しない。

【0205】

好ましい実施形態において、本明細書に記載の方法により得られるポリマーは、0.1mol以上の環状オレフィンモノマー、または0.2mol以上以上の環状オレフィンモノマー、または0.5mol以上以上の環状オレフィンモノマー、または1.0mol以上以上の環状オレフィンモノマー、または2.0mol以上以上の環状オレフィンモノマー、または3.0mol以上以上の環状オレフィンモノマー、または5mol以上以上の環状オレフィンモノマー、または10mol以上以上の環状オレフィンモノマー、または15mol以上以上の環状オレフィンモノマー、または20mol以上以上の環状オレフィンモノマー、または30mol以上以上の環状オレフィンモノマー、または40mol以上以上の環状オレフィンモノマー、または50mol以上以上の環状オレフィンモノマー、または60mol以上以上の環状オレフィンモノマー、または70mol以上以上の環状オレフィンモノマー、または80mol以上以上の環状オレフィンモノマー、または90mol以上以上の環状オレフィンモノマー、または100molの環状オレフィンを含み得る。

20

【0206】

分子量（重量平均分子量（M_w）、数平均分子量（M_n）、z平均分子量（M_z））および分子量分布（PDI = MWD = M_w / M_n）（ポリマーの多分散性（PDI）とも称される）は、下記する線状ポリスチレン標準に対するゲル透過クロマトグラフィーにより測定される。

30

【0207】

好ましい実施形態において、本明細書に記載のプロセスは、エチレンと環状オレフィンとを含むコポリマーを生成し、環状オレフィンは、C₅～C₂₀環状オレフィン、好ましくはシクロペンテンおよび/または2-ノルボルネンであり、該コポリマーは3,000g/mol以上、あるいは5,000g/mol以上、あるいは10,000g/mol以上、あるいは50,000g/mol以上、あるいは75,000g/mol以上、あるいは100,000g/mol以上、あるいは200,000g/mol以上、あるいは2,000,000g/mol以上のM_nを有し、1.0～1.0の間、あるいは1.5～5.0の間、あるいは1.8～3.0の間のM_w/M_nを有し、環状オレフィン含量は、0.05～99モル%、あるいは0.1～50モル%、あるいは0.2～40モル%、あるいは0.3～30mol%、あるいは0.5～20mol%であり得る。環状オレフィンは、1,2結合（二重結合を横切る）または1,3結合（転位による）、または両方の組み合わせによって組み込まれ得る。

40

【0208】

好ましい実施形態において、本明細書に記載のプロセスは、エチレン、環状オレフィン、および1つまたは複数の追加のC₃～C₁₂アルファオレフィンを含むコポリマーを生成し、環状オレフィンは、C₅～C₂₀環状オレフィン、好ましくはシクロペンテンおよび/または2-ノルボルネンであり、コポリマーは、3,000g/mol以上、あるいは5,000g/mol以上、あるいは10,000g/mol以上、あるいは50,000g/mol以上、あるいは75,000g/mol以上、あるいは100,000g/mol以上、あるいは200,000g/mol以上モル以上、あるいは1.0～1.0の間、あるいは1.5～5.0の間、あるいは1.8～3.0の間のM_w/M_nを有し、環状オレフィン含量は、0.05～99モル%、あるいは0.1～50モル%、あるいは0.2～40モル%、あるいは0.3～30mol%、あるいは0.5～20mol%であり得る。

50

5 . 0 の間、あるいは 1 . 8 ~ 3 . 0 の間の M_w / M_n を有し、環状オレフィン含有量は、0 . 0 5 ~ 9 9 モル%、あるいは 0 . 1 ~ 5 0 モル%まで、あるいは 0 . 2 ~ 4 0 モル%、あるいは 0 . 3 ~ 3 0 モル%、あるいは 0 . 5 ~ 2 0 モル%であり得る。環状オレフィンは、1 , 2 結合(二重骨を横切る)または 1 , 3 結合(転位による)、または両方の組み合わせによって組み込まれ得る。

【0209】

いくつかの実施形態において、エチレンシクロペンテンコポリマーは、約 2 , 0 0 0 ~ 2 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 5 , 0 0 0 ~ 1 , 5 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 1 0 , 0 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 5 0 , 0 0 0 ~ 8 0 0 , 0 0 0 、あるいは約 1 0 0 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 g / モルの M_n を有する。

10

【0210】

いくつかの実施形態において、エチレンシクロペンテンコポリマーは、約 5 , 0 0 0 ~ 4 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 1 0 , 0 0 0 ~ 3 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 2 0 , 0 0 0 ~ 2 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 1 0 0 , 0 0 0 ~ 1 , 5 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは、約 2 0 0 , 0 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル M_w を有する。

【0211】

いくつかの実施形態において、エチレンシクロペンテンコポリマーは、約 1 0 0 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 2 0 0 , 0 0 0 ~ 8 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 3 0 0 , 0 0 0 ~ 6 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 4 0 0 , 0 0 0 ~ 3 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは、約 5 0 0 , 0 0 0 ~ 2 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モルの M_z を有する。

20

【0212】

いくつかの実施形態において、エチレンシクロペンテンコポリマーは、約 1 . 0 ~ 1 0 、あるいは約 1 . 5 ~ 5 . 0 、あるいは約 1 . 8 および 3 . 0 、あるいは約 2 . 0 ~ 4 . 0 の M_w / M_n を有する。

【0213】

いくつかの実施形態において、エチレンシクロペンテンコポリマーは、約 0 . 0 5 ~ 9 9 モル%、あるいは約 0 . 1 ~ 5 0 モル%、あるいは約 0 . 2 ~ 4 0 モル%、あるいは約 0 . 3 ~ 3 0 モル%、あるいは約 0 . 5 モル% ~ 2 0 m o l % のシクロペンテン含有量を有する。いくつかの実施形態において、エチレンシクロペンテンコポリマーは、5 0 モル%未満、あるいは 4 5 モル%未満、あるいは 4 0 モル%未満のシクロペンテン含量を有する。

30

【0214】

シクロペンテンモノマーは、1 , 2 結合(二重骨を横切る)または 1 , 3 結合(転位による)、または両方の組み合わせによって組み込まれ得る。いくつかの実施形態において、エチレンシクロペンテンコポリマーは、主に 1 , 2 結合を有する。好ましくは、1 , 2 結合は、エチレン主鎖に組み込まれた全シクロペンテンの 9 0 %以上、あるいは 9 5 %以上、あるいは 9 8 %以上、あるいは 9 9 %以上である。いくつかの実施形態において、エチレンシクロペンテンコポリマーは、5 %以下、あるいは 3 %以下、あるいは 2 %以下、あるいは 1 %以下、あるいは 0 . 5 %以下の 1 , 3 結合を有する。いくつかの実施形態において、トライアド配列分布(c c c 、 e c e および c c e)は、1 2 %以上、あるいは 1 5 %以上、あるいは 2 0 %以上、あるいは 3 0 %以上の c c c のパーセンテージを有し、これはシクロペンテンユニットのクラスタリングを示す。いくつかの実施形態において、トライアド配列分布は、8 6 %以下、あるいは 8 4 %以下、あるいは 8 0 %以下、あるいは 7 0 %以下、あるいは 6 0 %以下、あるいは 5 0 %以下の e c e のパーセンテージを有し、孤立したシクロペンテンユニットを示す。

40

【0215】

本発明のいくつかの実施形態において、エチレンシクロペンテンコポリマーは、5 モル%超のシクロペンテン含有量、9 0 %以上の 1 , 2 - 結合、1 2 %以上の c c c 配列分布

50

、および 8.6 %以下の e c e 配列分布を有する。

【0216】

本発明のいくつかの実施形態において、エチレンシクロペンテンコポリマーは、5.0 モル%未満のシクロペンテン含有量、9.0 %以上の 1 , 2 - 結合、12 %以上の c c c 配列分布、および 8.6 %以下の e c e 配列分布を有する。

【0217】

好ましい実施形態において、エチレンシクロペンテンコポリマーは：

- a . 5 , 0 0 0 g / モル超、あるいは 1 0 , 0 0 0 g / モル超、あるいは 1 0 0 , 0 0 0 g / モル超、あるいは 1 5 0 , 0 0 0 g / モル超の M_n ;
- b . 1 0 , 0 0 0 g / モル超、あるいは 2 0 , 0 0 0 g / モル超、あるいは 2 0 0 , 0 0 0 g / モル超、あるいは 3 0 0 , 0 0 0 g / モル超の M_w ;
- c . 約 1 ~ 1 0 、あるいは約 1 . 5 ~ 5 . 0 、あるいは約 1 . 8 ~ 3 . 0 、あるいは約 2 . 0 ~ 4 . 0 の M_w / M_n ;
- d . 0 . 1 モル%以上、上限 5.0 モル%以下、あるいは 4.5 モル%以下のシクロペンテン含有量；
- e . ポリマーに組み込まれた全シクロペンテン単位の約 9.0 %以上でシクロペンテン 1 , 2 結合

を有する。

【0218】

いくつかの実施形態において、エチレンノルボルネンコポリマーは、約 2 , 0 0 0 ~ 1 , 5 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 5 , 0 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 1 0 , 0 0 0 ~ 8 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 2 0 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 、あるいは約 3 0 , 0 0 0 ~ 3 0 0 , 0 0 0 g / モル。

【0219】

いくつかの実施形態において、エチレンノルボルネンコポリマーは、約 5 , 0 0 0 ~ 3 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 1 0 , 0 0 0 ~ 2 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 2 0 , 0 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 5 0 , 0 0 0 ~ 8 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは、約 1 0 0 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 g / モルの M_w を有する。

【0220】

いくつかの実施形態において、エチレンノルボルネンコポリマーは、約 1 0 , 0 0 0 ~ 3 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 2 0 , 0 0 0 ~ 2 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 5 0 , 0 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 1 0 0 , 0 0 0 ~ 8 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 2 0 0 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 g / モルの M_z を有する。

【0221】

いくつかの実施形態において、エチレンノルボルネンコポリマーは、約 1 . 0 ~ 1 0 、あるいは約 1 . 2 ~ 5 . 0 、あるいは約 1 . 5 ~ 4 . 0 、あるいは約 2 . 0 ~ 3 . 0 の M_w / M_n を有する。

【0222】

いくつかの実施形態において、エチレンノルボルネンコポリマーは、約 0 . 1 ~ 8 0 モル%、あるいは約 1 ~ 7 0 モル%、あるいは約 2 ~ 6 0 モル%、あるいは約 2 ~ 5 0 モル%、あるいは約 5 0 モル%、あるいは約 3 ~ 5 0 モル%、あるいは約 3 ~ 4 5 モル%、あるいは約 4 ~ 4 0 モル%のノルボルネン含有量を有する。

【0223】

いくつかの実施形態において、エチレンノルボルネンコポリマーは、1.0 モル%以上、あるいは 2.0 モル%以上、あるいは 3.0 モル%以上、あるいは 4.0 モル%以上、上限は 9.0 モル%以下、あるいは 8.0 m o l % 以下のノルボルネン含量を有する。

【0224】

いくつかの実施形態においてポリマー内のノルボルネン単位は、独立していても、交互

20

30

40

50

になっていても、ブロックであってもよい。好ましくは、ノルボルネン単位は、10～80%が独立、10～80%が交互、1～50%がブロックであり、独立、交互、およびブロックの合計は100%である。別として、ノルボルネン単位は、20～80%が独立、20～80%が交互、1～45%がブロックであってもよい。

【0225】

本発明のいくつかの実施形態において、エチレンノルボルネンコポリマーは、20モル%以上、あるいは40モル%以上、あるいは45モル%以上、あるいは50モル%以上、あるいは60モル%以上、あるいは70モル%以上ノルボルネン含有量を有する。

【0226】

いくつかの実施形態において、エチレンノルボルネンコポリマーは、約10モル%～90モル%、あるいは約15モル%～約80モル%、あるいは約20モル%～約70モル%、あるいは約20モル%～約60モル%のノルボルネン含量を有する。

【0227】

いくつかの実施形態において、エチレンノルボルネンコポリマーは、30以上、あるいは40以上、あるいは50以上、あるいは60以上、上限200以下のTg()を有する。

【0228】

好ましい実施形態において、エチレンノルボルネンコポリマーは：

- a . 50 , 000 g / モル超、あるいは100 , 000 g / モル超、あるいは150 , 000 g / モル超、あるいは200 , 000 g / モル超のMn；
- b . 100 , 000 g / モル超、あるいは200 , 000 g / モル超、あるいは300 , 000 g / モル超、あるいは400 , 000 g / モル超のMw；
- c . 約1 . 2 ~ 5 . 0、あるいは約1 . 5 ~ 4 . 0、あるいは約2 . 0 ~ 3 . 0のMw / Mn；
- d . 20モル%以上、上限が80モル%以下のノルボルネン含有量；
- e . 10 ~ 80%の独立、10 ~ 80%の交互、1 ~ 50%のブロックであるノルボルネン単位、独立、交互、およびブロックの合計は100%；

を有する。

【0229】

好ましい実施形態において、本明細書に記載のプロセスは、プロピレンと環状オレフィンとを含むコポリマーを生成し、ここで環状オレフィンはC₅～C₂₀環状オレフィン、好ましくはシクロペンテンおよび/または2-ノルボルネンであり、コポリマーは3 , 000 g / mol以上、あるいは5 , 000 g / mol以上、あるいは10 , 000 g / mol以上、あるいは100 , 000 g / mol以上、あるいは75 , 000 g / mol以上、あるいは100 , 000 g / mol以上のMnを有し、1 . 0 ~ 10、あるいは1 . 5 ~ 5 . 0、あるいは1 . 8 ~ 3 . 0のMw / Mnを有し、0 . 05 ~ 99モル%、あるいは0 . 1 ~ 50モル%、あるいは0 . 2 ~ 40モル%、あるいは0 . 3 ~ 30モル%、あるいは0 . 5 ~ 20モル%の環状オレフィン含有量を有する。シクロペンテンは、1 , 2結合または1 , 3結合または両方の組み合わせによって組み込まれ得る。

【0230】

好ましい実施形態において、本明細書に記載の方法は、プロピレンと環状オレフィンとを含み、所望により1つまたは複数の追加のC₄～C₁₂アルファオレフィンをさらに含み、環状オレフィンは、C₅～C₂₀環状オレフィン、好ましくはシクロペンテンおよび/または2-ノルボルネンであり、コポリマーは、3 , 000 g / モル以上、あるいは5 , 000 g / モル以上、あるいは10 , 000 g / モル以上、あるいは50 , 000 g / モル以上、あるいは75 , 000 g / モル以上のMnを有し、あるいは100 , 000 g / モル以上、および1 . 0 ~ 10、あるいは1 . 5 ~ 5 . 0、あるいは1 . 8 ~ 3 . 0のMw / Mn、および0 . 05 ~ 99モル%、あるいは0 . 1 ~ 50モル%、あるいは0 . 2 ~ 40モル%、あるいは0 . 3 ~ 30モル%、あるいは0 . 5 ~ 20モル%の環状オレフィン含有量を有する。シクロペンテンは、1 , 2結合または1 , 3結合または両方の組み合わ

10

20

30

40

50

せによって組み込まれ得る。

【0231】

いくつかの実施形態において、プロピレンシクロペンテンコポリマーは、約1,000～1,000,000g／モル、あるいは約2,000～800,000g／モル、あるいは約3,000～500,000g／モル、あるいは約4,000～100,000、あるいは約5,000～50,000g／モルのM_nを有する。

【0232】

いくつかの実施形態において、プロピレンシクロペンテンコポリマーは、約2,000～2,000,000g／モル、あるいは約4,000～1,500,000g／モル、あるいは約5,000～2,000,000g／モル、あるいは約8,000～500,000g／モル、あるいは、約10,000～200,000g／モルのM_wを有する。
10

【0233】

いくつかの実施形態において、プロピレンシクロペンテンコポリマーは、約5,000～4,000,000g／モル、あるいは約10,000～2,000,000g／モル、あるいは約20,000～1,000,000g／モル、あるいは約25,000～500,000g／モル、あるいは、約30,000～200,000g／モルのM_zを有する。

【0234】

いくつかの実施形態において、プロピレンシクロペンテンコポリマーは、約1.0～1.0、あるいは約1.5～5.0、あるいは約1.8～3.0、あるいは約2.0～4.0のM_w／M_nを有する。
20

【0235】

いくつかの実施形態において、プロピレンシクロペンテンコポリマーは、約0.05～9.9モル%、あるいは約0.1～5.0モル%、あるいは約0.2～4.0モル%、あるいは約0.3～3.0モル%、あるいは約0.5～2.0モル%、あるいは約1.0モル%～約1.0モル%のシクロペンテン含量を有する。シクロペンテンモノマーは、1,2結合（二重結合を横切る）または1,3結合（転位による）、または両方の組み合わせによって組み込まれ得る。いくつかの実施形態において、プロピレンシクロペンテンコポリマーは、主に1,2結合を有する。好ましくは、1,2結合は、プロピレン主鎖に組み込まれた全シクロペンテンの90%以上、あるいは95%以上、あるいは98%以上、あるいは99%以上である。いくつかの実施形態において、プロピレンシクロペンテンコポリマーは、5%以下、あるいは3%以下、あるいは2%以下、あるいは1%以下、あるいは0.5%以下の1,3結合を有する。
30

【0236】

好ましい実施形態において、プロピレンシクロペンテンコポリマーは：
 a. 3,000g／モル超、あるいは5,000g／モル超、あるいは10,000g／モル超のM_n；
 b. 6,000g／モル超、あるいは10,000g／モル超、あるいは20,000g／モル超のM_w；
 c. 約1～10、あるいは約1.5～5.0、あるいは約1.8～3.0、あるいは約2.0～4.0のM_w／M_n；
 d. 0.1モル%以上、上限5.0モル%以下、あるいは4.5モル%以下のシクロペンテン含有量；
 e. ポリマーに組み込まれた全シクロペンテン単位の約90%以上がシクロペンテン1,2結合；
 を有する。
40

【0237】

いくつかの実施形態において、プロピレンノルボルネンコポリマーは、約1,000～1,000,000g／モル、あるいは約2,000～800,000g／モル、あるいは約3,000～500,000g／モル、あるいは約4,000～200,000、あ
50

あるいは約 5 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 g / モルの M_n を有する。

【 0 2 3 8 】

いくつかの実施形態において、プロピレンノルボルネンコポリマーは、約 2 , 0 0 0 ~ 2 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 4 , 0 0 0 ~ 1 , 5 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 5 , 0 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 8 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは、約 1 0 , 0 0 0 ~ 3 0 0 , 0 0 0 g / モルの M_w を有する。

【 0 2 3 9 】

いくつかの実施形態において、プロピレンノルボルネンコポリマーは、約 4 , 0 0 0 ~ 3 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 5 , 0 0 0 ~ 2 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 6 , 0 0 0 ~ 1 , 5 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 1 0 , 0 0 0 ~ 8 0 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは、約 1 0 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 g / モルの M_z を有する。 10

【 0 2 4 0 】

いくつかの実施形態において、プロピレンノルボルネンコポリマーは、約 1 . 0 ~ 1 0 、あるいは約 1 . 2 ~ 5 . 0 、あるいは約 1 . 5 および 4 . 0 、あるいは約 2 . 0 ~ 3 . 0 の M_w / M_n を有する。

【 0 2 4 1 】

いくつかの実施形態において、プロピレンノルボルネンコポリマーは、約 0 . 1 ~ 6 0 モル%、あるいは約 1 ~ 5 0 モル%、あるいは約 2 ~ 4 0 モル%、あるいは約 3 ~ 3 5 モル%、あるいは約 4 ~ 3 0 モル%のノルボルネン含量を有する。

【 0 2 4 2 】

いくつかの実施形態において、プロピレンノルボルネンコポリマーは、約 9 0 ~ 約 1 3 0 の T_m () を有する。他の実施形態において、プロピレンノルボルネンコポリマーは非晶質であり、ポリマー結晶化度を示さない。 20

【 0 2 4 3 】

好みしい実施形態において、プロピレンノルボルネンコポリマーは、
a . 3 , 0 0 0 g / モル超、あるいは 5 , 0 0 0 g / モル超、あるいは 1 0 , 0 0 0 g / モル超の M_n ;

b . 6 , 0 0 0 g / モル超、あるいは 1 0 , 0 0 0 g / モル超、あるいは 2 0 , 0 0 0 g / モル超の M_w ;

c . 約 1 . 2 ~ 5 . 0 、あるいは約 1 . 5 ~ 4 . 0 、あるいは約 2 . 0 ~ 3 . 0 の M_w / M_n ; 30

d . 1 モル%以上、上限 5 0 モル%以下のノルボルネン含有量
を有する。

【 0 2 4 4 】

いくつかの実施形態において、生成されるポリマーは、約 1 0 0 ~ 5 , 0 0 0 g / モル 、あるいは約 2 0 0 ~ 2 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 2 5 0 ~ 1 , 2 0 0 g / モル、あるいは約 3 0 0 ~ 1 , 0 0 0 g / モルの M_n を有するシクロペンテン(ポリシクロペンテン)のホモポリマーである。

【 0 2 4 5 】

いくつかの実施形態において、生成されるポリマーは、約 2 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 3 0 0 ~ 5 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 3 5 0 ~ 2 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 3 0 0 ~ 1 , 0 0 0 g / モルの M_w を有するシクロペンテンのホモポリマーである。 40

【 0 2 4 6 】

いくつかの実施形態において、生成されるポリマーは、約 4 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 5 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 6 0 0 ~ 5 , 0 0 0 g / モル、あるいは約 7 0 0 ~ 1 , 0 0 0 g / モルの M_z を有するシクロペンテンのホモポリマーである。

【 0 2 4 7 】

いくつかの実施形態において、ポリシクロペンテンの M_n は、1 0 0 0 g / モル未満、

10

20

30

40

50

あるいは 800 g / モル未満、あるいは 600 g / モル未満、あるいは 500 g / モル未満であり、 M_n は 200 g / モル以上、あるいは 250 g / モル以上、あるいは 300 g / モル以上である。

【0248】

好ましい実施形態において、本明細書で生成されるポリマーは、ゲル透過クロマトグラフィー (G P C) によって決定される単峰性または多峰性分子量分布を有する。「単峰性」とは、G P C クロマトグラフが 1 つのピークまたは変曲点を有することを意味する。「多峰性」とは、G P C クロマトグラフが少なくとも 2 つのピークまたは変曲点を有することを意味する。変曲点は、曲線の 2 次導関数の符号が変化するポイントである（例えば、負から正へ、または負から正へ）。

10

【0249】

ブレンド

別の実施形態において、本明細書で生成されるポリマー組成物は、フィルム、成形部品、または他の物品に形成される前に、1つまたは複数の追加のポリマーと組み合わされる。他の有用なポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、プロピレンとエチレンのランダムコポリマー、および／またはブテン、および／またはヘキセン、ポリブテン、エチレン酢酸ビニル、LDPE、LLDPE、HDPE、エチレン酢酸ビニル、エチレンメチルアクリレート、アクリル酸のコポリマー、ポリメチルメタクリレートまたは高圧フリーラジカルプロセスによって重合可能なその他のポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリブテン-1、アイソタクチックポリブテン、ABS樹脂、エチレンプロピレンゴム (EPR)、加硫 EPR、EPDM、ブロックコポリマー、スチレン系ブロックコポリマー、ポリアミド、ポリカーボネート、PET樹脂、架橋ポリエチレン、エチレンとビニルアルコールのコポリマー (EVOH)、ポリスチレンなどの芳香族モノマーのポリマー、ポリ-1エステル、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレングリコール、および／またはポリイソブチレンを含む。

20

【0250】

好ましい実施形態において、本明細書で製造されるポリマーは、ブレンド中のポリマーの重量に基づいて、10～99重量%、好ましくは20～95重量%、さらにより好ましくは少なくとも30～90重量%、さらにより好ましくは少なくとも40～90重量%、さらにより好ましくは少なくとも50～90重量%、さらにより好ましくは少なくとも60～90重量%、さらにより好ましくは少なくとも70～90重量%で、上記ブレンド中に存在する。

30

【0251】

上述のブレンドは、本発明のポリマーと、1つ以上のポリマー（上述の）と混合することによって、反応器を直列に接続して反応器ブレンドを作製することによって、または同じ反応器内で2つ以上の触媒を使用して複数のポリマー種を生成することによって製造することができる。ポリマーは、押出機に入る前に一緒に混合することができ、または押出機で混合することができる。あるいは、上記のブレンドは、本発明のポリマーを1つ以上のポリマー（上記の）と混合し、反応器を並列または直列に接続して反応器ブレンドを作ることによって製造することができる。

40

【0252】

ブレンドは、個々の成分を乾式ブレンドし、続いてミキサーで溶融混合することによるか、または成分を、例えば Banbury ミキサー、Haake ミキサー、Brabender 密閉式ミキサー、または単軸または二軸スクリュー押出機などのミキサー（これは、フィルム押出機のホッパーで樹脂の粉末またはペレットをブレンドすることを含み得る、重合プロセスのすぐ下流で使用される配合押出機およびサイドアーム押出機を含み得る。）で直接一緒に混合することによるなど、従来の装置および方法を使用して形成することができる。さらに、必要に応じて、添加剤を、ブレンド、ブレンドの1つまたは複数の成分、および／またはブレンドから形成された製品（フィルムなど）に含めることができる。かかる添加剤は当該技術分野でよく知られており、例えば以下のものを含むことができる。

50

きる。酸化防止剤（例えば、BASFから入手可能なIRGANOXTM 1010またはIRGANOXTM 1076などのヒンダードフェノール）；ホスファイト（例えば、BASFから入手可能なIRGAFOSTM 168）；粘着防止添加剤；ポリブテン、テルペン樹脂、脂肪族および芳香族炭化水素樹脂、アルカリ金属およびステアリン酸グリセロール、ならびに水素化ロジンなどの粘着付与剤；紫外線安定剤；熱安定剤；プロッキング防止剤；離型剤；帯電防止剤；顔料；着色剤；染料；ワックス；シリカ；フィラー；タルクなど。

【0253】

フィルム

具体的には、前述のポリマーまたはそのブレンドなどの前述のポリマーのいずれも、種々のエンドユース用途に使用することができる。そのような用途には、例えば、単層または多層のインフレーション、押出、および／または収縮フィルムが含まれる。これらのフィルムは、インフレーションバブルフィルム加工技術などの任意の数の周知の押出または共押出技術によって形成することができ、この場合、組成物を環状ダイを通して溶融状態で押し出し、次いで膨張させて一軸または二軸配向溶融物は、冷却される前に管状のインフレーションフィルムを形成する。次に、軸方向にスリットを入れて展開し、平らなフィルムを形成する。フィルムは、続いて、未延伸、一軸延伸、または同程度または異なる程度の二軸延伸することができる。フィルムの1つまたは複数の層は、横方向および／または縦方向に、同じかまたは異なる程度に配向することができる。一軸配向は、典型的な冷間延伸法または熱間延伸法を使用して得ることができる。二軸配向は、テンターフレーム装置またはダブルバブルプロセスを使用して行うことができ、個々の層を一緒にする前または後に行うことができる。例えば、ポリエチレン層を配向ポリプロピレン層上に押出コーティングまたは積層することができ、またはポリエチレンとポリプロピレンと一緒にフィルムに共押し出し、次いで配向することができる。同様に、延伸ポリプロピレンを延伸ポリエチレンに積層するか、または延伸ポリエチレンをポリプロピレン上にコーティングし、任意に組み合わせをさらに延伸することができる。典型的には、フィルムは機械方向（MD）に最大15、好ましくは5～7の比率で配向され、横方向（TD）に最大15、好ましくは7～9の比率で配向される。別の実施形態において、フィルムはMD方向とTD方向の両方に同程度に配向される。

【0254】

フィルムの厚さは、用途によって異なる。しかしながら、通常は、厚さ1～50μmのフィルムが適している。包装用フィルムの厚さは通常10～50μmである。シーリング層の厚さは、典型的には0.2～50μmである。フィルムの内表面と外表面の両方にシール層があってもよく、シール層が内表面または外表面のみに存在してもよい。

【0255】

別の実施形態において、コロナ処理、電子ビーム照射、ガンマ線照射、火炎処理、またはマイクロ波によって、1つまたは複数の層を変更することができる。好ましい実施形態において、表面層の一方または両方がコロナ処理によって変更される。

【0256】

任意の添加剤と組み合せた前述のポリマーおよび組成物のいずれも（例えば、米国特許出願公開第2016/0060430号、段落[0082]～[0093]を参照）、種々のエンドユース用途に使用することができる。かかるエンドユース用途は、当該技術分野で知られている方法によって生成することができる。エンドユース用途には、ポリマー製品および特定のエンドユース用途を持つ製品が含まれる。例示的なエンドユース用途は、フィルム、フィルムベースの製品、おむつバックシート、ハウスラップ、ワイパーおよびケーブルコーティング組成物、成形技術、例えば射出またはブロー成形、押出コーティング、発泡、キャスティング、およびそれらの組み合わせによって形成された物品であり得る。エンドユース用途は、例えばバッグ、包装、パーソナルケアフィルム、パウチ、医療用製品、例えば医療用フィルムおよび静脈内（IV）バッグなどのフィルムから作られた製品も含む。

10

20

30

40

50

【0257】

潤滑剤と粘度調整剤

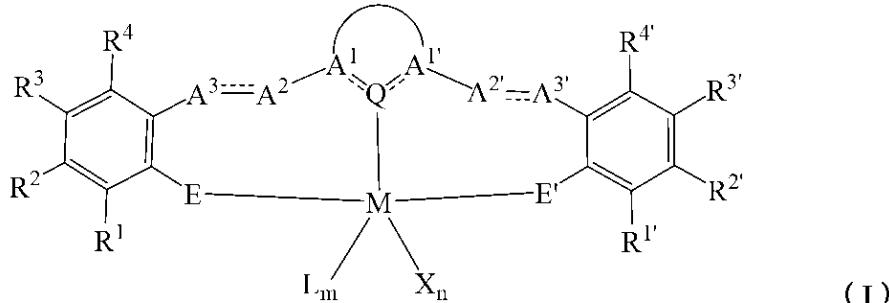
本発明はまた、本明細書に記載のエチレン - 環状モノマーコポリマーと潤滑油とのブレンドを含む潤滑剤組成物を提供する。潤滑油中のエチレン環状単量体共重合体の濃度は5重量%以下である。分岐エチレンコポリマーの潤滑油中の剪断安定指数(30サイクル)は、約10%～約60%であり、100での動粘度は約5cSt～約20cStである。せん断安定性指数(SSII)は、Kurt Orbachディーゼル噴射装置を使用して30サイクルでASTMD6278に従って決定される。動粘度(KV)は、ASTMD445に従って測定される。

【0258】

10

本発明は、下記に関する。

1. 環状オレフィンモノマーおよびC₂～C₂₀アルファオレフィンから選択される任意のコモノマーを、活性化剤および式(I)：



20

[式中：

Mは、3、4、5、または6族の遷移金属またはランタニドであり；

EおよびE'は、それぞれ独立して、O、SまたはN^Rであり、ここに、R⁹は、独立して、水素、C₁～C₄₀ヒドロカルビル、C₁～C₄₀置換ヒドロカルビルまたはヘテロ原子含有基であり；

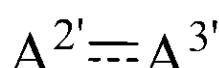
Qは、金属Mと配位結合を形成する、14、15、または16族の原子であり、

30

A¹QA¹'は、3原子架橋により、A²とA²'を連結する、4～40個の非水素原子を含むヘテロサイクリックルイス塩基の一部であり、ここに、Qは、3原子架橋の中心原子であり、A¹およびA¹'は、独立して、C、N、またはC(R²)²であり、R²は、水素、C₁～C₂₀ヒドロカルビル、C₁～C₂₀置換ヒドロカルビルから選択され；



は、2原子架橋によりA¹とE結合アリール基を連結する、2～40個の非水素原子を含む二価の基であり；



40

は、2原子架橋によりA¹'とE'結合アリール基を連結する、2～40個の非水素原子を含む二価の基であり；

Lは、ルイス塩基であり；

Xは、アニオン配位子であり；

nは1、2または3であり；

mは0、1、または2であり；

n+mは4以下であり；

50

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、および $R^{4'}$ は、それぞれ独立して、水素、 $C_1 \sim C_{40}$ ヒドロカルビル、 $C_1 \sim C_{40}$ 置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子、またはヘテロ原子含有基であり；

R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 $R^{1'}$ と $R^{2'}$ 、 $R^{2'}$ と $R^{3'}$ 、 $R^{3'}$ と $R^{4'}$ のうちの1つまたは複数は、結合して、それぞれが5、6、7、または8個の環原子を有する、1つまたは複数の、置換ヒドロカルビル環、非置換ヒドロカルビル環、置換ヘテロサイクリック環、または非置換ヘテロサイクリック環を形成してもよく、ここに、環上の置換は、結合して追加の環を形成してもよく；

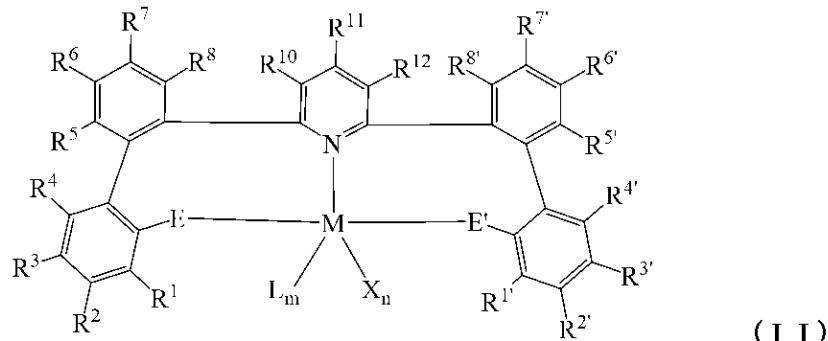
任意の2つのL基は、結合して、二座ルイス塩基を形成してもよく；

X基は、L基に結合して、モノアニオン性二座基を形成してもよく；

任意の2つのX基は、結合して、ジアニオン配位子を形成してもよい。]

により表される触媒化合物を含む触媒系と接触させることを含む、重合方法。

2. 前記触媒化合物は、式(I I)：



[式中：

Mは、3、4、5、または6族の遷移金属またはランタニドであり；

EおよびE'は、それぞれ独立して、O、SまたはNR⁹であり、ここに、R⁹は、独立して、水素、 $C_1 \sim C_{40}$ ヒドロカルビル、 $C_1 \sim C_{40}$ 置換ヒドロカルビルまたはヘテロ原子含有基であり；

Lは、それぞれ独立して、ルイス塩基であり；

nは1、2または3であり；

mは0、1、または2であり；

n+mは4以下であり；

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、および $R^{4'}$ は、それぞれ独立して、水素、 $C_1 \sim C_{40}$ ヒドロカルビル、 $C_1 \sim C_{40}$ 置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子、またはヘテロ原子含有基であり；

R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 $R^{1'}$ と $R^{2'}$ 、 $R^{2'}$ と $R^{3'}$ 、 $R^{3'}$ と $R^{4'}$ の1つまたは複数は、結合して、それぞれが5、6、7、または8個の環原子を有する、1つまたは複数の、置換ヒドロカルビル環、非置換ヒドロカルビル環、置換ヘテロサイクリック環、または非置換ヘテロサイクリック環を形成してもよく、ここに、環上の置換は、結合して追加の環を形成してもよく；

任意の2つのL基は、結合して、二座ルイス塩基を形成してもよく；

X基は、L基に結合して、モノアニオン性二座基を形成してもよく；

任意の2つのX基は、結合して、ジアニオン配位子を形成してもよく；

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 R^{10} 、 R^{11} 、および R^{12} は、それぞれ独立して、水素、 $C_1 \sim C_{40}$ ヒドロカルビル、 $C_1 \sim C_{40}$ 置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基であり；

R^5 と R^6 、 R^6 と R^7 、 R^7 と R^8 、 $R^{5'}$ と $R^{6'}$ 、 $R^{6'}$ と $R^{7'}$ 、 $R^{7'}$ と $R^{8'}$ 、 R^{10} と R^{11} 、または R^{11} と R^{12} の1つまたは複数は、結合して、それぞれが5、6、7、

10

20

30

40

50

または 8 個の環原子を有する、1つまたは複数の、置換ヒドロカルビル環、非置換ヒドロカルビル環、置換ヘテロサイクリック環、または非置換ヘテロサイクリック環を形成してもよく、ここに、環上の置換は、結合して追加の環を形成してもよい。] により表される、項 1 に記載の方法。

3 . M は、H f 、Z r または T i である、項 1 または 2 に記載の方法。

4 .

E および E ' は、それぞれ〇である、項 1 、2 または 3 に記載の方法。

5 . R ¹ および R ¹ ' は、それぞれ独立して、C ₄ ~ C ₄₀ 第三級ヒドロカルビル基である、項 1 、2 、3 、または 4 に記載の方法。

6 . R ¹ および R ¹ ' は、それぞれ独立して、C ₄ ~ C ₄₀ 環式第三級ヒドロカルビル基である、項 1 、2 、3 、または 4 に記載の方法。 10

7 . R ¹ および R ¹ ' は、それぞれ独立して、C ₄ ~ C ₄₀ 多環式第三級ヒドロカルビル基である、項 1 、2 、3 、または 4 に記載の方法。

8 . X は、それぞれ独立して、1 ~ 20 個の炭素原子を有する置換または非置換のヒドロカルビルラジカル、水素化物、アミド、アルコキシド、スルフィド、リン化物、ハロゲン化物、およびそれらの組み合わせ（2つの X は、縮合環または環系の一部を形成してもよい）である、項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

9 . L は、それぞれ独立して、エーテル、チオエーテル、アミン、ホスフィン、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフィド、トリエチルアミン、ピリジン、アルケン、アルキン、アレン、およびカルベン、ならびにそれらの組み合わせ（所望により、2つ以上の L は、縮合環または環系の一部を形成してもよい）である、項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。 20

10 . M は Z r または H f であり、Q は窒素であり、A ¹ および A ¹ ' の両方は炭素であり、E および E ' の両方は酸素であり、R ¹ および R ¹ ' の両方は C ₄ ~ C ₂₀ 環状第三級アルキルである、項 1 に記載の方法。

11 . M は Z r または H f であり、Q は窒素であり、A ¹ および A ¹ ' の両方は炭素であり、E および E ' の両方は酸素であり、R ¹ および R ¹ ' の両方はアダマンタン - 1 - イルまたは置換アダマンタン - 1 - イルである、項 1 に記載の方法。

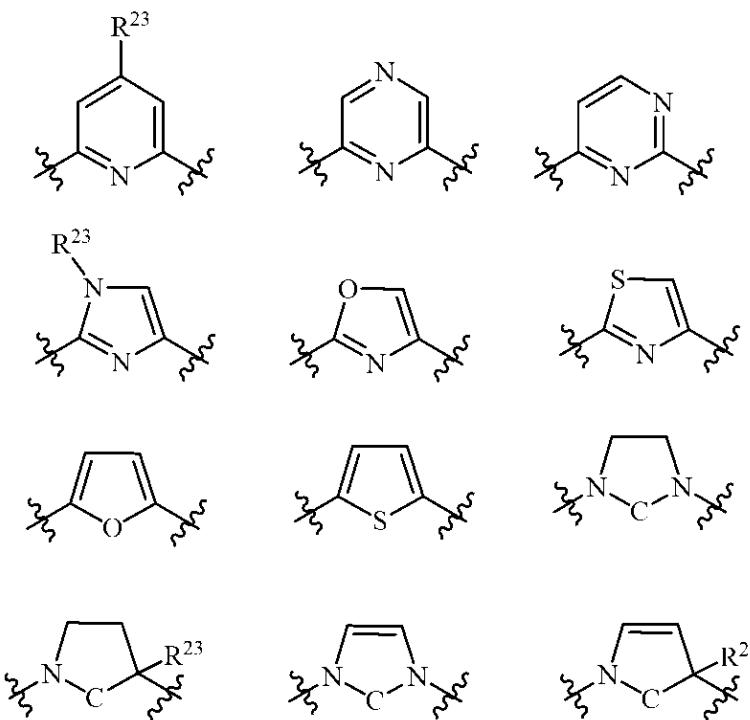
12 . M は Z r または H f であり、Q は窒素であり、A ¹ および A ¹ ' の両方は炭素であり、E および E ' の両方は酸素であり、X はメチルまたはクロロであり、n は 2 である、項 1 に記載の方法。 30

13 . Q は窒素であり、A ¹ および A ¹ ' の両方は炭素であり、R ¹ および R ¹ ' の両方は水素であり、E および E ' の両方は N R ⁹ であり、R ⁹ は C ₁ ~ C ₄₀ ヒドロカルビル、C ₁ ~ C ₄₀ 置換ヒドロカルビル、またはヘテロ原子含有基から選択される、項 1 に記載の方法。

14 . Q は炭素であり、A ¹ および A ¹ ' の両方は窒素であり、E および E ' の両方は酸素である、項 1 に記載の方法。

15 . Q は炭素であり、A ¹ は窒素であり、A ¹ ' は C (R ² ²) であり、E および E ' の両方は酸素であり、R ² ² は水素、C ₁ ~ C ₂₀ ヒドロカルビル、または C ₁ ~ C ₂₀ 置換ヒドロカルビルから選択される、項 1 に記載の方法。 40

16 . ヘテロサイクリックルイス塩基は、下記式：



10

20

[式中、R²³は、それぞれ独立して、水素、C₁～C₂₀アルキル、およびC₁～C₂₀置換アルキルから選択される。]

により表される基から選択される、項1に記載の方法。

17. MはZrまたはHfであり、EおよびE'の両方は酸素であり、R¹およびR^{1'}の両方はC₄～C₂₀環状第三級アルキルである、項2に記載の方法。

18. MはZrまたはHfであり、EおよびE'の両方は酸素であり、R¹およびR^{1'}の両方はアダマンタン-1-イルまたは置換アダマンタン-1-イルである、項2に記載の方法。

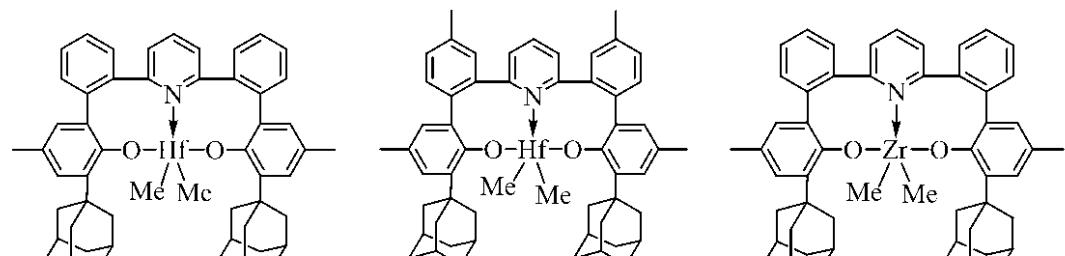
19. MはZrまたはHfであり、EおよびE'の両方は酸素であり、R¹、R^{1'}、R³およびR^{3'}のそれぞれはアダマンタン-1-イルまたは置換アダマンタン-1-イルである、項2に記載の方法。 30

20. MはZrまたはHfであり、EおよびE'の両方は酸素であり、R¹およびR^{1'}の両方はC₄～C₂₀環状第三級アルキルであり、R⁷およびR^{7'}の両方はC₁～C₂₀アルキルである、項2に記載の方法。

21. MはZrまたはHfであり、EおよびE'の両方はOであり、R¹およびR^{1'}の両方はC₄～C₂₀環状第三級アルキルであり、R⁷およびR^{7'}の両方はC₁～C₂₀アルキルである、項2に記載の方法。 40

22. MはZrまたはHfであり、EおよびE'の両方はOであり、R¹およびR^{1'}の両方はC₄～C₂₀環状第三級アルキルであり、R⁷およびR^{7'}の両方はC₁～C₃アルキルである、項2に記載の方法。

23. 触媒化合物は、下記式：

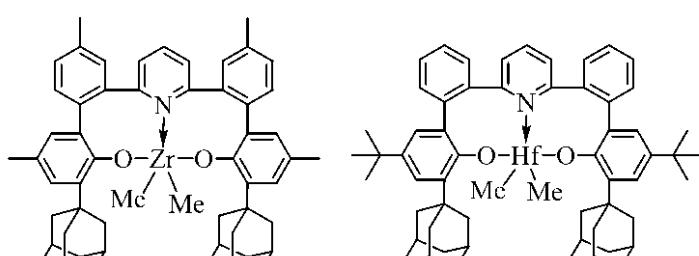


Complex 1

Complex 2

Complex 3

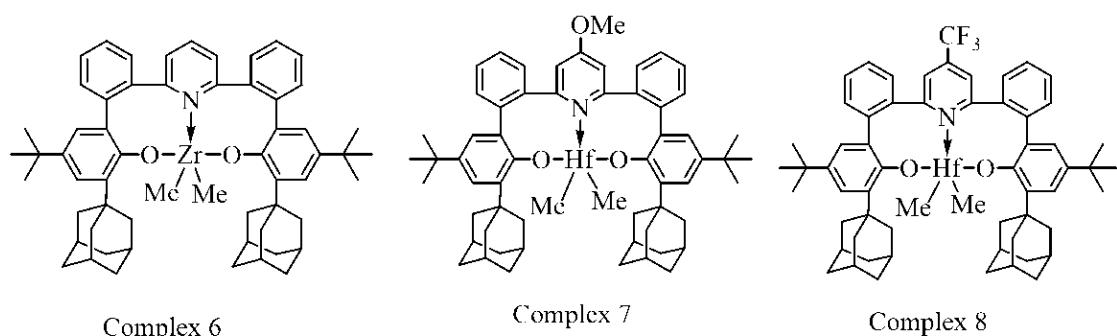
10



Complex 4

Complex 5

20

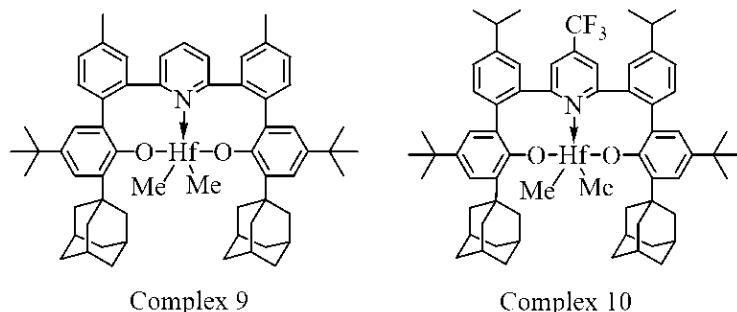


Complex 6

Complex 7

Complex 8

30

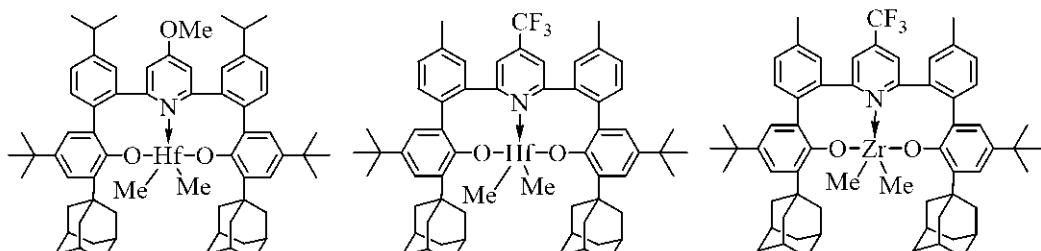


Complex 9

Complex 10

40

50

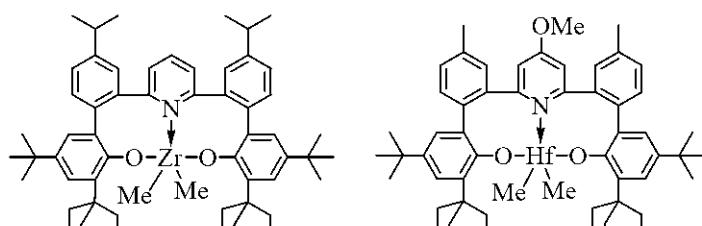


Complex 11

Complex 12

Complex 13

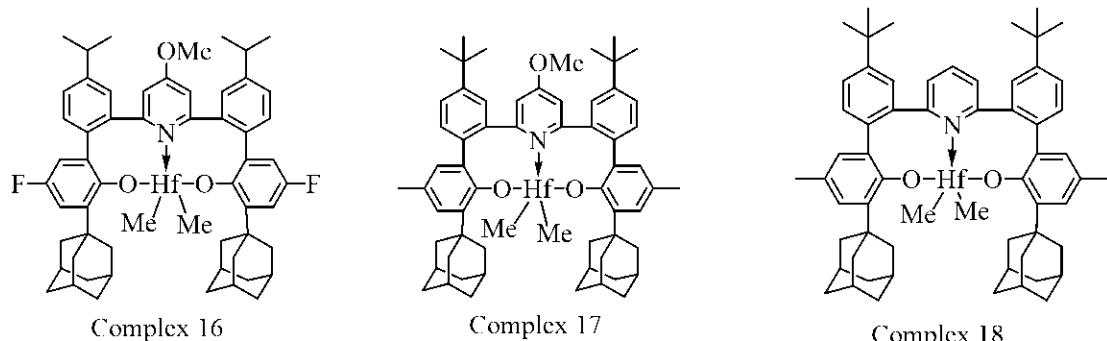
10



Complex 14

Complex 15

20

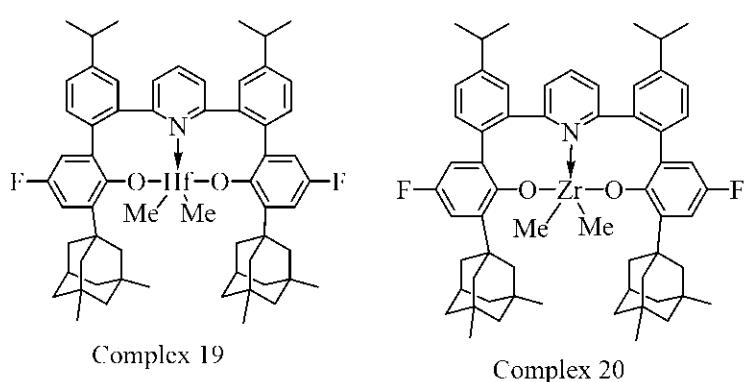


Complex 16

Complex 17

Complex 18

30

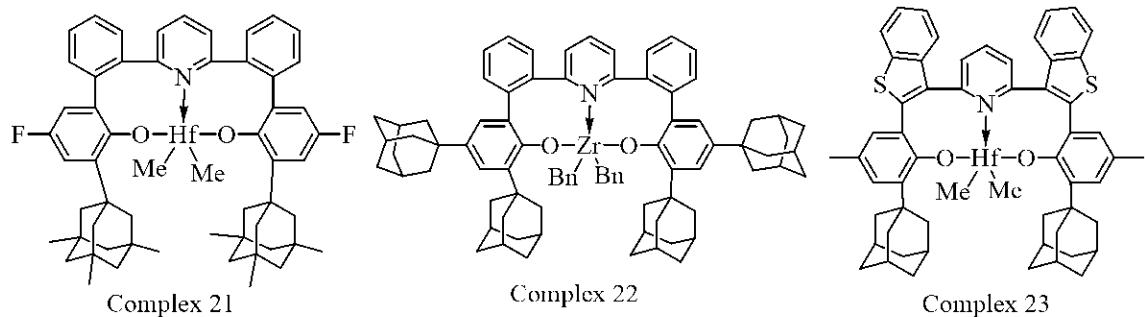


Complex 19

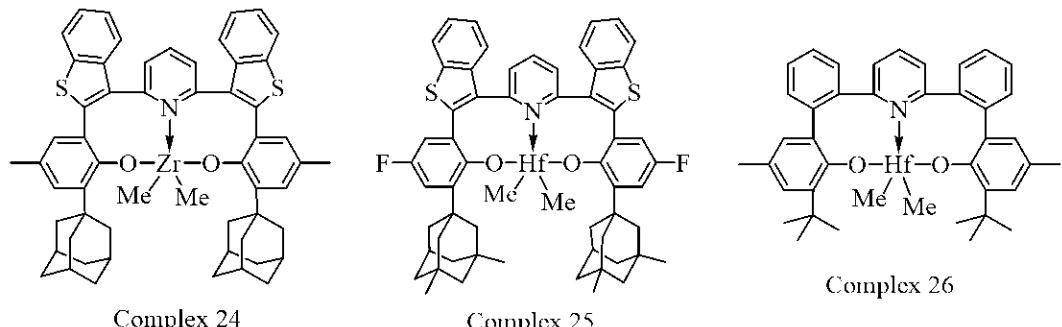
Complex 20

40

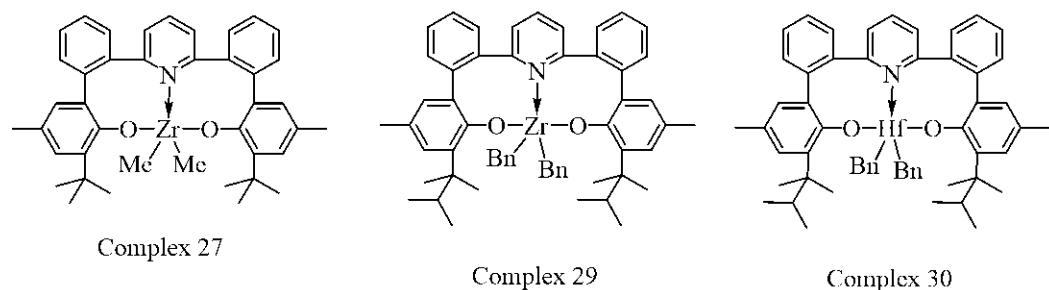
50



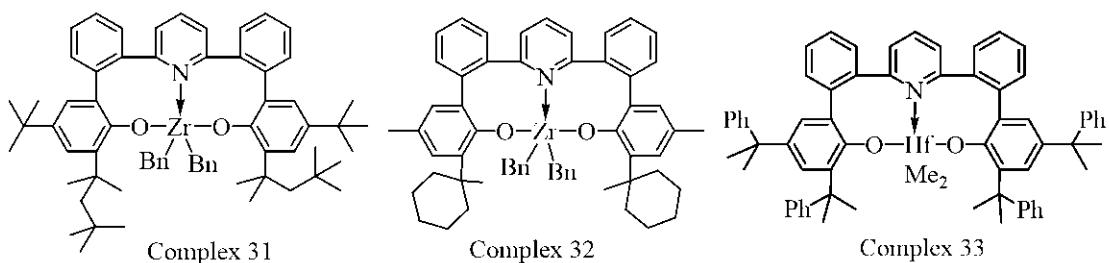
10



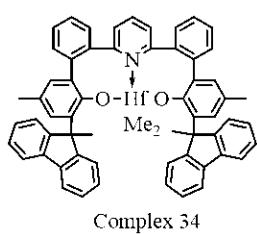
20



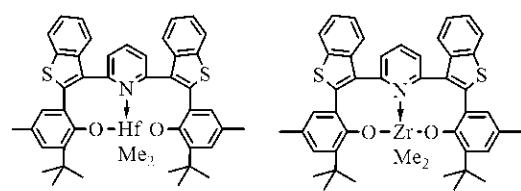
30



40

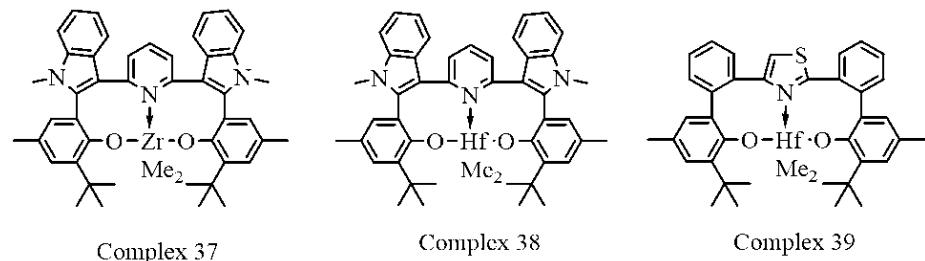


50



Complex 35

Complex 36

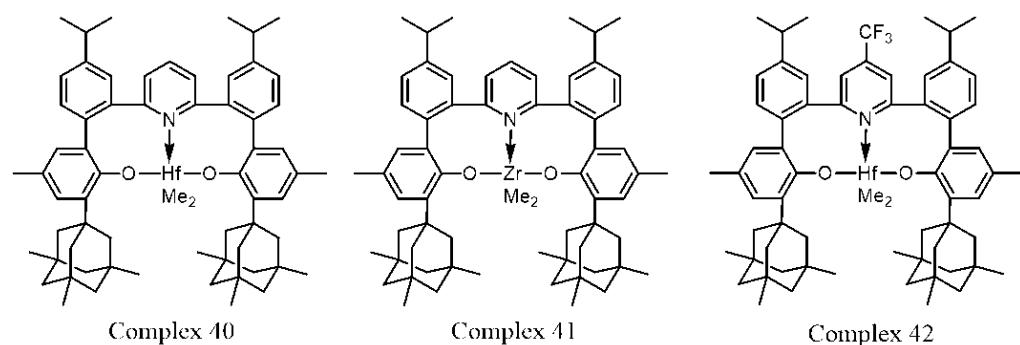


Complex 37

Complex 38

Complex 39

10

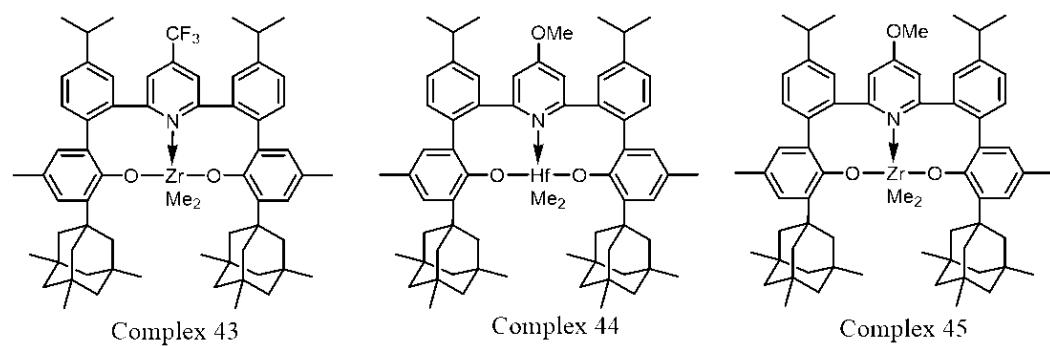


Complex 40

Complex 41

Complex 42

20

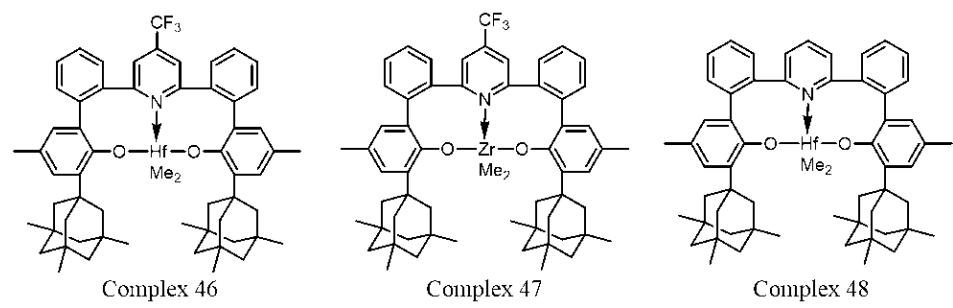


Complex 43

Complex 44

Complex 45

30



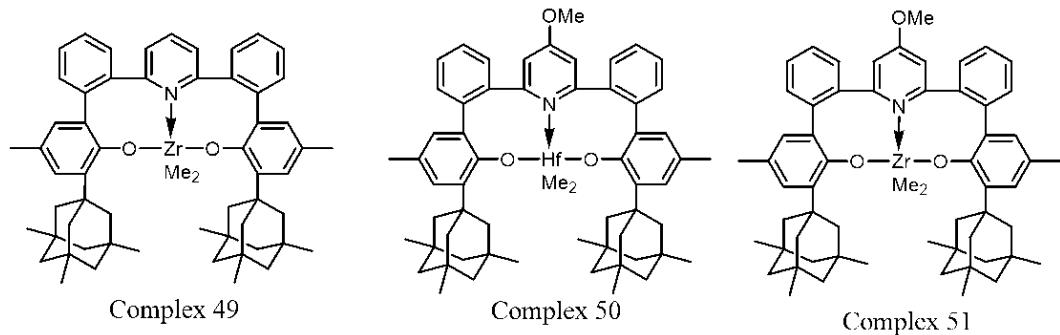
Complex 46

Complex 47

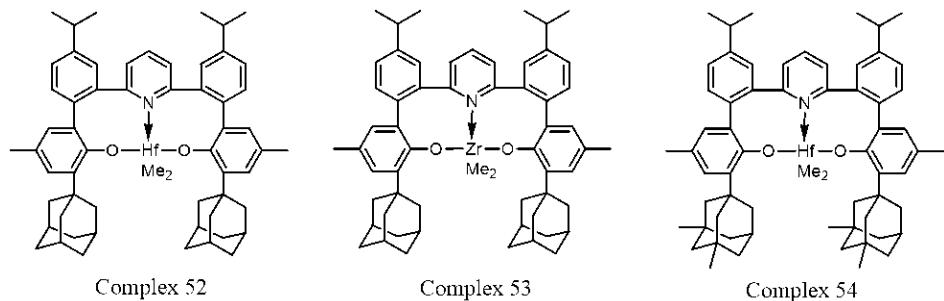
Complex 48

40

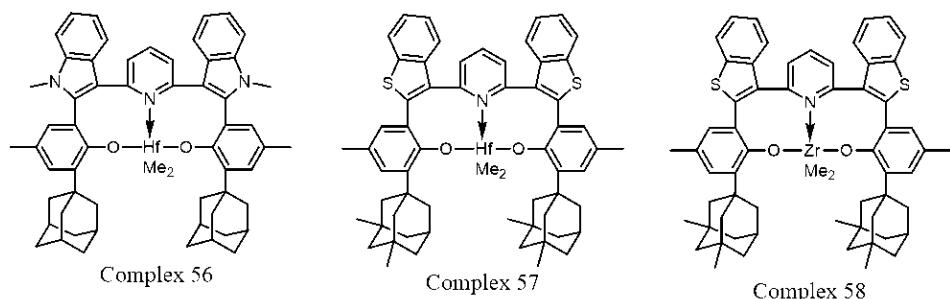
50



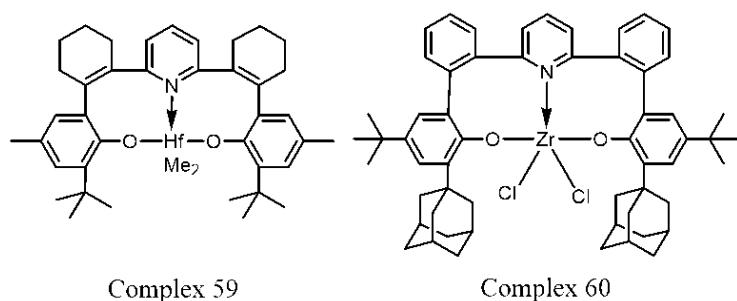
10



20



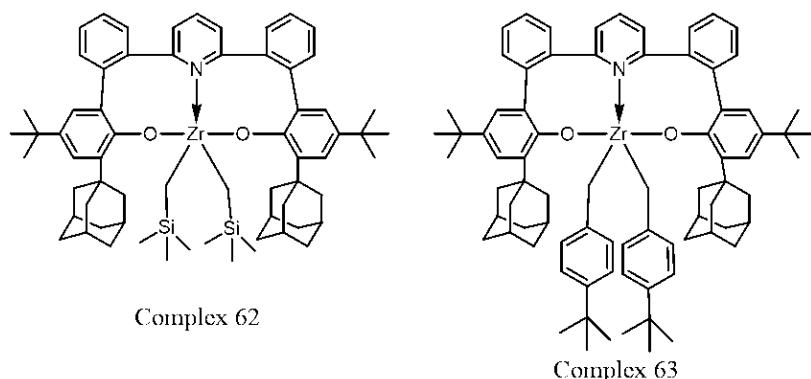
30



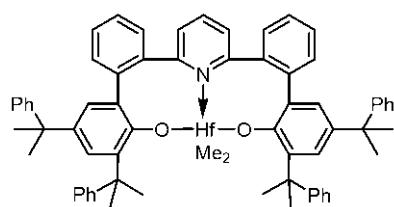
Complex 59

Complex 60

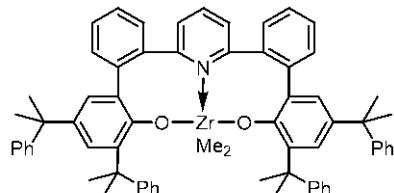
40



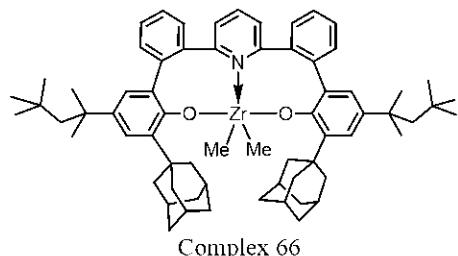
50



Complex 64



Complex 65

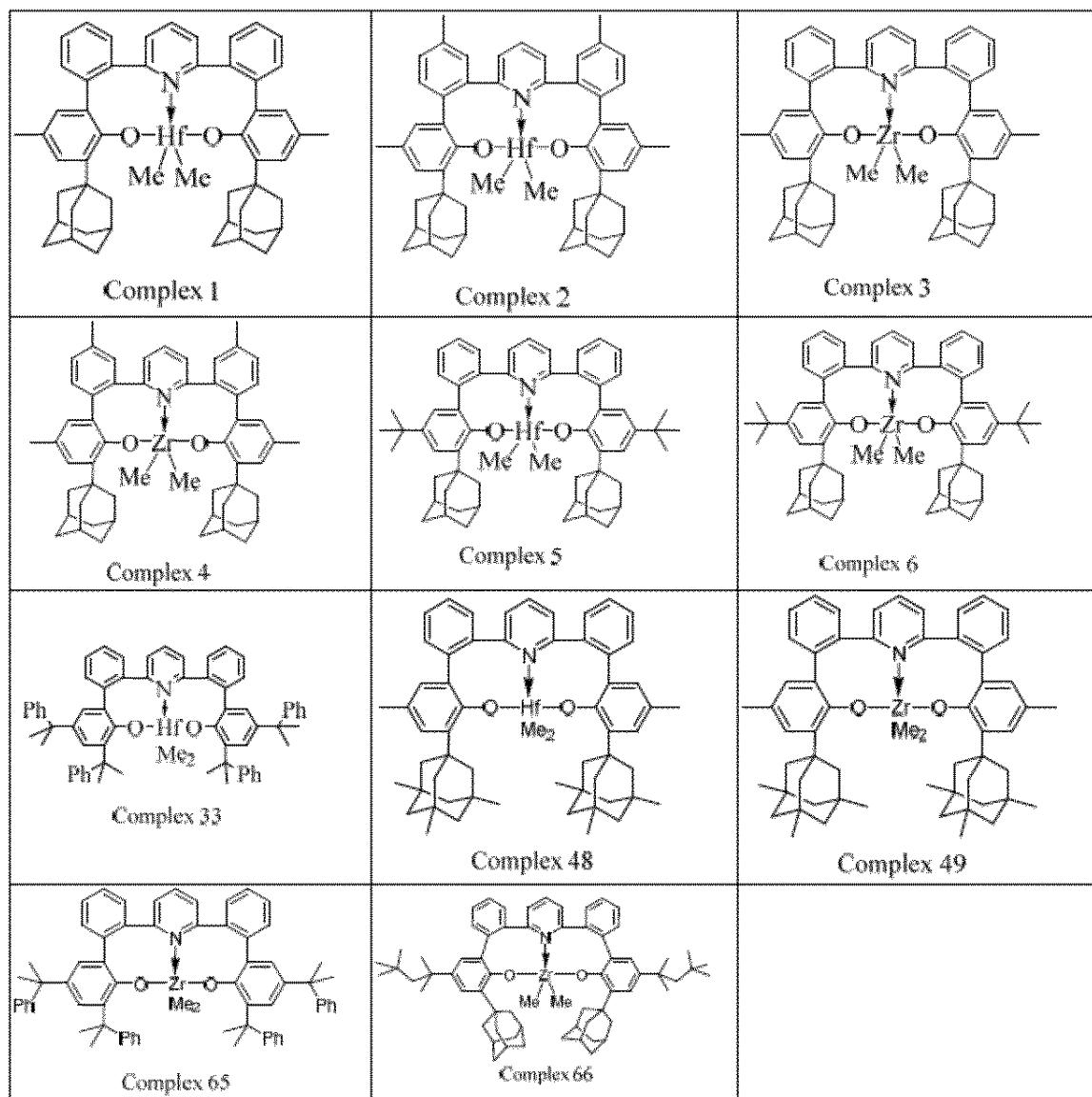


Complex 66

10

により表される基の 1 つまたは複数である、項 1 に記載の方法。

24. 触媒化合物は、下記式：



20

30

40

50

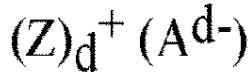
により表される基の 1 つまたは複数である、項 1 に記載の方法。

25 . 活性化剤は、アルモキサンまたは非配位アニオンを含む、項 1 ~ 24 のいずれか 1 項に記載の方法。

26 . 活性化剤は、非芳香族炭化水素溶媒に可溶である、項 1 ~ 24 のいずれか 1 項に記載の方法。

27 . 触媒系は、芳香族溶媒を含まない、項 1 ~ 24 のいずれか 1 項に記載の方法。

28 . 活性化剤は、式：

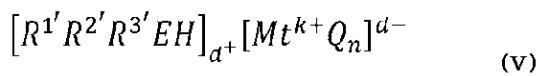


10

[式中、 Z は (L - H) または還元可能なルイス酸であり、 L は中性ルイス塩基であり； H は水素であり； (L - H) ⁺ はブレンステッド酸であり； A ^{d -} は、電荷 d - を有する非配位アニオンであり； d は 1 ~ 3 の整数である。]

により表される、項 1 ~ 27 のいずれか 1 項に記載の方法。

29 . 活性化剤は、式：



20

[式中：

E は、窒素またはリンであり；

d は、1、2、または 3 であり； k は、1、2、または 3 であり； n は、1、2、3、4、5、または 6 であり； n - k = d であり；

R ^{1'}、R ^{2'}、および R ^{3'} は、独立して、1 つまたは複数の、アルコキシ基、シリル基、ハロゲン原子、またはハロゲン含有基により置換されていてもよい、C ₁ ~ C ₅₀ ヒドロカルビル基であり；

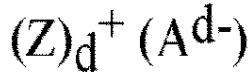
ここに、R ^{1'}、R ^{2'}、および R ^{3'} は、合わせて 15 個以上の炭素原子を含み；

Mt は、元素の周期表の第 13 族から選択された元素であり；

Q は、それぞれ独立して、水素化物、架橋または非架橋ジアルキルアミド、ハロゲン化合物、アルコキシド、アリールオキシド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ハロカルビル、置換ハロカルビル、またはハロ置換ヒドロカルビル基である。]

により表される、項 1 ~ 27 のいずれか 1 項に記載の方法。

30 . 活性化剤は、式：



30

[式中、A ^{d -} は、電荷 d - を有する非配位アニオンであり； d は 1 ~ 3 の整数であり、(Z) _d ⁺ は、

40

50

| | | | | | |
|----|--|----|--|----|--|
| 10 | | 11 | | 12 | |
| 13 | | 14 | | 15 | |
| 16 | | 17 | | 18 | |
| 19 | | 20 | | 21 | |
| 22 | | 23 | | 24 | |
| 25 | | 26 | | 27 | |
| 29 | | 28 | | 30 | |
| 31 | | 32 | | 33 | |
| 34 | | 35 | | 36 | |

の 1 つまたは複数により表される。】

により表される、項 1 ~ 27 のいずれか 1 項に記載の方法。

3.1. 活性化剤は：

N - メチル - 4 - ノナデシル - N - オクタデシルベンゼンアミニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、

N - メチル - 4 - ノナデシル - N - オクタデシルベンゼンアミニウムテトラキス (パーフルオロナフタレン - 2 - イル) ボレート、

ジオクタデシル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、

ジオクタデシルメチルアンモニウムテトラキス (パーフルオロナフタレン - 2 - イル) 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、

トリフェニルカルベニウムテトラキス (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 (パーフルオロナフタレン - 2 - イル) ボレート、

10

20

30

40

50

トリエチルアンモニウムテトラキス(パーグルオロナフタレン-2-イル)ボレート、
トリプロピルアンモニウムテトラキス(パーグルオロナフタレン-2-イル)ボレート、
トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(パーグルオロナフタレン-2-イル)ボレート、

トリ(t-ブチル)アンモニウムテトラキス(パーグルオロナフタレン-2-イル)ボレート、

N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(パーグルオロナフタレン-2-イル)ボレート、

N,N-ジエチルアニリニウムテトラキス(パーグルオロナフタレン-2-イル)ボレート、

N,N-ジメチル-(2,4,6-トリメチルアニリニウム)テトラキス(パーグルオロナフタレン-2-イル)ボレート、

トロピリウムテトラキス(パーグルオロナフタレン-2-イル)ボレート、

トリフェニルカルベニウムテトラキス(パーグルオロナフタレン-2-イル)ボレート、

トリフェニルホスホニウムテトラキス(パーグルオロナフタレン-2-イル)ボレート、

トリエチルシリリウムテトラキス(パーグルオロナフタレン-2-イル)ボレート、

ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(パーグルオロナフタレン-2-イル)ボレート、

トリメチルアンモニウムテトラキス(パーグルオロビフェニル)ボレート、

トリエチルアンモニウムテトラキス(パーグルオロビフェニル)ボレート、

トリプロピルアンモニウムテトラキス(パーグルオロビフェニル)ボレート、

トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(パーグルオロビフェニル)ボレート、

トリ(t-ブチル)アンモニウムテトラキス(パーグルオロビフェニル)ボレート、

N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(パーグルオロビフェニル)ボレート、

N,N-ジエチルアニリニウムテトラキス(パーグルオロビフェニル)ボレート、

N,N-ジメチル-(2,4,6-トリメチルアニリニウム)テトラキス(パーグルオロビフェニル)ボレート、

トロピリウムテトラキス(パーグルオロビフェニル)ボレート、

トリフェニルカルベニウムテトラキス(パーグルオロビフェニル)ボレート、

トリフェニルホスホニウムテトラキス(パーグルオロビフェニル)ボレート、

トリエチルシリリウムテトラキス(パーグルオロビフェニル)ボレート、

ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(パーグルオロビフェニル)ボレート、

[4-t-ブチル-PhNMe₂H][(C₆F₃(C₆F₅)₂)₄B]、

トリメチ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、

トリ(t-ブチル)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-ジメチル-(2,4,6-トリメチルアニリニウム)テトラフェニルボレート、

トロピリウムテトラフェニルボレート、

トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、

トリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、

トリエチルシリリウムテトラフェニルボレート、

ベンゼン(ジアゾニウム)テトラフェニルボレート、

トリメチルアンモニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、

トリエチルアンモニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、

トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、

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

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

10

20

30

40

50

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 - ジメチル - (2 , 4 , 6 - トリメチルアニリニウム) テトラキス (ペンタフル
 オロフェニル) ボレート、
 トロピリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、
 トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、
 トリフェニルホスホニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、
 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、
 ベンゼン (ジアゾニウム) 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 - (2 , 3 , 4 , 6 - テトラフルオロフェニル) ボ
 レート、
 トリプロピルアンモニウムテトラキス - (2 , 3 , 4 , 6 - テトラフルオロフェニル) ボ
 レート、
 トリ (n - ブチル) アンモニウムテトラキス - (2 , 3 , 4 , 6 - テトラフルオロ - フ
 ェニル) ボレート、
 ジメチル (t - ブチル) アンモニウムテトラキス - (2 , 3 , 4 , 6 - テトラフルオロ
 フェニル) ボレート、
 N , N - ジメチルアニリニウムテトラキス - (2 , 3 , 4 , 6 - テトラフルオロフェニ
 ル) ボレート、
 N , N - ジエチルアニリニウムテトラキス - (2 , 3 , 4 , 6 - テトラフルオロフェニ
 ル) ボレート、
 N , N - ジメチル - (2 , 4 , 6 - トリメチルアニリニウム) テトラキス - (2 , 3 ,
 4 , 6 - テトラフルオロフェニル) ボレート、
 トロピリウムテトラキス - (2 , 3 , 4 , 6 - テトラフルオロフェニル) ボレート、
 トリフェニルカルベニウムテトラキス - (2 , 3 , 4 , 6 - テトラフルオロフェニル)
 ボレート、
 トリフェニルホスホニウムテトラキス - (2 , 3 , 4 , 6 - テトラフルオロフェニル)
 ボレート、
 トリエチルシリリウムテトラキス - (2 , 3 , 4 , 6 - テトラフルオロフェニル) ボレ
 ト、
 ベンゼン (ジアゾニウム) テトラキス - (2 , 3 , 4 , 6 - テトラフルオロフェニル)
 ボレート、
 トリメチルアンモニウムテトラキス (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル)
 ボレート、
 トリエチルアンモニウムテトラキス (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル)
 ボレート、
 トリプロピルアンモニウムテトラキス (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル)
 ボレート、
 トリ (n - ブチル) アンモニウムテトラキス (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フ
 ェニル) ボレート、
 トリ (t - ブチル) アンモニウムテトラキス (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フ
 ェニル) ボレート、
 N , N - ジメチルアニリニウムテトラキス (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェ
 ニル) ボレート、
 N , N - ジエチルアニリニウムテトラキス (3 , 5 - ビス (トリフルオロメチル) フェ
 ニル) ボレート、
 N , N - ジメチル - (2 , 4 , 6 - トリメチルアニリニウム) テトラキス (3 , 5 - ビ
 斯 (トリフルオロメチル) フェニル) ボレート、
10
20
30
40
50

トロピリウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、

トリフェニルホスホニウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、

トリエチルシリリウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、

ベンゼン(ジアゾニウム)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、

ジ-(i-プロピル)アンモニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、10

ジシクロヘキシリルアンモニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、

トリ(o-トリル)ホスホニウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、

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

トリフェニルカルベニウムテトラキス(パーフルオロフェニル)ボレート、

1-(4-(トリス(ペントフルオロフェニル)ボレート)-2,3,5,6-テトラフルオロフェニル)ピロリジニウム、

テトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート、

4-(トリス(ペントフルオロフェニル)ボレート)-2,3,5,6-テトラフルオロピリジン、および20

トリフェニルカルベニウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート)

の1つまたは複数の1つまたは複数である、項1~27のいずれか1項に記載の方法。

32. 溶液法である、項1~31のいずれか1項に記載の方法。

33. 約80~約300の温度、約0.35MPa~約1.0MPaの範囲の圧力、および300分以下の滞留時間で行われる、項1~32のいずれか1項に記載の方法。

34. 連続プロセスである、項1~33のいずれか1項に記載の方法。

35. ポリマーは、少なくとも0.1モル%の環状オレフィンを含む、項1~34のいずれか1項に記載の方法。

36. ポリマーは、少なくとも1モル%の環状オレフィンを含む、項1~34のいずれか1項に記載の方法。30

37. ポリマーは、少なくとも10モル%の環状オレフィンを含む、項1~34のいずれか1項に記載の方法。

38. ポリマーは、少なくとも1モル%の環状オレフィンおよび少なくとも20モル%のエチレンを含む、項1~37のいずれか1項に記載の方法。

39. ポリマーは、少なくとも1モル%の環状オレフィンおよび少なくとも20モル%のプロピレンを含む、項1~37のいずれか1項に記載の方法。

40. 置換または非置換シクロペンテンおよび置換または非置換2-ノルボルネンから選択される1つまたは複数の環状オレフィンモノマーを含む、項1~40のいずれか1項に記載の方法により製造されるポリマー。40

41. 置換または非置換シクロペンテンから選択される1つまたは複数の環状モノマーを含む、項1~40のいずれか1項に記載の方法により製造されるポリマー。

42. 置換または非置換の2-ノルボルネンから選択される1つまたは複数の環状モノマーを含む、項1~39のいずれか1項に記載の方法により製造されるポリマー。

43. ポリマーは、置換または非置換シクロペンテンのホモポリマーである、項1~33のいずれか1項に記載の方法。

44. ポリマーはシクロペンテンのホモポリマーである、項43に記載の方法。

45. ポリマーは、

a. 5,000g / モル超、あるいは10,000g / モル超、あるいは100,000g / モル超のMn;

b . 1 0 , 0 0 0 g / モル超、あるいは2 0 , 0 0 0 g / モル超、あるいは2 0 0 , 0 0 0 g / モル超、あるいは3 0 0 , 0 0 0 g / モル超のM w ;

c . 約1 ~ 1 0 、あるいは約1 . 5 ~ 5 . 0 、あるいは約1 . 8 ~ 3 . 0 、あるいは約2 . 0 ~ 4 . 0 のM w / M n ;

d . 0 . 1 モル%以上、上限は5 0 モル%以下、あるいは4 5 モル%以下のシクロペンテン含有量；

e . ポリマーに組み込まれた全シクロペンテン単位の約9 0 %以上でシクロペンテン1 , 2 結合

を有する、エチレンシクロペンテンコポリマーである、項1 ~ 4 0 のいずれか1 項に記載の方法。

10

4 6 . ポリマーは、

a . 5 0 , 0 0 0 g / モル超、あるいは1 0 0 , 0 0 0 g / モル超、あるいは1 5 0 , 0 0 0 g / モル超、あるいは2 0 0 , 0 0 0 g / モル超のM n ;

b . 1 0 0 , 0 0 0 g / モル超、あるいは2 0 0 , 0 0 0 g / モル超、あるいは3 0 0 , 0 0 0 g / モル超、あるいは4 0 0 , 0 0 0 g / モル超のM w ;

c . 約1 . 2 ~ 5 . 0 、あるいは約1 . 5 ~ 4 . 0 、あるいは約2 . 0 ~ 3 . 0 のM w / M n ;

d . 2 0 モル%以上、上限が8 0 モル%以下のノルボルネン含有量；

e . 1 0 ~ 8 0 %の独立、1 0 ~ 8 0 %の交互、1 ~ 5 0 %のブロックであるノルボルネン単位を有し、独立、交互、およびブロックの合計が1 0 0 %に等しい

20

エチレンノルボルネンコポリマーである、項1 ~ 4 0 のいずれか1 項に記載の方法。

4 7 . ポリマーは、

a . 3 , 0 0 0 g / モル超、あるいは5 , 0 0 0 g / モル超、あるいは1 0 , 0 0 0 g / モル超のM n ;

b . 6 , 0 0 0 g / モル超、あるいは1 0 , 0 0 0 g / モル超、あるいは2 0 , 0 0 0 g / モル超のM w ;

c . 約1 ~ 1 0 、あるいは約1 . 5 ~ 5 . 0 、あるいは約1 . 8 ~ 3 . 0 、あるいは約2 . 0 ~ 4 . 0 のM w / M n ;

d . 0 . 1 モル%以上、上限は5 0 モル%以下、あるいは4 5 モル%以下のシクロペンテン含有量；

30

e . ポリマーに組み込まれた全シクロペンテン単位の約9 0 %以上でシクロペンテン1 , 2 結合

を有する、プロピレンシクロペンテンコポリマーである、項1 ~ 4 0 のいずれか1 項に記載の方法。

4 8 . ポリマーは、

a . 3 , 0 0 0 g / モル超、あるいは5 , 0 0 0 g / モル超、あるいは1 0 , 0 0 0 g / モル超のM n ;

b . 6 , 0 0 0 g / モル超、あるいは1 0 , 0 0 0 g / モル超、あるいは2 0 , 0 0 0 g / モル超のM w ;

c . 約1 . 2 ~ 5 . 0 、あるいは約1 . 5 ~ 4 . 0 、あるいは約2 . 0 ~ 3 . 0 のM w / M n ;

d . 1 モル%以上、上限が5 0 モル%以下のノルボルネン含有量

40

を有する、プロピレンノルボルネンコポリマーである、項1 ~ 4 0 のいずれか1 項に記載の方法。

【 0 2 5 9 】

大規模重合の試験方法

分子量および組成分布 (G P C - I R) :

分子量 (例えは、M n 、M w 、M z) およびコモノマー分布 (C 2 、C 3 、C 6 など) の分布およびモーメントは、複数チャネルバンドフィルターベースの赤外線検出器アンサンブル I R 5 を備えた高温ゲル透過クロマトグラフィー (P o l y m e r C h a r G P C -

50

I R) で測定する。ここに、広帯域チャネルを使用してポリマー濃度を測定し、2つの狭帯域チャネルを組成の特徴付けする。3つのAgilent PLgel 10 μm Mixed - B L S カラムを使用して、ポリマーを分離する。Aldrich試薬グレードの1, 2, 4 - トリクロロベンゼン (TCB) と300 ppmの酸化防止剤ブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) を移動相として使用する。TCB混合物は0.1マイクロメートルのテフロンフィルターでろ過し、GPC装置に投入する前にオンライン脱気装置で脱気する。公称流量は1.0 mL / minで、公称注入量は200マイクロリットルである。トランスマニアーライン、カラム、検出器を含むシステム全体は、145に維持されたオーブン内に置かれる。所定量のポリマーサンプルを計量し、10マイクロリットルのフローマーカー (ヘプタン) を加えた標準バイアルに密封する。バイアルをオートサンプラーにロードした後、ポリマーは8mLのTCB溶媒を加えて装置内で自動的に溶解される。ほとんどのPEサンプルでは約1時間、PPサンプルでは2時間、連続的に振盪しながら160でポリマーを溶解する。濃度の計算に使用されるTCB密度は、室温で1.463 g / mL、145で1.284 g / mLである。サンプル溶液の濃度は0.2~2.0 mg / mLで、高分子量のサンプルには低濃度が使用される。

【0260】

クロマトグラムの各ポイントでの濃度cは、次の式を使用して、ベースラインを差し引いたIR5広帯域信号Iから計算される。

$$c = I$$

式中、IはPE標準NBS 1475で決定される質量定数である。質量回収率は、溶出体積に対する濃縮クロマトグラフィーの積分面積と、所定の濃度に注入ループ体積を掛けたものに等しい注入質量との比から計算される。

【0261】

分子量は、一連の単分散ポリスチレン (PS) 標準で実行されるカラムキャリブレーションとユニバーサルキャリブレーション関係を組み合わせることによって決定される。分子量は、次の式を用いて、各溶出量で計算される。

$$\log M_X = \frac{\log(K_X / K_{PS})}{a_X + 1} + \frac{a_{PS} + 1}{a_X + 1} \log M_{PS}$$

式中、KとIはMark-Houwink方程式の係数である。下付き「X」が付いた変数はテストサンプルを表し、下付き「PS」が付いた変数はポリスチレンを表す。この方法では、 $a_{PS} = 0.67$ および $K_{PS} = 0.000175$ 、及び a_X および K_X は、標準的な較正手順を使用して、線状エチレン / プロピレンコポリマーおよび線状エチレン - プロピレン - ジエンターポリマーの組成に基づいて決定される。コモノマー組成は、一連のPEおよびPPホモ / コポリマー標準で較正されたCH₂およびCH₃チャネルに対応するIR検出器強度の比率によって決定される。

【0262】

LS検出器は18角Wyatt Technology High Temperature DAWN HELEOS IIである。クロマトグラムの各ポイントでのLS分子量(M)は、静的光散乱のZimmモデルを使用してLS出力を分析することによって決定される (Light Scattering from Polymer Solutions; Huglin, M. B., Ed.; Academic Press, 1972.)。

【0263】

$$\frac{K_o c}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c$$

式中、R(θ)は、散乱角で測定された過剰レイリー散乱強度であり、cはIR5解

10

20

30

40

50

析から決定されたポリマー濃度であり、 A_2 は2番目のビリアル係数であり、 $P(\cdot)$ は单分散ランダムコイルのフォームファクターである。 K_o はシステムの光学定数である。

$$K_o = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A}$$

式中、 N_A はアボガドロ数であり、 (dn/dc) は系の屈折率の増分である。
145
および $= 665 \text{ nm}$ での TCB の屈折率 $n = 1.500$ である。ポリエチレンホモポリ
マ-、エチレン-ヘキセンコポリマー、エチレン-オクテンコポリマーの分析では、 dn
 $/dc = 0.1048 \text{ ml/mg}$ 、 $A_2 = 0.0015$ であり；エチレン-ブテン共重合
体の分析では、 $dn/dc = 0.1048^* (1 - 0.00126^* w_2) \text{ ml/mg}$ 、 $A_2 = 0.0015$ (w_2 はブテンコモノマーの重量パーセント) である。
10

【0264】

2つの圧力変換器を備えたホイートストンブリッジ構成で配置された4つのキャピラリ-を備えた、高温 Agilent (または Viscotek Corporation) を使用して、粘度を決定する。1つのトランスデューサは検出器全体の圧力降下を測定し、もう1つのトランスデューサはブリッジの2つの側面の間に配置され、差圧を測定する。粘度計を通過する溶液の比粘度 η_s は、それらの出力から計算される。クロマトグラムの各ポイントでの固有粘度 $[\eta]$ は、式 $[\eta] = \eta_s / c$ から計算される。ここで、 c は濃度で、IR5 広帯域チャネル出力から決定される。各点での粘度 MW は次のように計算される。
20

$$M = K_{PS} M^{\alpha_{PS} + 1} / [\eta]$$

式中、 η_s は 0.67 であり、 K_{PS} は 0.000175 である。

【0265】

分岐指数 (g'_{vis}) は、GPC-IR5-LS-VIS メソッドの出力を使用して次
30
のように計算される。サンプルの平均固有粘度 $[\eta]_{avg}$ は、以下のように計算される。

$$[\eta]_{avg} = \frac{\sum c_i [\eta]_i}{\sum c_i}$$

式中、合計は積分限界の間のクロマトグラフィースライス i を超える。

【0266】

分岐指数 g'_{vis} は次のように定義される。
40

$$g'_{vis} = \frac{[\eta]_{avg}}{KM_v^\alpha}$$

式中、 M_v は LS 分析によって決定された分子量に基づく粘度平均分子量であり、 K より
び α は参照線状ポリマーの値であり、本開示の目的に關して、線状エチレンについて $= 0.695$ および $K = 0.000579$ であり、線状プロピレンポリマーについて $= 0.705$ および $K = 0.0002288$ 、線状ブテンポリマーについて $= 0.695$ お
50

および $K = 0.000181$ 、エチレン - プテンコポリマーについて $K = 0.695$ 、 K は $0.000579 * (1 - 0.0087 * w_{2b} + 0.000018 * (w_{2b})^2)$ 、ここに、 w_{2b} はブテンコモノマーのバルク重量パーセントであり、エチレン - ヘキセンコポリマーについて $K = 0.695$ 、 K は $0.000579 * (1 - 0.0075 * w_{2b})$ であり、ここに、 w_{2b} はヘキセンコモノマーのバルク重量パーセントであり、エチレン - オクテンコポリマーについて $K = 0.695$ 、 K は $0.000579 * (1 - 0.0077 * w_{2b})$ であり、ここに、 w_{2b} はオクテンコモノマーのバルク重量パーセントである。特記しない限り、濃度は g/cm^3 で、分子量は g/mole で、固有粘度 (Mark-Houwink 式中の K) は dL/g で表される。 w_{2b} 値の計算は、上記の通りである。

10

【0267】

検出器のキャリブレーション方法、Mark-Houwink パラメーターの組成依存性および 2 番目のビリアル係数の計算方法など、上記に記載されていない実験および分析の詳細は、T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, and W. W. Graessley (Macromolecules, 2001, v.34(19), pp. 6812-6820) に記載されている。

【0268】

ピーク融点 T_m (融点とも称される)、ピーク結晶化温度 T_c (結晶化温度とも称される)、ガラス転移温度 (T_g)、融解熱 (H_f または H_f')、および結晶化度パーセントは、ASTM D 3418-03 に従って、次の DSC 手順を使用して決定される。TA Instruments モデル DSC 2500 機を使用して、示差走査熱量測定 (DSC) データを取得した。重量が約 5 ~ 10 mg のサンプルを、アルミニウム製密閉サンプルパンに密閉した。DSC データは、最初にサンプルを 10 / 分の速度で 200 まで徐々に加熱することによって記録した。サンプルを 2 分間 200 に維持し、次いで 10 / 分の速度で -90 まで冷却し、続いて 2 分間等温にし、10 / 分で 200 まで加熱した。最初と 2 番目のサイクルの両方の熱イベントを記録した。吸熱ピークの下の面積を測定し、融解熱および結晶化度のパーセントを決定に使用した。結晶化度パーセントは、式 [融解ピーク下の面積 (ジユール/グラム) / B (ジユール/グラム)] * 100 を使用して計算される。ここで、B は主要なモノマー成分の 100% 結晶性ホモポリマーの融解熱である。これらの B の値は、the Polymer Handbook, Fourth Edition, published by John Wiley and Sons, New York 1999 から得られる。ただし、189 J/g (B) の値が 100% 結晶性ポリプロピレンの融解熱として使用され、290 J/g の値が 100% 結晶性ポリエチレンの融解熱として使用される。ここで報告されている融解温度と結晶化温度は、特記しない限り、2 回目の加熱 / 冷却サイクル中に得られたものである。

20

【0269】

複数の吸熱および発熱ピークを示すポリマーについては、すべてのピーク結晶化温度およびピーク融解温度を報告した。各吸熱ピークの融解熱を個別に計算した。結晶化度パーセントは、すべての吸熱ピークからの融解熱の合計を使用して計算される。生成されたポリマーブレンドのいくつかは、主要なピークと重複する二次的な融解 / 冷却ピークを示す。これらのピークは、単一の融解 / 冷却ピークと見なされる。これらのピークの最高点は、ピーク融解温度 / 結晶化点と見なされる。結晶化度が比較的低い非晶質ポリマーの場合、通常、最初の加熱サイクル中に融解温度が測定される。DSC 測定の前に、サンプルをエージング (通常は周囲温度で 2 日間保持) またはアニールして、結晶化度を最大化した。

30

【0270】

メルトイインデックス (I_2) は、190 の温度で 2.16 kg の負荷を使用して ASTM D 1238 に従って測定した。高負荷条件でのメルトイインデックス (I_{21}) は、190 の温度で 21.6 kg の負荷を使用して ASTM D 1238 に従って測定した。

40

【0271】

密度は、ASTM D 1505 に記載されているように、室温までゆっくりと冷却し (つまり、10 分以上かけて)、密度が + / - 0.001 g/cm³ 以内で一定になるのに十分な時間エージングした圧縮成形試験片で、密度勾配カラムを使用して、ASTM D 15

50

05に従って決定される。

【0272】

実験

本明細書で報告される重合に使用される触媒は、US 2020-0255553、US SN 62/972953、USSN 62/972936、US 2020-0255555、US 2020-0254431、およびUS 2020-0255556で報告された手順に従って合成された。

【0273】

Cat-Hf(錯体5)、Cat-Zr(錯体6)、および錯体66は、次のように調製した。

【0274】

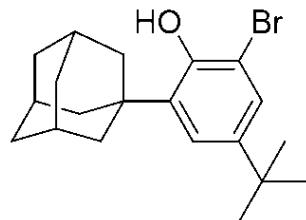
出発物質

2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン(Aldrich)

2,6-ジブロモピリジン(Aldrich)、2-ブロモヨードベンゼン(Acros)、ヘキサン中2.5MⁿBuLi(Chemetal GmbH)、Pd(PPh₃)₄(Aldrich)、塩化メトキシメチル(Aldrich)、NaH(鉱油中60重量%、Aldrich)、THF(Merck)、酢酸エチル(Merck)、メタノール(Merck)、トルエン(Merck))、ヘキサン(Merck)、ジクロロメタン(Merck)、HfCl₄(<0.05%Zr、Strem)、ZrCl₄(Strem)、Cs₂CO₃(Merck)、K₂CO₃(Merck)、Na₂SO₄(Akzo Nobel)、シリカゲル60(40-63μm; Merck)、CDCl₃(Deutero GmbH)は受領した状態のまま使用した。ベンゼン-d₆(Deutero GmbH)およびジクロロメタン-d₂(Deutero GmbH)は、使用前にMS4Aで乾燥した。有機金属合成用のTHFは、ベンゾフェノンケチルナトリウムから新たに蒸留した。有機金属合成用のトルエンとヘキサンは、MS4Aで乾燥した。2-(アダマンタン-1-イル)-4-(tert-ブチル)フェノールは、Organic Letters, 2015, 17(9), 2242-2245に記載されているように、4-tert-ブチルフェノール(Merck)とアダマンタノール-1(Aldrich)から調製しました。

【0275】

2-(アダマンタン-1-イル)-6-ブロモ-4-(tert-ブチル)フェノール



57.6g(203mmol)の2-(アダマンタン-1-イル)-4-(tert-ブチル)フェノールの400mLのクロロホルム溶液に、10.4mL(203mmol)の臭素の200mLのクロロホルム溶液を室温で30分間かけて滴下した。得られた混合物を水400mLで希釈した。得られた混合物をジクロロメタン(3×100mL)で抽出し、合わせた有機抽出物を5%NaHCO₃で洗浄し、Na₂SO₄で乾燥させ、次いで蒸発乾固した。収量71.6g(97%)の白色固体。

¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz): 7.32 (d, J = 2.3 Hz, 1 H), 7.19 (d, J = 2.3 Hz, 1 H), 5.65 (s, 1 H), 2.18 - 2.03 (m, 9 H), 1.78 (m, 6 H), 1.29 (s, 9 H). ¹³C NMR(CDCl₃, 100 MHz): 148.07, 143.75, 137.00, 126.04, 123.62, 112.11, 40.24, 37.67, 37.01, 34.46, 31.47, 29.03.

【0276】

1-(3-ブロモ-5-(tert-ブチル)-2-(メトキシメトキシ)フェニル)

10

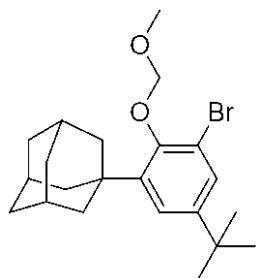
20

30

40

50

アダマンタン



10

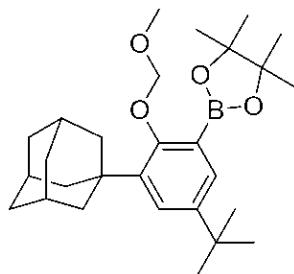
71.6 g (197 mmol) の 2 - (アダマンタン - 1 - イル) - 6 - ブロモ - 4 - (tert - ブチル) フェノールの 1000 mL の THF 溶液 8.28 g (207 mmol 1、ミネラル中の 60 重量%、油中) の水素化ナトリウムを室温で少しづつ加えた。得られた懸濁液に、塩化メトキシメチル 16.5 mL (217 mmol 1) を室温で 10 分間かけて滴下した。得られた混合物を一晩攪拌した後、水 1,000 mL に注いだ。得られた混合物をジクロロメタン (3 × 300 mL) で抽出し、合わせた有機抽出物を 5% NaHCO₃ で洗浄し、Na₂SO₄ で乾燥させ、次いで蒸発乾固させた。収量 80.3 g (~quant) の白色固体。

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.39 (d, J = 2.4 Hz, 1 H), 7.27 (d, J = 2.4 Hz, 1 H), 5.23 (s, 2 H), 3.71 (s, 3 H), 2.20 - 2.04 (m, 9 H), 1.82 - 1.74 (m, 6 H), 1.29 (s, 9 H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): 150.88, 147.47, 144.42, 128.46, 123.72, 117.46, 99.53, 57.74, 41.31, 38.05, 36.85, 34.58, 31.30, 29.08.

20

【0277】

(2 - (3 - アダマンタン - 1 - イル) - 5 - (tert - ブチル) - 2 - (メトキシメトキシ) フェニル) - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン



30

22.5 g (55.0 ミリモル) の 1 - (3 - ブロモ - 5 - (tert - ブチル) - 2 - (メトキシメトキシ) フェニル) アダマンタンの 300 mL 乾燥 THF 溶液に 23.2 mL (57.9 ミリモル、2.5 M) の ⁿBuLi のヘキサン溶液を -80 で 20 分間滴下した。反応混合物をこの温度で 1 時間攪拌し、続いて 14.5 mL (71.7 mmol 1) の 2 - イソプロポキシ - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロランを添加した。得られた懸濁液を室温で 1 時間攪拌した後、水 300 mL に注いだ。得られた混合物をジクロロメタン (3 × 300 mL) で抽出し、合わせた有機抽出物を Na₂SO₄ で乾燥させ、次いで蒸発乾固させた。収量 25.0 g (~quant) の無色の粘性油。

40

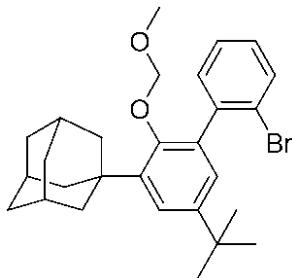
¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.54 (d, J = 2.5 Hz, 1 H), 7.43 (d, J = 2.6 Hz, 1 H), 5.18 (s, 2 H), 3.60 (s, 3 H), 2.24 - 2.13 (m, 6 H), 2.09 (br. s., 3 H), 1.85 - 1.75 (m, 6 H), 1.37 (s, 12 H), 1.33 (s, 9 H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): 159.64, 144.48, 140.55, 130.58, 127.47, 100.81, 83.48, 57.63, 41.24, 37.29, 37.05, 34.40, 31.50, 29.16, 24.79.

【0278】

1 - (2' - ブロモ - 5 - (tert - ブチル) - 2 - (メトキシメトキシ) - [1 , 1

50

' - ビフェニル] - 3 - イル) アダマンタン



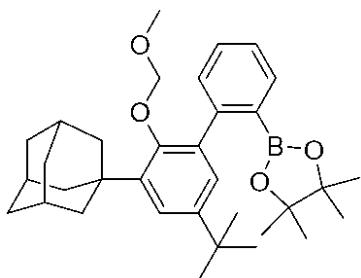
10

(2 - (3 - アダマンタン - 1 - イル) - 5 - (t e r t - ブチル) - 2 - (メトキシメトキシ) フェニル) - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 25.0 g (55.0 mmol) の溶液に、200 mL のジオキサン中の 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン 15.6 g (55.0 ミリモル) の 2 - ブロモヨードベンゼン、19.0 g (137 ミリモル) の炭酸カリウム、および 100 mL の水を続いて添加した。得られた混合物をアルゴンで 10 分間バージし、続いて 3.20 g (2.75 ミリモル) の Pd (PPh₃)₄ を添加した。得られた混合物を 100 °C で 12 時間攪拌した後、室温まで冷却し、水 100 mL で希釈した。得られた混合物をジクロロメタン (3 × 100 mL) で抽出し、合わせた有機抽出物を Na₂SO₄ で乾燥させ、次いで蒸発乾固させた。残留物をシリカゲル 60 (40 ~ 63 μm 、溶離剤 : ヘキサン - ジクロロメタン = 10 : 1 、体積) でのフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。収量 23.5 g (88 %) の白色固体。

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.68 (dd, J = 1.0, 8.0 Hz, 1 H), 7.42 (dd, J = 1.7, 7.6 Hz, 1 H), 7.37 - 7.32 (m, 2 H), 7.20 (dt, J = 1.8, 7.7 Hz, 1 H), 7.08 (d, J = 2.5 Hz, 1 H), 4.53 (d, J = 4.6 Hz, 1 H), 4.40 (d, J = 4.6 Hz, 1 H), 3.20 (s, 3 H), 2.23 - 2.14 (m, 6 H), 2.10 (br. s., 3 H), 1.86 - 1.70 (m, 6 H), 1.33 (s, 9 H).
¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): 151.28, 145.09, 142.09, 141.47, 133.90, 132.93, 132.41, 128.55, 127.06, 126.81, 124.18, 123.87, 98.83, 57.07, 41.31, 37.55, 37.01, 34.60, 31.49, 29.17.

【 0279 】

2 - (3 ' - (アダマンタン - 1 - イル) - 5 ' - (t e r t - ブチル) - 2 ' - (メトキシメトキシ) - [1 , 1 ' - ビフェニル] - 2 - イル) - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロラン



40

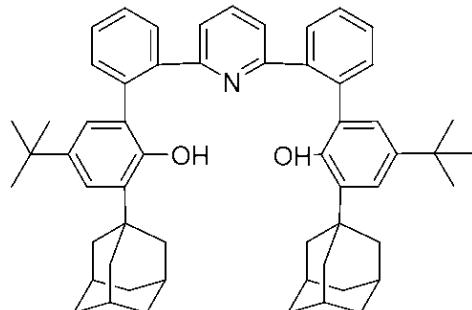
500 mL 中の 1 - (2 ' - ブロモ - 5 - (t e r t - ブチル) - 2 - (メトキシメトキシ) - [1 , 1 ' - ビフェニル] - 3 - イル) アダマンタン 30.0 g (62.1 mmol) の溶液に、ヘキサン中の nBuLi 25.6 mL (63.9 mmol 、 2.5 M) の乾燥 THF を、-80 °C で 20 分間滴下した。反応混合物をこの温度で 1 時間攪拌し、続いて 16.5 mL (80.7 ミリモル) の 2 - イソプロポキシ - 4 , 4 , 5 , 5 - テトラメチル - 1 , 3 , 2 - ジオキサボロランを添加した。得られた懸濁液を室温で 1 時間攪拌した後、水 300 mL に注いだ。得られた混合物をジクロロメタン (3 × 300 mL) で抽出し、合わせた有機抽出物を Na₂SO₄ で乾燥させ、次いで蒸発乾固させた。収量 32.9 g (~ quant.) の無色のガラス状の固体。

50

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 7.75 (d, J = 7.3 Hz, 1 H), 7.44 - 7.36 (m, 1 H), 7.36 - 7.30 (m, 2 H), 7.30 - 7.26 (m, 1 H), 6.96 (d, J = 2.4 Hz, 1 H), 4.53 (d, J = 4.7 Hz, 1 H), 4.37 (d, J = 4.7 Hz, 1 H), 3.22 (s, 3 H), 2.26 - 2.14 (m, 6 H), 2.09 (br. s., 3 H), 1.85 - 1.71 (m, 6 H), 1.30 (s, 9 H), 1.15 (s, 6 H), 1.10 (s, 6 H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): 151.35, 146.48, 144.32, 141.26, 136.15, 134.38, 130.44, 129.78, 126.75, 126.04, 123.13, 98.60, 83.32, 57.08, 41.50, 37.51, 37.09, 34.49, 31.57, 29.26, 24.92, 24.21.

【0280】

(2', 2''')-(ピリジン-2, 6-ジイル)ビス((3-アダマンタン-1-イル)-5-(tert-ブチル)-[1, 1'-ビフェニル]-2-オール)) 10



20

2-(3'-(アダマンタン-1-イル)-5-(tert-ブチル)-2'--(メトキシメトキシ)-[1, 1'-ビフェニル]-2-イル)-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン 32.9 g (62.0 mmol) の溶液に (140 mL のジオキサン中)、7.35 g (31.0 mmol) の 2, 6-ジプロモピリジン、50.5 g (155 mmol) の炭酸セシウム、および続いて水 70 mL を添加した。得られた混合物をアルゴンで 10 分間バージし、続いて 3.50 g (3.10 ミリモル) の Pd (PPh₃)₄ を添加した。この混合物を 100 °C で 12 時間攪拌し、次いで室温まで冷却し、50 mL の水で希釈した。得られた混合物をジクロロメタン (3 × 50 mL) で抽出し、合わせた有機抽出物を Na₂SO₄ で乾燥させ、次いで蒸発乾固させた。得られた油に、300 mL の THF、300 mL のメタノール、および 21 mL の 12 N の HCl を続けて添加した。反応混合物を 60 °C で一晩攪拌し、次いで 500 mL の水に注いだ。得られた混合物をジクロロメタン (3 × 350 mL) で抽出し、合わせた有機抽出物を 5% NaHCO₃ で洗浄し、Na₂SO₄ で乾燥させ、次いで蒸発乾固した。残留物をシリカゲル 60 (40 ~ 63 μm、溶離剤：ヘキサン - 酢酸エチル = 10 : 1、体積) でのフラッシュクロマトグラフィーにより精製した。得られたガラス状の固体を 70 mL の n-ペンタンで摩碎し、得られた沈殿物を濾別し、2 × 20 mL の n-ペンタンで洗浄し、真空乾燥した。収量 21.5 g (87%) の 2 つの異性体の白色粉末としての混合物。

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): 8.10 + 6.59 (2s, 2H), 7.53 - 7.38 (m, 10H), 7.09 + 7.08 (2d, J = 2.4 Hz, 2H), 7.04 + 6.97 (2d, J = 7.8 Hz, 2H), 6.95 + 6.54 (2d, J = 2.4 Hz), 2.03 - 1.79 (m, 18H), 1.74 - 1.59 (m, 12H), 1.16 + 1.01 (2s, 18H). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz, * で標識された少量の異性体シフト): 157.86, 157.72*, 150.01, 149.23*, 141.82*, 141.77, 139.65*, 139.42, 137.92, 137.43, 137.32*, 136.80, 136.67*, 136.29*, 131.98*, 131.72, 130.81, 130.37*, 129.80, 129.09*, 128.91, 128.81*, 127.82*, 127.67, 126.40, 125.65*, 122.99*, 122.78, 122.47, 122.07*, 40.48, 40.37*, 37.04, 36.89*, 34.19*, 34.01, 31.47, 29.12, 29.07*.

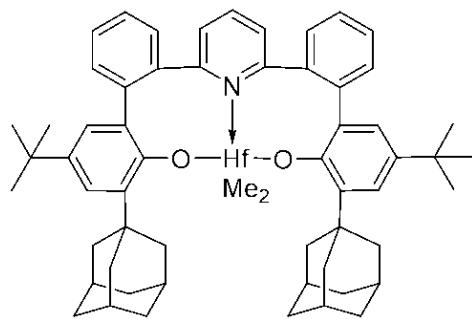
【0281】

ジメチルハフニウム(2', 2''')-(ピリジン-2, 6-ジイル)ビス((3-アダマンタン-1-イル)-5-(tert-ブチル)-[1, 1'-ビフェニル]-2-オレート)) (Cat-Hf; 錯体 5)

30

40

50



10

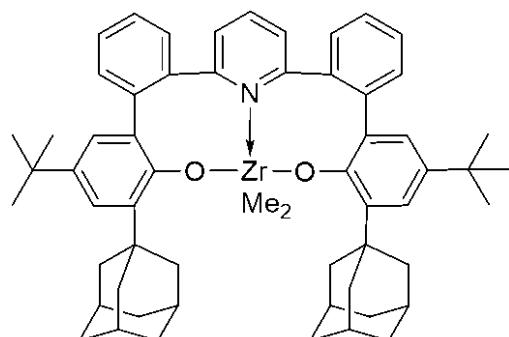
250 mLの乾燥トルエン中の3.22 g (10.05 mmol)の四塩化ハフニウム (<0.05% Zr) の懸濁液に、ジエチルエーテル中の14.6 mL (42.2 mmol 1、2.9 M) の MeMgBr を注射器で0で一度に加えた。得られた懸濁液を1分間攪拌し、8.00 g (10.05 mmol) の(2',2''',-(ピリジン-2,6-ジイル)ビス((3-アダマンタン-1-イル)-5-(tert-ブチル)-[1,1'-ビフェニル]-2-オール))を1分間かけて少しづつ加えた。反応混合物を室温で36時間攪拌し、次いで蒸発乾固した。得られた固体を熱トルエン2×100 mLで抽出し、合わせた有機抽出物をセライト503の薄いパッドを通して濾過した。次に、濾液を蒸発乾固させた。残渣を50 mLのn-ヘキサンで摩碎し、得られた沈殿物を濾別し(G3)、20 20 mLのn-ヘキサン(2×20 mL)で洗浄し、次いで真空乾燥した。収量6.66 g (61%、n-ヘキサンとの~1:1溶媒和物)の明るいベージュ色の固体。

$C_{59}H_{69}HfNO_2 \times 1.0(C_6H_{14})$ として計算値: C, 71.70; H, 7.68; N, 1.29. 実測値: C 7 1.95; H, 7.83; N 1.18. 1H NMR (C_6D_6 , 400 MHz): 7.58 (d, J = 2.6 Hz, 2 H), 7.22 - 7.17 (m, 2 H), 7.14 - 7.08 (m, 4 H), 7.07 (d, J = 2.5 Hz, 2 H), 7.00 - 6.96 (m, 2 H), 6.48 - 6.33 (m, 3 H), 2.62 - 2.51 (m, 6H), 2.47 - 2.35 (m, 6H), 2.19 (br.s, 6H), 2.06 - 1.95 (m, 6H), 1.92 - 1.78 (m, 6H), 1.34 (s, 18 H), -0.12 (s, 6 H). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 100 MHz): 159.74, 157.86, 143.93, 140.49, 139.57, 138.58, 133.87, 133.00, 132.61, 131.60, 131.44, 127.98, 125.71, 124.99, 124.73, 51.09, 41.95, 38.49, 37.86, 34.79, 32.35, 30.03.

【0282】

30

ジメチルジルコニウム(2',2'''-(ピリジン-2,6-ジイル)ビス((3-アダマンタン-1-イル)-5-(tert-ブチル)-[1,1'-ビフェニル]-2-オレート)) (Cat-Zr; コンプレックス 6)



40

300 mLの乾燥トルエン中の2.92 g (12.56ミリモル)の四塩化ジルコニウムの懸濁液に、ジエチルエーテル中の18.2 mL (52.7ミリモル、2.9 M) の MeMgBr を注射器を介して0で一度に加えた。得られた懸濁液に、10.00 g (12.56ミリモル) の(2',2''',-(ピリジン-2,6-ジイル)ビス((3-アダマンタン-1-イル)-5-(tert-ブチル)-[1,1'-ビフェニル]-2-オール))をすぐに一度に添加した。反応混合物を室温で2時間攪拌し、次いで蒸発させてほぼ乾燥させた。得られた固体を熱トルエン2×100 mLで抽出し、合わせた有機抽出物をセライト503の薄いパッドを通して濾過した。次に、濾液を蒸発乾固させた。残渣を50

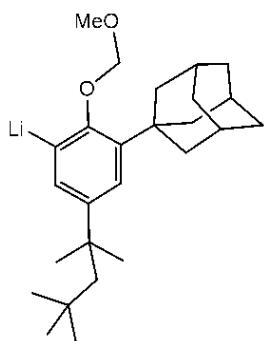
50

m L の n - ヘキサンで摩碎し、得られた沈殿物を濾別し (G 3) 、 n - ヘキサン (2 × 2 0 m L) で洗浄し、次いで真空乾燥した。収量 8 . 9 5 g (7 4 % 、 n - ヘキサンとの ~ 1 : 0 . 5 溶媒和物) のベージュ色の固体。

$C_{59}H_{69}ZrNO_2 \times 0.5(C_6H_{14})$ として計算値: C, 77.69; H, 7.99; N, 1.46. 実測値: C 7 7.90; H, 8.15; N 1.36. 1H NMR (C_6D_6 , 400 MHz): 7.56 (d, J = 2.6 Hz, 2 H), 7.20 - 7.17 (m, 2 H), 7.14 - 7.07 (m, 4 H), 7.07 (d, J = 2.5 Hz, 2 H), 6.98 - 6.94 (m, 2 H), 6.52 - 6.34 (m, 3 H), 2.65 - 2.51 (m, 6H), 2.49 - 2.36 (m, 6H), 2.19 (br.s., 6H), 2.07 - 1.93 (m, 6H), 1.92 - 1.78 (m, 6H), 1.34 (s, 18 H), 0.09 (s, 6 H). ^{13}C NMR (C_6D_6 , 100 MHz): 159.20, 158.22, 143.79, 140.60, 139.55, 138.05, 133.77, 133.38, 133.04, 131.49, 131.32, 127.94, 125.78, 124.65, 124.52, 42.87, 41.99, 38.58, 37.86, 34.82, 32.34, 30.04.

【 0 2 8 3 】

(3 - (アダマンタン - 1 - イル) - 2 - (メトキシメトキシ) - 5 - (2 , 4 , 4 - トリメチルペンタン - 2 - イル) フェニル) リチウム



10

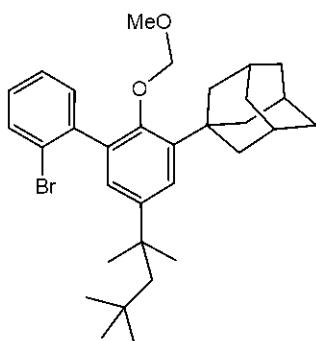
20

ヘキサン (1 0 0 m L) を 1 - (2 - (メトキシメトキシ) - 5 - (2 , 4 , 4 - トリメチルペンタン - 2 - イル) フェニル) アダマンタン (1 2 . 1 5 g, 3 1 . 5 9 ミリモル) に加えて、透明な淡黄色溶液を形成した。BuLi (1 2 . 6 9 m L, 3 1 . 5 9 ミリモル) を滴下して、黄色の溶液を形成した。DME (3 . 2 8 4 m L, 3 1 . 5 9 mmol) を素早く加えた。一晩攪拌した後、フリット上に白色固体を集め、ヘキサン (3 × 1 0 m L) で洗浄した。固体を減圧下で乾燥させた。H NMR 分析は、0 . 8 8 当量の DME の存在を示した。さらに精製することなく使用した。収量: 8 . 3 6 g, 5 6 . 3 %.

30

【 0 2 8 4 】

1 - (2 ' - ブロモ - 2 - (メトキシメトキシ) - 5 - (2 , 4 , 4 - トリメチルペンタン - 2 - イル) - [1 , 1 ' - ビフェニル] - 3 - イル) アダマンタン。



40

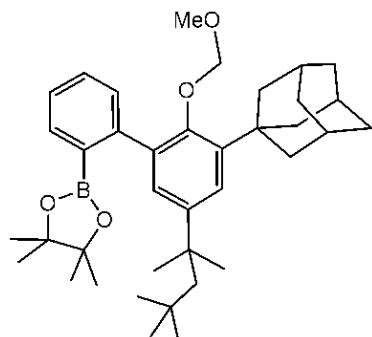
トルエン (1 2 0 m L) を、(3 - (アダマンタン - 1 - イル) - 2 - (メトキシメトキシ) - 5 - (2 , 4 , 4 - トリメチルペンタン - 2 - イル) フェニル) リチウム (dme) 0 . 8 8 (8 . 3 6 g, 1 7 . 7 9 mmol) に加え、懸濁液を形成した。1 - ブロモ - 2 - クロロベンゼン (3 . 7 4 7 g, 1 9 . 5 7 mmol) のトルエン溶液 (2 5 m L) を 3 . 5 時間かけて滴下した。一晩攪拌した後、濁った混合物を分液漏斗に移し、水 (5 × 5 0 m L) 、次いでブライン (2 × 1 0 m L) で抽出した。有機物を MgSO₄ で乾

50

燥させ、濾過し、蒸発させて淡黄色の油を得た。H NMRは、粗生成物中のトルエンの0.5当量の存在を示した。さらに精製することなく使用した。收量：9.92 g、95.2%。

【0285】

2 - (3' - (アダマンタン - 1 - イル) - 2' - (メトキシメトキシ) - 5' - (2, 4, 4 - トリメチルペンタン - 2 - イル) - [1, 1' - ビフェニル] - 2 - イル) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン。



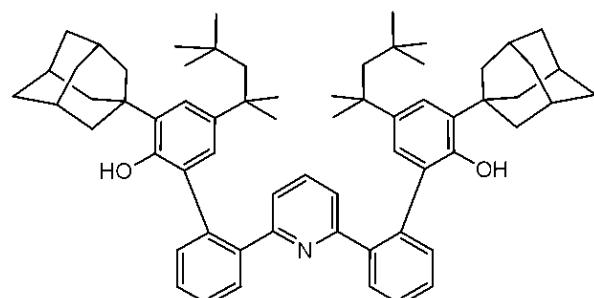
10

ヘキサン(200 mL)を1 - (2' - ブロモ - 2 - (メトキシメトキシ) - 5 - (2, 4, 4 - トリメチルペンタン - 2 - イル) - [1, 1' - ビフェニル] - 3 - イル)に加えた)アダマンタン(9.92 g, 16.94 mmol)を添加して、透明な溶液を形成した。混合物を-40℃に冷却し、BuLi(6.84 mL, 17.79 mM)を滴下した。20分間攪拌した後、混合物を冷浴から取り出し、25分かけて周囲温度近くまで温めた。次いで混合物を-40℃に冷却し、2 - イソプロポキシ - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン(4.964 g, 26.68 mM)の冷ヘキサン溶液(2 mL)を加えた。混合物を周囲温度までゆっくり温め、次いで周囲温度で攪拌した。1時間後、濁った混合物を分液漏斗に注ぎ、水層が中性になるまで水(6 × 100 mL)で抽出した。有機物をブライン(2 × 20 mL)で抽出した。有機物をMgSO₄で乾燥させ、濾過し、減圧下で数日間乾燥させて、生成物を無定形固体として得た。さらに精製することなく使用した。收量：9.197 g、92.6%。

20

【0286】

2', 2'', 2''' - (ピリジン - 2, 6 - ジイル) ビス(3 - ((3r, 5r, 7r) - アダマンタン - 1 - イル) - 5 - (2, 4, 4 - トリメチルペンタン - 2 - イル) - [1'', 1''', 1''' - ビフェニル] - 2 - オール)。



30

500 mLの丸底フラスコに、2 - (3' - (アダマンタン - 1 - イル) - 2' - (メトキシメトキシ) - 5' - (2, 4, 4 - トリメチルペンタン - 2 - イル) - [1, 1' - ビフェニル] - 2 - イル) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン(9.197 g, 15.68 mmol)、2, 6 - ジブロモピリジン(1.783 g, 7.525 mol)、Na₂CO₃(4.154 g, 39.19 mmol)、ジオキサン(180 mL)および水(90 mL)を充填した。混合物を窒素で50分間スパージし、次いで固体Pd(PPh₃)₄(0.906 g, 0.784 mmol)を添加した。混合物をさらに40分間スパージし、次いで急速に攪拌し、100℃に維持した油浴中で加熱

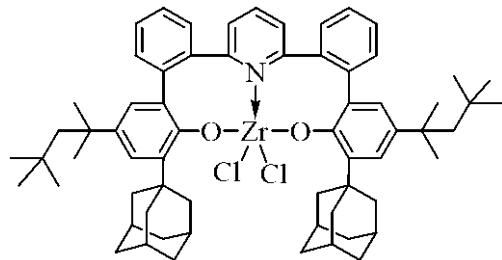
40

50

した。20時間後、揮発物を蒸発させて、黄色の泡状固体を得た。固体を砕き、水(200mL)と共に数分間攪拌した。次に固体をフリット上に集め、水($3 \times 200\text{ mL}$)で洗浄した。次いで、黄色固体を減圧下で乾燥させた。メタノール(100mL)、thf(100mL)、および濃HCl(7mL)を加え、混合物を60℃に一晩加熱した。次に揮発物を蒸発させ、残留物をエーテル(200mL)で抽出し、分液漏斗に入れた。有機物を希NaHCO₃(100mL)、水($4 \times 150\text{ mL}$)、次いでブライン(20mL)で抽出した。有機物をMgSO₄で乾燥させ、次いで蒸発させて、泡状の黄色固体(8.4g)を得た。粗生成物をSiO₂で精製し、イソヘキサン中の1~5%EtOAcで溶出した。収量: 4.92g、72.0%。

【0287】

ジクロロジコニウム(2',2''',-(ピリジン-2,6-ジイル)ビス(3-((3r,5r,7r)-アダマンタン-1-イル)-5-(2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル)-[1'',1'''-ビフェニル]-2-オラート)) (錯体66-ジクロリド)。



10

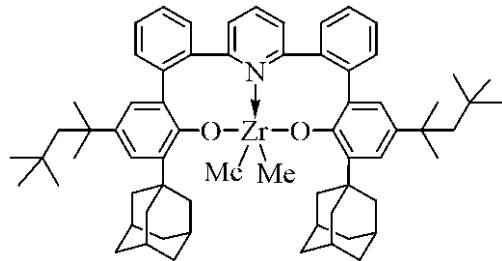
20

ベンゼン(4mL)をZrCl₂(NMe₂)₂(dme)(0.0374g、0.110mmol)に添加して、わずかに濁った溶液を形成した。次に、2',2''',-(ピリジン-2,6-ジイル)ビス(3-((3r,5r,7r)-アダマンタン-1-イル)-5-(2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル)-[1'',1'''-ビフェニル]-2-オール)(0.0998g、0.110mmol)および少量のトルエン(2mL)を加え、混合物を35℃で攪拌した。30分後、¹H NMR分析のためにアリコートを採取し、推定される二塩化物のかなりきれいな形成を示した。次に溶液を80℃に25分間加熱した。揮発物を蒸発させ、残留物を減圧下で乾燥させた。残留物を熱イソヘキサン(8mL)で抽出し、濾過した。揮発性物質を蒸発させて白色固体を得て、これを減圧下、80℃で約5分間乾燥させた。収量: 0.0948g、80.7%。

30

【0288】

ジメチルジコニウム(2',2''',-(ピリジン-2,6-ジイル)ビス(3-((3r,5r,7r)-アダマンタン-1-イル)-5-(2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル)-[1'',1'''-ビフェニル]-2-オレート)) (錯体66)。



40

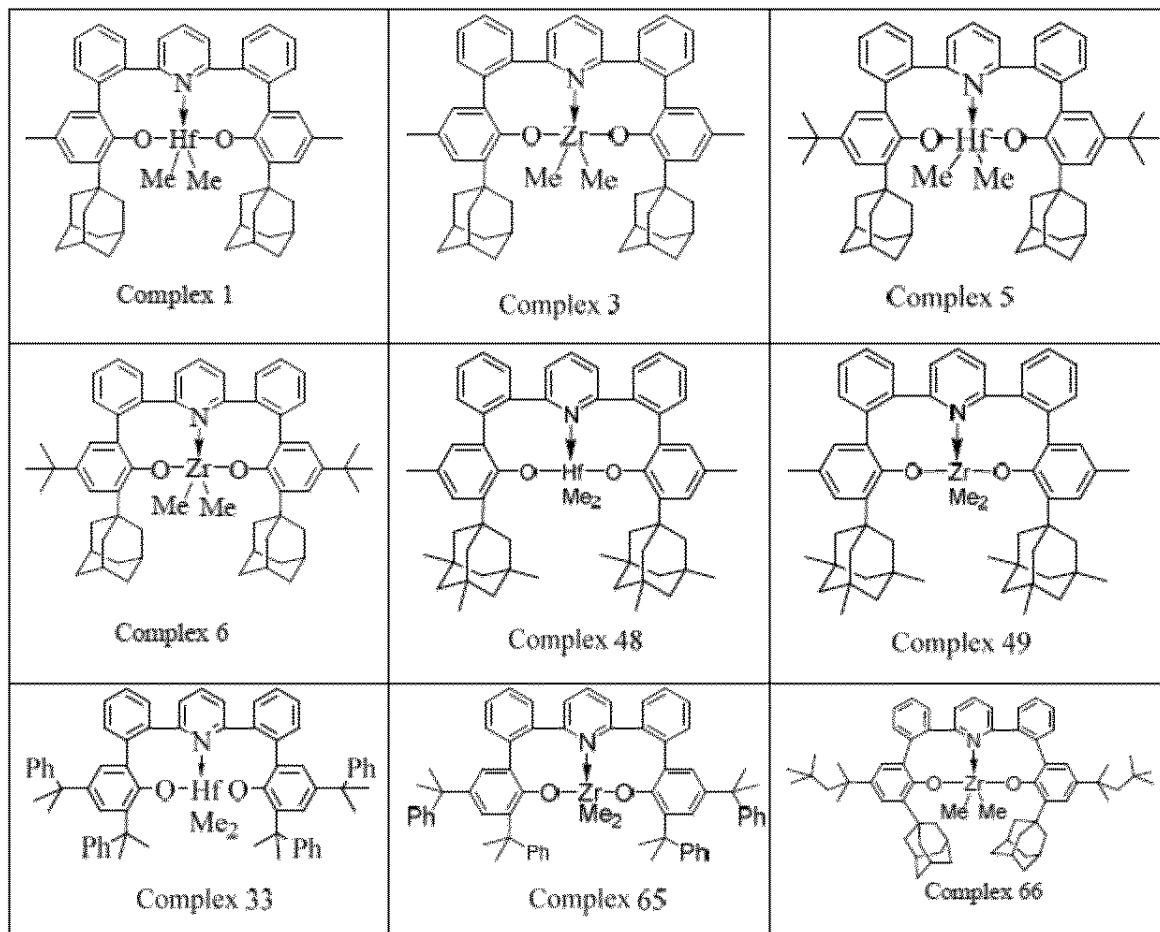
トルエン(6mL)を錯体33-ジクロリド(0.0948g、0.0887ミリモル)に加えて、無色透明の溶液を形成した。混合物を-15℃に冷却し、MeMgBr(0.0995mL、0.326ミリモル)を添加した。混合物を約15分かけて周囲温度まで温めた。1時間後、溶液を蒸発させて残留物とし、少量のイソヘキサン(1mL)を添加した。混合物を攪拌し、蒸発させた。少量のイソヘキサン(1mL)を加えて残留物を溶解し、揮発性物質を再び蒸発させた。その後、残渣を減圧乾燥した。次に残留物をイソヘキサン(10mL)で抽出し、セライト503を通して濾過し、蒸発させて残留物とし

50

、減圧下で乾燥させた。バイアルをこすり取り、錯体 33 を薄茶色の固体として得られた。
収量 : 0.0819 g, 90.0%。

【0289】

以下の錯体は、小規模および大規模な重合実験で使用した。示されている錯体番号は、Cat-ID 番号に対応する。



10

20

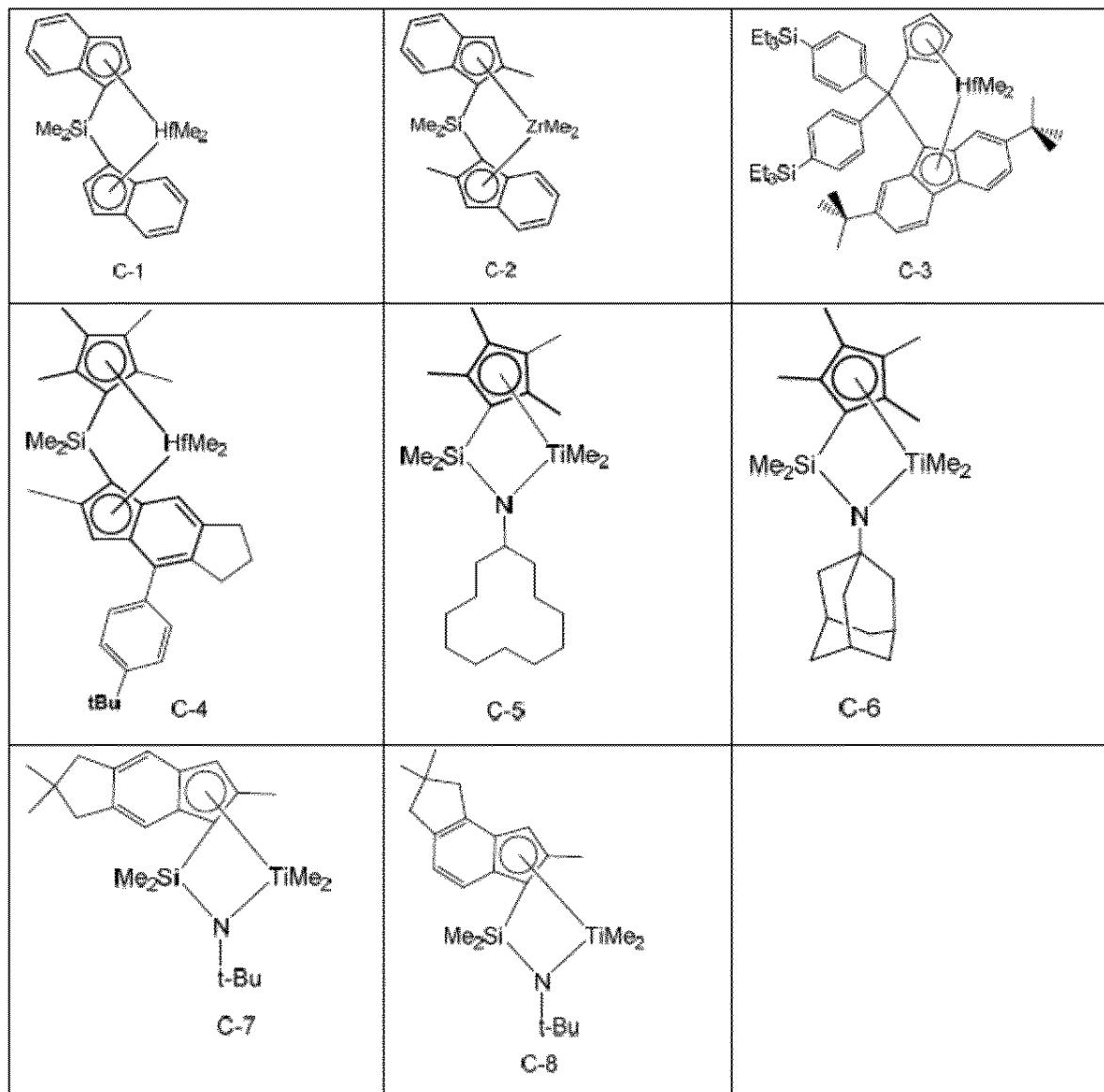
30

【0290】

以下の比較錯体を、以下の小規模な重合実験で使用した。C-# は、触媒 ID (Cat-ID) を示す。

40

50



【0291】

小規模重合の例

溶媒としての、重合グレードのトルエンおよび/またはイソヘキサンを、ExxonMobil Chemical Companyから得、一連のカラムを通して精製した：Labclear (Oakland, California)からの直列の2つの500cm³ Oxyclearシリンダー、続いて、乾燥した3モレキュラーシーブ(8メッシュ - 12メッシュ；Aldrich Chemical Company)を充填した直列の2つの500cm³カラム、および乾燥した5モレキュラーシーブ(8 - 12メッシュ；Aldrich Chemical Company)を充填した直列の2つの500cm³カラム。

【0292】

2-ノルボルネン(NB、Aldrich Chemical Company)をトルエンで希釈し、窒素を散布し、ブロックマン塩基性アルミナ(Aldrich Chemical Company)のカラムに通した。最終的な溶液濃度は、トルエン中で42wt%または78wt%であった。シクロペンテン(cP、Aldrich Chemical Company)を窒素でバージし、中性アルミナのカラムに通し、モルシーブ上に保存した。トリ(n-オクチル)アルミニウム(TNOAまたはTnOAl)は、Aldri

10

20

30

40

50

ch Chemical Company または Akzo Nobel から購入し、そのまま使用した。

【0293】

重合グレードのエチレンを、次の一連のカラムに通すことによってさらに精製した： Lab clear (Oakland, California) の 500 cm^3 Oxy clear シリンダー、続いて、乾燥した 3 モレキュラーシープ (8 メッシュ - 12 メッシュ； Aldrich Chemical Company) を充填した 500 cm^3 カラム、および乾燥した 5 モレキュラーシープ (8 メッシュ ~ 12 メッシュ； Aldrich Chemical Company) を充填した 500 cm^3 カラム。

【0294】

重合グレードのプロピレンを、次の一連のカラムに通すことによってさらに精製した： Lab clear の $2,250 \text{ cm}^3$ Oxy clear シリンダー、続いて 3 モレキュラーシープ (8 メッシュ - 12 メッシュ； Aldrich Chemical Company) を充填した $2,250 \text{ cm}^3$ カラム、次に、5 モレキュラーシープ (8 メッシュ - 12 メッシュ； Aldrich Chemical Company) を充填した 500 cm^3 カラム、Selcisor bCD (BASF) を充填した 500 cm^3 カラム、最後に Selcisor bCOS (BASF) を充填した 500 cm^3 カラム。

10

【0295】

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) ボレートは、Boulder Scientific または W.R. Grace から購入した。 N,N -ジメチルアニリニウムテトラキス (パーフルオロナフタレン-2-イル) ボレートは、W.R. Grace から購入した。すべての錯体および活性化剤は、トルエン中の希釈溶液として反応器に添加した。反応器に添加された活性化剤、スカベンジャー、および錯体の溶液の濃度は、正確な送達を確実にするために、40マイクロリットル ~ 200マイクロリットルの溶液を反応器に添加するように選択した。

20

【0296】

反応器の説明と準備

重合を、不活性雰囲気 (N_2) ドライボックス内で、オートクレーブを用いて行った。オートクレーブは、温度制御用の外部ヒーター、ガラス製インサート (反応器の内部容積 = C_2 を含む操作の場合は 23.5 mL 、 C_3 を含む操作の場合は 22.5 mL)、セプタム入口を備え、窒素、エチレン、プロピレンの供給を調整し、使い捨てのポリエーテルエーテルケトンメカニカルスター (800 RPM) を備える。オートクレーブは、110 または 115 で 5 時間、次いで 25 で 5 時間、乾燥窒素でバージすることによって準備した。

30

【0297】

エチレン重合 (PE)、エチレン / 環状オレフィン共重合 (E-cP または E-NB) および環状オレフィン単独重合 (p-cP)

反応器を上記のように準備し、次いでエチレンでバージするか、またはエチレンを使用しない反応器の場合は窒素でバージした。イソヘキサン (特記しない限り溶媒) および環状コモノマーを、室温および大気圧で注射器により添加した。次いで、反応器をプロセス温度 (典型的には 100) にし、800 RPM で攪拌しながらエチレン (使用する場合) を充填した。次にスカベンジャー溶液 (例えば、イソヘキサンまたはトルエン中の TNOA) をシリンジによりプロセス条件で反応器に添加した。非配位活性化剤 (例えば、 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) 溶液 (トルエン中) を注射器によりプロセス条件で反応器に添加し、続いてプレ触媒 (すなわち、Cat ID で識別される錯体または触媒) を添加した。溶液 (トルエン中) を注射器でプロセス条件の反応器に注入した。使用する場合、重合中にエチレンをオートクレーブに入れて (コンピューター制御の電磁弁を使用して) 反応器のゲージ圧 (+/- 2 psi) を維持した。反応器の温度を監視し、典型的には ± 1 以内に維持した。約 50 psi の圧縮乾燥空気混合物をオートクレーブに約 30 秒間添加することにより、重合を停止させた

40

50

。所定の累積量のエチレンを添加した後（使用した場合）、または重合時間の最大分数の間に、重合をクエンチした。反応器を冷却し、排気した。真空中で溶媒を除去した後、ポリマーを単離した。報告する収率には、ポリマーと残留触媒の総重量が含まれる。触媒活性は、1時間の反応時間当たりの遷移金属化合物1ミリモル当たりのポリマーのグラム数（g / ミリモル / 時間）として報告される。「C #」は比較例を示す。マイクロリットル（μL または mL）は、以下の表で mL または mL として報告され得る。

【0298】

プロピレン重合（PP）およびプロピレン / 環状オレフィン共重合（P - c P または P - N B）

反応器を上記のように準備し、次いで40に加熱し、大気圧でプロピレンガスでページした。イソヘキサン（特記しない限り溶媒）、環状コモノマー、および液体プロピレンを注射器で加えた。次いで、反応器を800 RPMで攪拌しながらプロセス温度（典型的には100）まで加熱した。次いで、スカベンジャー溶液（例えば、イソヘキサンまたはトルエン中のTNOA）をシリンジによりプロセス条件で反応器に添加した。次いで、非配位活性化剤（例えば、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）ボレートまたはN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（パフルオロナフタレン-2-イル）ボレート）溶液（トルエン中）を、プロセス条件で注射器により反応器に添加した。続いて、前触媒（すなわち、触媒IDで識別される錯体または触媒）溶液（トルエン中）を、プロセス条件でシリンジにより反応器に注入した。反応器の温度を監視し、典型的には±1以内に維持した。重合は、特記しない限り約50psiの圧縮乾燥空気（代わりに、言及する場合はCO₂）ガス混合物をオートクレーブに約30秒間添加することによって停止させた。約8psiの所定の圧力損失に基づいて（特に言及しない限り）、または最大30分間の重合時間（特に言及しない限り）に基づいて、重合をクエンチした。反応器を冷却し、排気した。真空中で溶媒を除去した後、ポリマーを単離した。報告した収率には、ポリマーと残留触媒の総重量が含まれる。触媒活性は、通常、反応時間1時間あたりの遷移金属化合物1mmolあたりのポリマーのグラム数（g / mmol / hr）として報告され得る。

【0299】

クエンチ時間（s、秒）は重合の実際の時間であり、示されている最大取り込み量（クエンチ値）または最大クエンチ時間によって決定する。クエンチ値（psi）は、エチレンを使用する重合の場合のエチレン吸収の設定値、またはエチレンを使用しない重合の場合の全圧損失である。最大反応（rxn）時間は、取り込みによってまだクエンチされていない場合に、重合を実行できる最大時間の設定値である。

【0300】

小規模なポリマーのキャラクタリゼーション

分析試験のために、ポリマーを、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール（BHT、Aldrichから入手、99%）を含む1,2,4-トリクロロベンゼン（TCB、Aldrichから入手、99+%）中に、165のシェーカーオープンで約3時間溶解することにより調製した。溶液中のポリマーの典型的な濃度は、TCBの1.25mg BHT / mLのBHT濃度で、0.1~0.9mg / mLであった。サンプルをテストのために135°Cに冷却した。

【0301】

高温サイズ排除クロマトグラフィーは、米国特許第6,491,816号；第6,491,816号；第6,491,823号；第6,475,391号；第6,461,515号；第6,436,292号；第6,406,632号；第6,175,409号；第6,454,947号；第6,260,407号；第6,294,388号に記載されている自動「Rapid GPC」システムを使用して実施した；これらのそれぞれは、参照により本明細書に組み込まれる。分子量（重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）、z平均分子量（Mz））および分子量分布（PDI = MWD = Mw / Mn）（ポリマーの多分散性（PDI）とも称される）は、蒸発光散乱検出器（ELSD）を備えたSy

10

20

30

40

50

my x Technology GPCを使用するゲル浸透クロマトグラフィーによって測定され、ポリスチレン標準（Polymer Laboratories : Polystyrene Calibration Kit SM-10 : Mp（ピークMw）5,000~3,390,000）を使用してキャリブレーションを行った。別法として、サンプルを、2波長赤外線検出器を備えたSymyx Technology GPCを使用し、ポリスチレン標準（Polymer Laboratories : ポリスチレンキャリブレーションキットSM-10 : Mp（ピークMw）580~3,039,000）でキャリブレーションする、ゲル透過クロマトグラフィーによって測定した。サンプル（TCB中のポリマー溶液250μLをシステムに注入）は、3つのPolymer Laboratories : PL gel 10 μm Mixed - B 300 × 7.5 mm直列カラムを使用して、2.0 mL/分の溶離液流量（サンプル温度135、オーブン/カラム165）で分析した。カラム拡散補正は行わなかった。Symyx Technologiesから入手可能なEpoch（登録商標）ソフトウェアまたはFreeslateから入手可能なAutomation Studioソフトウェアを使用して、数値解析を実施した。得られた分子量は、線状ポリスチレン標準に対する相対値である。分子量データは、上で定義したように、Mn、Mw、Mz、およびPDIで、以下の表に報告する。

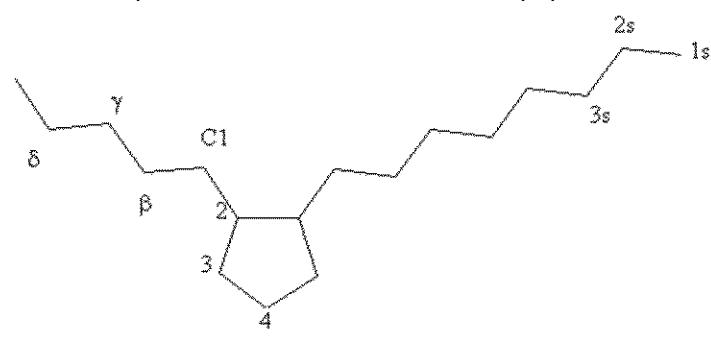
【0302】

示差走査熱量測定（DSC）測定を、TA-Q100装置を用いて行い、ポリマーの融点を決定した。サンプルを、220で15分間プレアニーリングし（最初の融解）、その後、室温まで一晩冷却した。次いで、試料を100/分の速度で220まで加熱し（第2溶融）、次いで50/分の速度で冷却した。加熱期間中に融点を収集した。報告する値はピーク融解温度であり、本開示の目的に関して、第2融解とも称される。結果は、T_mとして以下の表に報告する。

【0303】

エチレン-シクロペンテン共重合体の¹H NMR測定：

特記しない限り、¹H NMR分光法用のエチレン-シクロペンテン（E-Cp）サンプルは、1,1,2,2-テトラクロロエタン-d2（tetrachloroethane-d2）に140で、30mg/mLの濃度で溶解した。サンプルを、120でBruker NMR分光計を使用して測定した。NMR測定は、600 MHz以上の¹H NMR周波数、10 mm クライオプローブを使用して30°パルス、少なくとも512回のスキャン、5秒ディレイで行った。E-Cpの化学シフトは、5.98 ppmの溶媒tetrachloroethane-d2を参照した。



10

20

30

40

| アサインメント | 化学シフト (ppm) | 計算 |
|---------------------|-------------|-------------------------------|
| シクロペンテンの2位から計算されたCp | 1.90~1.80 | Cp = C2/2 |
| 脂肪族領域 | 1.55~0.85 | E = [脂肪族-(8*Cp)]/2 |
| 主鎖炭素(合計) | | 主鎖炭素 = E+Cp |
| | | 分岐/1000C = Cp*1000/(E+Cp) |
| | | モル%Cp = (分岐/1000C*2*100)/1000 |

50

E = エチレン、 C p = シクロペンテン、 1 0 0 0 C = 1 0 0 0 主鎖炭素
この計算は、 C p の 1 , 2 付加に用いれる。

【 0 3 0 4 】

ポリシクロペンテンの ^1H NMR 測定 :

特に断りのない限り、 ^1H NMR 分光法用のポリシクロペンテン（ポリ C p）サンプルは、 1 , 1 , 2 , 2 - テトラクロロエタン - d 2 (t c - d 2) に、 140 で 30 mg / mL の濃度で溶解した。サンプルを、 120 で Bruker NMR 分光計を使用して測定した。NMR 測定は、 500 MHz 以上の ^1H NMR 周波数、 30 ° パルス、少なくとも 512 回のスキャン、 5 秒ディレイで行った。ポリ C p の化学シフトは、 5 . 98 ppm の溶媒 t c - d 2 を参照した。

10

| アインメント | 化学シフト 領域 (ppm) | 構造当たりの 水素数 | 計算 |
|--------|----------------------|---------------|-------------------------------------|
| ビニル | 4.95-5.10 | 2 | (レコード/2)/合計 |
| ビニリデン | 4.70-4.76 | 2 | (ビニリデン/2)/合計 |
| ビニレン | 5.76-5.55 | 2 | (ビニレン/2)/合計 |
| 三置換 | 5.37-5.21 | 1 | (trisub/1)/合計 |
| 脂肪族 | 0-3 | 2 | |
| 合計 | | | (ビニル/2)+(ビニリデン/2)+(ビニレン/2)+ トリサブ |
| A | | | ビニル+ビニリデン+ビニレン+(trisub*2) |
| B | | | 脂肪族 |
| Mn | | | ((A+B)/A)*68 |

20

【 0 3 0 5 】

エチレン - ノルボルネン (E - M B) ポリマーの ^1H NMR 測定 :

特記しない限り、 ^1H NMR 分光法用のエチレン - ノルボルネン共重合体 (E - NB) サンプルは、 1 , 1 , 2 , 2 - テトラクロロエタン - d 2 に、 140 で 30 mg / mL の濃度で溶解した。サンプルを、 Bruker NMR 分光計を使用し、 120 で測定した。NMR 測定は、 600 MHz 以上の ^1H NMR 周波数、 3 ° パルス、 512 回のスキャン、 15 秒ディレイで行った。

30

| アインメント | 化学シフト (ppm) | 計算 |
|--------|----------------|--|
| NB領域 | 1.92-2.4 | |
| 脂肪族領域 | 0.5~2.4 | |
| | | $E = [\text{脂肪族領域} - (10 * \text{NB})] / 4$ |
| | | $\text{NB} = \text{NB 領域} / 2$ |
| | | $\text{合計} = \text{NB} + E$ |
| | | $\text{モル\%NB} = \text{NB} * 100 / \text{合計}$ |
| | | $\text{モル\%E} = E * 100 / \text{合計}$ |
| | | $\text{重量\%NB} = \text{NB} * 94 * 100 / (\text{NB} * 94 + E * 28)$ |
| | | $\text{重量\%E} = E * 28 * 100 / (\text{NB} * 94 + E * 28)$ |

40

【 0 3 0 6 】

共重合体の ^{13}C NMR 測定 :

50

特記しない限り、 ^{13}C NMR 分光法用のコポリマーサンプル（E - Cp、PP - Cp、E - NB、およびPP - NB）は、1,1,2,2-テトラクロロエタン-d2（t c - d2）、140で濃度33~67 mg / mLなるように溶解した。サンプルを、120でBruker NMR 分光計を使用して測定した。NMR 測定は、150 MHz以上の ^{13}C 周波数、90°パルスでのゲート付きデカップリングを用いる10 mm クライオプローブを使用して、少なくとも512回のトランジエント、10秒ディレイで行った。エチレンベースのポリマーに関しては、化学シフトは、29.98 ppmの主要なPEピークを参照し、プロピレンベースのポリマーに関しては、化学シフトは、21.83 ppmの主要なアイソタクチック CH₃ ピークを参照した。

【0307】

10

エチレン - シクロ penten 共重合体 (E - Cp) :

シクロ penten の 1,3-シスおよび 1,3-トランス付加、およびエチレン - シクロ penten 共重合体のシクロ penten の 1,2 付加に関するアサインメントとベース計算は、M. Napoli et.al. 「Copolymerization of Ethylene with Cyclopentene or 2-butene with Half Titanocenes-Based Catalysts」 Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry, v.46, pp. 4725-4733, (2008) から得た。

【0308】

シクロ penten - エチレンコポリマーの 1,2 付加のアサインメントおよび命名法は、A. Jerschow et.al. 「Nuclear Magnetic Resonance Evidence for a new Microstructure in Ethene-Cyclopentene Copolymers」 Macromolecules, v.28, pp. 7095-7099, (1995) から得た。c = Cp、e = エチレン

20

30

| アサインメント | 化学シフト (ppm) | 計算 |
|----------------|----------------|--|
| 1,2-Cp付加 | 46.6~41.8 | $1,2-\text{Cp}=[(\text{ccc}/2)+(\text{ece}/2)+(\text{cce}/2)]$ |
| ccc | 46.6~45.3 | ccc/2 |
| エース | 44.0~42.6 | ece/2 |
| cce | 42.5~41.8 | cce/2 |
| 1,3-cis Cp付加 | 41.40~40.2 | シス= (1,3-シス)/3 |
| 1,3-trans Cp付加 | 40.0~38.3 | トランス= (1,3-トランス)/3 |
| 脂肪族 | 0~50 | $2*\text{E}+5*(1,2)+5*(\text{シス}+\text{トランス})$ |
| エチレン (E) | | $\text{E}=[\text{脂肪族}-(5*(1,2-\text{Cp}))-5*(\text{シス}+\text{トランス})]/2$ |
| 総Cp | | 1,2-Cp+シス+トランス |
| 合計 | | E+1,2-Cp+シス+トランス モル% 1,2 = (1,2-Cp)*100/合計 モル% 1,3-cis = cis*100/合計 モル% 1,3-トランス = トランス*100/合計 モル% エチレン = E*100/合計 |

【0309】

トライアド分布がccc、ece、およびcceで示される1,2付加シーケンス分布。

40

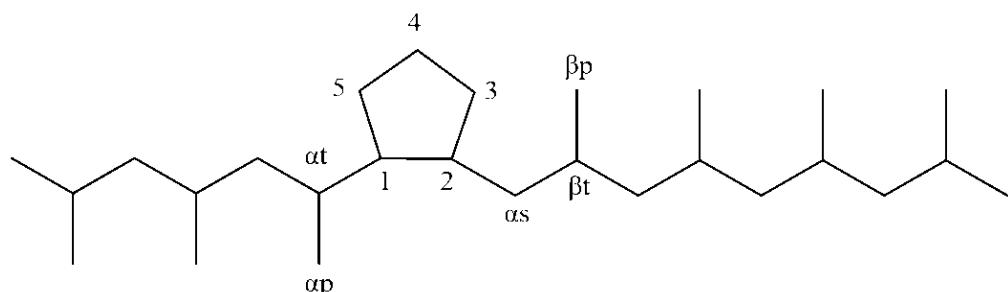
| アサインメント | 化学シフト (ppm) | 計算 |
|--------------|----------------|----------------------------------|
| ccc | 46.6~45.3 | ccc/2 |
| ece | 44.0~42.6 | ece/2 |
| cce | 42.5~41.8 | cce/2 |
| 合計 1,2- Cp付加 | 46.6~41.8 | 合計 = [(ccc/2)+(ece/2)+(cce/2)] |
| | | %ccc = ccc*100/合計 |
| | | %ece = ece*100/合計 |
| | | %cce = cce*100/合計 |

50

【0310】

プロピレン - シクロ penten 共重合体 (P - Cp) :

プロピレン - シクロ penten (P - Cp) のアサインメントと命名は、N. Naga, Y. Imanishi, 「Structure of cyclopentene unit in the copolymer with propylene obtained by stereospecific zirconocene catalysts」 Polymer, v.43, pp. 2133-2139, (2002)に基づく。これらのアサインメントは、1, 2 付加のみを対象とする。

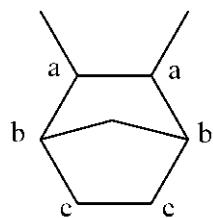


| アサインメント | 化学シフト (ppm) | 計算 |
|---------------------------|-----------------|---|
| 1 | 52.4 | |
| 2 | 38.6 | |
| as | 35 | |
| at | 31.8 | |
| 3 | 31.1 | |
| bt | 29.6 | |
| 5 | 28.1 | |
| 4 | 22.23 | |
| ap | 19.7 | |
| P | 46, 28.5, 21.83 | $P = (\text{CH}_2 + \text{CH} + \text{CH}_3)/3$ |
| ED - 紅斑欠損 CH ₃ | 17.3, 16.9 | エリスロ = ED/2 |
| 総Cp | | $Cp = (1+2+3+ as + at + 3+ bt + 5+4+ ap)/10$ |
| 合計 | | 合計 = Cp+P+エリスロ |
| | | Cpモル% = Cp*100/合計 |
| | | エリスロモル% = エリスロ * 100/合計 |

【0311】

エチレン - ノルボルネン共重合体 (E - NB) :

E - NB (エチレン - ノルボルネン) 組成 (モル%) の計算、および組成分布 (孤立、交互、ブロック状) のアサインメントと定量は、Bergstrom et.al. 「Influence of Polymerization Conditions on Microstructure of Norbornene-Ethylene Copolymers Made Using Metallocene Catalysts and MAO」 Journal of Applied Polymer Science, v.63, pp. 1071-1076, (1997)に基づく。



10

20

30

40

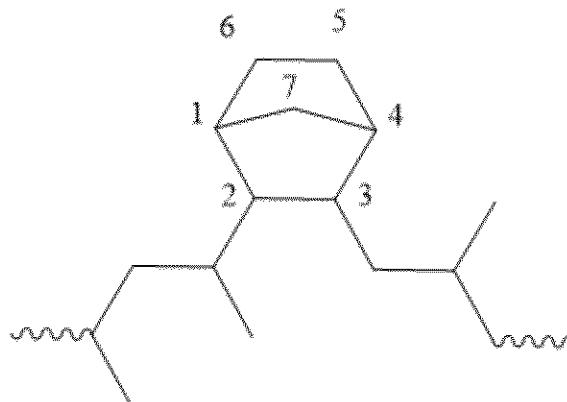
50

| アサインメント | 化学シフト (ppm) | 計算 |
|-------------------------------|----------------|--|
| バックボーン CH の NB a | 49.80-46 | 骨格 |
| アリッジヘッド CH の NB b | 43.80-40.20 | アリッジヘッド |
| NB c CH 2 +エチレン | 28-31 | NB c + E |
| | | モル% NB = $100 * [(バックボーン + アリッジヘッド) / 2] / (NB c + E)$ |
| 独立 E-NBa -E | 47.50-46.30 | 独立 % = 独立 * 100/合計 |
| E-NB a -E-NBの交互 | 48.25-47.50 | % 交互 = 交互 * 100/合計 |
| NB a -NB aのT [*] ロック | 49.60-48.25 | % T [*] ロック = T [*] ロック * 100/合計 |
| 合計 | | 独立+交互+T [*] ロック |

【0312】

プロピレン - ノルボルネン共重合体 (P - NB) :

P - NB (プロピレン - ノルボルネン) のアサインメントとナンバリングは、I. Tritto et.al. 「Propene-Norbornene Copolymers: Synthesis and Analysis of Polymer Structure by ¹³C NMR Spectroscopy and ab Initio Chemical Shift Computations」 Macromolecules, v.36, pp. 882-890 (2003)に基づく。組成 (モル%) の計算は以下のように決定した。



| アサインメント | 化学シフト (ppm) | 計算 |
|------------------|----------------|-----------------------------------|
| NB C2 | 54.97 | |
| NB C3 | 46.70 | |
| NB C4 | 42.91 | |
| NB C1 | 38.98 | |
| NB C6 | 34.1 | |
| NB C5 | 29.5 | |
| P + 欠陥 + チェーンエンド | 22-14 | P |
| 合計 NB | | $NB = (C2+C3+C4+C5+C1+C6+C7) / 7$ |
| 合計 | | 合計 = NB + P |
| | | NBモル% = NB*100/合計 |

【0313】

大規模重合

【0314】

10

20

30

40

50

重合は、連続攪拌タンク反応器システムで行った。1リットルのオートクレーブ反応器に、攪拌機、圧力コントローラー、および温度コントローラーを備えた水冷／蒸気加熱要素を装着した。反応器は、反応物混合物の沸点圧力を超える反応器圧力で液体充填状態で操作され、反応物を液相に維持した。イソヘキサンを、P u l s a フィードポンプによって反応器にポンプで送り込み、その流量はコリオリマスフローコントローラー(B r o o k s の Q u a n t i m シリーズ)を使用して制御した。ノルボルネン(S i g m a A l d r i c h)をトルエンに溶解し、約 8 5 . 3 重量%の溶液を形成した。定量ポンプを用いて溶液を反応器に供給した。エチレンは、B r o o k s フローコントローラーを介して、それ自体の圧力下でガスとして流した。モノマー(例えば、エチレンとノルボルネン)を1つのストリームにまとめ、次にイソヘキサンストリームと混合した。次いで、混合物を単一のラインを通して反応器に供給した。スカベンジャー溶液を、触媒毒をさらに減らすために、反応器の直前に、溶媒とモノマーを合わせた流れに加えた。同様に、触媒溶液を、別のラインを通して I S C O シリンジポンプを使用して反応器に供給した。イソヘキサン(溶媒として使用)、およびノルボルネン溶液とエチレンを、アルミナ床とモレキュラーシールドで精製した。触媒溶液を調製するためのトルエンも同様にして精製した。特記しない限り、全ての反応は約 2 . 4 M P a / g の圧力で実施した。

【 0 3 1 5 】

トリ - n - オクチルアルミニウム(T N O A)のイソヘキサン溶液(ヘキサン中 2 5 w t %、 S i g m a A l d r i c h)を、スカベンジャー溶液として使用した。触媒溶液を、プレ触媒(錯体 6 または比較錯体 C - 7)を、N , N - デ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(A 1)と約 1 : 1 のモル比で 9 0 0 m l のトルエン中、あるいは、(水素化牛脂アルキル)メチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート(A 2 、メチルシクロヘキサン中 1 0 重量%)と約 1 : 1 のモル比で 9 0 0 m l のトルエン中で混合することによって調製した。どちらの活性化剤も、 B o u l d e r S c i e n t i f i c C o m p a n y から入手できる。

【 0 3 1 6 】

反応器で生成されたポリマーを、圧力を大気圧に下げる背圧制御弁を通じて排出した。これにより、溶液中の変換されていないモノマーが蒸発して蒸気相になり、気液分離器の上部から排出された。主にポリマーと溶媒を含む液相を回収してポリマーを回収した。収集したサンプルを最初にイソプロピルアルコールを使用して沈殿させ、I R G A N O X 1 0 7 6 (B A S F から入手可能)を使用して安定化させ、次いで真空オーブン内で約 9 0 の温度で約 1 2 時間乾燥させた。真空オーブンで乾燥させたサンプルを秤量して収量を得た。T g は D S C を使用して測定し、ノルボルネン含有量は上記のようにプロトン N M R を使用して測定した。実施例 G 1 ~ G 2 0 の詳細な重合条件を以下の表 8 ~ 1 0 に示す。

10

20

30

40

50

表1：ポリエチレンおよびエチレン-シクロペンタノン共重合
標準的な重合条件は、0.020 μmol触媒錯体、1.1当量のN,N-ジメチルアミニウムメトラキス(ベンタフルオロエニル)ポレート活性剤
、0.625 μmol TNOAスカベゾジャマー、1.05 μLのトルエン、100°Cの重合温度、100 psigのエチレン圧、20 psigのエチレン取り
込み、または最大反応時間30分を含む。この一連の操作では、クエンチガスとしてCO₂を使用した。シクロペンタノン(cP)のモル%は、¹H NMRによ
り測定した。

| Ex# | 触媒ID | cP (μL) | イソヘキサン (mL) | ケンチ時間 (s) | 収量 (g) | 活性 (g P/ mmol cat .hr) | M _n | M _w | M _z | PDI | T _m (°C) | cP (mo%) |
|-----|------|---------|-------------|-----------|--------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|------|------------------------|-------------|
| 1 | 5 | 0 | 4895 | 56 | 0.0816 | 262,286 | 263,087 | 598,878 | 1,523,437 | 2.28 | 136,6 | 0.1 |
| 2 | 5 | 0 | 4895 | 57 | 0.0755 | 238,421 | | | | | | 0.1 |
| 3 | 5 | 0 | 4895 | 37 | 0.0719 | 349,784 | | | | | | 0.1 |
| 4 | 5 | 10 | 4885 | 50 | 0.0752 | 270,720 | 236,797 | 485,302 | 1,689,824 | 2.05 | 132,0 | |
| 5 | 5 | 10 | 4885 | 37 | 0.0797 | 387,730 | | | | | | 0.2 |
| 6 | 5 | 10 | 4885 | 36 | 0.0746 | 373,000 | 185,025 | 417,034 | 1,134,033 | 2.25 | 131,3 | 0.2 |
| 7 | 5 | 20 | 4875 | 41 | 0.0716 | 314,341 | 226,345 | 524,170 | 1,318,501 | 2.32 | 129,7 | |
| 8 | 5 | 20 | 4875 | 34 | 0.0675 | 357,353 | 245,620 | 475,350 | 1,660,945 | 1.94 | 130,2 | 0.4 |
| 9 | 5 | 20 | 4875 | 38 | 0.0671 | 317,842 | | | | | | 0.4 |
| 10 | 5 | 30 | 4865 | 60 | 0.0759 | 227,700 | 220,348 | 571,018 | 1,604,923 | 2.59 | 126,8 | |
| 11 | 5 | 30 | 4865 | 37 | 0.0692 | 336,649 | | | | | | 0.5 |
| 12 | 5 | 30 | 4865 | 42 | 0.0710 | 304,286 | 259,067 | 532,692 | 1,383,194 | 2.06 | 128,1 | 0.5 |
| 13 | 5 | 40 | 4855 | 47 | 0.0768 | 294,128 | 233,451 | 628,006 | 1,718,268 | 2.69 | 126,1 | |
| 14 | 5 | 40 | 4855 | 41 | 0.0612 | 268,683 | | | | | | 0.6 |
| 15 | 5 | 40 | 4855 | 37 | 0.0835 | 406,216 | 242,859 | 625,376 | 1,732,274 | 2.58 | 126,9 | 0.6 |
| 16 | 5 | 50 | 4845 | 41 | 0.0772 | 338,927 | 246,825 | 601,118 | 1,545,104 | 2.44 | 124,3 | |
| 17 | 5 | 50 | 4845 | 40 | 0.0743 | 334,350 | | | | | | |
| 18 | 5 | 50 | 4845 | 40 | 0.0742 | 333,900 | 241,079 | 498,849 | 1,179,321 | 2.07 | 123,3 | |
| 19 | 6 | 0 | 4895 | 29 | 0.0779 | 483,517 | 337,940 | 703,888 | 1,710,776 | 2.08 | 136,6 | |
| 20 | 6 | 0 | 4895 | 33 | 0.0831 | 453,273 | 475,278 | 1,221,092 | 3,773,640 | 2.57 | 136,9 | 0.1 |
| 21 | 6 | 0 | 4895 | 19 | 0.0871 | 825,158 | | | | | 137,5 | 0.1 |
| 22 | 6 | 10 | 4885 | 32 | 0.0772 | 434,250 | 328,267 | 780,648 | 2,494,218 | 2.38 | 131,1 | 0.3 |
| 23 | 6 | 10 | 4885 | 34 | 0.0804 | 425,647 | 486,188 | 995,92 | 2,661,203 | 2.05 | 130,9 | 0.3 |
| 24 | 6 | 20 | 4875 | 43 | 0.0917 | 383,860 | 358,673 | 801,867 | 1,940,653 | 2.24 | 128,1 | 0.6 |
| 25 | 6 | 30 | 4865 | 33 | 0.0799 | 435,818 | 243,368 | 754,668 | 3,058,476 | 3.10 | 125,5 | |

| | | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|----|------|-----|--------|---------|-----------|-----------|-----------|------|-------|-----|
| 26 | 6 | 30 | 4865 | 44 | 0.0893 | 365,318 | 350,270 | 780,243 | 1,967,464 | 2,23 | 125,4 | 0,7 |
| 27 | 6 | 30 | 4865 | 28 | 0.0764 | 491,143 | 350,270 | 912,778 | 2,785,601 | 2,68 | 124,3 | |
| 28 | 6 | 40 | 4855 | 33 | 0.0883 | 481,636 | 339,987 | | | | | |
| 29 | 6 | 40 | 4855 | 401 | 0.0569 | 25,541 | 1,592,626 | 2,629,736 | 5,042,981 | 1,65 | 123,4 | 0,7 |
| 30 | 6 | 40 | 4855 | 31 | 0.0801 | 465,097 | 385,955 | 884,157 | 2,342,753 | 2,29 | 124,1 | 0,7 |
| 31 | 6 | 50 | 4845 | 38 | 0.0958 | 453,789 | 324,489 | 841,628 | 2,968,821 | 2,59 | 131,6 | |
| 32 | 6 | 50 | 4845 | 28 | 0.0820 | 527,143 | 618,368 | 1,274,387 | 3,519,022 | 2,06 | 123,3 | 1,1 |
| C1 | C-1 | 0 | 4895 | 61 | 0.0621 | 183,246 | 225,421 | 451,505 | 1,026,459 | 2,00 | 134,5 | |
| C2 | C-1 | 10 | 4885 | 60 | 0.0665 | 199,500 | 284,909 | 499,743 | 1,070,252 | 1,75 | 131,9 | |
| C3 | C-1 | 20 | 4875 | 52 | 0.0636 | 220,154 | 222,932 | 407,042 | 855,210 | 1,83 | 130,0 | |
| C4 | C-1 | 30 | 4865 | 52 | 0.0678 | 234,692 | 244,559 | 439,503 | 914,158 | 1,80 | 128,4 | |
| C5 | C-1 | 40 | 4855 | 51 | 0.0658 | 232,235 | 226,624 | 446,009 | 1,025,468 | 1,97 | 127,3 | |
| C6 | C-1 | 50 | 4845 | 52 | 0.0728 | 252,000 | 212,212 | 427,243 | 970,163 | 2,01 | 126,1 | |
| C7 | C-3 | 0 | 4895 | 133 | 0.0739 | 108,135 | 795,734 | 2,040,751 | 5,182,286 | 2,56 | 134,0 | |
| C8 | C-3 | 10 | 4885 | 260 | 0.0771 | 53,377 | 580,311 | 1,575,758 | 4,029,447 | 2,72 | 130,8 | |
| C9 | C-3 | 20 | 4875 | 333 | 0.0778 | 42,054 | 519,078 | 1,334,984 | 3,555,592 | 2,57 | 129,6 | |
| C10 | C-3 | 30 | 4865 | 213 | 0.0762 | 64,394 | 397,853 | 1,078,787 | 3,122,504 | 2,71 | 127,1 | |
| C11 | C-3 | 40 | 4855 | 237 | 0.0819 | 62,203 | 788,995 | 1,668,083 | 4,058,948 | 2,11 | 127,6 | |
| C12 | C-3 | 50 | 4845 | 231 | 0.0815 | 63,506 | 403,882 | 1,170,413 | 3,384,516 | 2,90 | 125,3 | |

表2-パート1. ポリシクロペンテンとエチレンシクロペンテンの共重合
標準的な重合条件は、1.1当量のN,N-ジメチルアニニウムチラキス(ベンタフルオロフェニル) プレート活性化剤、0.50 mLのシクロペンテ
ン、0.50 μmolのTNOAスカベンジャー、100°Cの重合温度が含まれる。

| Ex# | 触媒 ID | 触媒 (μmol) | イソキサン (μL) | NMP (μL) | C2 (psi) | ケンチ値 (psi) | Max滞留時間 (min) | ケンチ時間 (s) | 収量 (g) | 活性 (g P/m mol cat hr) | Mn | Mw | Mz | PDI | Tm (°C) |
|-----|-------|-----------|------------|----------|----------|------------|---------------|-----------|--------|-----------------------|---------|---------|-----------|------|---------|
| 33 | 1 | 0.120 | 4085 | 415 | 0 | 30 | 30 | 1800 | 0.0007 | 12 | | | | | |
| 34 | 1 | 0.120 | 4085 | 415 | 0 | 30 | 30 | 1801 | 0.0006 | 10 | | | | | |
| 35 | 1 | 0.080 | 4190 | 310 | 50 | 20 | 30 | 87 | 0.0678 | 35.069 | 32,986 | 113,088 | 435,887 | 3,43 | |
| 36 | 1 | 0.080 | 4190 | 310 | 50 | 20 | 30 | 73 | 0.0602 | 37.110 | 31,628 | 106,363 | 426,273 | 3,36 | |
| 37 | 1 | 0.080 | 4190 | 310 | 100 | 20 | 30 | 17 | 0.0817 | 216,265 | 57,943 | 353,558 | 1,515,571 | 6,10 | 87.4 |
| 38 | 1 | 0.080 | 4190 | 310 | 100 | 20 | 30 | 28 | 0.0964 | 154,929 | 40,815 | 370,454 | 1,459,712 | 9,08 | 78.8 |
| 39 | 3 | 0.120 | 4085 | 415 | 0 | 30 | 30 | 1802 | 0.0106 | 176 | 567 | 642 | 811 | 1.13 | |
| 40 | 3 | 0.120 | 4085 | 415 | 0 | 30 | 30 | 1800 | 0.0098 | 163 | | | | | |
| 41 | 3 | 0.080 | 4190 | 310 | 50 | 20 | 30 | 262 | 0.2164 | 37,168 | 41,973 | 96,704 | 338,799 | 2,30 | |
| 42 | 3 | 0.080 | 4190 | 310 | 50 | 20 | 30 | 58 | 0.0898 | 69,672 | 48,416 | 114,331 | 319,177 | 2,36 | |
| 43 | 3 | 0.080 | 4190 | 310 | 100 | 20 | 30 | 28 | 0.1211 | 194,625 | 44,402 | 293,392 | 1,290,280 | 6,61 | 52.0 |
| 44 | 3 | 0.080 | 4190 | 310 | 100 | 20 | 30 | 31 | 0.1180 | 171,290 | 48,094 | 360,171 | 1,742,765 | 7,49 | 71.0 |
| 45 | 5 | 0.120 | 4085 | 415 | 0 | 30 | 30 | 1802 | 0.0035 | 58 | | | | | |
| 46 | 5 | 0.120 | 4085 | 415 | 0 | 30 | 30 | 1801 | 0.0027 | 45 | | | | | |
| 47 | 5 | 0.080 | 4190 | 310 | 50 | 20 | 30 | 71 | 0.0664 | 42,085 | 25,785 | 82,142 | 338,535 | 3,19 | |
| 48 | 5 | 0.080 | 4190 | 310 | 50 | 20 | 30 | 36 | 0.0535 | 66,875 | 58,086 | 159,227 | 474,945 | 2,74 | 95.8 |
| 49 | 5 | 0.080 | 4190 | 310 | 100 | 20 | 30 | 31 | 0.0992 | 144,000 | 37,290 | 324,913 | 1,167,898 | 8,71 | 79.9 |
| 50 | 5 | 0.080 | 4190 | 310 | 100 | 20 | 30 | 20 | 0.0879 | 197,775 | 32,707 | 291,168 | 1,151,406 | 8,90 | 84.1 |
| 51 | 6 | 0.120 | 4085 | 415 | 0 | 30 | 30 | 1801 | 0.0122 | 203 | 599 | 682 | 885 | 1.14 | |
| 52 | 6 | 0.120 | 4085 | 415 | 0 | 30 | 30 | 1800 | 0.0114 | 190 | 556 | 636 | 806 | 1.14 | |
| 53 | 6 | 0.240 | 3770 | 729 | 0 | 60 | 60 | 3602 | 0.0362 | 151 | 397 | 591 | 1,355 | 1.49 | |
| 54 | 6 | 0.240 | 3770 | 729 | 0 | 60 | 60 | 3601 | 0.0406 | 169 | 348 | 456 | 749 | 1.31 | |
| 55 | 6 | 0.080 | 4190 | 310 | 50 | 20 | 30 | 45 | 0.0914 | 91,400 | 61,631 | 145,686 | 520,313 | 2,36 | |
| 56 | 6 | 0.080 | 4190 | 310 | 50 | 20 | 30 | 42 | 0.0853 | 91,393 | 39,024 | 136,818 | 707,164 | 3,51 | |
| 57 | 6 | 0.120 | 4085 | 415 | 50 | 20 | 30 | 37 | 0.0740 | 60,000 | 39,518 | 159,677 | 591,623 | 4,04 | 86.4 |
| 58 | 6 | 0.120 | 4085 | 415 | 50 | 20 | 30 | 25 | 0.0578 | 69,360 | 144,369 | 376,715 | 1,140,428 | 2,61 | 99.3 |
| 59 | 6 | 0.080 | 4190 | 310 | 100 | 20 | 30 | 16 | 0.1273 | 358,031 | 75,182 | 400,733 | 1,455,968 | 5,33 | 51.4 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|-------|------|-----|-----|----|------|--------|--------|---------|---------|---------|-----------|------|-------|
| 60 | 6 | 0.120 | 4085 | 415 | 100 | 20 | 30 | 90 | 0.1314 | 43,800 | 271,804 | 756,307 | 2,320,936 | 2,78 | 84.4 |
| 61 | 6 | 0.120 | 4085 | 415 | 100 | 20 | 30 | 11 | 0.0903 | 246,273 | 315,751 | 853,532 | 3,250,472 | 2,70 | 110.3 |
| 62 | 65 | 0.120 | 4085 | 415 | 0 | 30 | 1801 | 0.0017 | 28 | | | | | | |
| 63 | 65 | 0.120 | 4085 | 415 | 0 | 30 | 1801 | 0.0009 | 15 | | | | | | |
| 64 | 65 | 0.080 | 4190 | 310 | 50 | 20 | 30 | 1801 | 0.0670 | 1,674 | 78,034 | 195,492 | 564,671 | 2,51 | |
| 65 | 65 | 0.080 | 4190 | 310 | 50 | 20 | 30 | 894 | 0.0769 | 3,871 | 81,979 | 197,366 | 575,633 | 2,41 | |
| 66 | 65 | 0.080 | 4190 | 310 | 100 | 20 | 30 | 21 | 0.1038 | 222,429 | 91,723 | 248,085 | 679,041 | 2,70 | 51.2 |
| 67 | 65 | 0.080 | 4190 | 310 | 100 | 20 | 30 | 22 | 0.1082 | 221,318 | 111,230 | 301,306 | 850,100 | 2,71 | 51.0 |
| 68 | 48 | 0.120 | 4085 | 415 | 0 | 30 | 30 | 1801 | 0.0027 | 45 | | | | | |
| 69 | 48 | 0.120 | 4085 | 415 | 0 | 30 | 30 | 1800 | 0.0025 | 42 | | | | | |
| 70 | 48 | 0.080 | 4190 | 310 | 50 | 20 | 30 | 102 | 0.0543 | 23,956 | 38,608 | 103,211 | 364,215 | 2,67 | 73.1 |
| 71 | 48 | 0.080 | 4190 | 310 | 50 | 20 | 30 | 93 | 0.0877 | 27,919 | 24,694 | 91,856 | 330,398 | 3,72 | |
| 72 | 48 | 0.080 | 4190 | 310 | 100 | 20 | 30 | 26 | 0.0888 | 153,692 | 80,347 | 279,031 | 872,616 | 3,47 | 91.8 |
| 73 | 48 | 0.080 | 4190 | 310 | 100 | 20 | 30 | 23 | 0.0902 | 176,478 | 89,803 | 344,561 | 1,095,233 | 3,84 | 92.3 |
| 74 | 49 | 0.120 | 4085 | 415 | 0 | 30 | 30 | 1801 | 0.0271 | 451 | 736 | 976 | 1,556 | 1.33 | |
| 75 | 49 | 0.120 | 4085 | 415 | 0 | 30 | 30 | 1800 | 0.0269 | 448 | 797 | 1,024 | 1,611 | 1.28 | |
| 76 | 49 | 0.080 | 4190 | 310 | 50 | 20 | 30 | 88 | 0.1184 | 60,545 | 77,482 | 190,362 | 715,051 | 2,46 | |
| 77 | 49 | 0.080 | 4190 | 310 | 50 | 20 | 30 | 54 | 0.0977 | 81,417 | 66,229 | 145,910 | 413,187 | 2,20 | |
| 78 | 49 | 0.080 | 4190 | 310 | 100 | 20 | 30 | 18 | 0.1153 | 288,250 | 83,104 | 339,073 | 1,326,694 | 4,08 | |
| 79 | 49 | 0.080 | 4190 | 310 | 100 | 20 | 30 | 16 | 0.1287 | 390,094 | 108,122 | 395,383 | 1,491,951 | 3,66 | |
| 80 | 66 | 0.240 | 3770 | 729 | 0 | 60 | 60 | 3601 | 0.0304 | 127 | 478 | 685 | 1,192 | 1.43 | |
| 81 | 66 | 0.240 | 3770 | 729 | 0 | 60 | 60 | 3600 | 0.0335 | 140 | 711 | 930 | 1,456 | 1.31 | |
| 82 | 66 | 0.120 | 4085 | 415 | 50 | 20 | 30 | 41 | 0.0739 | 54,073 | 79,718 | 187,349 | 635,625 | 2,35 | |
| 83 | 66 | 0.120 | 4085 | 415 | 50 | 20 | 30 | 45 | 0.0624 | 41,600 | 336,310 | 640,715 | 1,359,724 | 1.91 | 100.7 |
| 84 | 66 | 0.120 | 4085 | 415 | 100 | 20 | 30 | 23 | 0.1007 | 131,348 | 82,270 | 400,578 | 1,506,427 | 4,87 | 84.6 |
| 85 | 66 | 0.120 | 4085 | 415 | 100 | 20 | 30 | 18 | 0.0868 | 144,667 | 286,599 | 793,596 | 2,181,326 | 2,77 | 109.5 |
| C13 | C-1 | 0.240 | 3770 | 729 | 0 | 60 | 60 | 3601 | 0.0277 | 115 | 1,047 | 2,157 | 5,131 | 2.06 | |
| C14 | C-1 | 0.240 | 3770 | 729 | 0 | 60 | 60 | 3601 | 0.0261 | 109 | 1,031 | 1,864 | 3,970 | 1.81 | |
| C15 | C-1 | 0.120 | 4085 | 415 | 50 | 20 | 30 | 46 | 0.0774 | 50,478 | 15,948 | 42,884 | 168,056 | 2.69 | 74.6 |
| C16 | C-1 | 0.120 | 4085 | 415 | 50 | 20 | 30 | 47 | 0.0733 | 46,787 | 16,405 | 42,892 | 158,490 | 2.61 | 82.4 |
| C17 | C-1 | 0.120 | 4085 | 415 | 100 | 20 | 30 | 15 | 0.1011 | 202,200 | 26,266 | 143,658 | 578,099 | 5.47 | 99.4 |
| C18 | C-1 | 0.120 | 4085 | 415 | 100 | 20 | 30 | 10 | 0.1162 | 348,600 | 19,262 | 131,256 | 626,734 | 6.81 | 97.9 |
| C19 | C-3 | 0.240 | 3770 | 729 | 0 | 60 | 60 | 3600 | 0.0106 | 44 | 9,683 | 18,183 | 46,741 | 1.88 | |
| C20 | C-3 | 0.240 | 3770 | 729 | 0 | 60 | 60 | 3600 | 0.0156 | 65 | 12,566 | 25,242 | 63,521 | 2.01 | |
| C21 | C-3 | 0.120 | 4085 | 415 | 50 | 20 | 30 | 46 | 0.0645 | 42,065 | 72,606 | 131,621 | 318,693 | 1.81 | 95.7 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|-------|------|-----|-----|----|----|------|---------|---------|---------|---------|-----------|------|-------|
| C22 | C-3 | 0.120 | 4085 | 415 | 50 | 20 | 30 | 43 | 0.0638 | 44,512 | 76,017 | 147,538 | 447,161 | 1.94 | 94.8 |
| C23 | C-3 | 0.120 | 4085 | 415 | 100 | 20 | 30 | 24 | 0.0944 | 118,000 | 104,782 | 302,570 | 1,440,712 | 2.89 | 103.9 |
| C24 | C-3 | 0.120 | 4085 | 415 | 100 | 20 | 30 | 23 | 0.1011 | 131,870 | 106,616 | 309,027 | 1,051,606 | 2.90 | 103.5 |
| C25 | C-5 | 0.240 | 3770 | 729 | 0 | 60 | 60 | 3600 | 0.0023 | 10 | | | | | |
| C26 | C-5 | 0.240 | 3770 | 729 | 0 | 60 | 60 | 3600 | 0.0035 | 15 | | | | | |
| C27 | C-5 | 0.120 | 4085 | 415 | 50 | 20 | 30 | 1801 | 0.0680 | 1,133 | 76,303 | 128,456 | 277,057 | 1.68 | |
| C28 | C-5 | 0.120 | 4085 | 415 | 50 | 20 | 30 | 1801 | 0.0555 | 924 | 82,368 | 176,130 | 518,282 | 2.14 | |
| C29 | C-5 | 0.120 | 4085 | 415 | 100 | 20 | 30 | 23 | 0.0898 | 117,130 | 69,012 | 133,824 | 308,213 | 1.94 | |
| C30 | C-5 | 0.120 | 4085 | 415 | 100 | 20 | 30 | 26 | 0.0810 | 93,462 | 104,398 | 172,627 | 372,103 | 1.65 | |
| C31 | C-6 | 0.240 | 3770 | 729 | 0 | 60 | 60 | 3601 | 0.0007 | 3 | | | | | |
| C32 | C-6 | 0.240 | 3770 | 729 | 0 | 60 | 60 | 3600 | 0.0005 | 2 | | | | | |
| C33 | C-6 | 0.120 | 4085 | 415 | 50 | 20 | 30 | 46 | 0.0514 | 33,522 | 46,871 | 124,052 | 459,449 | 2.65 | 123.1 |
| C34 | C-6 | 0.120 | 4085 | 415 | 50 | 20 | 30 | 62 | 0.0472 | 22,839 | 30,903 | 90,459 | 321,312 | 2.93 | 115.9 |
| C35 | C-6 | 0.120 | 4085 | 415 | 100 | 20 | 30 | 26 | 0.0823 | 94,962 | 59,114 | 247,184 | 854,135 | 4.18 | 123.5 |
| C36 | C-6 | 0.120 | 4085 | 415 | 100 | 20 | 30 | 24 | 0.0829 | 103,625 | 61,066 | 256,945 | 876,114 | 4.21 | 123.3 |
| C37 | C-7 | 0.240 | 3770 | 729 | 0 | 60 | 60 | 3602 | 0.0030 | 12 | | | | | |
| C38 | C-7 | 0.240 | 3770 | 729 | 0 | 60 | 60 | 3600 | 0.0004 | 2 | | | | | |
| C39 | C-7 | 0.120 | 4085 | 415 | 50 | 20 | 30 | 54 | 0.0603 | 33,500 | 75,349 | 166,588 | 463,290 | 2.21 | |
| C40 | C-7 | 0.120 | 4085 | 415 | 50 | 20 | 30 | 68 | 0.0602 | 26,559 | 66,208 | 141,403 | 407,833 | 2.14 | |
| C41 | C-7 | 0.120 | 4085 | 415 | 100 | 20 | 30 | 26 | 0.0643 | 74,192 | 167,584 | 572,816 | 1,894,316 | 3.42 | 115.8 |
| C42 | C-7 | 0.120 | 4085 | 415 | 100 | 20 | 30 | 30 | 0.0824 | 82,400 | 104,982 | 473,560 | 1,748,927 | 4.51 | 109.2 |
| C43 | C-8 | 0.240 | 3770 | 729 | 0 | 60 | 60 | 3601 | -0.0005 | -2 | | | | | |
| C44 | C-8 | 0.240 | 3770 | 729 | 0 | 60 | 60 | 3600 | -0.0001 | 0 | | | | | |
| C45 | C-8 | 0.120 | 4085 | 415 | 50 | 20 | 30 | 77 | 0.0691 | 26,922 | 46,588 | 116,698 | 356,760 | 2.50 | |
| C46 | C-8 | 0.120 | 4085 | 415 | 50 | 20 | 30 | 67 | 0.0686 | 30,672 | 54,640 | 129,683 | 378,333 | 2.37 | |
| C47 | C-8 | 0.120 | 4085 | 415 | 100 | 20 | 30 | 30 | 0.0975 | 97,500 | 84,887 | 333,015 | 1,264,657 | 3.92 | 101.1 |
| C48 | C-8 | 0.120 | 4085 | 415 | 100 | 20 | 30 | 31 | 0.0966 | 93,484 | 89,725 | 355,556 | 1,129,054 | 3.96 | 100.9 |

表2-パート2. 表1-パート1から選択したエチレン-シクロヘンテン共重合生成物の¹³C NMRキャラクタリゼーション
Cpおよびcはシクロヘンテンを表し、Eおよびeはエチレンユニットを表す。

| EX# | 触媒ID | 1,2-Cp (mol%) | 1,3-cis Cp (mol%) | 1,3-trans Cp (mol%) | 総Cp (mol%) | すべてのCp 挿入に対する λ% | E (mol%) | ccc (%) | ece (%) | cce (%) |
|--------|------|------------------|-------------------------|---------------------------|---------------|------------------------|----------|---------|---------|---------|
| 37-38 | 1 | 8.8 | 0.1 | 0.0 | 8.8 | 99.2 | 91.2 | 23.1 | 57.2 | 19.7 |
| 41 | 3 | 32.5 | 0.2 | 0.1 | 32.8 | 99.0 | 67.2 | 43.1 | 26.6 | 30.3 |
| 43-44 | 3 | 19.6 | 0.3 | 0.1 | 20.0 | 98.0 | 80.0 | 37.6 | 36.3 | 27.1 |
| 49-50 | 5 | 10.0 | 0.1 | 0.0 | 10.1 | 99.3 | 89.9 | 21.9 | 58.9 | 19.3 |
| 55-56 | 6 | 29.6 | 0.2 | 0.1 | 29.9 | 99.1 | 70.1 | 40.1 | 31.6 | 28.3 |
| 59 | 6 | 20.3 | 0.1 | 0.0 | 20.4 | 99.6 | 79.6 | 34.2 | 40.0 | 25.8 |
| 60 | 6 | 13.9 | 0.1 | 0.0 | 14.1 | 99.1 | 85.9 | 28.7 | 50.1 | 21.2 |
| 66-67 | 65 | 11.9 | 0.0 | 0.0 | 11.9 | 99.5 | 88.1 | 17.8 | 80.9 | 1.4 |
| 72-73 | 48 | 7.4 | 0.1 | 0.0 | 7.5 | 99.1 | 92.5 | 34.4 | 38.5 | 27.1 |
| 76-77 | 49 | 37.7 | 0.1 | 0.1 | 37.9 | 99.3 | 62.1 | 48.6 | 25.1 | 26.3 |
| 78-79 | 49 | 21.3 | 0.1 | 0.1 | 21.5 | 99.1 | 78.5 | 43.4 | 28.3 | 28.3 |
| 84-85 | 66 | 9.8 | 0.1 | 0.0 | 9.9 | 98.7 | 90.1 | 32.7 | 40.8 | 26.5 |
| C17-18 | C-1 | 5.7 | 4.9 | 0.6 | 11.2 | 50.8 | 88.8 | 11.4 | 87.0 | 1.6 |
| C23-24 | C-3 | 2.2 | 7.1 | 0.5 | 9.8 | 22.7 | 90.2 | 3.4 | 94.3 | 2.3 |
| C29-30 | C-5 | 24.2 | 0.1 | 0.1 | 24.4 | 99.3 | 75.6 | 0.9 | 98.9 | 0.2 |
| C35-36 | C-6 | 1.5 | 0.0 | 0.2 | 1.8 | 84.5 | 98.2 | 5.2 | 94.8 | 0.0 |
| C41-42 | C-7 | 5.7 | 0.1 | 0.1 | 5.8 | 97.6 | 94.2 | 0.8 | 99.0 | 0.2 |
| C47-48 | C-8 | 11.5 | 0.2 | 0.2 | 11.8 | 97.0 | 88.2 | 1.0 | 98.5 | 0.5 |

表2-パート3. 表1-パート1から選択したポリシクロヘンテン重合生成物の¹H NMR末端基不饱和および計算されたポリマー-Mn。

| EX# | 触媒ID | ピニン(%) | 三置換(%) | ピニル(%) | ピニリデン(%) | Mn (NMR) |
|-----|------|--------|--------|--------|----------|----------|
| 54 | 6 | 92.7 | 7.3 | 0.0 | 0.0 | 1981 |
| 81 | 66 | 92.6 | 7.4 | 0.0 | 0.0 | 2641 |
| C13 | C-1 | 87.7 | 12.3 | 0.0 | 0.0 | 3036 |

表3-パート1. エチレン-ノルボルネン共重合。

標準的な重合条件は、1. 1当量のN, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペニタフルオロフェニル)ポレート活性化剤、0. 50 μmol のTNOAスカベンジャー、100°Cの重合温度、209 μL のニートノルボルネン、20 psiのエチレン(C2)取り込みまたは最大反応時間30分を含む。報告されている2-ノルボルネン値は、純粋なノルボルネン量のものである。ノルボルネンは、トルエン中の4.2重量%溶液として反応器に添加した。表に記載されているトルエンの量には、触媒および活性化剤希釈剤として使用されるトルエンに加えて、ノルボルネン溶液からのトルエンが含まれる。

| EX# | 触媒ID | 触媒($\mu\text{m}\text{oL}$) | C2 (psi) | イソキサン (μL) | トルエン (μL) | エンジ時間 (s) | 取量(g) | 活性 (g P/ $\text{mmol} \cdot \text{at.hr}$) |
|-----|------|------------------------------|----------|-------------------------|------------------------|-----------|---------|---|
| 86 | 1 | 0.08 | 0 | 4085 | 489 | 1802 | 0.0001 | 2 |
| 87 | 1 | 0.08 | 0 | 4085 | 489 | 1801 | -0.0003 | -7 |
| 88 | 1 | 0.08 | 10 | 4085 | 489 | 1800 | 0.0299 | 748 |
| 89 | 1 | 0.08 | 10 | 4085 | 489 | 1801 | 0.0321 | 802 |
| 90 | 1 | 0.08 | 20 | 4085 | 489 | 1801 | 0.0681 | 1,702 |
| 91 | 1 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 479 | 0.1180 | 11,086 |
| 92 | 1 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 453 | 0.1447 | 14,374 |
| 93 | 1 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 502 | 0.1463 | 13,115 |
| 94 | 1 | 0.08 | 50 | 4190 | 384 | 210 | 0.0854 | 18,300 |
| 95 | 1 | 0.08 | 50 | 4190 | 384 | 248 | 0.1376 | 24,968 |
| 96 | 1 | 0.08 | 100 | 4190 | 384 | 32 | 0.0852 | 119,813 |
| 97 | 1 | 0.08 | 100 | 4190 | 384 | 36 | 0.1434 | 179,250 |
| 98 | 3 | 0.08 | 0 | 4085 | 489 | 1801 | 0.0006 | 15 |
| 99 | 3 | 0.08 | 0 | 4085 | 489 | 1802 | -0.0004 | -10 |
| 100 | 3 | 0.08 | 10 | 4085 | 489 | 1800 | 0.0287 | 718 |
| 101 | 3 | 0.08 | 10 | 4085 | 489 | 1801 | 0.0322 | 805 |
| 102 | 3 | 0.08 | 20 | 4085 | 489 | 1800 | 0.0806 | 2,015 |
| 103 | 3 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 483 | 0.1426 | 13,286 |
| 104 | 3 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 496 | 0.1413 | 12,820 |
| 105 | 3 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 545 | 0.1418 | 11,708 |
| 106 | 3 | 0.08 | 50 | 4190 | 384 | 193 | 0.1191 | 27,769 |
| 107 | 3 | 0.08 | 50 | 4190 | 384 | 163 | 0.0831 | 22,942 |
| 108 | 3 | 0.08 | 100 | 4190 | 384 | 21 | 0.1546 | 331,286 |
| 109 | 3 | 0.08 | 100 | 4190 | 384 | 23 | 0.1676 | 327,913 |
| 110 | 5 | 0.08 | 0 | 4085 | 489 | 1802 | 0.0079 | 197 |
| 111 | 5 | 0.08 | 0 | 4085 | 489 | 1801 | 0.0001 | 2 |
| 112 | 5 | 0.08 | 10 | 4085 | 489 | 1801 | 0.0520 | 1,299 |
| 113 | 5 | 0.08 | 10 | 4085 | 489 | 1801 | 0.0493 | 1,232 |
| 114 | 5 | 0.08 | 20 | 4085 | 489 | 1101 | 0.0836 | 3,417 |
| 115 | 5 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 300 | 0.1538 | 23,070 |
| 116 | 5 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 328 | 0.1538 | 21,101 |
| 117 | 5 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 384 | 0.1522 | 17,836 |
| 118 | 5 | 0.08 | 50 | 4190 | 384 | 281 | 0.1636 | 26,199 |
| 119 | 5 | 0.08 | 50 | 4190 | 384 | 279 | 0.1406 | 22,677 |
| 120 | 5 | 0.08 | 50 | 3974 | 600 | 277 | 0.1360 | 22,094 |
| 121 | 5 | 0.08 | 50 | 3974 | 600 | 222 | 0.1380 | 27,973 |
| 122 | 5 | 0.08 | 100 | 4190 | 384 | 33 | 0.1445 | 197,045 |

10

20

30

40

50

| | | | | | | | | |
|-----|----|------|-----|------|-----|------|---------|----------|
| 123 | 5 | 0.08 | 100 | 4190 | 384 | 46 | 0.1178 | 115, 239 |
| 124 | 5 | 0.08 | 100 | 3974 | 600 | 36 | 0.1724 | 215, 500 |
| 125 | 5 | 0.08 | 100 | 3974 | 600 | 35 | 0.1527 | 196, 329 |
| 126 | 5 | 0.12 | 35 | 3869 | 705 | 1213 | 0.1680 | 4, 155 |
| 127 | 5 | 0.12 | 35 | 3869 | 705 | 1302 | 0.1724 | 3, 972 |
| 128 | 6 | 0.08 | 0 | 4085 | 489 | 1801 | 0.0012 | 30 |
| 129 | 6 | 0.08 | 0 | 4085 | 489 | 1800 | -0.0003 | -8 |
| 130 | 6 | 0.08 | 10 | 4085 | 489 | 1801 | 0.0518 | 1, 294 |
| 131 | 6 | 0.08 | 10 | 4085 | 489 | 1801 | 0.0484 | 1, 209 |
| 132 | 6 | 0.08 | 20 | 4085 | 489 | 963 | 0.1465 | 6, 846 |
| 133 | 6 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 253 | 0.1570 | 27, 925 |
| 134 | 6 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 246 | 0.1443 | 26, 396 |
| 135 | 6 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 305 | 0.1526 | 22, 515 |
| 136 | 6 | 0.08 | 50 | 4190 | 384 | 103 | 0.0885 | 38, 665 |
| 137 | 6 | 0.08 | 50 | 4190 | 384 | 116 | 0.0867 | 33, 634 |
| 138 | 6 | 0.08 | 100 | 4190 | 384 | 16 | 0.1806 | 507, 938 |
| 139 | 6 | 0.08 | 100 | 4190 | 384 | 15 | 0.1718 | 515, 400 |
| 140 | 33 | 0.08 | 0 | 4085 | 489 | 1801 | 0.0048 | 120 |
| 141 | 33 | 0.08 | 0 | 4085 | 489 | 1800 | -0.0001 | -3 |
| 142 | 33 | 0.08 | 10 | 4085 | 489 | 1800 | 0.0358 | 895 |
| 143 | 33 | 0.08 | 10 | 4085 | 489 | 1800 | 0.0283 | 708 |
| 144 | 33 | 0.08 | 10 | 4085 | 489 | 1801 | 0.0227 | 567 |
| 145 | 33 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 1034 | 0.0839 | 3, 651 |
| 146 | 33 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 1078 | 0.1399 | 5, 840 |
| 147 | 33 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 1189 | 0.1366 | 5, 170 |
| 148 | 33 | 0.08 | 50 | 4190 | 384 | 922 | 0.1465 | 7, 150 |
| 149 | 33 | 0.08 | 50 | 4190 | 384 | 815 | 0.1410 | 7, 785 |
| 150 | 33 | 0.08 | 100 | 4190 | 384 | 52 | 0.0818 | 70, 788 |
| 151 | 33 | 0.08 | 100 | 4190 | 384 | 58 | 0.1126 | 87, 362 |
| 152 | 65 | 0.08 | 0 | 4085 | 489 | 1801 | 0.0035 | 87 |
| 153 | 65 | 0.08 | 0 | 4085 | 489 | 1800 | 0.0018 | 45 |
| 154 | 65 | 0.08 | 10 | 4085 | 489 | 1800 | 0.0970 | 2, 425 |
| 155 | 65 | 0.08 | 10 | 4085 | 489 | 1800 | 0.0534 | 1, 335 |
| 156 | 65 | 0.08 | 10 | 4085 | 489 | 1800 | 0.0511 | 1, 278 |
| 157 | 65 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 391 | 0.1799 | 20, 705 |
| 158 | 65 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 462 | 0.1769 | 17, 231 |
| 159 | 65 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 465 | 0.1724 | 16, 684 |
| 160 | 65 | 0.08 | 50 | 4190 | 384 | 209 | 0.1709 | 36, 797 |
| 161 | 65 | 0.08 | 50 | 4190 | 384 | 217 | 0.1815 | 37, 638 |
| 162 | 65 | 0.08 | 100 | 4190 | 384 | 18 | 0.1708 | 427, 000 |
| 163 | 65 | 0.08 | 100 | 4190 | 384 | 20 | 0.1649 | 371, 025 |
| 164 | 48 | 0.08 | 0 | 4085 | 489 | 1801 | 0.0031 | 77 |
| 165 | 48 | 0.08 | 0 | 4085 | 489 | 1801 | -0.0005 | -12 |
| 166 | 48 | 0.08 | 10 | 4085 | 489 | 1801 | 0.0224 | 560 |
| 167 | 48 | 0.08 | 10 | 4085 | 489 | 1801 | 0.0238 | 595 |
| 168 | 48 | 0.08 | 20 | 4085 | 489 | 1801 | 0.0545 | 1, 362 |
| 169 | 48 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 836 | 0.1168 | 6, 287 |
| 170 | 48 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 836 | 0.1092 | 5, 878 |
| 171 | 48 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 947 | 0.1084 | 5, 151 |

10

20

30

40

50

| | | | | | | | | |
|-----|-----|------|-----|------|-----|------|---------|---------|
| 172 | 48 | 0.08 | 50 | 4190 | 384 | 372 | 0.1079 | 13,052 |
| 173 | 48 | 0.08 | 50 | 4190 | 384 | 445 | 0.1186 | 11,993 |
| 174 | 48 | 0.08 | 100 | 4190 | 384 | 105 | 0.0983 | 42,129 |
| 175 | 48 | 0.08 | 100 | 4190 | 384 | 126 | 0.0850 | 30,357 |
| 176 | 49 | 0.08 | 0 | 4085 | 489 | 1800 | 0.0024 | 60 |
| 177 | 49 | 0.08 | 0 | 4085 | 489 | 1801 | -0.0002 | -5 |
| 178 | 49 | 0.08 | 10 | 4085 | 489 | 1801 | 0.0190 | 475 |
| 179 | 49 | 0.08 | 10 | 4085 | 489 | 1800 | 0.0137 | 343 |
| 180 | 49 | 0.08 | 20 | 4085 | 489 | 1800 | 0.0292 | 730 |
| 181 | 49 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 1254 | 0.1037 | 3,721 |
| 182 | 49 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 286 | 0.1174 | 18,472 |
| 183 | 49 | 0.08 | 25 | 4085 | 489 | 1801 | 0.0959 | 2,396 |
| 184 | 49 | 0.08 | 50 | 4190 | 384 | 212 | 0.1138 | 24,156 |
| 185 | 49 | 0.08 | 50 | 4190 | 384 | 154 | 0.1096 | 32,026 |
| 186 | 49 | 0.08 | 100 | 4190 | 384 | 39 | 0.0847 | 97,731 |
| 187 | 49 | 0.08 | 100 | 4190 | 384 | 42 | 0.1184 | 126,857 |
| C49 | C-1 | 0.08 | 50 | 3974 | 600 | 925 | 0.0822 | 3,999 |
| C50 | C-1 | 0.08 | 50 | 3974 | 600 | 1446 | 0.0822 | 2,558 |
| C51 | C-1 | 0.08 | 100 | 3974 | 600 | 113 | 0.0742 | 29,549 |
| C52 | C-1 | 0.08 | 100 | 3974 | 600 | 125 | 0.0812 | 29,232 |
| C53 | C-1 | 0.12 | 35 | 3869 | 705 | 1800 | 0.0650 | 1,083 |
| C54 | C-1 | 0.12 | 35 | 3869 | 705 | 1801 | 0.0483 | 805 |
| C55 | C-2 | 0.08 | 50 | 3974 | 600 | 195 | 0.0606 | 11,677 |
| C56 | C-2 | 0.08 | 50 | 3974 | 600 | 167 | 0.0480 | 12,934 |
| C57 | C-2 | 0.08 | 100 | 3974 | 600 | 34 | 0.0749 | 99,132 |
| C58 | C-2 | 0.08 | 100 | 3974 | 600 | 36 | 0.0796 | 99,500 |
| C59 | C-2 | 0.12 | 35 | 3869 | 705 | 532 | 0.0517 | 2,915 |
| C60 | C-2 | 0.12 | 35 | 3869 | 705 | 314 | 0.0479 | 4,576 |
| C61 | C-3 | 0.08 | 50 | 3974 | 600 | 279 | 0.1286 | 20,742 |
| C62 | C-3 | 0.08 | 50 | 3974 | 600 | 313 | 0.1258 | 18,086 |
| C63 | C-3 | 0.08 | 100 | 3974 | 600 | 38 | 0.1210 | 143,289 |
| C64 | C-3 | 0.08 | 100 | 3974 | 600 | 41 | 0.1231 | 135,110 |
| C65 | C-3 | 0.12 | 35 | 3869 | 705 | 881 | 0.1340 | 4,563 |
| C66 | C-3 | 0.12 | 35 | 3869 | 705 | 296 | 0.1215 | 12,314 |
| C67 | C-5 | 0.08 | 50 | 3974 | 600 | 406 | 0.1564 | 17,335 |
| C68 | C-5 | 0.08 | 50 | 3974 | 600 | 643 | 0.1416 | 9,910 |
| C69 | C-5 | 0.08 | 100 | 3974 | 600 | 36 | 0.1464 | 183,000 |
| C70 | C-5 | 0.08 | 100 | 3974 | 600 | 33 | 0.1534 | 209,182 |
| C71 | C-5 | 0.12 | 35 | 3869 | 705 | 1800 | 0.1484 | 2,473 |
| C72 | C-5 | 0.12 | 35 | 3869 | 705 | 1802 | 0.1145 | 1,906 |
| C73 | C-6 | 0.08 | 50 | 3974 | 600 | 131 | 0.1218 | 41,840 |
| C74 | C-6 | 0.08 | 50 | 3974 | 600 | 120 | 0.1226 | 45,975 |
| C75 | C-6 | 0.08 | 100 | 3974 | 600 | 12 | 0.1342 | 503,250 |
| C76 | C-6 | 0.08 | 100 | 3974 | 600 | 13 | 0.1427 | 493,962 |
| C77 | C-6 | 0.12 | 35 | 3869 | 705 | 594 | 0.1600 | 8,081 |
| C78 | C-6 | 0.12 | 35 | 3869 | 705 | 1801 | 0.1612 | 2,685 |
| C79 | C-7 | 0.08 | 50 | 3974 | 600 | 89 | 0.1543 | 78,017 |
| C80 | C-7 | 0.08 | 50 | 3974 | 600 | 89 | 0.1523 | 77,006 |
| C81 | C-7 | 0.08 | 100 | 3974 | 600 | 18 | 0.2062 | 515,500 |

10

20

30

40

| | | | | | | | | |
|-----|-----|------|-----|------|-----|-----|--------|---------|
| C82 | C-7 | 0.08 | 100 | 3974 | 600 | 20 | 0.2111 | 474,975 |
| C83 | C-7 | 0.12 | 35 | 3869 | 705 | 649 | 0.1494 | 6,906 |
| C84 | C-7 | 0.12 | 35 | 3869 | 705 | 488 | 0.1477 | 9,080 |

50

表3-パート2. エチレンーノルボルネン共重合-ポリマーの特性評価
ポリマーへのノルボルネンの取り込みは ^{13}C NMRで確認し、NBはノルボルネンである。

| EX# | 触媒ID | Mn | Mw | Mz | PDI | Tm (°C) | NB (mol%) | % 独立 | % 交差 | % アロウ |
|-----|------|---------|---------|-----------|------|---------|-----------|------|------|-------|
| 86 | 1 | | | | | | | | | |
| 87 | 1 | | | | | | | | | |
| 88 | 1 | 23,087 | 40,590 | 80,221 | 1.76 | | | | | |
| 89 | 1 | 24,480 | 39,363 | 78,753 | 1.61 | | | | | |
| 90 | 1 | 37,999 | 69,832 | 145,894 | 1.84 | | | | | |
| 91 | 1 | 72,750 | 135,775 | 286,676 | 1.87 | 40.6 | 40.0 | 50.4 | 9.6 | |
| 92 | 1 | 87,406 | 155,583 | 341,139 | 1.78 | 40.6 | 40.0 | 50.4 | 9.6 | |
| 93 | 1 | 83,650 | 150,497 | 327,966 | 1.80 | 40.6 | 40.0 | 50.4 | 9.6 | |
| 94 | 1 | 150,338 | 269,198 | 614,625 | 1.79 | 33.6 | 47.5 | 46.0 | 6.5 | |
| 95 | 1 | 94,077 | 176,688 | 418,470 | 1.88 | 33.6 | 47.5 | 46.0 | 6.5 | |
| 96 | 1 | 248,455 | 431,399 | 862,620 | 1.74 | 25.9 | 62.3 | 33.1 | 4.5 | |
| 97 | 1 | 201,252 | 354,802 | 783,070 | 1.76 | 25.9 | 62.3 | 33.1 | 4.5 | |
| 98 | 3 | | | | | | | | | |
| 99 | 3 | | | | | | | | | |
| 100 | 3 | 17,361 | 30,988 | 63,058 | 1.78 | | | | | |
| 101 | 3 | 18,590 | 30,384 | 57,844 | 1.63 | | | | | |
| 102 | 3 | 34,906 | 57,146 | 119,590 | 1.64 | | | | | |
| 103 | 3 | 68,169 | 109,023 | 202,282 | 1.60 | 39.3 | 38.7 | 55.1 | 6.2 | |
| 104 | 3 | 75,117 | 121,197 | 249,360 | 1.61 | 39.3 | 38.7 | 55.1 | 6.2 | |
| 105 | 3 | 68,597 | 111,123 | 219,241 | 1.62 | 39.3 | 38.7 | 55.1 | 6.2 | |
| 106 | 3 | 126,504 | 255,982 | 603,588 | 2.02 | 34.8 | 44.8 | 50.6 | 4.7 | |
| 107 | 3 | 135,520 | 242,080 | 505,538 | 1.79 | 34.8 | 44.8 | 50.6 | 4.7 | |
| 108 | 3 | 285,957 | 593,695 | 1,361,166 | 2.08 | 28.1 | 59.8 | 36.7 | 3.5 | |
| 109 | 3 | 245,209 | 499,440 | 1,114,267 | 2.04 | 28.1 | 59.8 | 36.7 | 3.5 | |
| 110 | 5 | | | | | | | | | |
| 111 | 5 | | | | | | | | | |
| 112 | 5 | 38,309 | 60,884 | 121,550 | 1.59 | | | | | |

| | | | | | | | | | | |
|-----|----|---------|---------|---------|------|--|------|------|------|------|
| 144 | 33 | 59,450 | 94,649 | 192,521 | 1.59 | | 42.3 | 35.4 | 50.6 | 14.1 |
| 145 | 33 | 146,619 | 347,374 | 832,623 | 2.37 | | 42.3 | 35.4 | 50.6 | 14.1 |
| 146 | 33 | 157,589 | 329,794 | 762,328 | 2.09 | | 42.3 | 35.4 | 50.6 | 14.1 |
| 147 | 33 | 160,152 | 328,888 | 737,545 | 2.05 | | 42.3 | 35.4 | 50.6 | 14.1 |
| 148 | 33 | 86,279 | 159,481 | 358,105 | 1.85 | | 33.6 | 44.2 | 49.7 | 6.2 |
| 149 | 33 | 73,757 | 135,687 | 304,440 | 1.84 | | 33.6 | 44.2 | 49.7 | 6.2 |
| 150 | 33 | 127,552 | 226,362 | 504,418 | 1.77 | | 27.1 | 58.1 | 37.2 | 4.7 |
| 151 | 33 | 119,710 | 217,902 | 509,907 | 1.82 | | 27.1 | 58.1 | 37.2 | 4.7 |
| 152 | 65 | | | | | | | | | |
| 153 | 65 | | | | | | | | | |
| 154 | 65 | 43,367 | 72,195 | 145,600 | 1.66 | | | | | |
| 155 | 65 | 35,932 | 60,865 | 127,941 | 1.69 | | | | | |
| 156 | 65 | 35,432 | 61,135 | 135,599 | 1.73 | | | | | |
| 157 | 65 | 67,931 | 164,241 | 396,532 | 2.42 | | 45.5 | 29.3 | 53.4 | 17.3 |
| 158 | 65 | 69,702 | 162,105 | 390,125 | 2.33 | | 45.5 | 29.3 | 53.4 | 17.3 |
| 159 | 65 | 78,045 | 160,910 | 389,462 | 2.06 | | 45.5 | 29.3 | 53.4 | 17.3 |
| 160 | 65 | 119,244 | 227,624 | 512,652 | 1.91 | | 35.8 | 35.1 | 51.7 | 13.2 |
| 161 | 65 | 89,668 | 179,910 | 471,313 | 2.01 | | 35.8 | 35.1 | 51.7 | 13.2 |
| 162 | 65 | 130,122 | 259,839 | 634,460 | 2.00 | | 31.0 | 51.2 | 38.6 | 10.2 |
| 163 | 65 | 122,252 | 278,637 | 684,675 | 2.28 | | 31.0 | 51.2 | 38.6 | 10.2 |
| 164 | 48 | | | | | | | | | |
| 165 | 48 | | | | | | | | | |
| 166 | 48 | 4,891 | 9,126 | 19,506 | 1.87 | | | | | |
| 167 | 48 | 5,389 | 9,710 | 20,908 | 1.80 | | | | | |
| 168 | 48 | 9,446 | 17,132 | 35,865 | 1.81 | | | | | |
| 169 | 48 | 18,180 | 35,535 | 94,958 | 1.95 | | 34.8 | 51.8 | 45.2 | 3.0 |
| 170 | 48 | 16,745 | 34,748 | 105,528 | 2.08 | | 34.8 | 51.8 | 45.2 | 3.0 |
| 171 | 48 | | | | | | 34.8 | 51.8 | 45.2 | 3.0 |
| 172 | 48 | 56,677 | 129,301 | 354,981 | 2.28 | | 29.8 | 59.2 | 35.3 | 5.6 |
| 173 | 48 | 54,410 | 108,958 | 257,686 | 2.00 | | 29.8 | 59.2 | 35.3 | 5.6 |
| 174 | 48 | 134,204 | 310,042 | 728,559 | 2.31 | | 22.3 | 71.0 | 26.5 | 2.6 |

| | | | | | | | | | |
|-----|-----|---------|---------|-----------|------|-------|------|------|------|
| 175 | 48 | 136,758 | 325,626 | 907,867 | 2.38 | 22.3 | 71.0 | 26.5 | 2.6 |
| 176 | 49 | | | | | | | | |
| 177 | 49 | | | | | | | | |
| 178 | 49 | 3,198 | 6,130 | 14,807 | 1.92 | | | | |
| 179 | 49 | 3,046 | 5,146 | 10,705 | 1.69 | | | | |
| 180 | 49 | 4,475 | 8,219 | 18,600 | 1.84 | | | | |
| 181 | 49 | | | | | 33.8 | 52.4 | 42.8 | 4.9 |
| 182 | 49 | 9,717 | 20,506 | 49,818 | 2.11 | 33.8 | 52.4 | 42.8 | 4.9 |
| 183 | 49 | 6,707 | 12,941 | 28,531 | 1.93 | 33.8 | 52.4 | 42.8 | 4.9 |
| 184 | 49 | 17,348 | 37,608 | 107,078 | 2.17 | 28.7 | 62.0 | 34.7 | 3.3 |
| 185 | 49 | 17,316 | 37,874 | 134,393 | 2.19 | 28.7 | 62.0 | 34.7 | 3.3 |
| 186 | 49 | 64,662 | 135,485 | 397,194 | 2.10 | 23.5 | 69.0 | 23.1 | 7.9 |
| 187 | 49 | 56,954 | 119,067 | 309,417 | 2.09 | 23.5 | 69.0 | 23.1 | 7.9 |
| C49 | C-1 | 82,605 | 140,522 | 284,675 | 1.70 | 23.3 | 60.2 | 23.6 | 7.2 |
| C50 | C-1 | 72,689 | 114,186 | 217,964 | 1.57 | 23.3 | 69.2 | 23.6 | 7.2 |
| C51 | C-1 | 190,229 | 351,578 | 851,205 | 1.85 | 16.8 | 80.8 | 16.4 | 2.7 |
| C52 | C-1 | 210,960 | 361,501 | 765,265 | 1.71 | 16.8 | 80.8 | 16.4 | 2.7 |
| C53 | C-1 | 29,884 | 56,712 | 131,523 | 1.90 | | | | |
| C54 | C-1 | 25,782 | 41,353 | 79,388 | 1.60 | | | | |
| C55 | C-2 | 68,786 | 119,860 | 274,964 | 1.74 | 94.3 | | | |
| C56 | C-2 | 59,791 | 95,325 | 180,808 | 1.59 | 84.4 | | | |
| C57 | C-2 | 85,534 | 143,562 | 314,538 | 1.68 | 96.4 | 5.2 | 92.2 | 4.4 |
| C58 | C-2 | 63,082 | 132,434 | 327,501 | 2.10 | 98.0 | 5.2 | 92.2 | 4.4 |
| C59 | C-2 | 50,178 | 90,736 | 217,449 | 1.81 | 100.4 | | | |
| C60 | C-2 | 43,861 | 84,430 | 189,362 | 1.92 | 100.9 | | | |
| C61 | C-3 | 193,273 | 367,945 | 824,345 | 1.90 | 32.2 | 59.1 | 30.2 | 10.7 |
| C62 | C-3 | 160,363 | 283,520 | 588,801 | 1.77 | 32.2 | 59.1 | 30.2 | 10.7 |
| C63 | C-3 | 236,431 | 429,519 | 891,869 | 1.82 | 22.9 | 74.1 | 19.2 | 6.7 |
| C64 | C-3 | 244,448 | 470,464 | 1,032,258 | 1.92 | 22.9 | 74.1 | 19.2 | 6.7 |
| C65 | C-3 | 126,023 | 225,567 | 446,774 | 1.79 | 36.3 | 53.1 | 35.4 | 11.5 |
| C66 | C-3 | 178,940 | 328,698 | 848,187 | 1.84 | 36.3 | 53.1 | 35.4 | 11.5 |

| | | | | | | | | | |
|-----|-----|---------|---------|-----------|------|------|------|------|------|
| C67 | C-5 | 68,281 | 116,890 | 223,585 | 1.71 | 33.9 | 64.6 | 26.4 | 9.0 |
| C68 | C-5 | 60,808 | 100,888 | 205,414 | 1.66 | | | | |
| C69 | C-5 | 100,049 | 178,752 | 380,995 | 1.79 | | | | |
| C70 | C-5 | 159,651 | 297,209 | 681,027 | 1.86 | 26.7 | 76.4 | 18.9 | 4.7 |
| C71 | C-5 | 45,260 | 82,799 | 161,730 | 1.83 | 38.4 | 57.9 | 31.4 | 10.6 |
| C72 | C-5 | 54,049 | 94,143 | 203,350 | 1.74 | | | | |
| C73 | C-6 | 98,801 | 174,000 | 405,430 | 1.76 | 29.2 | 76.7 | 22.2 | 1.2 |
| C74 | C-6 | 89,577 | 144,882 | 281,251 | 1.62 | 29.2 | 76.7 | 22.2 | 1.2 |
| C75 | C-6 | 129,334 | 249,476 | 582,450 | 1.93 | 18.1 | 76.4 | 18.9 | 4.7 |
| C76 | C-6 | 154,881 | 312,389 | 727,313 | 2.02 | 18.1 | 76.4 | 18.9 | 4.7 |
| C77 | C-6 | 84,338 | 161,127 | 334,627 | 1.79 | 35.6 | 67.0 | 28.5 | 4.5 |
| C78 | C-6 | 65,250 | 118,951 | 270,871 | 1.82 | | | | |
| C79 | C-7 | 337,400 | 571,442 | 1,110,189 | 1.69 | 37.5 | 76.7 | 22.2 | 1.2 |
| C80 | C-7 | 297,461 | 513,644 | 1,020,739 | 1.73 | | | | |
| C81 | C-7 | 438,100 | 947,323 | 2,325,047 | 2.16 | | | | |
| C82 | C-7 | 434,853 | 923,060 | 2,302,073 | 2.12 | 29.1 | 59.7 | 39.1 | 1.2 |
| C83 | C-7 | 303,807 | 428,716 | 754,838 | 1.41 | 37.6 | 67.0 | 28.5 | 4.5 |
| C84 | C-7 | 473,649 | 913,617 | 2,298,421 | 1.93 | | | | |

表4. プロピレン-シクロペンテン共重合
 標準的な重合条件は、0.120 μmol触媒錯体、1.1当量のN,N-ジメチルアミニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレート活
 性化剤、0.50 μmol TNOAスカベンジャー、0.50 mLのトルエン、100°Cの重合温度、8 psiの圧力損
 失(クエンチ値)または最大反応時間30分を含む。ポリマー中へのシクロペンテンの組み込みは、¹³C NMRで確認した(CPはシクロペンテン
 、Pはプロピレンである)。

| Ex# | 触媒ID | C3 (μL) | 活性時間 (s) | 収量(g) | 活性(g P /mmol ca t. hr) | Mn | Mw | Mz | PDI | Tm (°C) | Cp (mol%) | P (mol%) | エチル欠損 (%) |
|-----|------|---------|----------|-------|------------------------|---------|--------|--------|---------|---------|-----------|----------|-----------|
| 188 | 1 | 100 | 4085 | 35 | 0.1130 | 96,857 | 11,916 | 21,321 | 44,401 | 1.79 | 108.8 | | |
| 189 | 1 | 100 | 4085 | 87 | 0.1506 | 51,931 | 9,165 | 17,726 | 41,007 | 1.93 | 7.4 | 92.5 | 0.1 |
| 190 | 1 | 300 | 3885 | 19 | 0.1564 | 246,947 | 10,810 | 26,360 | 73,024 | 2.44 | 119.3 | | |
| 191 | 1 | 300 | 3885 | 22 | 0.1785 | 243,409 | 9,861 | 21,750 | 57,477 | 2.21 | 115.5 | 5.4 | 94.5 |
| 192 | 1 | 500 | 3685 | 9 | 0.1726 | 575,333 | 10,405 | 34,467 | 103,977 | 3.31 | 127.0 | 4.4 | 95.3 |
| 193 | 1 | 500 | 3685 | 11 | 0.1009 | 275,182 | 9,086 | 39,493 | 164,216 | 4.35 | 144.0 | | 0.4 |
| 194 | 3 | 100 | 4085 | 60 | 0.1238 | 61,900 | 11,227 | 20,092 | 41,115 | 1.79 | | | |
| 195 | 3 | 100 | 4085 | 88 | 0.1550 | 52,841 | 11,319 | 18,567 | 37,045 | 1.64 | 12.0 | 87.3 | 0.6 |
| 196 | 3 | 300 | 3885 | 36 | 0.2026 | 168,833 | 13,696 | 27,439 | 66,519 | 2.00 | | | |
| 197 | 3 | 300 | 3885 | 25 | 0.2220 | 266,400 | 12,771 | 27,838 | 74,406 | 2.18 | 9.6 | 89.8 | 0.7 |
| 198 | 3 | 500 | 3685 | 20 | 0.2652 | 397,800 | 9,956 | 27,640 | 77,726 | 2.78 | | | |
| 199 | 3 | 500 | 3685 | 24 | 0.2677 | 334,625 | 13,411 | 30,425 | 82,437 | 2.27 | 9.8 | 89.6 | 0.7 |
| 200 | 5 | 100 | 4085 | 43 | 0.1294 | 90,279 | 9,141 | 19,461 | 52,444 | 2.13 | 103.7 | 7.8 | 92.0 |
| 201 | 5 | 100 | 4085 | 37 | 0.1323 | 107,270 | 11,420 | 20,662 | 43,790 | 1.81 | 104.7 | 7.8 | 92.0 |
| 202 | 5 | 300 | 3885 | 15 | 0.1848 | 369,600 | 10,627 | 27,878 | 86,027 | 2.62 | 118.8 | 5.4 | 94.5 |
| 203 | 5 | 300 | 3885 | 12 | 0.1725 | 481,250 | 15,605 | 35,856 | 89,119 | 2.30 | 123.9 | | |
| 204 | 5 | 500 | 3685 | 19 | 0.2360 | 372,632 | 9,526 | 28,122 | 79,010 | 2.95 | 118.3 | 5.4 | 94.5 |
| 205 | 5 | 500 | 3685 | 8 | 0.1878 | 704,250 | 11,563 | 32,150 | 91,174 | 2.78 | 123.9 | | |
| 206 | 6 | 100 | 4085 | 63 | 0.1743 | 83,000 | 10,656 | 19,699 | 44,268 | 1.85 | | 12.6 | 86.7 |
| 207 | 6 | 100 | 4085 | 30 | 0.1439 | 143,900 | 13,442 | 26,767 | 62,781 | 1.99 | | | |
| 208 | 6 | 300 | 3885 | 21 | 0.2270 | 224,286 | 13,078 | 31,383 | 88,661 | 2.40 | | 10.1 | 89.4 |
| 209 | 6 | 300 | 3885 | 10 | 0.1989 | 596,700 | 10,050 | 31,192 | 84,922 | 3.10 | | | |
| 210 | 6 | 500 | 3685 | 19 | 0.2996 | 473,053 | 8,433 | 25,532 | 71,475 | 3.03 | | | |
| 211 | 6 | 500 | 3685 | 10 | 0.2525 | 757,500 | 12,687 | 32,267 | 83,773 | 2.54 | 8.9 | 90.3 | 0.7 |

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|----|-----|------|-----|--------|---------|--------|--------|---------|------|-------|------|------|-----|
| 212 | 65 | 100 | 4085 | 168 | 0.0891 | 14,304 | 9,006 | 15,211 | 29,287 | 1,69 | | 11,0 | 86,3 | 2,7 |
| 213 | 65 | 100 | 4085 | 147 | 0.0885 | 18,061 | 9,812 | 17,559 | 36,631 | 1,79 | | 11,0 | 86,3 | 2,7 |
| 214 | 65 | 300 | 3885 | 61 | 0.0947 | 46,574 | 14,982 | 25,296 | 47,893 | 1,69 | | 9,2 | 87,9 | 2,8 |
| 215 | 65 | 300 | 3885 | 78 | 0.1253 | 48,192 | 12,538 | 20,291 | 37,315 | 1,62 | | 9,2 | 87,9 | 2,8 |
| 216 | 65 | 500 | 3685 | 72 | 0.1466 | 61,083 | 12,711 | 22,200 | 44,008 | 1,75 | | 8,6 | 88,5 | 3,0 |
| 217 | 65 | 500 | 3685 | 49 | 0.1323 | 81,000 | 13,168 | 22,161 | 41,664 | 1,68 | | 8,6 | 88,5 | 3,0 |
| 218 | 48 | 100 | 4085 | 139 | 0.0865 | 18,669 | 7,246 | 12,838 | 25,556 | 1,77 | 111,6 | 5,9 | 93,8 | 0,3 |
| 219 | 48 | 100 | 4085 | 252 | 0.1291 | 15,369 | 6,899 | 11,734 | 23,078 | 1,70 | 102,1 | 5,9 | 93,8 | 0,3 |
| 220 | 48 | 300 | 3885 | 62 | 0.1100 | 53,226 | 11,222 | 21,443 | 46,690 | 1,91 | 120,4 | 4,7 | 95,0 | 0,3 |
| 221 | 48 | 300 | 3885 | 53 | 0.1120 | 63,396 | 11,129 | 19,593 | 39,963 | 1,76 | 119,4 | 4,7 | 95,0 | 0,3 |
| 222 | 48 | 500 | 3685 | 53 | 0.1386 | 78,453 | 13,547 | 23,917 | 52,998 | 1,77 | 121,4 | 4,5 | 95,2 | 0,3 |
| 223 | 48 | 500 | 3685 | 53 | 0.1474 | 83,434 | 12,026 | 21,048 | 49,703 | 1,75 | 119,4 | 4,5 | 95,2 | 0,3 |
| 224 | 49 | 100 | 4085 | 116 | 0.1196 | 30,931 | 5,992 | 10,314 | 20,882 | 1,72 | | 11,4 | 87,6 | 1,0 |
| 225 | 49 | 100 | 4085 | 127 | 0.1150 | 27,165 | 4,470 | 8,270 | 17,628 | 1,85 | | 11,4 | 87,6 | 1,0 |
| 226 | 49 | 300 | 3885 | 70 | 0.1664 | 71,314 | 6,838 | 12,580 | 26,769 | 1,84 | | | | |
| 227 | 49 | 300 | 3885 | 48 | 0.1684 | 105,250 | 6,256 | 11,883 | 25,318 | 1,90 | | 7,2 | 92,3 | 0,5 |
| 228 | 49 | 500 | 3685 | 12 | 0.1085 | 271,250 | 8,221 | 42,438 | 194,953 | 5,16 | 133,5 | | | |
| 229 | 49 | 500 | 3685 | 42 | 0.1936 | 138,286 | 8,926 | 15,064 | 31,599 | 1,69 | 9,9 | 89,4 | 0,6 | |

表5. 追加のエチレンーノルボルネン共重合
標準的な重合条件下には、1. 1当量のN,N-ジメチルアミニウムチラキス(ベンタブロフエニル)ポレート活性化剤、0. 50 μ mo1 T
NOAスカベンジャー、重合温度100°C、純ノルボルネン6.59 μ L、20 D₂ 30分が含まれる。報告
されている2-ノルボルネン量は、純粋なノルボルネン量である。ノルボルネンは、トルエン中の7.8重量%溶液として反応器に添加した。表に記載
されているトルエン量には、触媒および活性化剤希釈剤として使用されるトルエンに加えて、ノルボルネン溶液由来のトルエンも含まれる。ポリマー
へのノルボルネンの取り込みは¹³C NMRで確認した。NBはノルボルネンである。

| Ex# | ID | 触媒(mmol) ID | C2 (psi) (mL) | 49ヘキサ (mL) | M _w (μ L) | 活性時間(s) 収量(g) | 活性(g P /mmol ca t.hr) | M _n | M _w | PDI | NB (wt%) | %独立 | %交叉 | %アロマ |
|-----|----|--------------------|------------------|---------------|------------------------------|------------------|-----------------------------|----------------|----------------|---------|-------------|------|------|------|
| 289 | 5 | 0.16 | 75 | 3630 | 710 | 93 | 0.2024 | 48,968 | 172,739 | 326,382 | 666,786 | 1.89 | | |
| 290 | 5 | 0.16 | 75 | 3630 | 710 | 108 | 0.2170 | 45,208 | 183,057 | 326,770 | 702,781 | 1.79 | 53.2 | 30.7 |
| 291 | 5 | 0.16 | 75 | 3630 | 710 | 100 | 0.2130 | 47,925 | 198,966 | 351,600 | 760,872 | 1.77 | | 45.3 |
| 292 | 5 | 0.16 | 100 | 3630 | 710 | 54 | 0.2457 | 102,375 | 221,018 | 469,757 | 1,062,670 | 2.13 | 56.3 | 33.1 |
| 293 | 5 | 0.16 | 100 | 3630 | 710 | 58 | 0.2261 | 87,711 | 237,63 | 462,829 | 950,442 | 1.95 | | |
| 294 | 6 | 0.16 | 100 | 3630 | 710 | 43 | 0.2279 | 119,250 | 287,224 | 577,833 | 1,378,917 | 1.94 | | |
| 295 | 6 | 0.16 | 75 | 3630 | 710 | 49 | 0.2484 | 114,061 | 213,521 | 369,139 | 764,642 | 1.73 | | |
| 296 | 6 | 0.16 | 75 | 3630 | 710 | 46 | 0.2156 | 105,457 | 185,523 | 363,156 | 765,351 | 1.96 | | |
| 297 | 6 | 0.16 | 75 | 3630 | 710 | 51 | 0.2504 | 110,471 | 206,076 | 394,810 | 943,345 | 1.92 | 55.3 | 29.2 |
| 298 | 6 | 0.16 | 100 | 3630 | 710 | 21 | 0.3127 | 335,036 | 224,568 | 461,841 | 1,027,240 | 2.06 | 64.6 | 32.5 |
| 299 | 6 | 0.16 | 100 | 3630 | 710 | 36 | 0.2859 | 178,658 | 217,217 | 400,120 | 827,822 | 1.84 | | |
| 300 | 6 | 0.16 | 100 | 3630 | 710 | 28 | 0.2836 | 227,883 | 291,303 | 548,906 | 1,141,558 | 1.88 | | |
| 301 | 23 | 0.16 | 75 | 3630 | 710 | 1800 | 0.0785 | 981 | 38,253 | 64,389 | 135,373 | 1.68 | 45.0 | 20.1 |
| 302 | 23 | 0.16 | 75 | 3630 | 710 | 1800 | 0.0692 | 865 | 37,368 | 60,903 | 121,767 | 1.63 | 45.0 | 20.1 |
| 303 | 23 | 0.16 | 75 | 3630 | 710 | 1801 | 0.0470 | 587 | 57,010 | 105,950 | 251,929 | 1.88 | | |
| 304 | 23 | 0.16 | 100 | 3630 | 710 | 1801 | 0.1090 | 1,362 | 69,164 | 118,656 | 241,944 | 1.72 | 45.0 | 22.3 |
| 305 | 23 | 0.16 | 100 | 3630 | 710 | 1800 | 0.1077 | 1,346 | 69,419 | 105,792 | 221,763 | 1.75 | 45.0 | 22.3 |
| 306 | 23 | 0.16 | 100 | 3630 | 710 | 1801 | 0.0987 | 1,233 | 144,231 | 234,869 | 490,351 | 1.63 | | |
| 307 | 24 | 0.16 | 75 | 3630 | 710 | 623 | 0.1791 | 6,468 | 51,896 | 90,393 | 195,440 | 1.74 | 48.5 | 17.3 |
| 308 | 24 | 0.16 | 100 | 3630 | 710 | 270 | 0.1986 | 16,550 | 49,471 | 79,796 | 149,607 | 1.61 | 47.5 | 20.6 |
| 309 | 65 | 0.04 | 75 | 3945 | 395 | 310 | 0.1648 | 47,845 | 198,293 | 412,117 | 999,969 | 2.08 | | |
| 310 | 65 | 0.04 | 75 | 3945 | 395 | 367 | 0.1629 | 39,948 | 188,344 | 459,198 | 1,180,100 | 2.44 | | |
| 311 | 65 | 0.04 | 75 | 3945 | 395 | 549 | 0.1905 | 31,230 | 231,161 | 529,615 | 1,378,769 | 2.11 | 53.6 | 25.9 |
| 312 | 65 | 0.04 | 100 | 3945 | 395 | 127 | 0.1639 | 116,159 | 90,536 | 186,224 | 427,094 | 2.06 | 45.9 | 33.0 |

| | | | | | | | | | | | | |
|------|-----|------|-----|------|-----|-----|--------|---------|---------|---------|-----------|------|
| 313 | 65 | 0.04 | 100 | 3945 | 395 | 111 | 0.1613 | 130,784 | 93,471 | 176,534 | 416,299 | 1.89 |
| 314 | 65 | 0.04 | 100 | 3945 | 395 | 93 | 0.1643 | 159,000 | 141,090 | 270,006 | 642,973 | 1.91 |
| 315 | 65 | 0.16 | 75 | 3930 | 710 | 62 | 0.2868 | 104,081 | 120,098 | 308,303 | 863,198 | 2.57 |
| 316 | 65 | 0.16 | 75 | 3930 | 710 | 52 | 0.2778 | 120,202 | 141,617 | 345,500 | 932,597 | 2.44 |
| 317 | 65 | 0.16 | 75 | 3930 | 710 | 351 | 0.2029 | 13,006 | 208,915 | 443,142 | 1,019,453 | 2.12 |
| 318 | 65 | 0.16 | 100 | 3930 | 710 | 48 | 0.2908 | 136,313 | 106,703 | 223,659 | 531,936 | 2.10 |
| C97 | C-7 | 0.04 | 75 | 3945 | 395 | 89 | 0.1972 | 199,416 | 97,415 | 185,155 | 421,800 | 1.90 |
| C98 | C-7 | 0.04 | 75 | 3945 | 395 | 117 | 0.1950 | 150,000 | 99,362 | 174,949 | 372,191 | 1.76 |
| C99 | C-7 | 0.06 | 100 | 3892 | 448 | 45 | 0.2313 | 308,400 | 94,841 | 160,975 | 344,741 | 1.70 |
| C100 | C-7 | 0.06 | 100 | 3892 | 448 | 65 | 0.2313 | 213,508 | 64,090 | 119,603 | 261,029 | 1.87 |
| C101 | C-7 | 0.06 | 100 | 3892 | 448 | 75 | 0.2243 | 179,440 | 75,035 | 148,481 | 381,122 | 1.98 |

10

20

30

40

50

表6. プロピレン-ノルボルネン共重合
標準重合条件は、0. 080 μm o l触媒錠体、1. 1当量のN,N-ジメチルアミニウムトライニウムムチルオロフェニル(ベンタフルオロフェニル)ポレート活性化剤、0. 50 μm o lTNOAスカベンジャー、2. 09 μLニートノルボルネン(NB)、3. 78 μLトルエン、100 °Cの重合温度、8 psi圧力損失(クエンチ値)または30分の最大反応時間が含まれる。報告されている2-ノルボルネン値は、純粹なノルボルネン量のものである。ノルボルネンは、トルエン中の4.2重量%溶液として反応器に添加した。リストされたトルエンの量には、触媒および活性化剤希釈剤として使用されるトルエンに加えて、ノルボルネンが含まれる。

| EX# | 触媒ID | C3 (μL) | イソペキサン (μL) | クエンチ時間 (s) | 収量(g) | 活性 (g P/ mmol cat. hr) | Mn | Mw | Mz | PDI | Tm (°C) | NB (mol %) |
|-----|------|---------|-------------|------------|--------|------------------------------|--------|--------|--------|------|---------|---------------|
| 230 | 1 | 100 | 3896 | 1801 | 0.0327 | 817 | 3,801 | 6,284 | 13,623 | 1.65 | | |
| 231 | 1 | 100 | 3896 | 1801 | 0.0298 | 745 | 3,619 | 6,436 | 13,802 | 1.78 | | |
| 232 | 1 | 300 | 3696 | 1801 | 0.0361 | 1,402 | 5,408 | 9,372 | 21,177 | 1.73 | | |
| 233 | 1 | 300 | 3696 | 1801 | 0.0565 | 1,412 | 5,217 | 8,627 | 16,927 | 1.65 | | |
| 234 | 1 | 500 | 3496 | 1800 | 0.0690 | 1,725 | 5,567 | 9,767 | 19,335 | 1.75 | | |
| 235 | 1 | 500 | 3496 | 1801 | 0.0625 | 1,562 | 5,065 | 9,648 | 24,026 | 1.90 | | |
| 236 | 3 | 100 | 3896 | 1801 | 0.0564 | 1,409 | 5,779 | 11,547 | 24,182 | 2.00 | | |
| 237 | 3 | 100 | 3896 | 1801 | 0.0450 | 1,124 | 7,231 | 12,390 | 25,731 | 1.78 | | |
| 238 | 3 | 300 | 3696 | 1801 | 0.0704 | 1,759 | 10,064 | 16,839 | 31,946 | 1.67 | | |
| 239 | 3 | 300 | 3696 | 1801 | 0.0766 | 1,914 | 11,056 | 18,612 | 36,575 | 1.68 | | |
| 240 | 3 | 500 | 3496 | 1800 | 0.0903 | 2,258 | 10,274 | 19,754 | 42,587 | 1.92 | | |
| 241 | 3 | 500 | 3496 | 1801 | 0.0939 | 2,346 | 12,523 | 20,537 | 38,225 | 1.64 | | |
| 242 | 5 | 100 | 3896 | 1801 | 0.0445 | 1,112 | 3,628 | 6,356 | 13,307 | 1.75 | | |
| 243 | 5 | 100 | 3896 | 1801 | 0.0463 | 1,157 | 3,723 | 6,383 | 12,472 | 1.71 | | |
| 244 | 5 | 300 | 3696 | 1801 | 0.0728 | 1,819 | | | | | 8.2 | |
| 245 | 5 | 300 | 3696 | 1801 | 0.0656 | 1,639 | 5,568 | 8,716 | 16,619 | 1.57 | | |
| 246 | 5 | 500 | 3496 | 1801 | 0.0894 | 2,234 | 5,435 | 9,999 | 20,986 | 1.84 | | |
| 247 | 5 | 500 | 3496 | 1800 | 0.0760 | 1,900 | 5,168 | 9,700 | 21,078 | 1.88 | | |
| 248 | 6 | 100 | 3896 | 1800 | 0.0655 | 1,638 | 7,014 | 12,794 | 26,000 | 1.82 | | |
| 249 | 6 | 100 | 3896 | 1800 | 0.0506 | 1,265 | 6,889 | 12,270 | 24,741 | 1.78 | | |
| 250 | 6 | 300 | 3696 | 1801 | 0.0929 | 2,321 | 9,067 | 18,119 | 41,400 | 2.00 | 9.9 | |
| 251 | 6 | 300 | 3696 | 1800 | 0.0884 | 2,460 | 9,026 | 18,062 | 41,812 | 2.00 | 9.9 | |
| 252 | 6 | 500 | 3496 | 1801 | 0.1168 | 2,918 | 11,632 | 21,994 | 51,354 | 1.89 | | 8.5 |

表7. 追加のプロピレンモノマー/トルエン共重合：標準的な重合条件下には、0.080 μmol触媒、1.1当量のN,N-ジメチルアミニウムテトラキス(ペーブルオロナフタレン-2-エイル)ポリマー活性剤、1.0mPaプロビレン、0.50 μmol TNOAスカベンジャー、8 psi圧力損失(クエンチ値)または30分の最大反応時間が含まれる。表に報告されている2-ノルボルネンの量は、純粋なノルボルネンの量である。ノルボルネンは、トルエン中の7.8重量%溶液として反応器に添加した。表に記載されているトルエンの量には、触媒および活性化剤とともに含まれる。

| EX# | 触媒I D | 触媒 (μmol) | NB (μL) | イソオキサン (μL) | トルエン (μL) | T (C) | 反応時間 (s) | 取量 (g) | 活性(g P/ mmol cat. hr) | Mn | Mw | Mz | PDI | Tm (°C) |
|-----|----------|--------------|------------|----------------|--------------|--------------|-------------|---------------|-----------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| 278 | 5 | 0.030 | 0 | 2795 | 1205 | 70 | 45 | 0.3591 | 957,600 | 56,727 | 210,257 | 839,740 | 3.71 | 156.2 |
| 279 | 5 | 0.030 | 0 | 2795 | 1205 | 70 | 58 | 0.3690 | 763,448 | 52,587 | 245,473 | 7 | 1.04,48 | 155.0 |
| 280 | 5 | 0.030 | 0 | 2795 | 1205 | 70 | 47 | 0.3538 | 903,319 | 73,220 | 266,621 | 972,391 | 3.64 | 156.1 |
| 281 | 5 | 0.045 | 76 | 2642 | 1281 | 70 | 500 | 0.0851 | 13,616 | 54,877 | 102,898 | 215,613 | 1.88 | 127.6 |
| 282 | 5 | 0.045 | 76 | 2642 | 1281 | 70 | 555 | 0.0911 | 13,132 | 56,958 | 105,388 | 223,205 | 1.85 | 127.4 |
| 283 | 5 | 0.045 | 76 | 2642 | 1281 | 70 | 558 | 0.0895 | 12,832 | 51,863 | 105,044 | 245,975 | 2.03 | 128.6 |
| 284 | 5 | 0.045 | 153 | 2542 | 1305 | 70 | 1801 | 0.0553 | 2,456 | 30,587 | 54,099 | 111,232 | 1.77 | 101.3 |
| 285 | 5 | 0.045 | 153 | 2542 | 1305 | 70 | 1802 | 0.0537 | 2,384 | 25,535 | 49,652 | 101,124 | 1.94 | 98.6 |
| 286 | 5 | 0.045 | 229 | 2443 | 1328 | 70 | 1801 | 0.0256 | 1,137 | 16,905 | 35,345 | 77,291 | 2.09 | |
| 287 | 5 | 0.045 | 229 | 2443 | 1328 | 70 | 1801 | 0.0245 | 1,088 | 15,813 | 33,780 | 73,821 | 2.14 | |
| 288 | 5 | 0.045 | 229 | 2443 | 1328 | 70 | 1800 | 0.0251 | 1,116 | 18,387 | 35,848 | 81,363 | 1.95 | |
| C85 | C-4 | 0.030 | 0 | 2795 | 1205 | 50 | 43 | 0.2919 | 814,605 | 48,101 | 139,407 | 521,999 | 2.9 | 154.7 |
| C86 | C-4 | 0.030 | 0 | 2795 | 1205 | 50 | 46 | 0.3022 | 788,348 | 40,506 | 119,122 | 434,153 | 2.94 | 154.5 |
| C87 | C-4 | 0.030 | 0 | 2795 | 1205 | 50 | 42 | 0.2968 | 848,000 | 32,639 | 134,748 | 564,980 | 4.13 | 154.7 |
| C88 | C-4 | 0.045 | 76 | 2642 | 1281 | 50 | 1367 | 0.0925 | 5,413 | 56,563 | 107,928 | 221,322 | 1.91 | 144.1 |
| C89 | C-4 | 0.045 | 76 | 2642 | 1281 | 50 | 1421 | 0.0872 | 4,909 | 58,642 | 108,652 | 234,421 | 1.86 | 143.8 |
| C90 | C-4 | 0.045 | 76 | 2642 | 1281 | 50 | 1492 | 0.0938 | 5,029 | 58,531 | 112,615 | 240,237 | 1.91 | 144.1 |
| C91 | C-4 | 0.045 | 153 | 2542 | 1305 | 50 | 1801 | 0.0599 | 2,661 | 48,973 | 89,596 | 187,684 | 1.83 | 135.0 |
| C92 | C-4 | 0.045 | 153 | 2542 | 1305 | 50 | 1801 | 0.0564 | 2,605 | 45,681 | 86,320 | 181,518 | 1.89 | 134.3 |
| C93 | C-4 | 0.045 | 153 | 2542 | 1305 | 50 | 1801 | 0.0578 | 2,567 | 45,320 | 98,688 | 291,429 | 2.18 | 134.1 |
| C94 | C-4 | 0.045 | 229 | 2443 | 1328 | 50 | 1801 | 0.0381 | 1,692 | 42,344 | 73,317 | 146,118 | 1.73 | 127.1 |
| C95 | C-4 | 0.045 | 229 | 2443 | 1328 | 50 | 1801 | 0.0375 | 1,666 | 44,194 | 79,416 | 166,597 | 1.8 | 127.2 |
| C96 | C-4 | 0.045 | 229 | 2443 | 1328 | 50 | 1801 | 0.0372 | 1,652 | 34,644 | 79,163 | 189,099 | 2.29 | 126.9 |

表 8

| 実施例# | G1 | G2 | G3 | G4 |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|
| 重合温度 (°C) | 120 | 120 | 120 | 120 |
| 圧力 (psig) | 350 | 350 | 350 | 350 |
| H2 (cc/分) | | | | |
| エチレン供給速度 (g/min) | 4.52 | 3.39 | 2.26 | 0.57 |
| ノルボルネン供給速度 (g/min) | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 |
| 触媒/活性化剤 | 6/A1 | 6/A1 | 6/A1 | 6/A1 |
| 触媒供給速度 (mol/min) | 1.82E-07 | 1.82E-07 | 1.82E-07 | 1.82E-06 |
| TNOA 供給速度 (mol/min) | 3.70E-06 | 3.70E-06 | 3.70E-06 | 3.70E-06 |
| イソヘキサンの供給速度 (g/min) | 22.7 | 22.7 | 22.7 | 22.7 |
| 収集時間 (分) | 20 | 20 | 20 | 25 |
| ポリマー製 (グラム) | 96.8 | 166.1 | 78 | 67.8 |
| 転化率 (%) | 19.7% | 35.5% | 17.5% | 13.2% |
| 触媒生産性 (kg ポリ/kg 触媒) | 29,035 | 49,822 | 23,396 | 1,627 |
| エチレン含有量 (重量%) | 45.2% | 40.3% | 34.4% | 22.8% |
| NB含有量 (wt%) | 54.8% | 59.7% | 65.6% | 77.2% |
| Tg (°C) | 31.7 | 52.4 | 58.9 | 110.1 |

10

20

30

40

表 9

| 実施例# | G5 | G6 | G7 | G8 | G9 |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 重合温度 (°C) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| 圧力 (psig) | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 |
| H2 (cc/分) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| エチレン供給速度 (g/min) | 4.52 | 3.39 | 2.26 | 2.26 | 2.26 |
| ノルボルネン供給速度 (g/min) | 14.5 | 14.5 | 14.5 | 14.5 | 14.5 |
| 触媒/活性化剤 | 6/A2 | 6/A2 | 6/A2 | 6/A2 | 6/A2 |
| 触媒供給速度 (mol/min) | 5.83E-07 | 5.83E-07 | 5.83E-07 | 5.83E-07 | 9.71E-07 |
| TNOA 供給速度 (mol/min) | 5.47E-06 | 5.47E-06 | 5.47E-06 | 5.47E-06 | 5.47E-06 |
| イソヘキサンの供給速度 (g/min) | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 |
| 収集時間 (分) | 40 | 22 | 40 | 40 | 40 |
| ポリマー製 (グラム) | 185 | 127.4 | 163.1 | 163.1 | 176.9 |
| 転化率 (%) | 25.1% | 33.2% | 24.8% | 24.8% | 26.9% |
| 触媒生産性 (kg ポリ/kg 触媒) | 8,672 | 10,858 | 7,646 | 7,646 | 4,976 |
| エチレン含有量 (重量%) | 38.4% | 43.0% | | | |
| NB含有量 (wt%) | 61.6% | 57.0% | | | |
| Tg (°C) | 54.2 | 63.2 | 67.7 | 61.8 | 69.5 |

50

表9（続き）

| 実施例# | G10 | G11 | G12 | G13 | G14 |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 重合温度 (°C) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| 圧力 (psig) | 320 | 320 | 320 | 320 | 320 |
| H2 (cc/分) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| エチレン供給速度 (g/min) | 1.13 | 0.57 | 1.13 | 0.57 | 0.57 |
| ノルボルネン供給速度 (g/min) | 14.5 | 14.5 | 14.5 | 14.5 | 14.5 |
| 触媒/活性化剤 | 6/A2 | 6/A2 | 6/A2 | 6/A2 | 6/A2 |
| 触媒供給速度 (mol/min) | 9.71E-07 | 1.36E-06 | 3.11E-06 | 3.11E-06 | 6.22E-06 |
| TNOA 供給速度 (mol/min) | 5.47E-06 | 5.47E-06 | 5.47E-06 | 5.47E-06 | 5.47E-06 |
| イソヘキサンの供給速度 (g/min) | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 |
| 収集時間 (分) | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| ポリマー製 (グラム) | 90.1 | 56.8 | 108.2 | 70.7 | 80.1 |
| 会話 (%) | 14.6% | 9.5% | 17.5% | 11.8% | 13.4% |
| 触媒生産性 (kg ポリ/kg 触媒) | 2,534 | 1,141 | 951 | 621 | 352 |
| エチレン含有量 (重量%) | 35.5% | 36.6% | 32.3% | 19.6% | 15.9% |
| NB含有量 (wt%) | 64.5% | 63.4% | 67.7% | 80.4% | 84.1% |
| Tg (°C) | 65.5 | 63.0 | 94.8 | 90.8 | 115.0 |

10

20

30

40

50

表10 比較例

| 実施例# | G15 | G16 | G17 | G18 | G19 | G20 |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 重合温度 (°C) | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 |
| 圧力 (psig) | 320 | 320 | 320 | 350 | 350 | 350 |
| H ₂ (cc/分) | 10 | 10 | 10 | | | |
| エチレン供給速度 (g/min) | 4.52 | 3.39 | 2.26 | 4.52 | 3.39 | 2.26 |
| ノルボルネン供給速度 (g/min) | 14.5 | 14.5 | 14.5 | 20 | 20 | 20 |
| 触媒 | C-7/A2 | C-7/A2 | C-7/A2 | C-7/A1 | C-7/A1 | C-7/A1 |
| 触媒供給速度 (mol/min) | 1.98E-06 | 1.98E-06 | 1.98E-06 | 2.20E-06 | 2.20E-06 | 2.20E-06 |
| TNOA 供給速度 (mol/min) | 5.47E-06 | 5.47E-06 | 5.47E-06 | 3.70E-06 | 3.70E-06 | 3.70E-06 |
| イソヘキサンの供給速度 (g/min) | 22 | 22 | 22 | 22.7 | 22.7 | 22.7 |
| 収集時間 (分) | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| ポリマー製 (グラム) | 208.9 | 163 | 123 | 112.3 | 186.2 | 107.8 |
| 会話 (%) | 28.3% | 23.3% | 18.7% | 11.4% | 19.9% | 12.1% |
| 触媒生産性 (kg ポリ/kg 触媒) | 6,528 | 5,094 | 3,844 | 3,158 | 5,237 | 3,032 |
| エチレン含有量 (重量%) | | | | 46.9% | 42.2% | 37.6% |
| NB含有量 (wt%) | | | | 53.1% | 57.8% | 62.4% |
| T _g (°C) | 31.1 | 50.1 | 32.9 | 20.6 | 30.8 | 47.6 |

【0317】

本書に記載されているすべての文書は、本書と矛盾しない限り、優先権文書および／またはテスト手順を含め、参照により本明細書に組み入れる。上述の一般的な説明および特定の実施形態から明らかなように、本発明の実施形態を例示して説明してきたが、本発明の精神および範囲から逸脱することなく、さまざまな変更を行うことができる。したがって、本発明が上記によって限定されることは意図されていない。同様に、用語「含む (comprising)」語は、用語「含む (including)」と同義であると見なされる。同様に、構成、要素、または要素のグループの前に移行句「含む (comprising)」がある場合はいつも、組成物、要素、または要素の前に、移行句「から本質的になる (consisting essentially of)」、「からなる (consisting of)」「からなる群から選択される (selected from the group of consisting of)」、または「である (is)」を含む同じ構成または要素のグループとも考えられ、その逆も同様であることが理解される。

【0318】

特定の実施形態および特徴を、一連の数値上限および一連の数値下限を使用して説明した。特記しない限り、任意の 2 つの値の組み合わせ、たとえば、任意の下限値と任意の上限値の組み合わせ、任意の 2 つの下限値の組み合わせ、および／または任意の 2 つの上限値の組み合わせを含む範囲が意図されていることは理解されるべきである。特定の下限、上限、および範囲は、以下の 1 つまたは複数の請求項に示される。すべての数値は、指示された値の「約 (about)」または「約 (approximately)」であり、当業者が予測するだろう実験誤差および変動を考慮する。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

アメリカ合衆国 77007 テキサス州ヒューストン、イースト・セカンド・ストリート 111

(72)発明者 チュルジュ, ギュルス

アメリカ合衆国 77346 テキサス州ハンブル、ケアンウェル・ベンド・ドライブ 15710

(72)発明者 ジャン, ペイジュン

アメリカ合衆国 77494 テキサス州ケイティ、ミスト・フラワー・コート 2603

(72)発明者 ハガドーン, ジヨン アール

アメリカ合衆国 77035 テキサス州ヒューストン、ニッカー・ボッカー・ストリート 4838

(72)発明者 マトラー, サラ ジェイ

アメリカ合衆国 77573 テキサス州リーグ・シティ、プランズ・ウィック・ドライブ 605

審査官 藤井 明子

(56)参考文献 特表 2018-504512 (JP, A)

特表 2002-524567 (JP, A)

特開平 09-110920 (JP, A)

特表 2019-504838 (JP, A)

米国特許出願公開第 2020/0255555 (US, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08F 4/60 - 4/70, 6/00 - 246/00, 301/00

C07F 7/00 - 7/30, 9/00 - 19/00

C07G 1/00 - 99/00