

(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

F I

C 0 8 F 4/64 (2006.01)

C 0 8 F 4/64

C 0 8 F 32/00 (2006.01)

C 0 8 F 32/00

請求項の数 12 (全129頁)

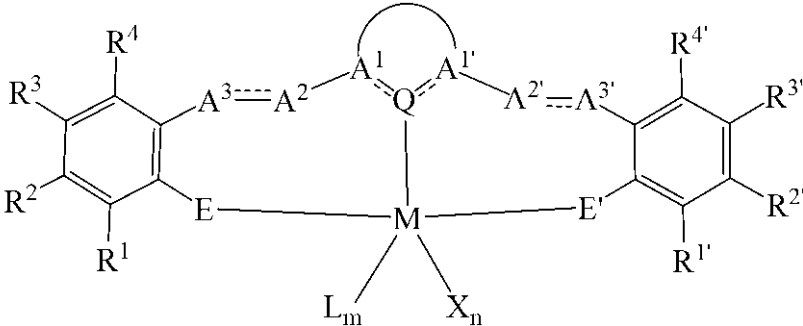
(21)出願番号	特願2023-509861(P2023-509861)	(73)特許権者	509004675
(86)(22)出願日	令和3年7月27日(2021.7.27)		エクソンモービル ケミカル パテンツ
(65)公表番号	特表2023-538006(P2023-538006		インコーポレイテッド
	A)		アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 2 0
(43)公表日	令和5年9月6日(2023.9.6)		- 2 1 0 1 ベイタウン ベイウェイ ド
(86)国際出願番号	PCT/US2021/043331		ライヴ 5 2 0 0
(87)国際公開番号	WO2022/035585	(74)代理人	100145403
(87)国際公開日	令和4年2月17日(2022.2.17)		弁理士 山尾 憲人
審査請求日	令和5年4月13日(2023.4.13)	(74)代理人	100221501
(31)優先権主張番号	63/065,344		弁理士 式見 真行
(32)優先日	令和2年8月13日(2020.8.13)	(72)発明者	チャニッチ, ジョー アン エム
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		アメリカ合衆国 7 7 0 5 9 テキサス州ヒ
			ューストン、メサ・ベルデ・ドライブ 1
			5 7 1 0
		(72)発明者	ランビック, 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C<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>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)

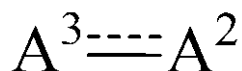
[ 式中：

Mは、H fまたはZ rであり；

EおよびE'は、Oであり；

A<sup>1</sup> Q A<sup>1</sup>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、A<sup>1</sup>およびA<sup>1</sup>は、独立して、CまたはC(R<sup>2</sup> 2)であり、R<sup>2</sup> 2は、水素、C<sub>1</sub>～C

20 ヒドロカルビル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 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<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3'</sup>、および R<sup>4'</sup> は、それぞれ独立して、水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub> ヒドロカルビル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub> 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；

20

R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>、R<sup>1'</sup>とR<sup>2'</sup>、R<sup>2'</sup>とR<sup>3'</sup>、R<sup>3'</sup>とR<sup>4'</sup>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；

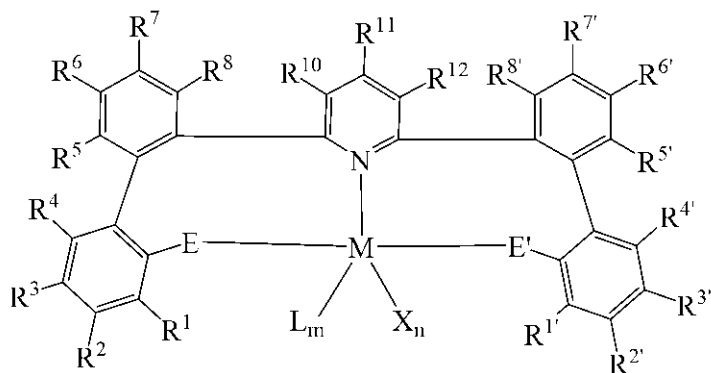
任意の2つのX基は、結合して、ジアニオン配位子を形成してもよい。]

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。

30

#### 【請求項2】

前記触媒化合物は、式 (I I)：



(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；  
 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^1'$ 、 $R^2'$ 、 $R^3'$ 、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；

10

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、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。]

20

により表される、請求項 1 に記載の方法。

#### 【請求項 3】

$R^1$  および  $R^1'$  は、それぞれ独立して、 $C_4 \sim C_{40}$  第三級ヒドロカルビル基、または  $C_4 \sim C_{40}$  環状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、

30

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）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】

$R^1$  および  $R^1'$  の両方は  $C_4 \sim C_{20}$  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、

40

請求項 1 に記載の方法。

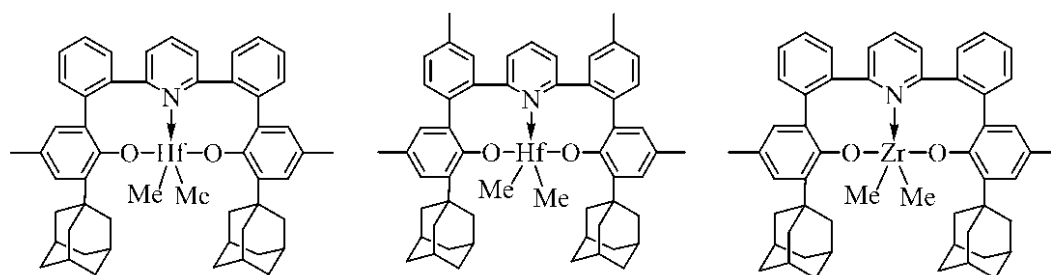
#### 【請求項 6】

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：

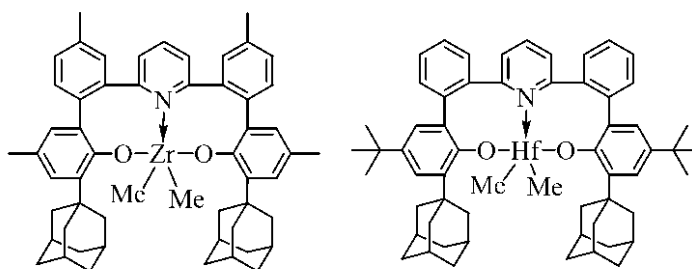


Complex 1

Complex 2

Complex 3

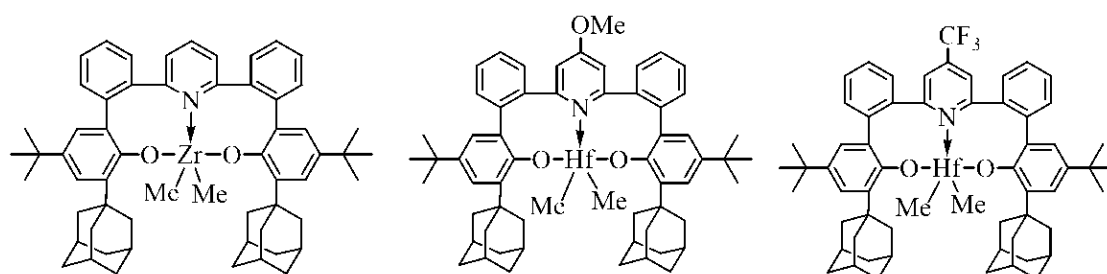
10



Complex 4

Complex 5

20

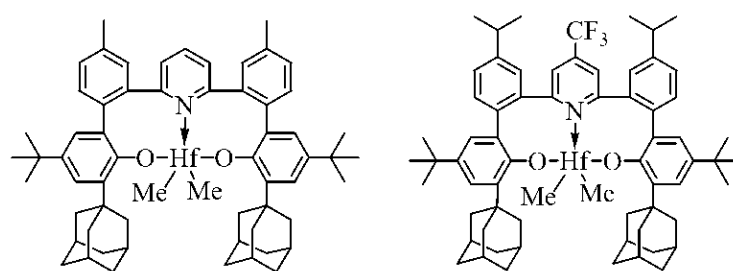


Complex 6

Complex 7

Complex 8

30

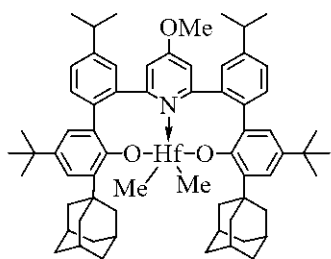


Complex 9

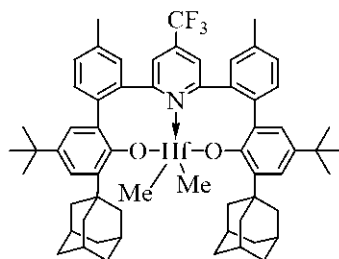
Complex 10

40

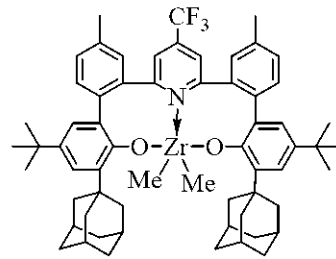
50



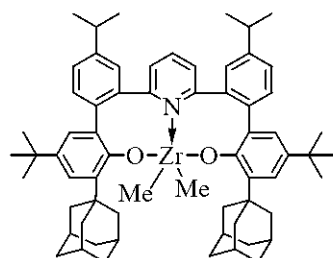
Complex 11



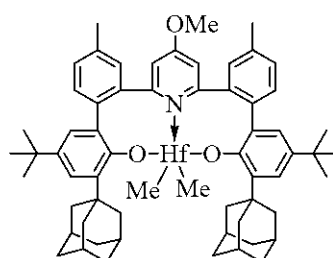
Complex 12



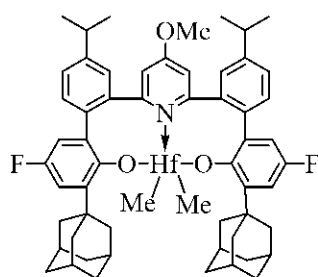
Complex 13



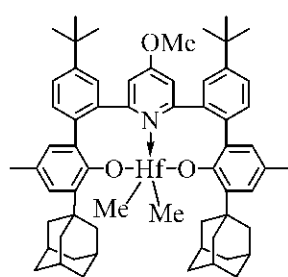
Complex 14



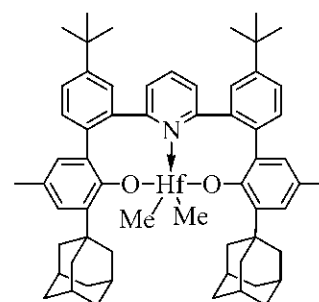
Complex 15



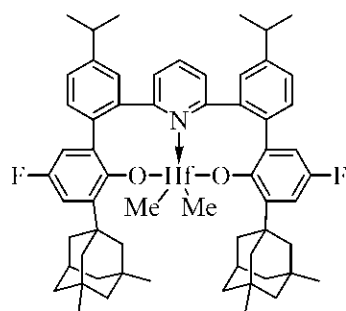
Complex 16



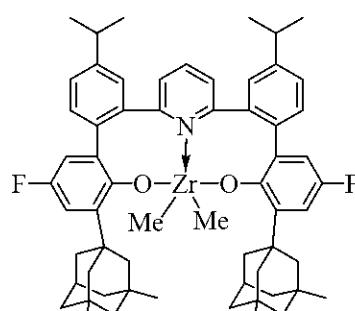
Complex 17



Complex 18



Complex 19



Complex 20

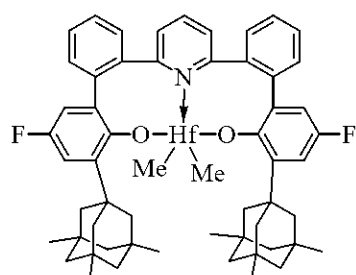
10

20

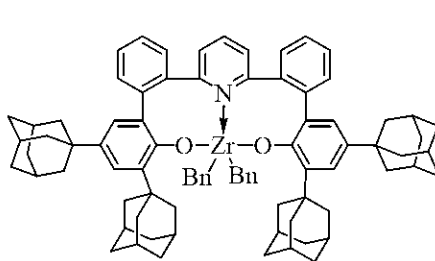
30

40

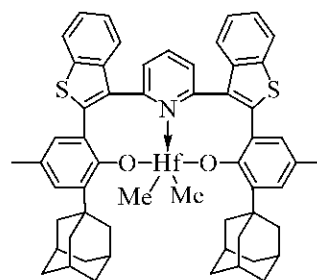
50



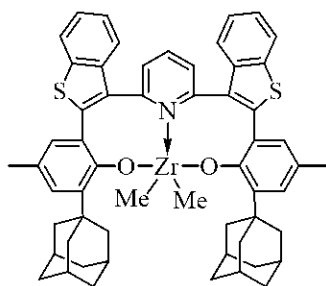
Complex 21



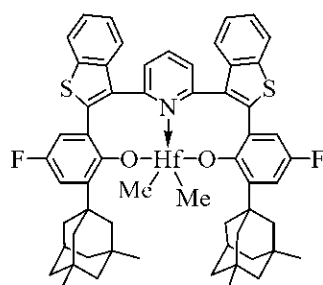
Complex 22



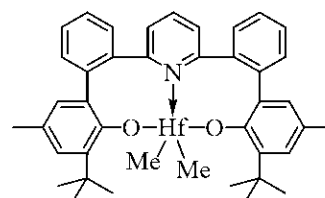
Complex 23



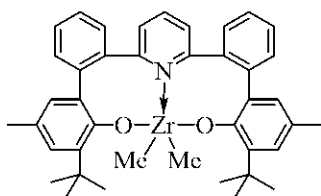
Complex 24



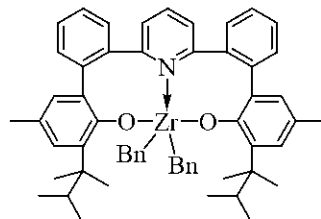
Complex 25



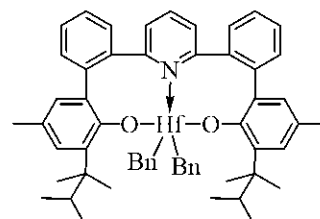
Complex 26



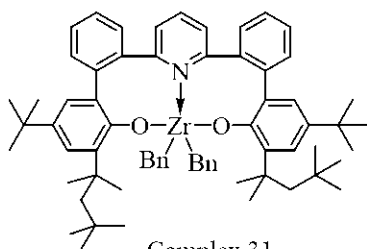
Complex 27



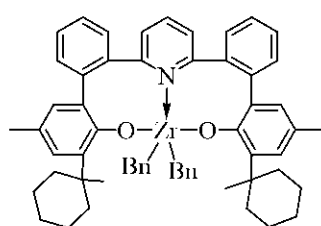
Complex 29



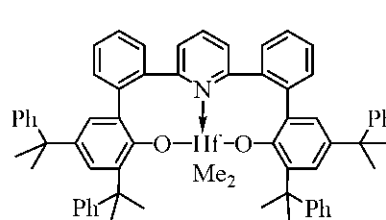
Complex 30



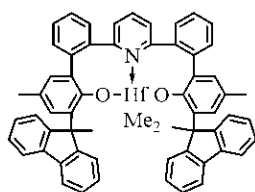
Complex 31



Complex 32



Complex 33



Complex 34

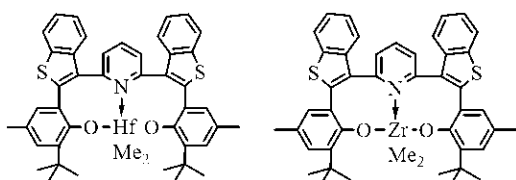
10

20

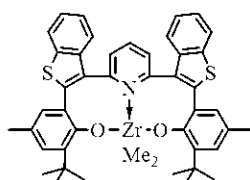
30

40

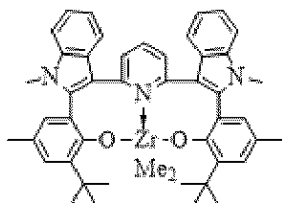
50



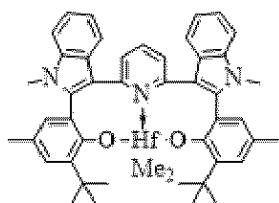
Complex 35



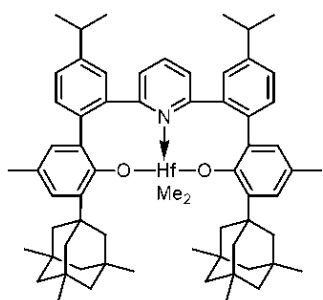
Complex 36



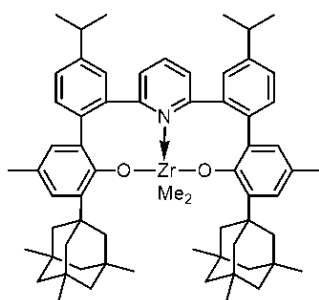
Complex 37



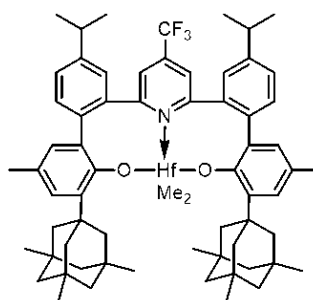
Complex 38



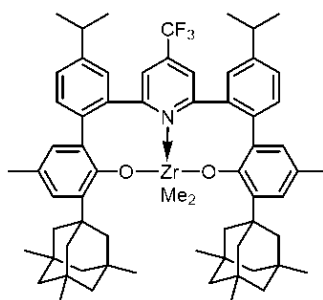
Complex 40



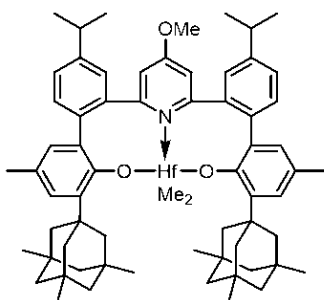
Complex 41



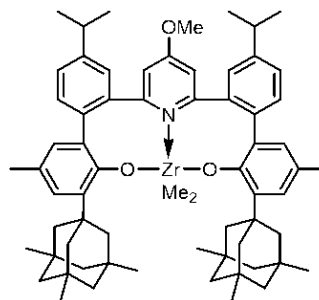
Complex 42



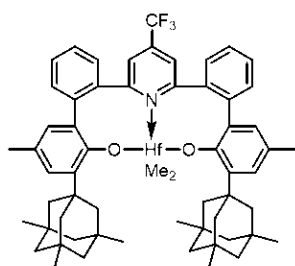
Complex 43



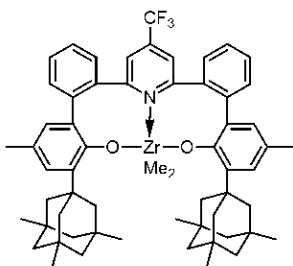
Complex 44



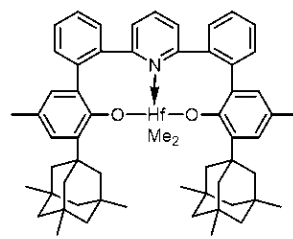
Complex 45



Complex 46



Complex 47



Complex 48

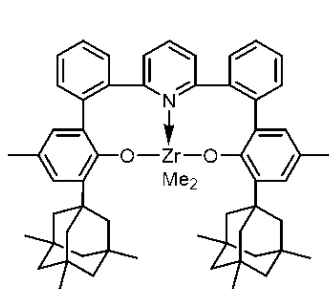
10

20

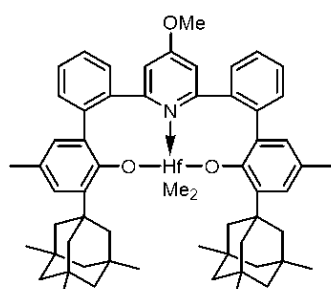
30

40

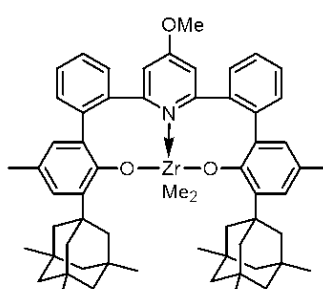
50



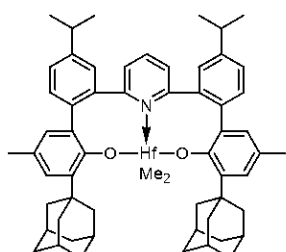
Complex 49



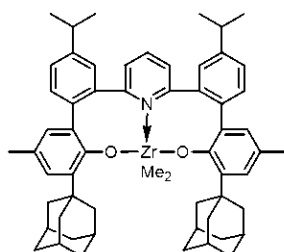
Complex 50



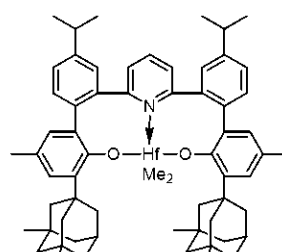
Complex 51



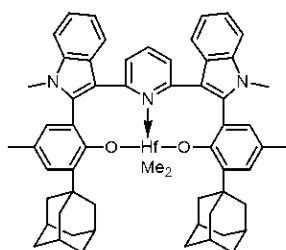
Complex 52



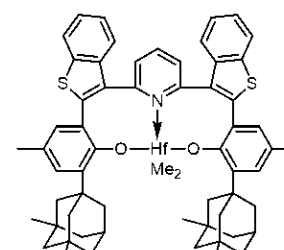
Complex 53



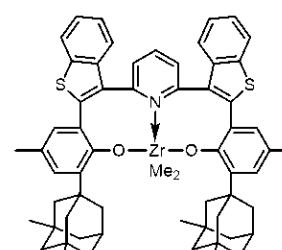
Complex 54



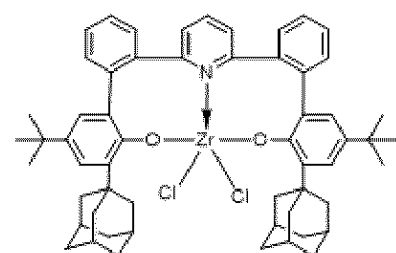
Complex 56



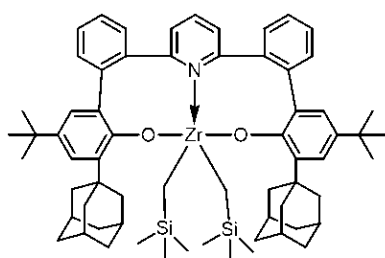
Complex 57



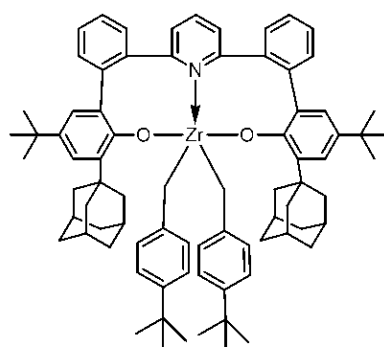
Complex 58



Complex 60



Complex 62



Complex 63

10

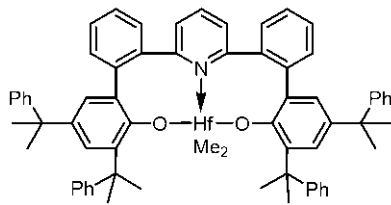
20

30

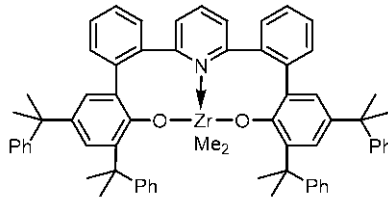
40

50

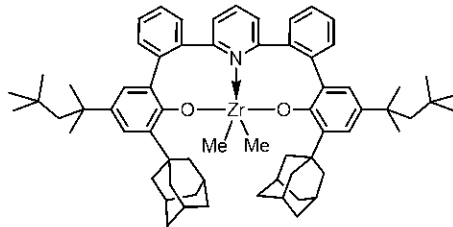




Complex 64



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：

<p>Complex 1</p>	<p>Complex 2</p>	<p>Complex 3</p>
<p>Complex 4</p>	<p>Complex 5</p>	<p>Complex 6</p>
<p>Complex 33</p>	<p>Complex 48</p>	<p>Complex 49</p>
<p>Complex 65</p>	<p>Complex 66</p>	

10

20

30

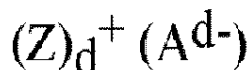
40

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】

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 1 1】

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 1 2】

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日に提出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) US N 16 / 788, 022、出願日 2020 年 2 月 11 日；
- 2) US N 16 / 788, 088、出願日 2020 年 2 月 11 日；
- 3) US N 16 / 788, 124、出願日 2020 年 2 月 11 日；
- 4) US N 16 / 787, 909、出願日 2020 年 2 月 11 日；
- 5) US N 16 / 787, 837、出願日 2020 年 2 月 11 日；
- 6) PCT 出願番号 PCT / US 2020 / 045819、出願日 2020 年 8 月 11 日；
- 7) PCT 出願番号 PCT / US 2020 / 045820、出願日 2020 年 8 月 11 日；および
- 8) PCT 出願番号 PCT / US 2020 / 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つた。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、インフレーションフィルム用途（例えば、バッグとして）でのダウングージングを可能にする。

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・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(フェノレート)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(フェノレート)錯体の例としては、以下の文献に記載されている。

【0007】

KR2018-022137(LG Chem.)には、ビス(メチルフェニルフェノレート)ピリジンの遷移金属錯体が記載されている。

【0008】

US7,030,256B2(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】

US6,825,296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(フェノレート)配位子の遷移金属錯体が記載されている。

【0010】

US7,847,099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(フェノレート)配位子の遷移金属錯体が記載されている。

【0011】

WO2016/172110(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(フェノレート)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レ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で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T<sub>m</sub>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レート範囲を持ち、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】

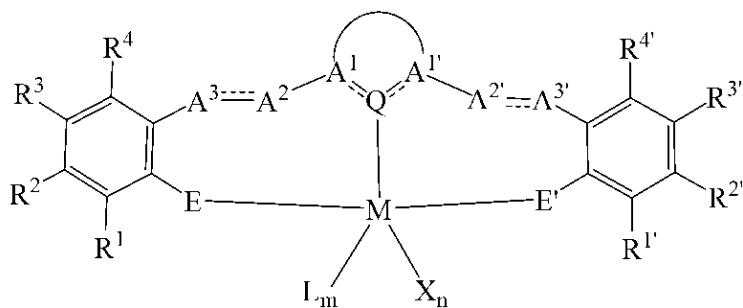
本発明は、環状オレフィンとエチレンおよび/またはプロピレンおよび/または1つまたは複数のC<sub>4</sub>~C<sub>12</sub>アルファオレフィンとのコポリマーなどの環状オレフィンを含むポリマー組成物、およびそのようなコポリマーを含むブレンドであって、ポリマー組成物は

50

、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Ｃ<sub>４</sub>以上のアルファオレフィン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Ｃ<sub>４</sub>～Ｃ<sub>１２</sub>アルファオレフィン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。



(I)

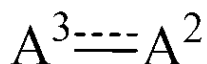
[ 式中：

Mは、３～６族の遷移金属またはランタニドであり；

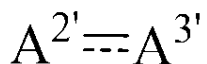
EおよびE'は、それぞれ独立して、O、SまたはN R<sup>9</sup>であり、ここに、R<sup>9</sup>は、独立して、水素、C<sub>１</sub>～C<sub>４０</sub>ヒドロカルビル、C<sub>１</sub>～C<sub>４０</sub>置換ヒドロカルビルまたはヘテロ原子含有基であり；

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、

A<sup>１</sup>Q A<sup>１</sup>'は、３原子架橋により、A<sup>２</sup>とA<sup>２</sup>'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、A<sup>１</sup>およびA<sup>１</sup>'は、独立して、C、N、またはC(R<sup>２</sup><sup>２</sup>)であり、R<sup>２</sup><sup>２</sup>は、水素、C<sub>１</sub>～C<sub>２０</sub>ヒドロカルビル、C<sub>１</sub>～C<sub>２０</sub>置換ヒドロカルビルから選択され；



は、２原子架橋によりA<sup>１</sup>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<sup>１</sup>'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；

R<sup>１</sup>、R<sup>２</sup>、R<sup>３</sup>、R<sup>４</sup>、R<sup>１</sup>'、R<sup>２</sup>'、R<sup>３</sup>'、およびR<sup>４</sup>'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。

#### 【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  $C_4 \sim C_{10}$  アルファ-オレフィン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、Chemicaland Engineering News、v.63(5), pg. 27(1985)に記載のものをを用いる。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 1 kg 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

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、 $m \sim y$  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、 $C_1 \sim C_{50}$  アルキル基は、炭素原子をその総数が  $1 \sim 50$  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、 $C_1 \sim C_{100}$  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  $-NR^{*2}$ 、 $-OR^{*}$ 、 $-SeR^{*}$ 、 $-TeR^{*}$ 、 $-PR^{*2}$ 、 $-AsR^{*2}$ 、 $-SbR^{*2}$ 、 $-SR^{*}$ 、 $-BR^{*2}$ 、 $-SiR^{*3}$ 、 $-GeR^{*3}$ 、 $-SnR^{*3}$ 、 $-PbR^{*3}$ 、 $-(CH_2)_q-SiR^{*3}$  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  $1 \sim 10$  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、 $-NR^{*2}$ 、 $-OR^{*}$ 、 $-SeR^{*}$ 、 $-TeR^{*}$ 、 $-PR^{*2}$ 、 $-AsR^{*2}$ 、 $-SbR^{*2}$ 、 $-SR^{*}$ 、 $-BR^{*2}$ 、 $-SiR^{*}$

50

$^3$ 、 $-\text{GeR}^{*3}$ 、 $-\text{SnR}^{*3}$ 、 $-\text{PbR}^{*3}$ 、 $-(\text{CH}_2)_q-\text{SiR}^{*3}$ など、ここに、 $q$ は1～10であり、 $\text{R}^*$ 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 $\text{R}^*$ 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】

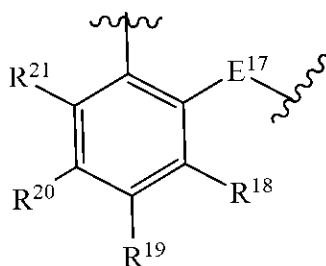
用語「アリール」または「アリール基」は、芳香環(典型的には、6個の炭素原子からなる)およびその置換変異体、例えばフェニル、2-メチル-フェニル、キシリル、4-ブromo-キシリルを意味する。同様に、ヘテロアリールは、環炭素原子(または2つまたは3つの環炭素原子)がN、O、またはSなどのヘテロ原子で置換されたアリール基を意味する。本明細書で用いられる場合、芳香族ヘテロサイクリック配位子と同様の特性および構造(ほぼ平面)を有するが、定義上芳香族ではないヘテロサイクリック置換基である疑似ヘテロサイクリック(pseudoaromatic)も意味する。

#### 【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( $-\text{NR}^{*2}$ 、 $-\text{OR}^*$ 、 $-\text{SeR}^*$ 、 $-\text{TeR}^*$ 、 $-\text{PR}^{*2}$ 、 $-\text{AsR}^{*2}$ 、 $-\text{SbR}^{*2}$ 、 $-\text{SR}^*$ 、 $-\text{BR}^{*2}$ 、 $-\text{SiR}^{*3}$ 、 $-\text{GeR}^{*3}$ 、 $-\text{SnR}^{*3}$ 、 $-\text{PbR}^{*3}$ 、 $-(\text{CH}_2)_q-\text{SiR}^{*3}$ 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、 $\text{R}^*$ 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 $\text{R}^*$ 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位はフェノレート基( $\text{Ph}-\text{O}-$ 、 $\text{Ph}-\text{S}-$ 、および $\text{Ph}-\text{N}(\text{R}^{\wedge})$ )-基であり、 $\text{R}^{\wedge}$ は、水素、 $\text{C}_1-\text{C}_{40}$ ヒドロカルビル、 $\text{C}_1-\text{C}_{40}$ 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。好ましくは、本明細書に記載の触媒化合物における「置換フェノレート」基は、式：



[式中、 $\text{R}^{18}$ は、水素、 $\text{C}_1-\text{C}_{40}$ ヒドロカルビル( $\text{C}_1-\text{C}_{40}$ アルキルなど)または $\text{C}_1-\text{C}_{40}$ 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、 $\text{E}^{17}$ は、酸素、硫黄、または $\text{NR}^{17}$ であり、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ 、および $\text{R}^{21}$ は、それぞれ独立して、水素、 $\text{C}_1-\text{C}_{40}$ ヒドロカルビル( $\text{C}_1-\text{C}_{40}$ アルキルなど)または $\text{C}_1-\text{C}_{40}$ 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から選択され、または $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ 、および $\text{R}^{21}$ の2つ以上は、結合して、 $\text{C}_4-\text{C}_{62}$ 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、置換フェノレ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。]

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



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、 $C_1 \sim C_{40}$ 、 $C_2 \sim C_{20}$ 、または $C_3 \sim C_{12}$ 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、 $C_1 \sim C_{40}$ 、 $C_2 \sim C_{20}$ 、または $C_3 \sim C_{12}$ 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。

【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。

【0037】

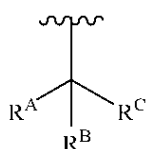
置換ヒドロカルビル環は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基によって置換された1つ以上の水素基を有する、炭素原子および水素原子から構成される環を意味する。

【0038】

本開示の目的に関して、触媒化合物（例えば、置換ビス（フェノレート）触媒化合物）に関して、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 $-NR^{*2}$ 、 $-OR^{*}$ 、 $-SeR^{*}$ 、 $-TeR^{*}$ 、 $-PR^{*2}$ 、 $-AsR^{*2}$ 、 $SbR^{*2}$ 、 $-SR^{*}$ 、 $-BR^{*2}$ 、 $-SiR^{*3}$ 、 $-GeR^{*3}$ 、 $-SnR^{*3}$ 、 $-PbR^{*3}$ 、 $-(CH_2)_q-SiR^{*3}$ 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。

【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、ビスシクロ[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：



10

20

30

40

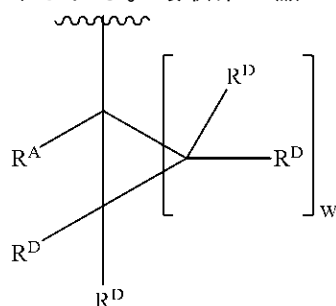
50

[ 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）環を形成する第三級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させる。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：



[ 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】

環式第三級ヒドロカルビル基が2つ以上の脂環式環を含む場合、それは多環式第三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、それは多環式第三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 $C_1 \sim C_{100}$ 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 $-NR^{*2}$ 、 $-OR^{*}$ 、 $-SeR^{*}$ 、 $-TeR^{*}$ 、 $-PR^{*2}$ 、 $-AsR^{*2}$ 、 $-SbR^{*2}$ 、 $-SR^{*}$ 、 $-BR^{*2}$ 、 $-SiR^{*3}$ 、 $-GeR^{*3}$ 、 $-SnR^{*3}$ 、 $-PbR^{*3}$ 、 $-(CH_2)_q-SiR^{*3}$ 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。

## 【0043】

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。

## 【0044】

本明細書において、M<sub>n</sub>は数平均分子量、M<sub>w</sub>は重量平均分子量、M<sub>z</sub>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<sub>w</sub>をM<sub>n</sub>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<sub>w</sub>、M<sub>n</sub>、M<sub>z</sub>）はg/mol（g mol<sup>-1</sup>）である。

## 【0045】

以下の略語を本明細書において使用することができる：Meはメチル、Etはエチル、Prはプロピル、cPrはシクロプロピル、nPrはn-プロピル、iPrはイソプロピル、Buはブチル、nBuはノルマルブチル、iBuはイソブチル、sBuはsec-ブチル、tBuはtert-ブチル、Octはオクチル、Phはフェニル、MAOはメチルアルモキサン、dme（DMEとも称される）は1,2-ジメトキシエタン、p-tBuはpara-tert-ブチル、TMSはトリメチルシリル、TIBALはトリイソブチルアルミニウム、TNOAおよびTNOALはトリ（n-オクチル）アルミニウム、p-Meはpara-メチル、Bnはベンジル（すなわち、CH<sub>2</sub>Ph）、THF（thfとも呼ばれる）はテトラヒドロフラン、RTは室温（特記しない限り23℃）、tolはトルエン、EtOAcは酢酸エチル、Cbzはカルバゾール、Cyはシクロヘキシル、cPはシクロペンテン、NBは2-ノルボルネン、hは時間、minは分である。マイクロモルはμmolまたはμmolと略され得る。マイクロリットルは、μLまたはμLと略され得る。

## 【0046】

「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、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関し、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。

## 【0047】

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。

## 【0048】

「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帯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。

## 【0049】

「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(R<sup>^</sup>)-基が含まれ、R<sup>^</sup>は、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>ヒドロカルビル、C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>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する触媒系に関する。

#### 【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、0ppm(あるいは1ppm未満、あるいは100ppm未満、あるいは500ppm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0ppm(あるいは1ppm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0ppm(あるいは1ppm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0ppm(あるいは1ppm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つのフェノレ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レ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レートである。三座ジアニオン配位子が金属中心に配位して、鏡面对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、対称の二重回転軸を有する錯体を形成することが好ましい。ビス(フェノレート)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(フェノレート)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(フェノレート)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 $C_2$ 対称性を与える。 $C_2$ 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( $C_s$ )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 $C_2$ と $C_s$ 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)。

10

#### 【0065】

本発明の酸素供与基(すなわち、式(I)において $E = E' = \text{酸素}$ )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。

20

#### 【0066】

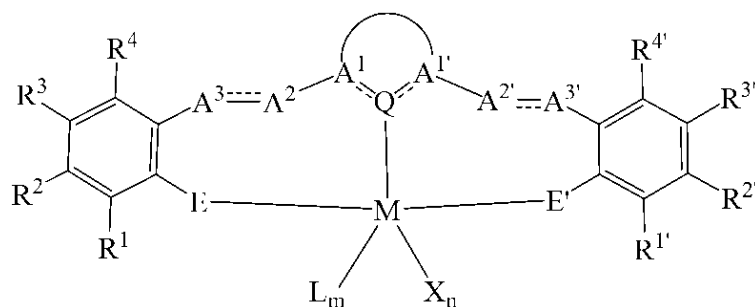
中性ヘテロサイクリックルイス塩基ドナーは、ヘテロサイクリック環ルイス塩基をフェノラート基に結合する「リンカー基」を介して、2つのアニオン性ドナー間で共有結合される。「リンカー基」は、式(I)中の( $A^3A^2$ )および( $A^2'A^3'$ )で示される。各リンカー基の選択は、生成されるポリ(アルファオレフィン)の立体規則性など、触媒の性能に影響を与え得る。各リンカー基は、典型的には、長さが2原子である $C_2 \sim C_{40}$ 二価基である。一方または両方のリンカー基は、独立して、フェニレン、置換フェニレン、ヘテロアリール、ビニレン、または非環式の2炭素長リンカー基であり得る。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、例えばソプロピルなどの $C_1 \sim C_{10}$ 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。

30

#### 【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。

40



[ 式中 :

50

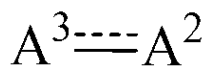
Mは、3、4、5、または6族の遷移金属またはランタニド（例えば、Hf、Zr、またはTi）であり；

EおよびE'は、それぞれ独立して、O、SまたはN<sup>R<sup>9</sup></sup>であり、ここに、R<sup>9</sup>は、独立して、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>ヒドロカルビル、C<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>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；

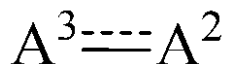
A<sup>1</sup>QA<sup>1</sup>'は、3原子架橋により、A<sup>2</sup>とA<sup>2</sup>'を連結する、4～40個の非水素原子を含むヘテロサイクリックルイス塩基の一部であり、ここに、Qは、3原子架橋の中心原子であり、(A<sup>1</sup>QA<sup>1</sup>'は、A<sup>1</sup>とA<sup>1</sup>'を結ぶ曲線で結合して、ヘテロサイクリックルイス塩基を表す)、A<sup>1</sup>およびA<sup>1</sup>'は、独立して、C、N、またはC(R<sup>2</sup><sub>2</sub>)であり、R<sup>2</sup><sub>2</sub>は、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>ヒドロカルビル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>置換ヒドロカルビルから選択され、好ましくは、A<sup>1</sup>およびA<sup>1</sup>'はCであり；

10

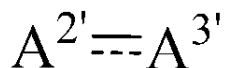


は、2原子架橋によりA<sup>1</sup>とE結合アリール基を連結する、2～40個の非水素原子を含む二価の基、例えば、オルトフェニレン、置換オルトフェニレン、オルトアレーン、インドレン、置換インドレン、ベンゾチオフェン、置換ベンゾチオフェン、ピロレン、置換ピロレン、チオフェン、置換チオフェン、1,2-エチレン(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、置換1,2-エチレン、1,2-ビニレン(-HC=CH-)、または置換1,2-ビニレンであり、好ましくは

20



は、二価のヒドロカルビル基であり；



30

は、2原子架橋によりA<sup>1</sup>'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(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、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



40

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；

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>1</sup>'、R<sup>2</sup>'、R<sup>3</sup>'、およびR<sup>4</sup>'は、それぞれ独立して、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>ヒドロカルビル、C<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子、またはヘ

50

テロ原子含有基であり（好ましくは、 $R^1$  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）；

$R^1$  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；

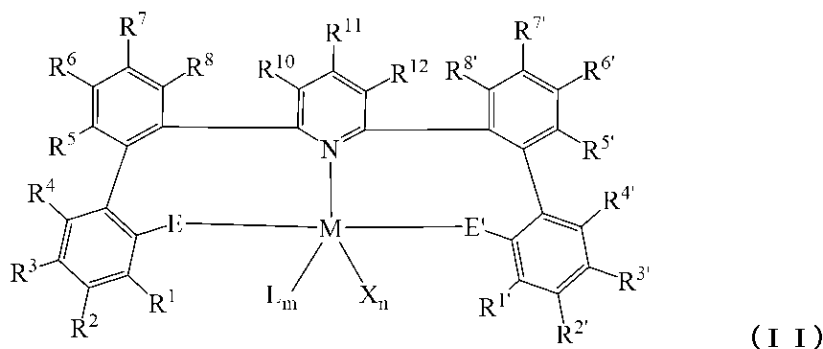
X基は、L基に結合して、モノアニオン性二座基を形成してもよく；

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。]

10

【0068】

本発明はさらに、式(I 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



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NR<sup>9</sup>であり、ここに、R<sup>9</sup>は、独立して、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>ヒドロカルビル、C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>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；

30

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<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>、R<sup>3'</sup>、およびR<sup>4'</sup>は、それぞれ独立して、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>ヒドロカルビル、C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>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<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>、R<sup>1'</sup>とR<sup>2'</sup>、R<sup>2'</sup>とR<sup>3'</sup>、R<sup>3'</sup>とR<sup>4'</sup>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；

40

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<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>5'</sup>、R<sup>6'</sup>、R<sup>7'</sup>、R<sup>8'</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、およびR<sup>12</sup>は、それぞれ独立して、水素、C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>ヒドロカルビル、C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub>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<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>、R<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>、R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>、R<sup>5'</sup>とR<sup>6'</sup>、R<sup>6'</sup>とR<sup>7'</sup>、R<sup>7'</sup>とR<sup>8'</sup>、R<sup>10</sup>

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

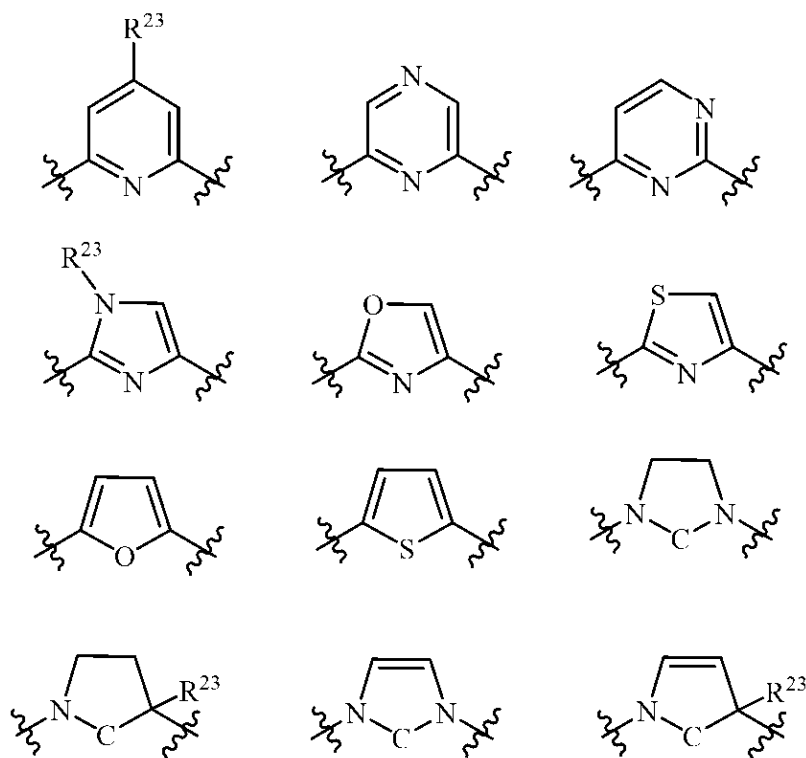
【0073】

（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、 $C_1 - C_{20}$  アルキル、 $C_1 - C_{20}$  アルコキシド、 $C_1 - C_{20}$  アミド、および  $C_1 - C_{20}$  置換アルキルから選択される。

30

40

50



10

20

## 【 0 0 7 4 】

式 ( I ) または ( I I ) において、 E および E ' は、それぞれ、酸素または N<sup>R<sup>9</sup></sup> から選択され、 R<sup>9</sup> は、独立して、水素、 C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub> ヒドロカルビル、 C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub> 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 E ' が N<sup>R<sup>9</sup></sup> である場合、 R<sup>9</sup> は、 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 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 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 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 C<sub>6</sub> ~ C<sub>40</sub> アリール基である。

30

## 【 0 0 7 5 】

実施形態において、



は、独立して、 C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> ヒドロカルビル基などの二価ヒドロカルビル基である。

40

## 【 0 0 7 6 】

式 ( I ) または ( I I ) で表される錯体において、 E および E ' が酸素である場合、各フェノレート基が酸素原子に隣接する位置 (すなわち、式 ( I ) または ( I I ) における R<sup>1</sup> および R<sup>1'</sup>) 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、 R<sup>1</sup> および R<sup>1'</sup> のそれぞれが、独立して、 C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub> ヒドロカルビル、 C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub> 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、 R<sup>1</sup> および R<sup>1'</sup> 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

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、 $R^1$ 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、 $R^1$ 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、 $R^1$ 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、 $R^1$ 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、 $R^1$ 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、 $R^1$ 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(II)の $R^7$ 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、ヘプタデシル、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 $C_1 \sim C_{20}$ 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(II)の $R^7$ および $R^{7'}$ 位が $C_1 \sim C_{20}$ アルキルであることが好ましい。 $R^7$ および $R^{7'}$ の両方が $C_1 \sim C_3$ 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、 $A^1$ および $A^{1'}$ は、独立して、炭素、窒素、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、 $C_1 \sim C_{20}$ 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。

【0082】

本明細書の式(I)の実施形態において、式(I)の $A^1QA^1$ 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、 $A^1QA^1$ は、3原子架橋により $A^2$ 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 $A^1$ および $A^{1'}$ は、炭素原子であり、 $A^1QA^1$ 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】

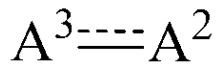
本明細書の式(I)の一実施形態において、Qは炭素であり、各 $A^1$ および $A^{1'}$ は、NまたはC( $R^{22}$ )であり、ここで $R^{22}$ は水素、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル、 $C_1 \sim C_{20}$ 置換ヒドロカルビル、ヘテロ原子またはヘテロ原子含有基から選択される。この実施

50

形態において、 $A^1QA^1$  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、



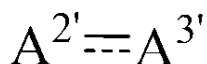
は、2 ~ 20 個の非水素原子を含む二価基であり、2 原子架橋により  $A^1$  を E 結合アリール基に結合する。

10



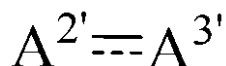
は、直鎖アルキル基であるか、または環状基 (例えば、置換されていてもよいオルト - フェニレン基、またはオルト - アリーレン基) またはその置換変異体の一部を形成する。

【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。

20



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。

30

【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、 $C_1 \sim C_{40}$  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、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。

40

【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、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

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、 $R^4$ 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 $C_1$ から $C_3$ 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、 $R^9$ は、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、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、ヘキシル、またはそれらの異性体である。 $R^9$ は、好ましくは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、 $C_1 \sim C_6$ 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 $C_1 \sim C_5$ 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、プロモ、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、 $R^1$ 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。

【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。

40

【0099】

本発明の実施形態において、式（Ⅰ）および（Ⅱ）において、 $R^1$ 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H<sub>f</sub>またはZ<sub>r</sub>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、 $C_1 \sim C_{40}$ 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、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、および $R^{4'}$ 、それぞれ独立して、水素、 $C_1 - C_{20}$

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。

#### 【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。

20

#### 【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； $R^9$ および $R^{13}$ 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；

40

$X$ 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

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； $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は、それぞれ独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ ヒドロカルビル、 $C_1 \sim C_{20}$ 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、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{5'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ および $R^{12}$ は、それぞれ独立して、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）、ナフチル、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、 $A^1$ 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、 $R^1$ および $R^{1'}$ の両方が $C_4 \sim C_{20}$ 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、 $A^1$ 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、 $R^1$ 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、 $A^1$ 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、 $R^1$ および $R^{1'}$ の両方が $C_4 \sim C_{20}$ 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、 $R^1$ 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、 $R^1$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^3$ 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】

40

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、 $R^1$ および $R^{1'}$ の両方が $C_4 \sim C_{20}$ 環状第三級アルキルであり、 $R^7$ および $R^{7'}$ の両方が $C_1 \sim C_{20}$ アルキルである。

## 【0112】

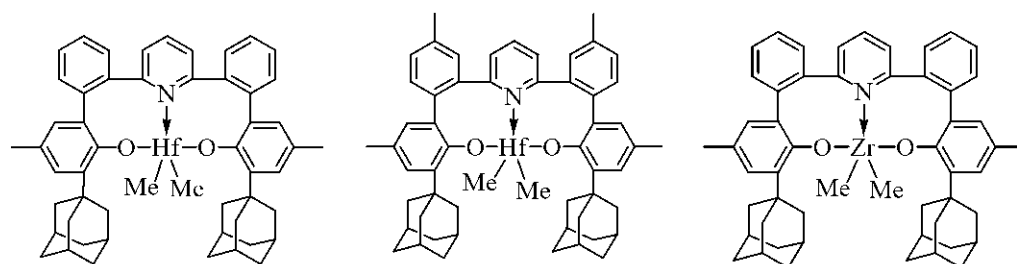
本発明において特に有用な触媒化合物は、ジメチルジルコニウム[2', 2'''] - (ピリジン-2, 6-ジイル)ビス(3-アダマンタン-1-イル) - 5 - (tert-ブチル) - [1, 1' - ビフェニル] - 2 - オレート)、ジメチルハフニウム[2', 2'''] - (ピリジン-2, 6-ジイル)ビス(3-アダマンタン-1-イル) - 5 - (tert-ブチル) - [1, 1' - ビフェニル] - 2 - オレート)、ジメチルジルコニウム[6, 6' - (ピリジン-2, 6-ジイル)ビス(ベンゾ[b]チオフェン-3, 2-ジイル))]ビス

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】

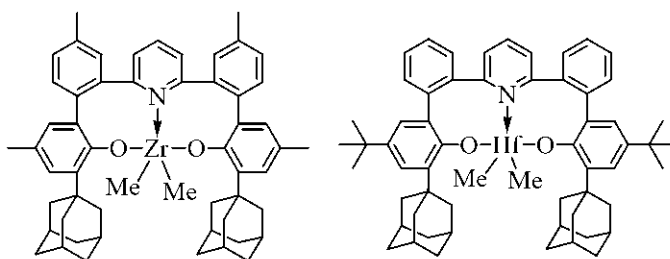
本発明において特に有用な触媒化合物には、1つまたは複数の下記の式で表される化合物である。



Complex 1

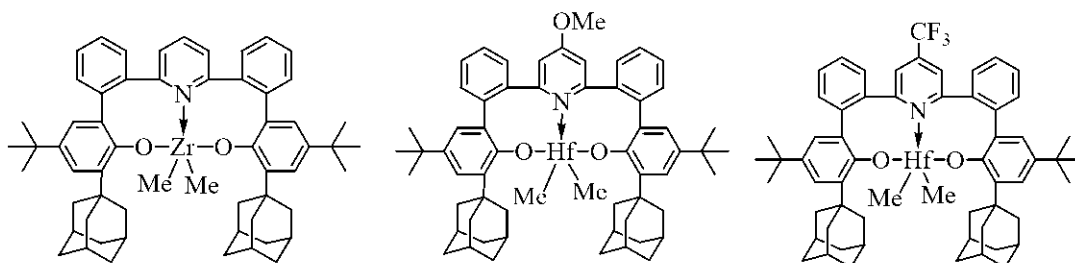
Complex 2

Complex 3



Complex 4

Complex 5



Complex 6

Complex 7

Complex 8

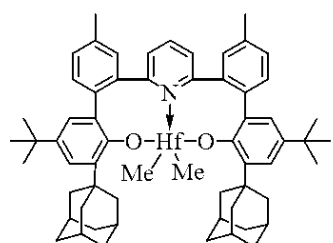
20

30

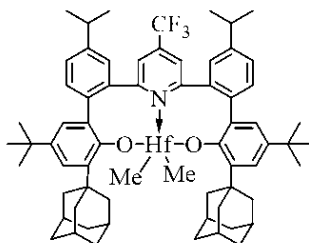
40

50

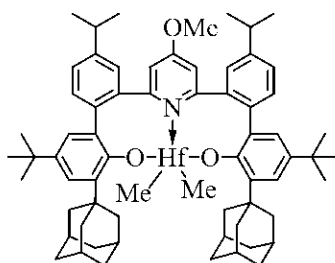




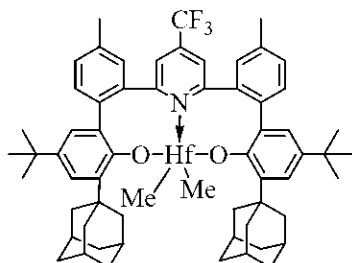
Complex 9



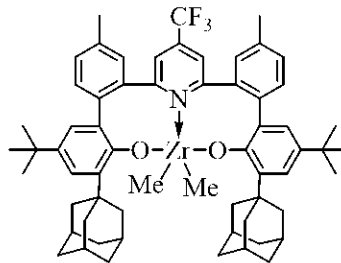
Complex 10



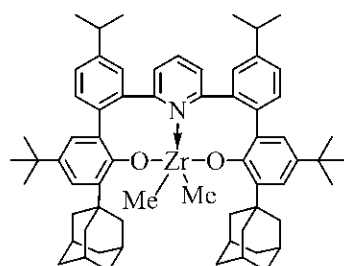
Complex 11



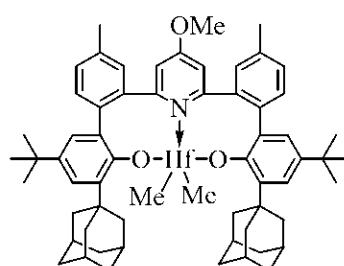
Complex 12



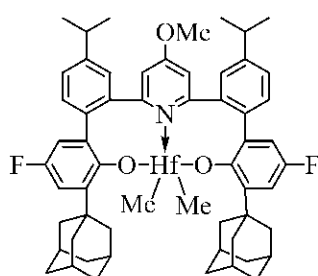
Complex 13



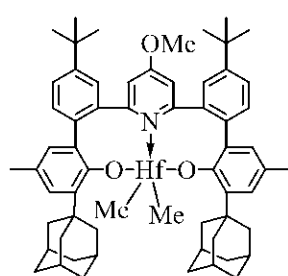
Complex 14



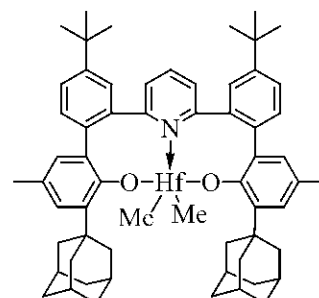
Complex 15



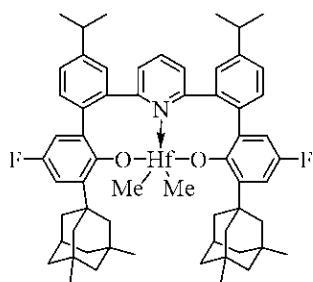
Complex 16



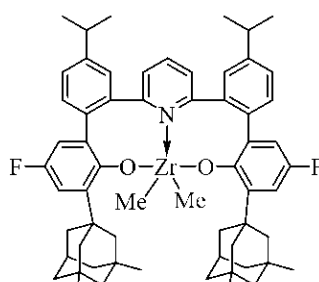
Complex 17



Complex 18



Complex 19



Complex 20

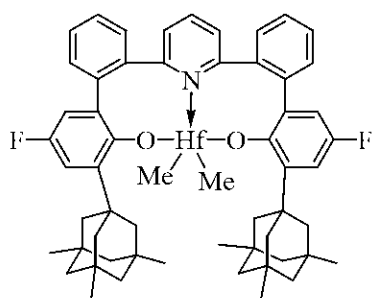
10

20

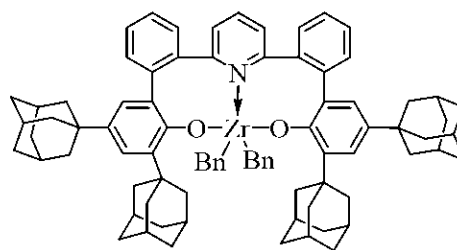
30

40

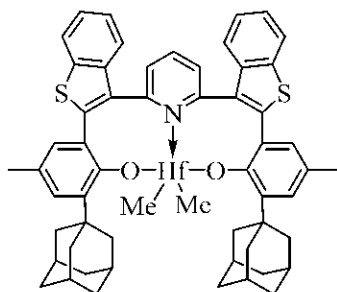
50



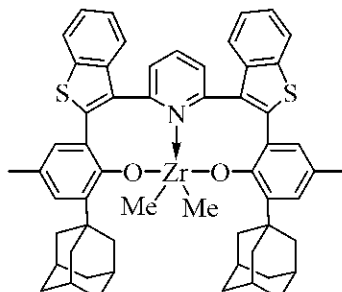
Complex 21



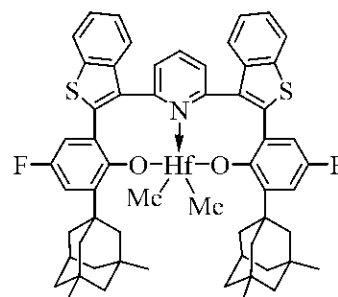
Complex 22



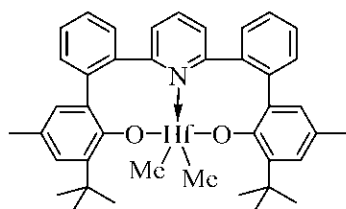
Complex 23



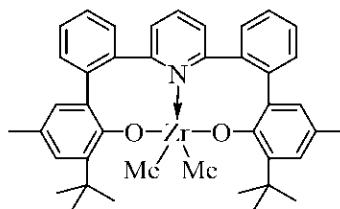
Complex 24



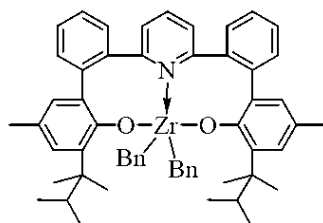
Complex 25



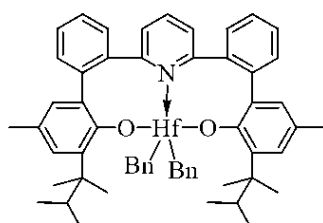
Complex 26



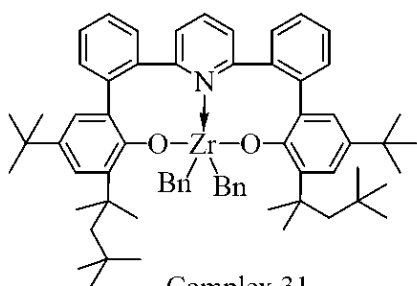
Complex 27



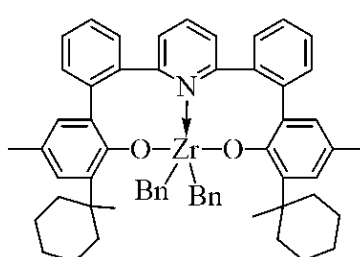
Complex 29



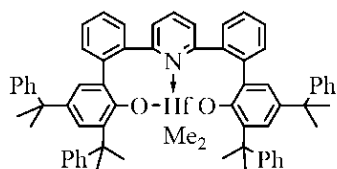
Complex 30



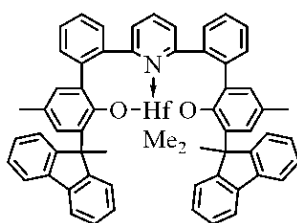
Complex 31



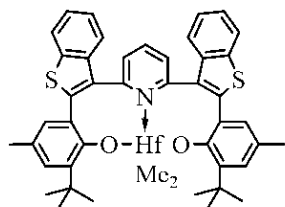
Complex 32



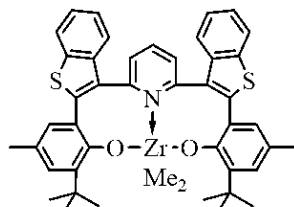
Complex 33



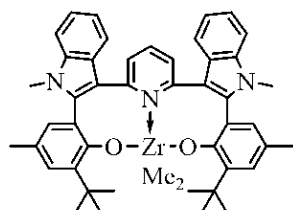
Complex 34



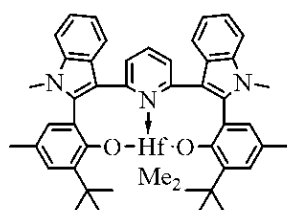
Complex 35



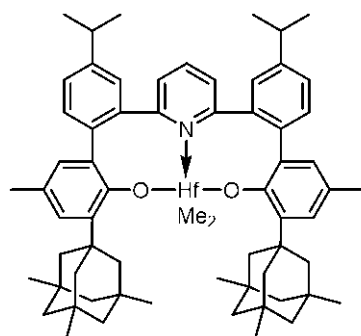
Complex 36



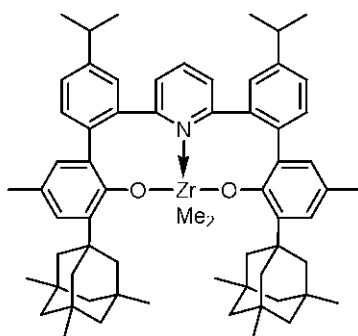
Complex 38



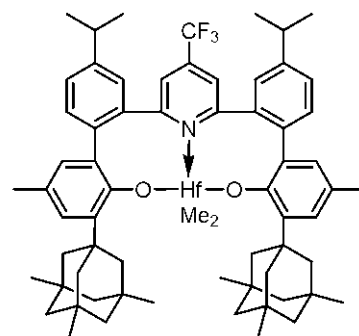
Complex 39



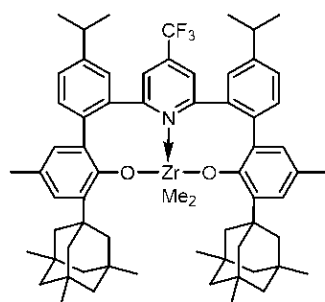
Complex 40



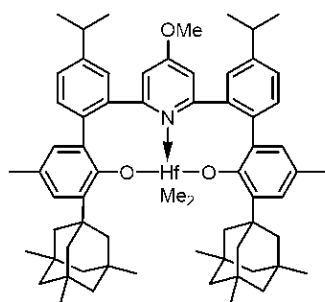
Complex 41



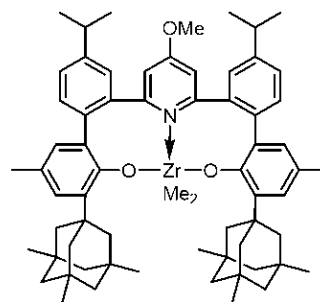
Complex 42



Complex 43



Complex 44



Complex 45

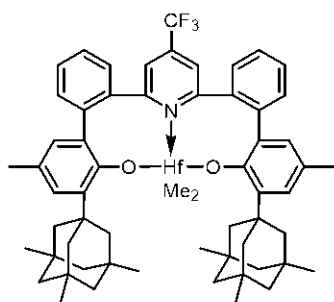
10

20

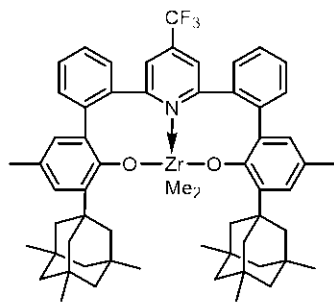
30

40

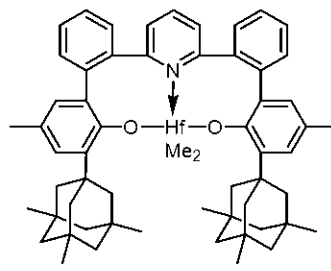
50



Complex 46

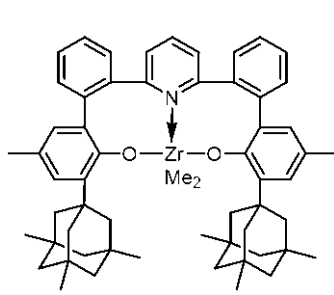


Complex 47

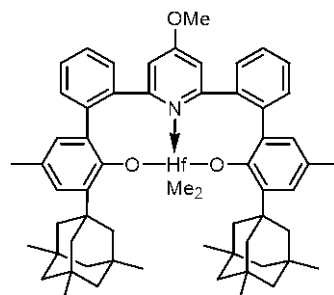


Complex 48

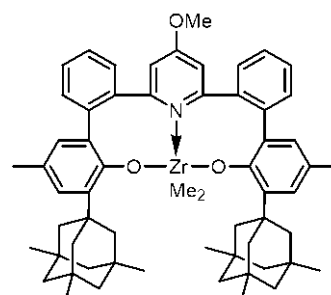
10



Complex 49

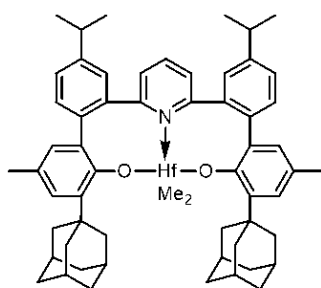


Complex 50

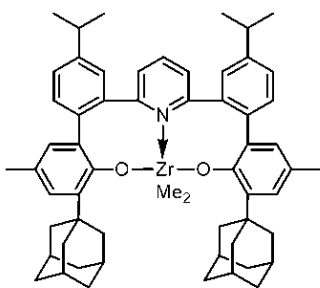


Complex 51

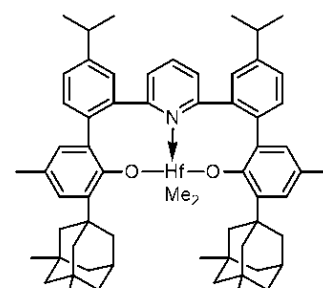
20



Complex 52

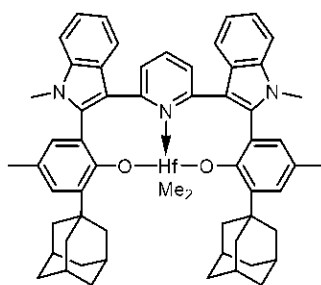


Complex 53

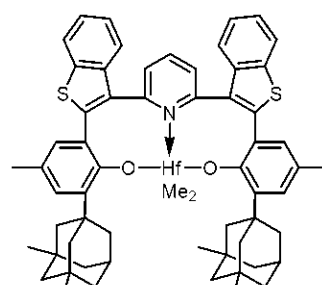


Complex 54

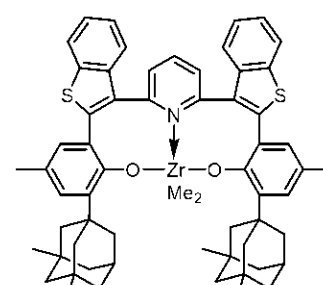
30



Complex 56

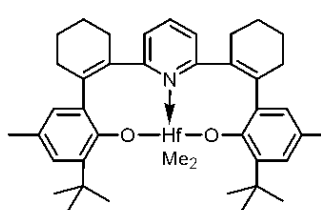


Complex 57

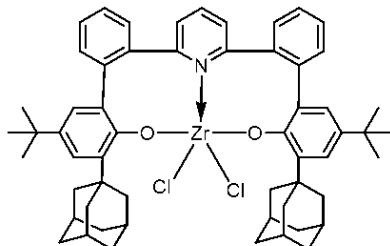


Complex 58

40

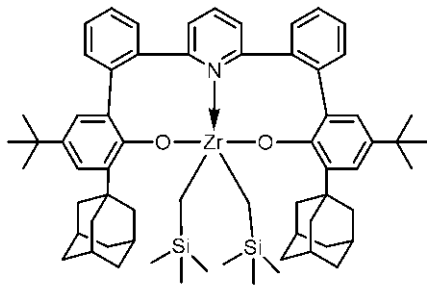


Complex 59

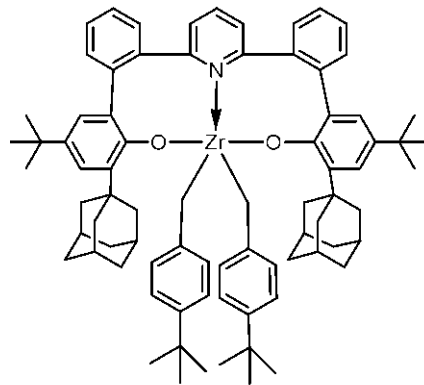


Complex 60

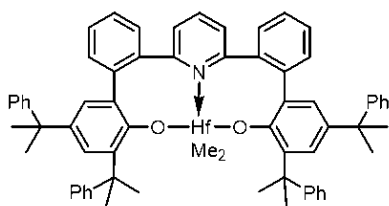
50



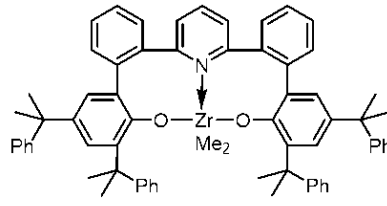
Complex 62



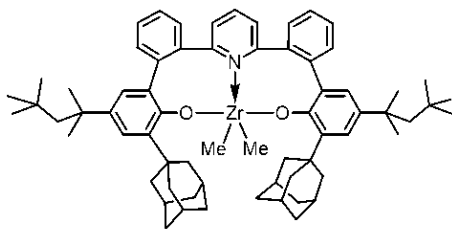
Complex 63



Complex 64



Complex 65



Complex 66

## 【 0 1 1 4 】

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る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。

## 【 0 1 1 5 】

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、1：1000～1000：1、または1：100～500：1、または1：10～200：1、または1：1～100：1、または1：1～75：1、または5：1～50：1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：0.1～90%B、または、25～99%A：0.5～50%B、または50～99%A：1～25%B、または75～99%A：1～10%Bである。

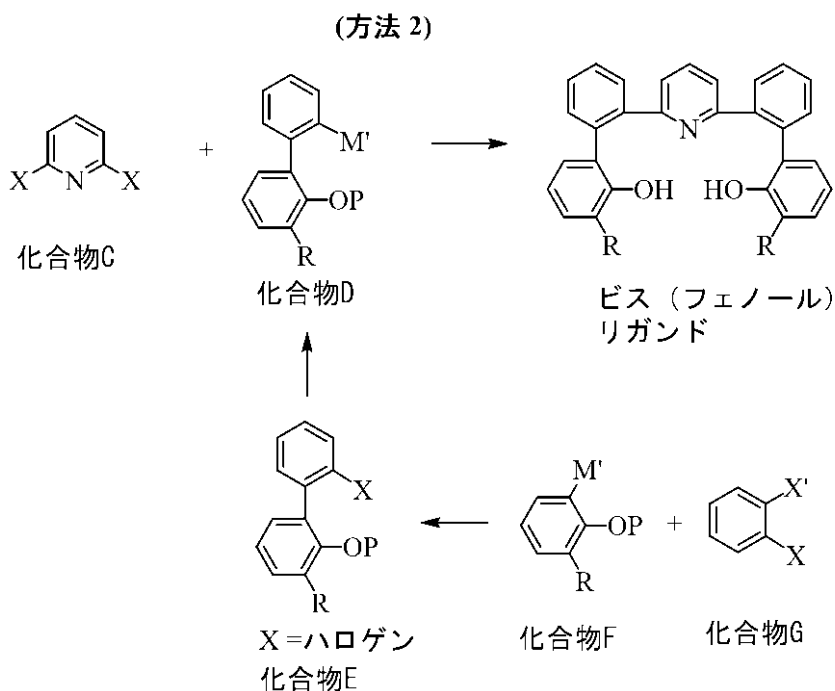
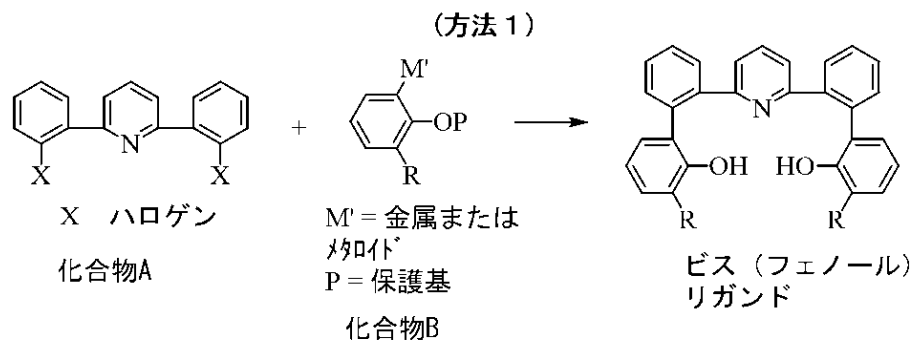
## 【 0 1 1 6 】

## 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、 $ZnCl_2$ )またはホウ素ベースの試薬(例えば、 $B(OiPr)_3$ 、 $iPrOB(pin)$ )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ャール試薬(化合物F)と1-ブromo-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、Z

$n$  C 1、B (OH)<sup>2</sup>、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、トリアルキシル、*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、C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub> 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、C 1、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す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ー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。

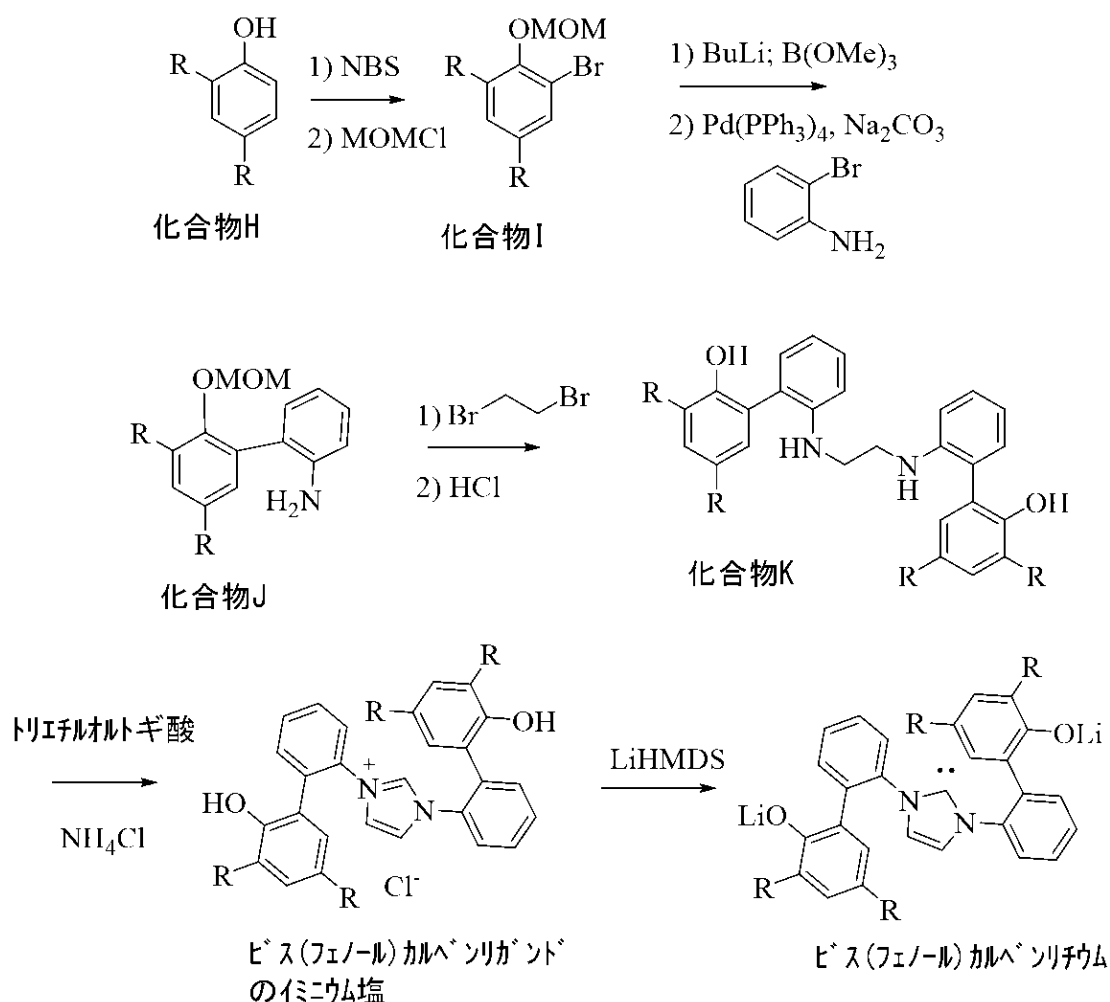
20

スキーム 2

30

40

50



## 【 0 1 1 9 】

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撹拌した後、反応を 1 0 % H C l 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撹拌する。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 1 0 分間撹拌し、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。

## 【 0 1 2 0 】

臭化アリール（化合物 I）を T H F に溶解し、- 7 8 ° C 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撹拌する。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、H C l 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。合わせた有機部分をブラインで洗浄し、乾燥させ（M g S O 4）、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）およびジブロモエタン（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。

#### 【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（フェノレート）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（フェノレート）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、 $HfBn_4$  ( $Bn = CH_2Ph$ )、 $ZrBn_4$ 、 $TiBn_4$ 、 $ZrBn_2Cl_2(OEt)_2$ 、 $HfBn_2Cl_2(OEt)_2$ 、 $Zr(NMe_2)_2Cl_2$ （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（フェノレート）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。

#### 【0124】

遷移金属またはランタニドビス（フェノレート）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（フェノレート）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、グリニャール、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（フェノレート）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、 $MeLi$ 、 $MeMgBr$ 、 $AlMe_3$ 、 $Al(iBu)_3$ 、 $AlOct_3$ 、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（フェノレート）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。

#### 【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（フェノレート）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

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、 $-Al(R^{99})-O-$ サブユニット（式中、 $R^{99}$ 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 $Al/M$ 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

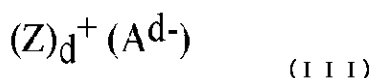
トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素などの中性ルイス酸を含むと定義され、触媒と反応してアニオン基の引き抜きによって活性化種を形成することができる。適合性の弱配位錯体を形成できる任意の金属または半金属を、非配位アニオンに使用または含有させることができる。適切な金属には、限定するものではないが、アルミニウム、金、およびプラチナが含まれる。適切な半金属には、限定するものではないが、ホウ素、アルミニウム、リン、およびシリコンが含まれる。

#### 【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。

#### 【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）<sup>+</sup>はブレンステッド酸であり；A<sup>d-</sup>は、電荷d<sup>-</sup>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（Ar<sub>3</sub>C<sup>+</sup>）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、C<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>ヒドロカルビル、または置換C<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>ヒドロカルビルである ]。アニオン成分A<sup>d-</sup>には、式 [ M<sup>k+</sup>Q<sub>n</sub> ]<sup>d-</sup>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はペンタ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<sup>d-</sup>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。

#### 【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、オキシニウム化合物、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シニウム化合物、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。

#### 【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

素溶媒に可溶である。

【 0 1 3 5 】

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。

【 0 1 3 6 】

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)、10 mMを超える(または20 mMを超える、または50 mMを超える)溶解度を有する。

10

【 0 1 3 7 】

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)、1 mMを超える(または10 mMを超える、または20 mMを超える)溶解度を有する。

【 0 1 3 8 】

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)、10 mMを超える(または20 mMを超える、または50 mMを超える)溶解度を有し、イソヘキサン中、25 で(2時間攪拌)、1 mMを超える溶(または10 mM以上、または20 mM以上)解度を有する。

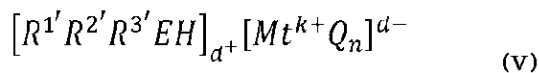
20

【 0 1 3 9 】

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。

【 0 1 4 0 】

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 :

30

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<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup> 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<sub>1</sub> ~ C<sub>50</sub> ヒドロカルビル基であり ;

ここに、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、およびR<sup>3</sup> は、合わせて15個以上の炭素原子を含み ;

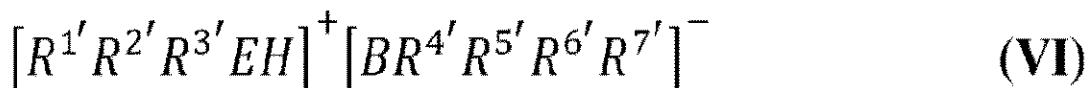
Mt は、元素の周期表の第13族から選択された元素 (例えば、BまたはAl) であり ;

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、ハロゲン化物、アルコキシド、アリアルオキシド、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

【 0 1 4 1 】

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。

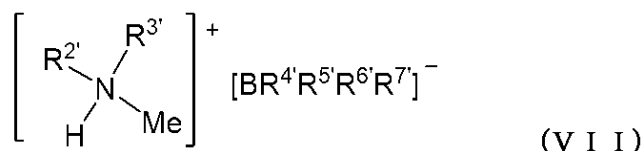


50

[ 式中、E は窒素またはリンであり；R<sup>1</sup> はメチル基であり；R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> 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<sub>4</sub> ~ C<sub>50</sub> ヒドロカルビル基であり、ここで、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は、一緒になって、14 個以上の炭素原子を含み；B はホウ素であり；R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> および R<sup>7</sup> 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。]

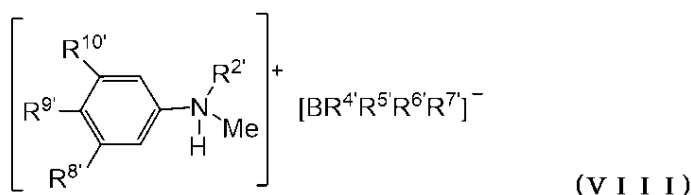
【0142】

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 (V I I) または式 (V I I I) によって表されるものが含まれる：



10

および



20

[ 式中：

N は窒素であり、

R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> 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 C<sub>6</sub> ~ C<sub>40</sub> ヒドロカルビル基であり、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> (存在する場合) は、一緒になって14 個以上の炭素原子を含み；

R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup> および R<sup>10</sup> は、独立して、C<sub>4</sub> ~ C<sub>30</sub> ヒドロカルビル基または置換 C<sub>4</sub> ~ C<sub>30</sub> ヒドロカルビル基であり；

30

B はホウ素であり；

R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> および R<sup>7</sup> 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)、(V I)、(V I I)、または (V I I I) のいずれかにおいて、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> および R<sup>7</sup> 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)、(V I)、(V I I)、または (V I I I) R<sup>4</sup> のいずれかにおいて、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> および R<sup>7</sup> は、ペンタフルオロナフタレン-2-イルである。

40

【0145】

所望により、本明細書の式 (V I I I) の実施形態において、R<sup>8</sup> および R<sup>10</sup> は水素原子であり、R<sup>9</sup> 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 C<sub>4</sub> ~ C<sub>30</sub> ヒドロカルビル基である。

【0146】

所望により、本明細書の式 (V I I I) の実施形態において、R<sup>9</sup> 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 C<sub>8</sub> ~ C<sub>22</sub> ヒドロカルビル基である。

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、 $R^2$  および  $R^3$  は、独立して、 $C_{12} \sim C_{22}$  ヒドロカルビル基である。

## 【0148】

所望により、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  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、 $R^2$  および  $R^3$  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、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  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、 $R^2$  は  $C_1 \sim C_{40}$  直鎖アルキル基ではない（あるいは、 $R^2$  は置換されていてよい  $C_1 \sim C_{40}$  直鎖アルキル基ではない）。

20

## 【0152】

所望により、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  および  $R^7$  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、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  および  $R^7$  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  $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  および  $R^7$  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、 $R^1$  は、メチル基であり； $R^2$  は、 $C_6 \sim C_{50}$  アリール基であり； $R^3$  は、独立して、 $C_1 \sim C_{40}$  直鎖状アルキルまたは  $C_5 \sim C_{50}$  -アリール基である。

## 【0155】

所望により、 $R^2$  および  $R^3$  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、 $C_1 \sim C_{35}$  アルキル、 $C_5 \sim C_{15}$  アリール、 $C_6 \sim C_{35}$  アリールアルキル、 $C_6 \sim C_{35}$  アルキルアリールの少なくとも1つで置換されており、 $R^2$  および  $R^3$  は、20

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、 $R^2$  は、 $C_1 \sim C_{40}$  直鎖アルキル基ではなく、好ましくは  $R^2$  は置換されていてよい  $C_1 \sim C_{40}$  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、 $R^2$  は、 $C_1 \sim C_{40}$  直鎖アルキル基ではなく、好ましくは  $R^2$  は置換されていてよい  $C_1 \sim C_{40}$  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）、 $R^2$  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 $C_1 \sim C_{40}$ ヒドロカルビル基（例えば、 $C_6 \sim C_{40}$ アリール基または直鎖アルキル基、 $C_{12} \sim C_{30}$ アリール基または直鎖アルキル基、 $C_{10} \sim C_{20}$ 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、パーフルオロアリール（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はパーフルオロフェニルではない。所望により、Qのすべては、パーフルオロフェニルではない。

10

【0157】

本発明のいくつかの実施形態において、 $R^1$ はメチルではなく、 $R^2$ は $C_{18}$ アルキルではなく、 $R^3$ は $C_{18}$ アルキルではなく、あるいは、 $R^1$ はメチルではなく、 $R^2$ は $C_{18}$ アルキルではなく、 $R^3$ は $C_{18}$ 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(III)および式(V)～(VIII)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。

20

30

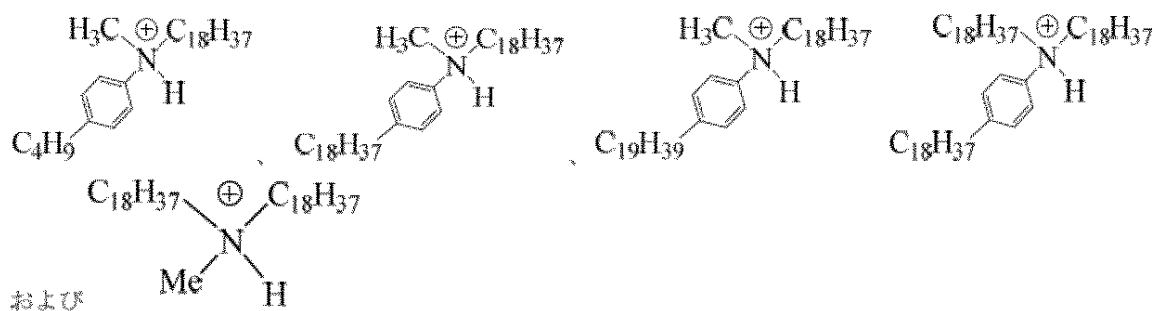
40

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	

【 0 1 5 9 】

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。



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 13 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、それぞれパーフ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、パーフ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、パーフルオロフェニルなどの置換フェニルではない。

【0160】

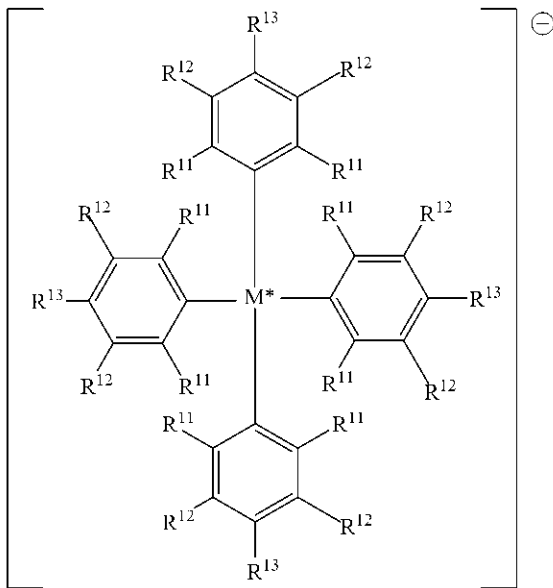
一実施形態において、ボレート活性化剤は、テトラキス（ヘプタフルオロナフト - 2 - イル）ボレートをを含む。

【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：



式 7

[ 式中：

$M^*$  は、第 13 族原子、好ましくは  $B$  または  $Al$ 、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フ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

ビルまたはヒドロカルビルシリル基であり、好ましくは  $R^{13}$  は、フッ化物または  $C_6$  パーフルオロ芳香族ヒドロカルビル基であり；

ここで、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  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  $R^{12}$  および  $R^{13}$  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、 $700\text{ g/mol}$  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、 $180\text{ 立方}$  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  $183^3$  であり、テトラキス (パーフルオロフェニル) ボレーートの計算された合計  $MV$  は  $183^3$  の4倍、即ち  $732^3$  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 長期期、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	$V_s$	サブセット 毎のMV ( $\text{\AA}^3$ )	計算された 合計MV ( $\text{\AA}^3$ )
テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート		$C_6F_5$	22	183	732
トリス(ペンタフルオロフェニル)-(ペンタフルオロナフタレン-2-イル)ボレート		$C_6F_5$ $C_{10}F_7$	22 34	183 261	810
(ペンタフルオロフェニル)トリス-(ペンタフルオロナフタレン-2-イル)ボレート		$C_6F_5$ $C_{10}F_7$	22 34	183 261	966
テトラキス(ペンタフルオロナフタレン-2-イル)ボレート		$C_{10}F_7$	34	261	1044
テトラキス(ペンタフルオロビフェニル)ボレート		$C_{12}F_9$	42	349	1396
$[(C_6F_5(C_6F_5)_2)_4B]$		$C_{12}F_{13}$	62	515	2060

## 【 0 1 6 5 】

活性化剤は、例えば、 $[M2HTH]^+[NCA]^-$  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、 $B(C_6F_5)_3$ 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(ペンタフルオロフェニル)ボレート](すなわち $[M2HTH]B(C_6F_5)_4$ )およびジ(オクタデシル)トリルアンモニウム[テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート](すなわち $[DODTH]B(C_6F_5)_4$ )を含む。

## 【 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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
N - メチル - 4 - ノナデシル - 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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、  
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 ) ポレート ]、

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 ) ポレート ] 、  
 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 ) ポレート ] 、  
 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 ) ポレート ] 、  
 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 ) ポレート ] 、  
 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 ) ポレート ] 、  
 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 ) ポレート ] 、  
 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 ) ポレート ] 、  
 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 ) ポレート ] 、  
 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 ) ポレート ] 、  
 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 ) ポレート ] 、  
 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 ) ポレート ] 、  
 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 ) ポレート ] 、  
 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 ) ポレート ] 、  
 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 ) ポレート ] 、  
 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 ) ポレート ] 、  
 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 ) ポレート ] 、  
 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 ) ポレート ]  
 、 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 ) ポレート ]  
 【 0 1 6 7 】

さらに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US N 16 / 394 , 166、2019年4月25日に出願されたUS N 16 / 394 , 186、および2019年4月25日に出願されたUS N 16 / 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 ) ポ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 ) ポレートも含む。有用な活性化剤のより詳細な説明については、WO 2004 / 026921 の72ページ段落 [ 00119 ] ~ 81ページ段落 [ 00151 ] 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、WO 2004 / 046214 の72ページ段落 [ 00177 ] ~ 74ページ段落 [ 00178 ] 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、US 8 , 658 , 556およびUS 6 , 211 , 1

05を参照されたい。

【0170】

本明細書で使用す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、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、 $[Me_3NH^+][B(C_6F_5)_4^-]$ ；1 - (4 - (トリス（ペンタフルオロフェニル）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（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4 - (トリス（ペンタフルオロフェニル）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 - (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タフルオロフェニル）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（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 - (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、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、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 - ジアルキル - (2, 4, 6 - トリ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、ジ - (i - プロピル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（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】

50

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ることができることも、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、US 5,153,157; US 5,453,410; EP 0573120 B1; WO 1994/007928; および WO 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  $AlR_3$ 、 $ZnR_2$ （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（希釈剤、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。

10

#### 【0181】

本発明の溶液重合プロセスは、1つ以上の撹拌重合反応器を含む撹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。

#### 【0182】

20

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。

#### 【0183】

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（LCST）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。

30

#### 【0184】

重合反応を行うための適切な希釈剤／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ハロゲン化炭化水素、例えばパーフルオロC<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>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。

40

50



## 【 0 1 8 5 】

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 $C_2 \sim C_{40}$ 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、 $C_2 \sim C_{20}$ 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、シクロペンテン、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、イソプレン、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、およびジシクロペン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

## 【 0 1 8 6 】

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 $C_4 \sim C_{20}$ 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 $C_4 \sim C_8$ 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、シクロペンテンまたは $C_1 \sim C_{10}$ アルキル置換シクロペンテンであり、ただし、好ましくは置換が $sp^2$ 炭素原子上にはない。

20

## 【 0 1 8 7 】

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 $C_6 \sim C_{20}$ 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 $C_1 \sim C_{10}$ 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 $sp^2$ 炭素原子上にはない。

## 【 0 1 8 8 】

好ましい環状オレフィンは、シクロペンテンおよび2 - ノルボルネンを含む。

## 【 0 1 8 9 】

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 $C_5 \sim C_{30}$ ）を含む。かかるポリエンの例としては、  
 , - ジエン（例えば、ブタジエン、1, 4 - ペンタジエン、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；ジシクロペンタジエン；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 - プロペンチル - 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 - シクロペンテニル) - 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

40

## 【 0 1 9 0 】

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。

## 【 0 1 9 1 】

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。

## 【 0 1 9 2 】

50

好ましい重合は、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 15 MPa、または約 0.2 MPa ~ 約 12 MPa、または約 0.5 MPa ~ 約 10 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 5,000 ppm まで、または約 4,000 ppm まで、または約 3,000 ppm まで、または約 2,000 ppm まで、または約 1,000 ppm まで、または約 500 ppm まで、または約 400 ppm まで、または約 300 ppm まで、または約 200 ppm まで、または約 100 ppm まで、または約 50 ppm まで、または約 10 ppm まで、または約 1 ppm 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 ~ 345 kPa、または約 0.07 ~ 172 kPa、または約 0.7 ~ 70 kPa 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。

#### 【0194】

好ましい実施形態において、重合は：1) 100 以上（好ましくは 120 以上、好ましくは 140 以上）の温度で行われる；2) 大気圧 ~ 18 MPa（好ましくは 0.35 ~ 18 MPa、好ましくは 0.35 ~ 10 MPa、好ましくは 0.45 ~ 6 MPa、好ましくは 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；好ましくは、芳香族（トルエンなど）は、好ましくは溶媒中に存在し、その重量に基づいて、1 重量%未満、好ましくは 0.5 重量%未満、好ましくは 0.1 重量%未満、好ましくは 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、好ましくは 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 1 kg 当たりポリマー 50,000 kg 以上（好ましくは、触媒 1 kg 当たりポリマー 100,000 kg 以上、触媒 1 kg 当たりポリマー 150,000 kg 以上、触媒 1 kg 当たりポリマー 200,000 kg 以上など）である。）。

#### 【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。

#### 【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

10

20

30

40

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。

【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 $AlR_3$ または $ZnR_2$ (式中、Rは、それぞれ独立して、 $C_1 \sim C_8$ 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 $0.900 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ 、特に $0.915 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$ 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 $0.1 \sim 200 \text{ dg/分}$ の範囲、特に約 $0.5 \sim 120 \text{ dg/分}$ 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 $1.5 \sim 10$ の範囲、特に約 $2 \sim 7$ 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 $0.84 \sim 0.970 \text{ g/cm}^3$ 、特に $0.88 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$ 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 $0.5 \sim 120 \text{ dg/分}$ 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C<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>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C<sub>4</sub>～C<sub>20</sub>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C<sub>4</sub>～C<sub>20</sub>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C<sub>4</sub>～C<sub>20</sub>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、0.1 mol %以上の環状オレフィンモノマー、または0.2 mol %以上の環状オレフィンモノマー、または0.5 mol %以上の環状オレフィンモノマー、または1.0 mol %以上の環状オレフィンモノマー、または2.0 mol %以上の環状オレフィンモノマー、または3.0 mol %以上の環状オレフィンモノマー、または5 mol %以上の環状オレフィンモノマー、または10 mol %以上の環状オレフィンモノマー、または15 mol %以上の環状オレフィンモノマー、または20 mol %以上の環状オレフィンモノマー、または30 mol %以上の環状オレフィンモノマー、または40 mol %以上の環状オレフィンモノマー、または50 mol %以上の環状オレフィンモノマー、または60 mol %以上の環状オレフィンモノマー、または70 mol %以上の環状オレフィンモノマー、または80 mol %以上の環状オレフィンモノマー、または90 mol %以上の環状オレフィンモノマー、または100 mol %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<sub>w</sub>）、数平均分子量（M<sub>n</sub>）、z平均分子量（M<sub>z</sub>））および分子量分布（PDI = MWD = M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub>）（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、C<sub>5</sub>～C<sub>20</sub>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3,000 g / モル以上、あるいは5,000 g / mol以上、あるいは10,000 g / mol以上、あるいは50,000 g / mol以上、あるいは75,000 g / mol以上、あるいは100,000 g / mol以上、あるいは200,000 g / mol以上のM<sub>n</sub>を有し、1.0～10の間、あるいは1.5～5.0の間、あるいは1.8～3.0の間のM<sub>w</sub> / M<sub>n</sub>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0.3～30 mol %、あるいは0.5～20 mol %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C<sub>3</sub>～C<sub>12</sub>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、C<sub>5</sub>～C<sub>20</sub>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、あるいは100,000 g / モル以上、あるいは200,000 g / モル以上のM<sub>n</sub>を有し、1.0～10の間、あるいは1.5～

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、0.05~99モル%、あるいは0.1~50モル%まで、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%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2,000~2,000,000g/モル、あるいは約5,000~1,500,000g/モル、あるいは約10,000~1,000,000g/モル、あるいは約50,000~800,000、あるいは約100,000~500,000g/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5,000~4,000,000g/モル、あるいは約10,000~3,000,000g/モル、あるいは約20,000~2,000,000g/モル、あるいは約100,000~1,500,000g/モル、あるいは、約200,000~1,000,000g/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100,000~10,000,000g/モル、あるいは約200,000~8,000,000g/モル、あるいは約300,000~6,000,000g/モル、あるいは約400,000~3,000,000g/モル、あるいは、約500,000~2,000,000g/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1.0~10、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0.05~99モル%、あるいは約0.1~50モル%、あるいは約0.2~40モル%、あるいは約0.3~30モル%、あるいは約0.5モル%~20mol%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、50モル%未満、あるいは45モル%未満、あるいは40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、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(ccc、eceおよびcce)は、12%以上、あるいは15%以上、あるいは20%以上、あるいは30%以上のccc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、86%以下、あるいは84%以下、あるいは80%以下、あるいは70%以下、あるいは60%以下、あるいは50%以下のece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、90%以上の1,2-結合、12%以上のccc配列分布

50

、および 86% 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、50モル%未満のシクロペンテン含有量、90%以上の1,2-結合、12%以上のccc配列分布、および86%以下のece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. 5,000g/モル超、あるいは10,000g/モル超、あるいは100,000g/モル超、あるいは150,000g/モル超のMn；

b. 10,000g/モル超、あるいは20,000g/モル超、あるいは200,000g/モル超、あるいは300,000g/モル超のMw；

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Mw/Mn；

d. 0.1モル%以上、上限50モル%以下、あるいは45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2,000~1,500,000g/モル、あるいは約5,000~1,000,000g/モル、あるいは約10,000~800,000g/モル、あるいは約20,000~500,000、あるいは約30,000~300,000g/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5,000~3,000,000g/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50,000~800,000g/モル、あるいは、約100,000~500,000g/モルのMw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10,000~3,000,000g/モル、あるいは約20,000~2,000,000g/モル、あるいは約50,000~1,000,000g/モル、あるいは約100,000~800,000g/モル、あるいは約200,000~500,000g/モルのMz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1.0~10、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Mw/Mn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0.1~80モル%、あるいは約1~70モル%、あるいは約2~60モル%、あるいは約2~50モル%、あるいは約50モル%、あるいは約3~50モル%、あるいは約3~45モル%、あるいは約4~40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、10モル%以上、あるいは20モル%以上、あるいは30モル%以上、あるいは40モル%以上、上限は90モル%以下、あるいは80mol%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

10

20

30

40

50

になっても、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。

10

#### 【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. 50,000g/モル超、あるいは100,000g/モル超、あるいは150,000g/モル超、あるいは200,000g/モル超のMn；
  - b. 100,000g/モル超、あるいは200,000g/モル超、あるいは300,000g/モル超、あるいは400,000g/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。

20

#### 【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C<sub>5</sub>～C<sub>20</sub>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。

30

#### 【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C<sub>4</sub>～C<sub>12</sub>アルファオレフィンをさらに含み、環状オレフィンは、C<sub>5</sub>～C<sub>20</sub>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/モル以上、あるいは5,000g/モル以上、あるいは10,000g/モル以上、あるいは50,000g/モル以上、あるいは75,000g/モル以上のMnを有し、あるいは100,000g/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

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<sub>n</sub>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<sub>w</sub>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<sub>z</sub>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1.0～10、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<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>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0.05～99モル%、あるいは約0.1～50モル%、あるいは約0.2～40モル%、あるいは約0.3～30モル%、あるいは約0.5～20モル%、あるいは約1.0モル%～約10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<sub>n</sub>；

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<sub>w</sub>；

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<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>；

40

d. 0.1モル%以上、上限50モル%以下、あるいは45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。

【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



るいは約 5,000 ~ 100,000 g / モルの Mn を有する。

【0238】

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 2,000 ~ 2,000,000 g / モル、あるいは約 4,000 ~ 1,500,000 g / モル、あるいは約 5,000 ~ 1,000,000 g / モル、あるいは約 8,000 ~ 500,000 g / モル、あるいは、約 10,000 ~ 300,000 g / モルの Mw を有する。

【0239】

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 4,000 ~ 3,000,000 g / モル、あるいは約 5,000 ~ 2,000,000 g / モル、あるいは約 6,000 ~ 1,500,000 g / モル、あるいは約 10,000 ~ 800,000 g / モル、あるいは、約 10,000 ~ 500,000 g / モルの Mz を有する。

10

【0240】

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 ~ 10、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 Mw / Mn を有する。

【0241】

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 ~ 60 モル%、あるいは約 1 ~ 50 モル%、あるいは約 2 ~ 40 モル%、あるいは約 3 ~ 35 モル%、あるいは約 4 ~ 30 モル% のノルボルネン含量を有する。

【0242】

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 90 ~ 約 130 の Tm ( ) 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

【0243】

好ま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. 3,000 g / モル超、あるいは 5,000 g / モル超、あるいは 10,000 g / モル超の Mn ;  
b. 6,000 g / モル超、あるいは 10,000 g / モル超、あるいは 20,000 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. 1 モル%以上、上限 50 モル%以下のノルボルネン含有量を有する。

30

【0244】

いくつかの実施形態において、生成されるポリマーは、約 100 ~ 5,000 g / モル、あるいは約 200 ~ 2,000 g / モル、あるいは約 250 ~ 1,200 g / モル、あるいは約 300 ~ 1,000 g / モルの Mn 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。

【0245】

いくつかの実施形態において、生成されるポリマーは、約 200 ~ 10,000 g / モル、あるいは約 300 ~ 5,000 g / モル、あるいは約 350 ~ 2,000 g / モル、あるいは約 300 ~ 1,000 g / モルの Mw を有するシクロペンテンのホモポリマーである。

40

【0246】

いくつかの実施形態において、生成されるポリマーは、約 400 ~ 20,000 g / モル、あるいは約 500 ~ 10,000 g / モル、あるいは約 600 ~ 5,000 g / モル、あるいは約 700 ~ 1,000 g / モルの Mz を有するシクロペンテンのホモポリマーである。

【0247】

いくつかの実施形態において、ポリシクロペンテンの Mn は、1000 g / モル未満、

50

あるいは800g/モル未満、あるいは600g/モル未満、あるいは500g/モル未満であり、Mnは200g/モル以上、あるいは250g/モル以上、あるいは300g/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（GPC）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、GPC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、GPC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せられる。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、押出機に入れ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ウ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

50

きる。酸化防止剤（例えば、BASFから入手可能なIRGANOX<sup>TM</sup> 1010またはIRGANOX<sup>TM</sup> 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；ブロッキング防止剤；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、種々のエンドユーズ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熔融状態で押出し、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1～50 μmのフィルムが適している。包装用フィルムの厚さは通常10～50 μmである。シーリング層の厚さは、典型的には0.2～50 μm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改変することができる。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改変される。

#### 【0256】

任意の添加剤と組み合わ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）、種々のエンドユーズ用途に使用することができる。かかるエンドユーズ用途は、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。エンドユーズ用途には、ポリマー製品および特定のエンドユーズ用途を持つ製品が含まれる。例示的なエンドユーズ用途は、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、ワイヤ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、キャストイング、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。エンドユーズ用途は、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。

## 【 0 2 5 7 】

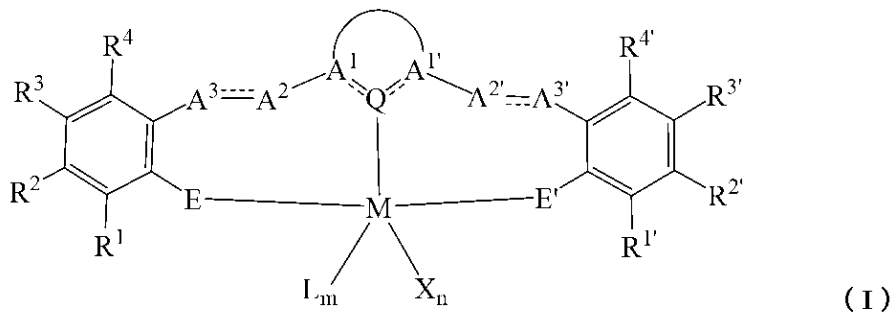
## 潤滑剤と粘度調整剤

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5 cSt～約20 cStである。せん断安定性指数（SSI）は、Kurt Orbanディーゼル噴射装置を使用して30サイクルでASTMD 6278に従って決定される。動粘度（KV）は、ASTMD 445に従って測定される。

## 【 0 2 5 8 】

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C<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>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）：



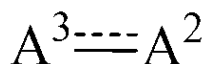
[ 式中：

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<sup>9</sup>であり、ここに、R<sup>9</sup>は、独立して、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>ヒドロカルビル、C<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>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、

A<sup>1</sup>QA<sup>1</sup>'は、3原子架橋により、A<sup>2</sup>とA<sup>2</sup>'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、A<sup>1</sup>およびA<sup>1</sup>'は、独立して、C、N、またはC(R<sup>2 2</sup>)であり、R<sup>2 2</sup>は、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>ヒドロカルビル、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>置換ヒドロカルビルから選択され；



は、2原子架橋によりA<sup>1</sup>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<sup>1</sup>'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；

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、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；

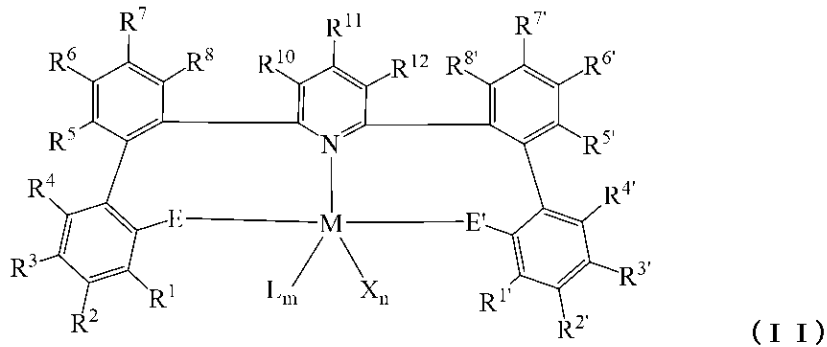
任意の2つのL基は、結合して、二座ルイス塩基を形成してもよく；

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N R<sup>9</sup>であり、ここに、R<sup>9</sup>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、

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 O である、項 1、2 または 3 に記載の方法。

5. R<sup>1</sup> および R<sup>1</sup>' は、それぞれ独立して、C<sub>4</sub> ~ C<sub>40</sub> 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<sup>1</sup> および R<sup>1</sup>' は、それぞれ独立して、C<sub>4</sub> ~ C<sub>40</sub> 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<sup>1</sup> および R<sup>1</sup>' は、それぞれ独立して、C<sub>4</sub> ~ C<sub>40</sub> 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<sup>1</sup> および A<sup>1</sup>' の両方は炭素であり、E および E' の両方は酸素であり、R<sup>1</sup> および R<sup>1</sup>' の両方は C<sub>4</sub> ~ C<sub>20</sub> 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<sup>1</sup> および A<sup>1</sup>' の両方は炭素であり、E および E' の両方は酸素であり、R<sup>1</sup> および R<sup>1</sup>' 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<sup>1</sup> および A<sup>1</sup>' 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

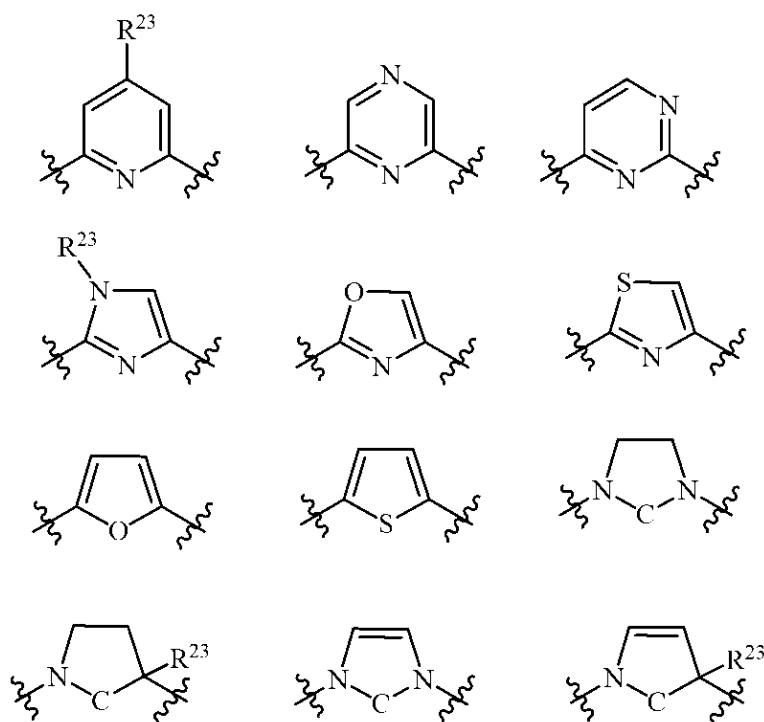
13. Q は窒素であり、A<sup>1</sup> および A<sup>1</sup>' の両方は炭素であり、R<sup>1</sup> および R<sup>1</sup>' の両方は水素であり、E および E' の両方は N R<sup>9</sup> であり、R<sup>9</sup> は C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub> ヒドロカルビル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>40</sub> 置換ヒドロカルビル、またはヘテロ原子含有基から選択される、項 1 に記載の方法。

14. Q は炭素であり、A<sup>1</sup> および A<sup>1</sup>' 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<sup>1</sup> は窒素であり、A<sup>1</sup>' は C (R<sup>2</sup> R<sup>2</sup>) であり、E および E' の両方は酸素であり、R<sup>2</sup> R<sup>2</sup> は水素、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> ヒドロカルビル、または C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub> 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、 $R^{23}$  は、それぞれ独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、および  $C_1 \sim C_{20}$  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、 $R^1$  および  $R^{1'}$  の両方は  $C_4 \sim C_{20}$  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、 $R^1$  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 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、 $R^1$ 、 $R^{1'}$ 、 $R^3$  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

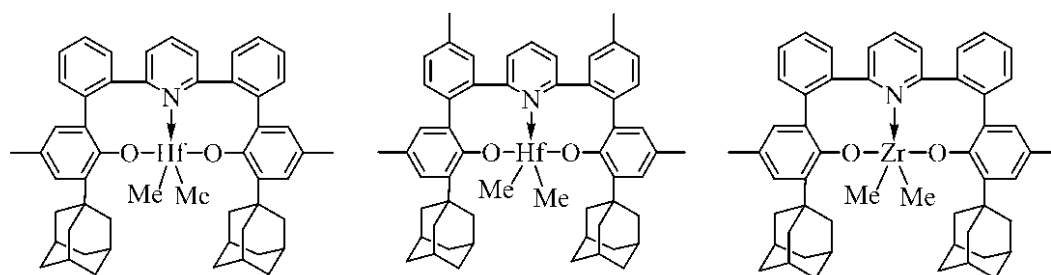
20.  $M$  は  $Zr$  または  $Hf$  であり、 $E$  および  $E'$  の両方は酸素であり、 $R^1$  および  $R^{1'}$  の両方は  $C_4 \sim C_{20}$  環状第三級アルキルであり、 $R^7$  および  $R^{7'}$  の両方は  $C_1 \sim C_{20}$  アルキルである、項 2 に記載の方法。

21.  $M$  は  $Zr$  または  $Hf$  であり、 $E$  および  $E'$  の両方は  $O$  であり、 $R^1$  および  $R^{1'}$  の両方は  $C_4 \sim C_{20}$  環状第三級アルキルであり、 $R^7$  および  $R^{7'}$  の両方は  $C_1 \sim C_{20}$  アルキルである、項 2 に記載の方法。

22.  $M$  は  $Zr$  または  $Hf$  であり、 $E$  および  $E'$  の両方は  $O$  であり、 $R^1$  および  $R^{1'}$  の両方は  $C_4 \sim C_{20}$  環状第三級アルキルであり、 $R^7$  および  $R^{7'}$  の両方は  $C_1 \sim C_3$  アルキルである、項 2 に記載の方法。

40

23. 触媒化合物は、下記式：

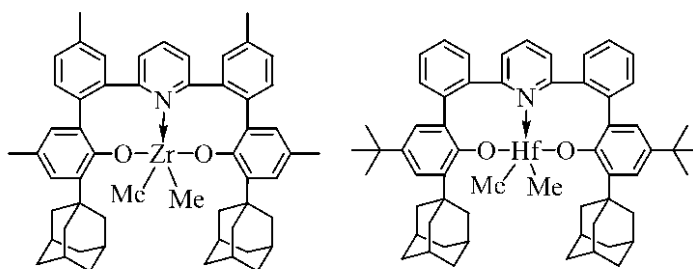


Complex 1

Complex 2

Complex 3

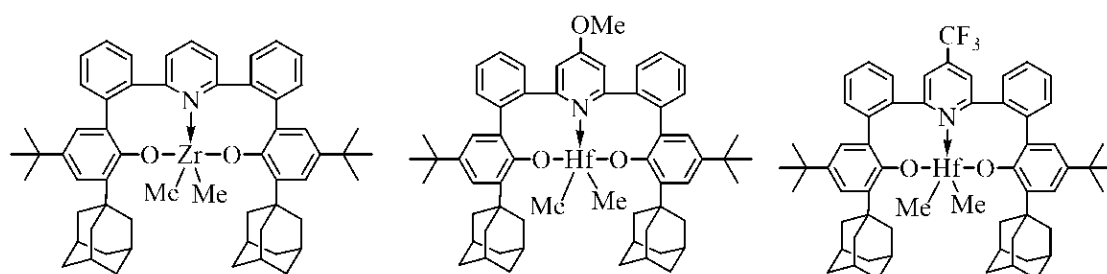
10



Complex 4

Complex 5

20

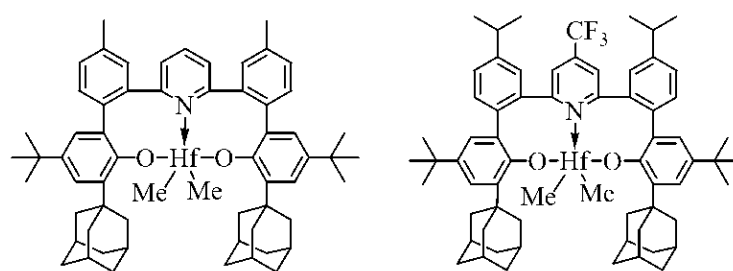


Complex 6

Complex 7

Complex 8

30



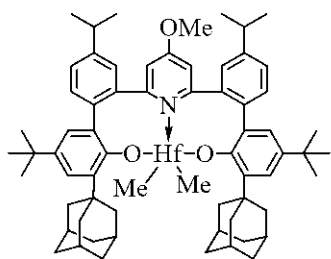
Complex 9

Complex 10

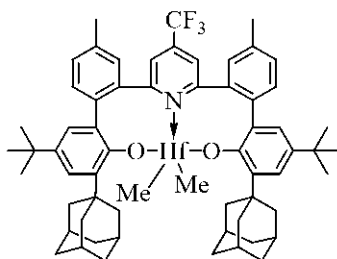
40

50

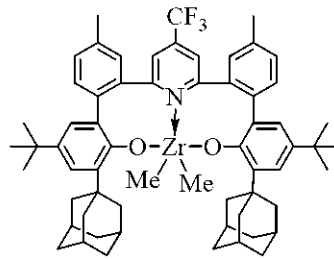




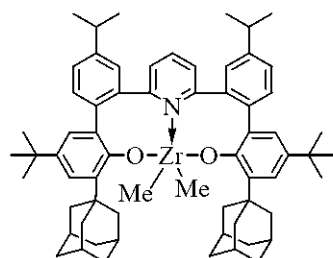
Complex 11



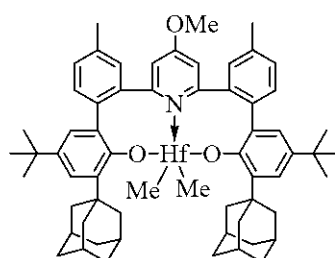
Complex 12



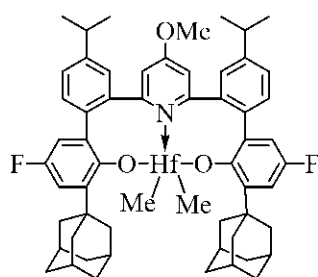
Complex 13



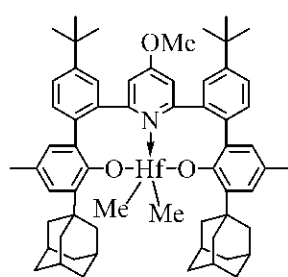
Complex 14



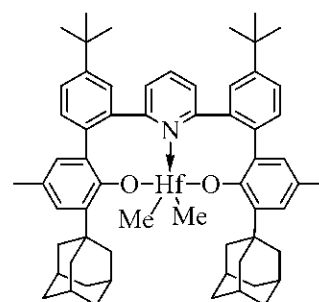
Complex 15



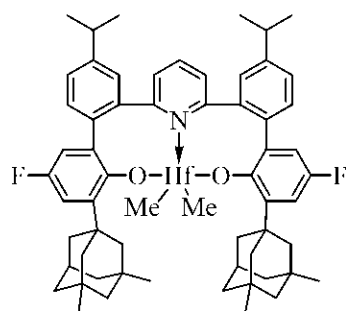
Complex 16



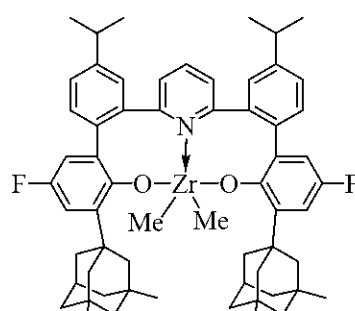
Complex 17



Complex 18



Complex 19



Complex 20

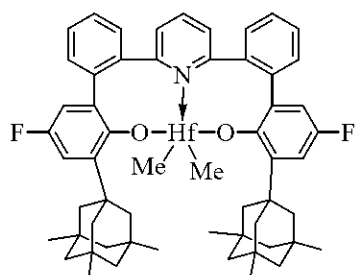
10

20

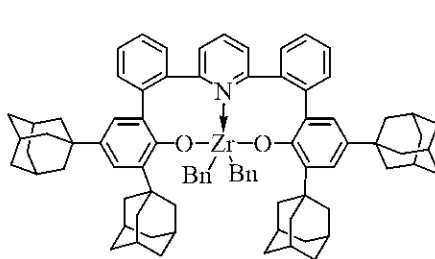
30

40

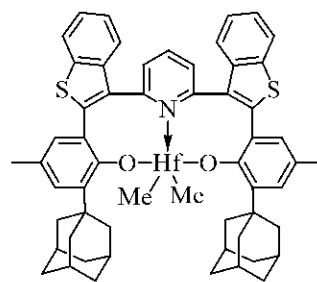
50



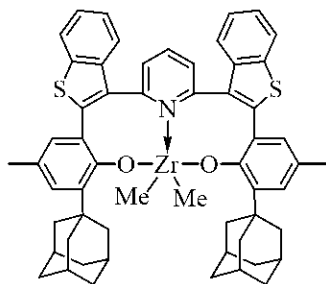
Complex 21



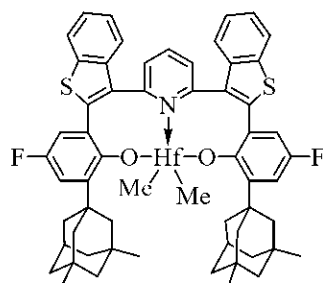
Complex 22



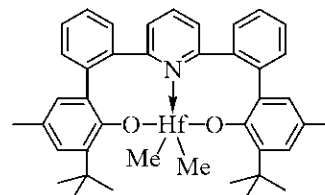
Complex 23



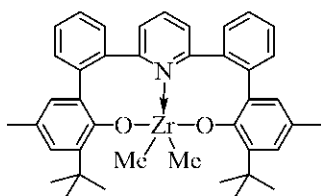
Complex 24



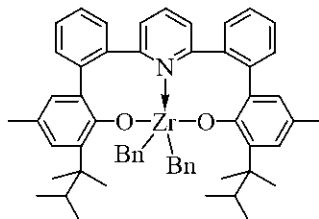
Complex 25



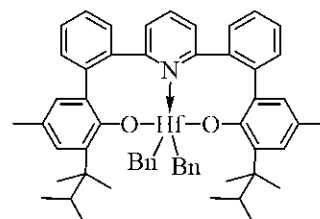
Complex 26



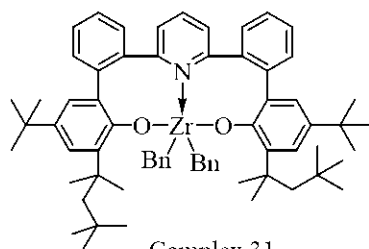
Complex 27



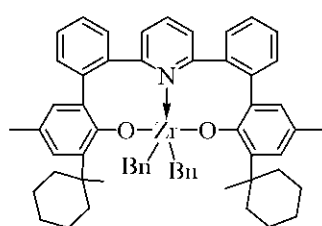
Complex 29



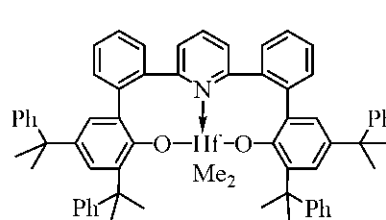
Complex 30



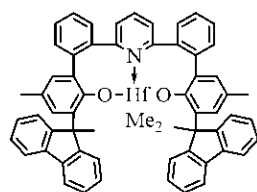
Complex 31



Complex 32



Complex 33



Complex 34

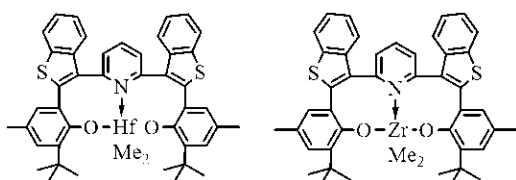
10

20

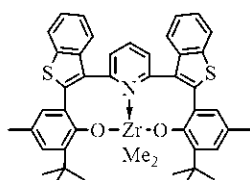
30

40

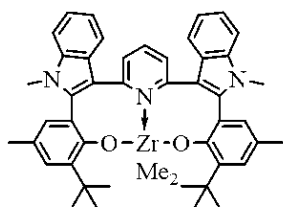
50



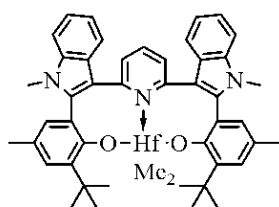
Complex 35



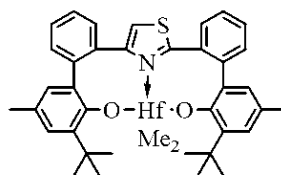
Complex 36



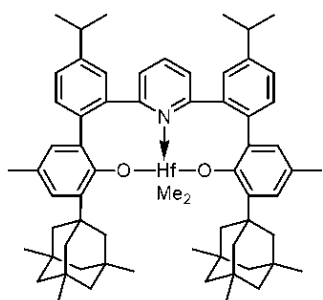
Complex 37



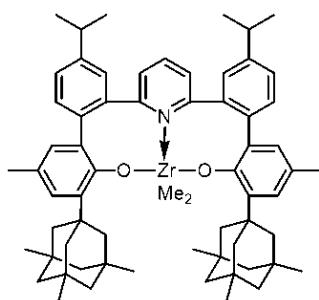
Complex 38



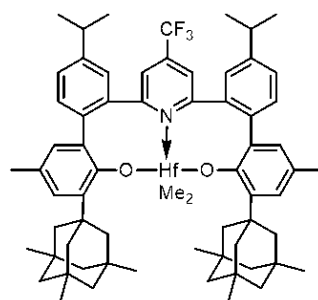
Complex 39



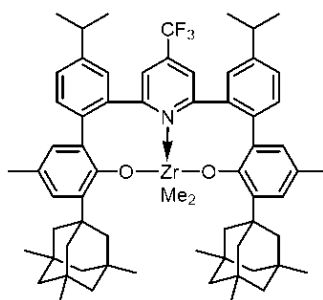
Complex 40



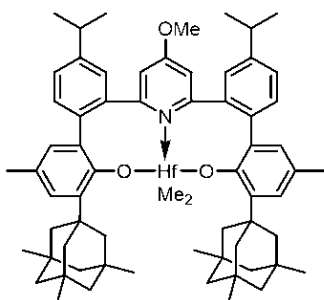
Complex 41



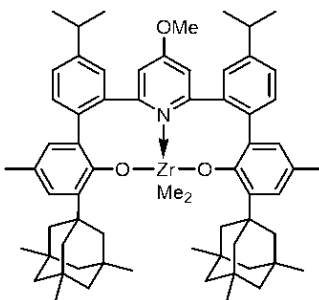
Complex 42



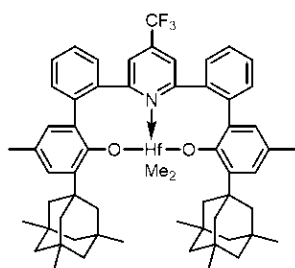
Complex 43



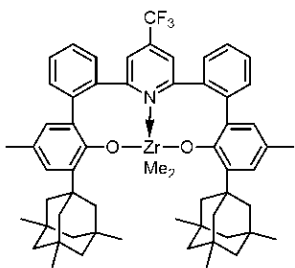
Complex 44



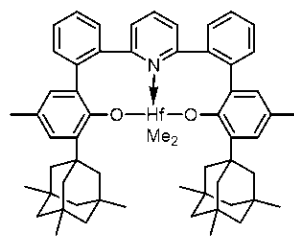
Complex 45



Complex 46



Complex 47



Complex 48

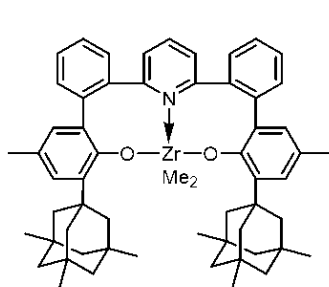
10

20

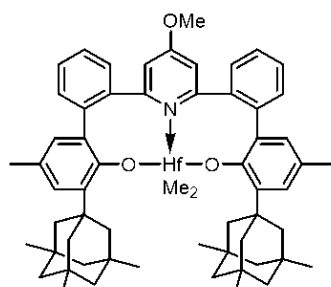
30

40

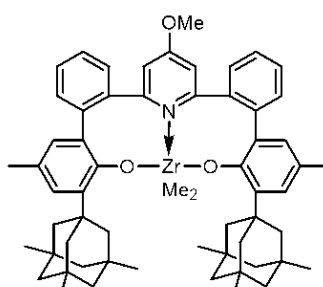
50



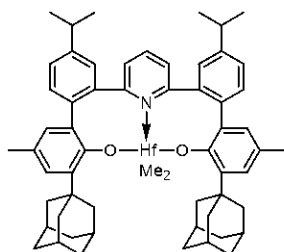
Complex 49



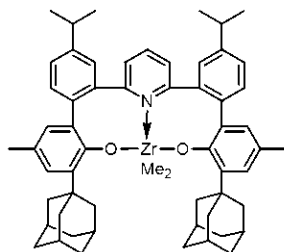
Complex 50



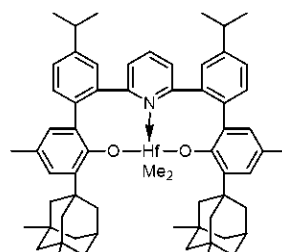
Complex 51



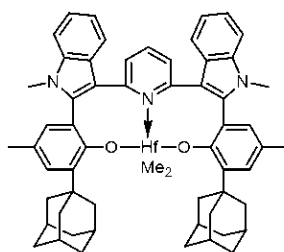
Complex 52



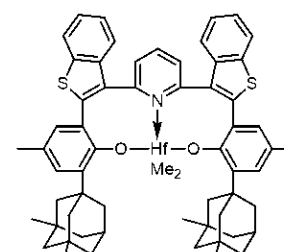
Complex 53



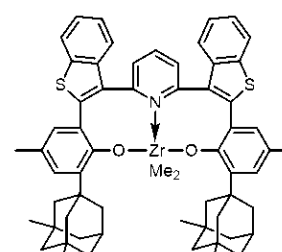
Complex 54



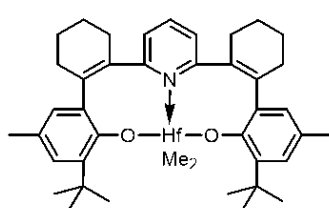
Complex 56



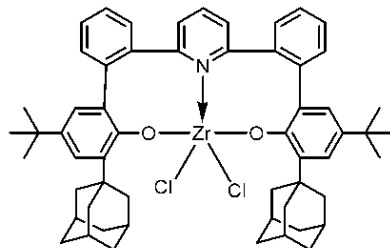
Complex 57



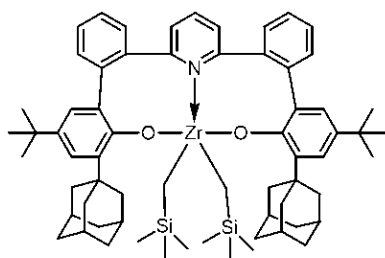
Complex 58



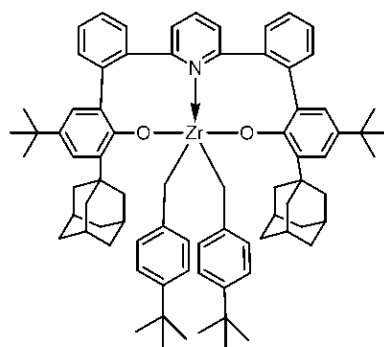
Complex 59



Complex 60



Complex 62



Complex 63

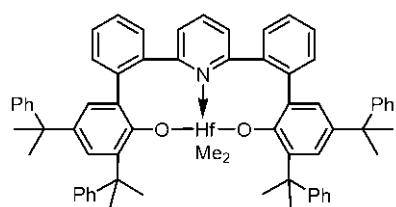
10

20

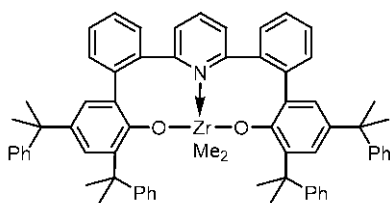
30

40

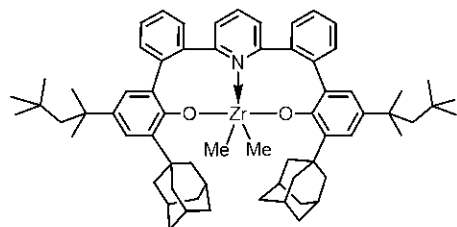
50



Complex 64



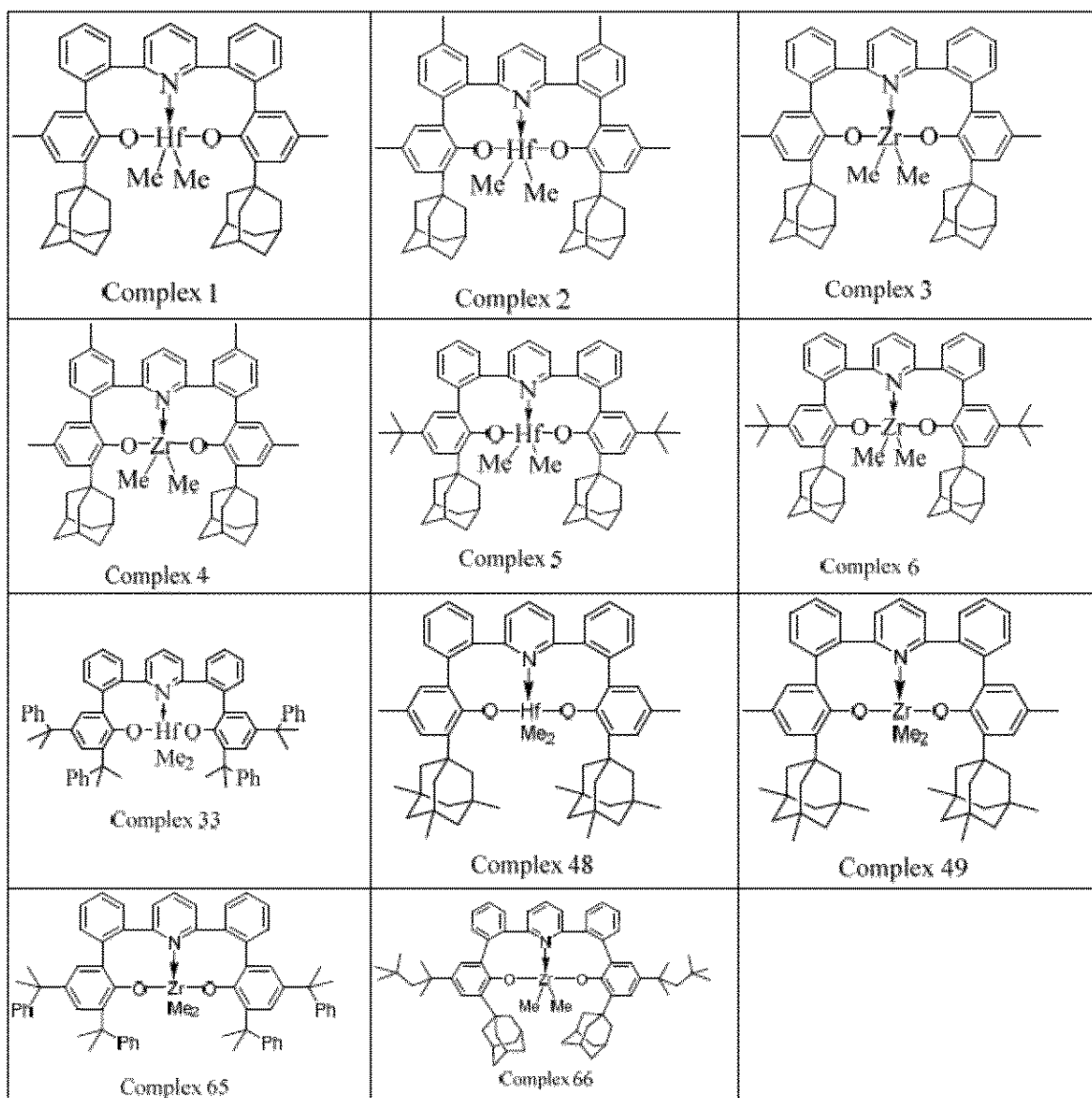
Complex 65



Complex 66

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：



10

20

30

40

50

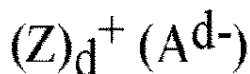
により表される基の 1 つまたは複数である、項 1 に記載の方法。

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：

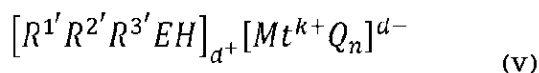


10

[ 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 ) <sup>+</sup> はブレンステッド酸であり；A <sup>d -</sup> 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 <sup>1</sup> 、R <sup>2</sup> 、および R <sup>3</sup> 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 <sub>1</sub> ~ C <sub>50</sub> ヒドロカルビル基であり；

ここに、R <sup>1</sup> 、R <sup>2</sup> 、および R <sup>3</sup> は、合わせて 15 個以上の炭素原子を含み；

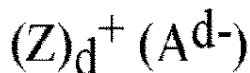
M t は、元素の周期表の第 13 族から選択された元素であり；

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、ハロゲン化物、アルコキシド、アリアルオキシド、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。]

30

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：



[ 式中、A <sup>d -</sup> 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 ) <sub>d</sub> <sup>+</sup> は、

40

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。

31. 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（パーフルオロナフタレン - 2 - イル）ボレート、  
 トリプロピルアンモニウムテトラキス（パーフルオロナフタレン - 2 - イル）ボレート、  
 トリ（n - ブチル）アンモニウムテトラキス（パーフルオロナフタレン - 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 - ジエ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 - （2，4，6 - トリ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、  
 トロピリウムテトラキス（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（パーフルオロナフタレン - 2 - イル）ボレート、  
 トリエチルシリリウムテトラキス（パーフルオロナフタレン - 2 - イル）ボレート、  
 ベンゼン（ジアゾニウム）テトラキス（パーフルオロナフタレン - 2 - イル）ボレート、  
 トリメチルアンモニウムテトラキス（パーフルオロビフェニル）ボレート、  
 トリエチルアンモニウムテトラキス（パーフルオロビフェニル）ボレート、  
 トリプロピルアンモニウムテトラキス（パーフルオロビフェニル）ボレート、  
 トリ（n - ブチル）アンモニウムテトラキス（パーフルオロビフェニル）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（パーフルオロビフェニル）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（パーフルオ  
 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（パーフルオロビフェニル）ボレート、  
 トリフェニルホスホニウムテトラキス（パーフルオロビフェニル）ボレート、  
 トリエチルシリリウムテトラキス（パーフルオロビフェニル）ボレート、  
 ベンゼン（ジアゾニウム）テトラキス（パーフルオロビフェニル）ボレート、  
 [ 4 - t - ブチル - PhNMe<sub>2</sub>H ] [ ( C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>( C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> )<sub>2</sub> )<sub>4</sub>B ]、  
 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（ペンタフルオロフェニル）ボレート、  
 トリエチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、  
 トリプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、  
 トリ（n - ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、  
 トリ（sec - ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、

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、	10
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、	20
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、	30
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 ) ボレート、	
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、	40
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 - ビス (トリフルオロメチル) フェニル ) ボレート、	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(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

トリ(o - トリル)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(2, 6 - ジメチルフェニル)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(ペンタフルオロフェニル)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(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
4 - (トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート) - 2, 3, 5, 6 - テトラフルオ  
ロピリジン、および

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0.35 MPa ~ 約10 MPa 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。  
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  
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。  
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 ~ 3  
3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. 5,000 g / モル超、あるいは10,000 g / モル超、あるいは100,000  
g / モル超、あるいは150,000 g / モル超のMn ;

10

20

30

40

50

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 Mw ;  
 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 Mw / Mn ;  
 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 Mn ;  
 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 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 . 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  
 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。

20

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 Mn ;  
 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 Mw ;  
 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 Mw / Mn ;  
 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、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。

30

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 Mn ;  
 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 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 . 1 モル%以上、上限が 5 0 モル%以下のノルボルネン含有量  
 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。

40

【 0 2 5 9 】

大規模重合の試験方法

分子量および組成分布 (GPC - IR) :

分子量 (例えば、Mn、Mw、Mz) およびモノマー分布 (C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>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 IR 5 を備えた高温ゲル透過クロマトグラフィー (Polymer Char GPC -

50

IR)で測定する。ここに、広帯域チャンネルを使用してポリマー濃度を測定し、2つの狭帯域チャンネルを組成の特徴付けする。3つのAgilent PLgel 10 $\mu$ m Mixed-BLS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300ppm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1.0mL/minで、公称注入量は200マイクロリットルである。トランスファーライン、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1.463g/mL、145℃で1.284g/mLである。サンプル溶液の濃度は0.2~2.0mg/mLで、高分子量のサンプルには低濃度が使用される。

10

#### 【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NBS1475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。

20

#### 【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。

$$\log M_x = \frac{\log(K_x/K_{PS})}{a_x + 1} + \frac{a_{PS} + 1}{a_x + 1} \log M_{PS}$$

30

式中、Kと $a$ 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、標準的な校正手順を使用して、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。モノマー組成は、一連のPEおよびPPホモ/コポリマー標準で校正されたCH<sub>2</sub>およびCH<sub>3</sub>チャンネルに対応する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.)。

40

#### 【0263】

$$\frac{K_0 c}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c$$

式中、 $R(\theta)$ 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

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、 $P(\quad)$ は単分散ランダムコイルのフォームファクターである。 $K_0$ はシステムの光学定数である。

$$K_0 = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A}$$

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  $\lambda = 665 \text{ nm}$ でのTCBの屈折率  $n = 1.500$ である。ポリエチレンホモポリ  
マー、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、 $dn/dc = 0.1048 * (1 - 0.00126 * w_2) \text{ ml/mg}$ 、 $A_2 = 0.0015$  ( $w_2$ はブテンモノマーの重量パーセント)である。

【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  
ーを備えた、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  $\eta_s$ 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広帯域チャン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。

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

式中、 $\alpha_{PS}$ は0.67であり、 $K_{PS}$ は0.000175である。

【0265】

分枝指数 ( $g'_{vis}$ )は、GPC-IR5-LS-VISメソッドの出力を使用して次  
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。

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

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、 $K$ およ  
び  $\alpha$ は参照線状ポリマーの値であり、本開示の目的に関して、線状エチレンについて  $\alpha =$   
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  $\alpha = 0$   
.705および  $K = 0.0002288$ 、線状ブテンポリマーについて  $\alpha = 0.695$ お

よび  $K = 0.000181$ 、エチレン - ブテンコポリマーについては  $0.695$ 、 $K$  は  $0.000579 * (1 - 0.0087 * w2b + 0.000018 * (w2b)^2)$ 、ここに、 $w2b$  はブテン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は  $0.695$ 、 $K$  は  $0.000579 * (1 - 0.0075 * w2b)$  であり、ここに、 $w2b$  はヘキセン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は  $0.695$ 、 $K$  は  $0.000579 * (1 - 0.0077 * w2b)$  であり、ここに、 $w2b$  はオクテン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。 $w2b$  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  $10^\circ C/分$  の速度で  $200^\circ C$  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  $200^\circ C$  に維持し、次いで  $10^\circ C/分$  の速度で  $-90^\circ C$  まで冷却し、続いて 2 分間等温にし、 $10^\circ C/分$  で  $200^\circ C$  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  $[ \text{融解ピーク下の面積 (ジュール/グラム)} / B \text{ (ジュール/グラム)} ] * 100$  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

30

#### 【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。

40

#### 【0270】

メルトインデックス ( $I_2$ ) は、 $190^\circ C$  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ンデックス ( $I_{21}$ ) は、 $190^\circ C$  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。

#### 【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  $+/- 0.001 g/cm^3$  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、US2020-0255553、US SN62/972953、US SN62/972936、US2020-0255555、US2020-0254431、およびUS2020-0255556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】

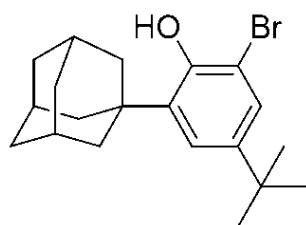
#### 出発物質

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-ジプロモピリジン (Aldrich)、2-ブロモヨードベンゼン (Acros)、ヘキサン中2.5M  $n\text{-BuLi}$  (Chemetal GmbH)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (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)、HfCl<sub>4</sub> (<0.05% Zr, Strem)、ZrCl<sub>4</sub> (Strem)、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Merck)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Merck)、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Akzo Nobel)、シリカゲル60 (40-63 μm; Merck)、CDCl<sub>3</sub> (Deutero GmbH) は受領した状態のまま使用した。ベンゼン-d<sub>6</sub> (Deutero GmbH) およびジクロロメタン-d<sub>2</sub> (Deutero GmbH) は、使用前にMS 4A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、MS 4A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



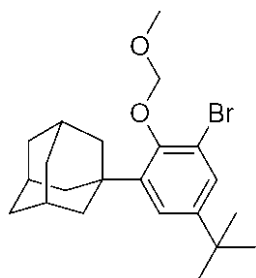
57.6 g (203 mmol) の2-(アダマンタン-1-イル)-4-(tert-ブチル)フェノールの400 mLのクロロホルム溶液に、10.4 mL (203 mmol) の臭素の200 mLのクロロホルム溶液を室温で30分間かけて滴下した。得られた混合物を水400 mLで希釈した。得られた混合物をジクロロメタン (3 × 100 mL) で抽出し、合わせた有機抽出物を5% NaHCO<sub>3</sub>で洗浄し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥させ、次いで蒸発乾固した。収量71.6 g (97%) の白色固体。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 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). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 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)

## アダマンタン



10

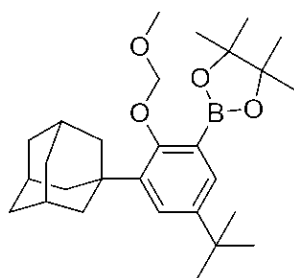
71.6 g (197 mmol) の 2 - ( アダマンタン - 1 - イル ) - 6 - ブロモ - 4 - ( tert - ブチル ) フェノールの 1000 mL の THF 溶液 8.28 g (207 mmol)、ミネラル中の 60 重量%、油中) の水素化ナトリウムを室温で少しずつ加えた。得られた懸濁液に、塩化メトキシメチル 16.5 mL (217 mmol) を室温で 10 分間かけて滴下した。得られた混合物を一晩攪拌した後、水 1,000 mL に注いだ。得られた混合物をジクロロメタン (3 × 300 mL) で抽出し、合わせた有機抽出物を 5% NaHCO<sub>3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

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 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). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 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

## 【 0 2 7 7 】

( 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 <sup>n</sup>BuLi 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) 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥させ、次いで蒸発乾固させた。収量 25.0 g ( ~ q u a n t ) の無色の粘性油。

40

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 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). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 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.

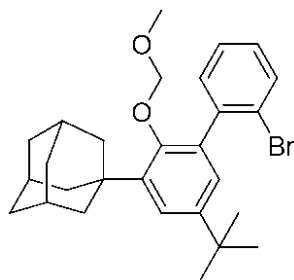
## 【 0 2 7 8 】

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 - (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 - 25.0 g (55.0 mmol) の溶液に、200 mL のジオキサンの 1, 3, 2 - ジオキサボロラン 15.6 g (55.0 ミリモル) の 2 - プ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 の水を続けて添加した。得られた混合物をアルゴンで 10 分間パージし、続いて 3.20 g (2.75 ミリモル) の Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> を添加した。得られた混合物を 100 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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。

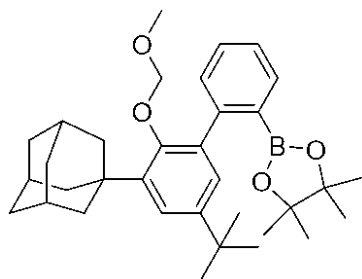
20

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 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). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 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' - (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

30



40

500 mL 中の 1 - (2' - プロモ - 5 - (tert - 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 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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。

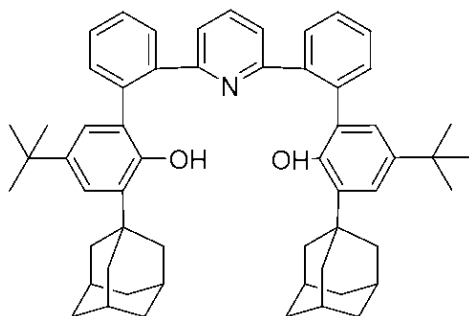
50

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 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).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 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 - ジブプロモピリジン、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 分間パージし、続いて 3.50 g (3.10 ミリモル) の  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  を添加した。この混合物を 100 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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 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%  $\text{NaHCO}_3$  で洗浄し、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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  $\mu\text{m}$ 、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 - ペンタンで摩砕し、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。

30

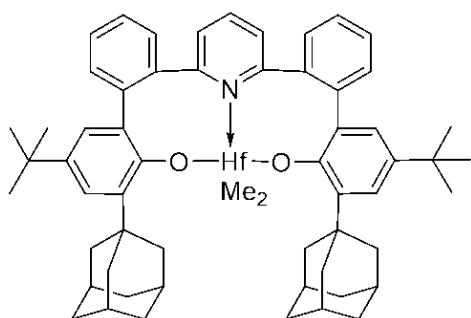
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 8.10 + 6.59 (2s, 2H), 7.53 - 7.38 (m, 10H), 7.09 + 7.08 (2d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 7.04 + 6.97 (2d,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 6.95 + 6.54 (2d,  $J = 2.4$  Hz), 2.03 - 1.79 (m, 18H), 1.74 - 1.59 (m, 12H), 1.16 + 1.01 (2s, 18H).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 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\*.

40

【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)

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、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 分間かけて少しずつ加えた。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  $2 \times 100$  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 - ヘキサンで摩砕し、得られた沈殿物を濾別し (G3)、20 mL の n - ヘキサン ( $2 \times 20$  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  $\sim 1:1$  溶媒和物) の明るいベージュ色の固体。

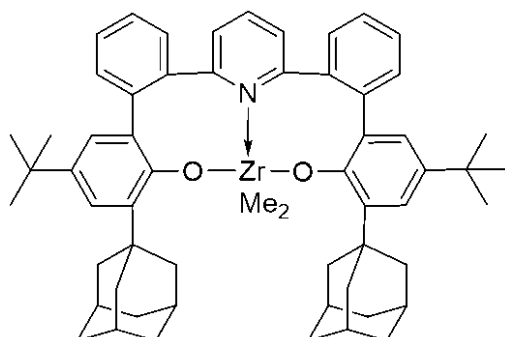
20

$C_{59}H_{69}HfNO_2 \times 1.0(C_6H_{14})$  として計算値: C, 71.70; H, 7.68; N, 1.29. 実測値: C 71.95; 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  $2 \times 100$  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

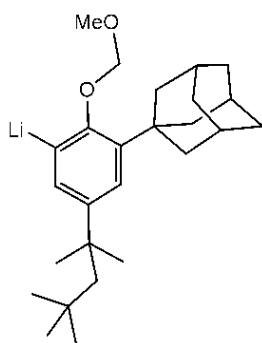
mL の n - ヘキサンで摩砕し、得られた沈殿物を濾別し ( G 3 )、n - ヘキサン ( 2 × 20 mL ) で洗浄し、次いで真空乾燥した。収量 8 . 95 g ( 74 %、n - ヘキサンとの ~ 1 : 0 . 5 溶媒和物 ) のページュ色の固体。

$C_{59}H_{69}ZrNO_2 \times 0.5(C_6H_{14})$  として計算値: C, 77.69; H, 7.99; N, 1.46. 実測値: C 77.90; 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.

10

### 【 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



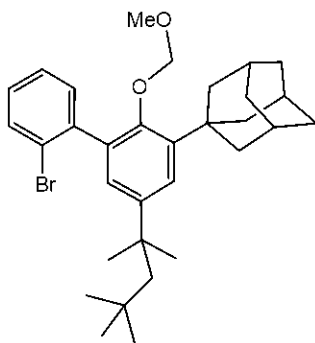
20

ヘキサン ( 100 mL ) 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 ( 12 . 15 g、31 . 59 ミリモル ) に加えて、透明な淡黄色溶液を形成した。BuLi ( 12 . 69 mL、31 . 59 ミリモル ) を滴下して、黄色の溶液を形成した。DME ( 3 . 284 mL、31 . 59 mmol ) を素早く加えた。一晚攪拌した後、フリット上に白色固体を集め、ヘキサン ( 3 × 10 mL ) で洗浄した。固体を減圧下で乾燥させた。H NMR 分析は、0 . 88 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 . 36 g、56 . 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

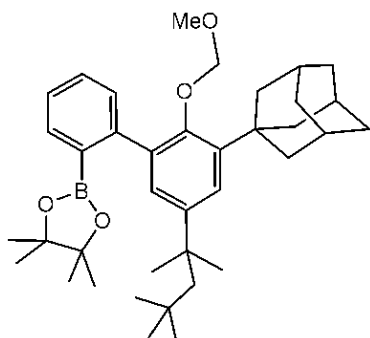
トルエン ( 120 mL ) を、( 3 - ( アダマンタン - 1 - イル ) - 2 - ( メトキシメトキシ ) - 5 - ( 2 , 4 , 4 - トリメチルペンタン - 2 - イル ) フェニル ) リチウム ( dme ) 0 . 88 ( 8 . 36 g、17 . 79 mmol ) に加え、懸濁液を形成した。1 - ブロモ - 2 - クロロベンゼン ( 3 . 747 g、19 . 57 mmol ) のトルエン溶液 ( 25 mL ) を 3 . 5 時間かけて滴下した。一晚攪拌した後、濁った混合物を分液漏斗に移し、水 ( 5 × 50 mL )、次いでブライン ( 2 × 10 mL ) で抽出した。有機物を  $MgSO_4$  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。収量：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

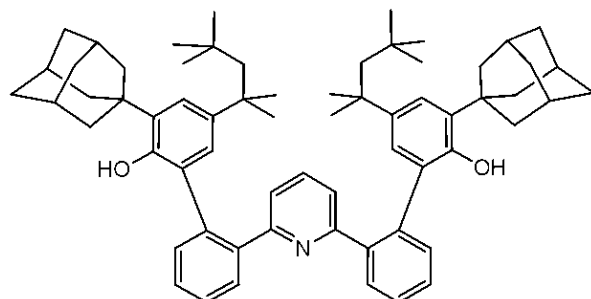
ヘキサン (200 mL) を 1 - (2' - ブロモ - 2 - (メトキシメトキシ) - 5 - (2, 4, 4 - トリメチルペンタン - 2 - イル) - [1, 1' - ビフェニル] - 3 - イル) に加えた) アダマンタン (9.92 g, 16.94 mmol) を添加して、透明な溶液を形成した。混合物を -40 に冷却し、BuLi (6.84 mL, 17.79 mmol) を滴下した。20 分間攪拌した後、混合物を冷浴から取り出し、25 分かけて周囲温度近くまで温めた。次いで混合物を -40 に冷却し、2 - イソプロポキシ - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン (4.964 g, 26.68 mmol) 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 x 100 mL) で抽出した。有機物をブライン (2 x 20 mL) で抽出した。有機物を MgSO<sub>4</sub> 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。収量：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'' - ビフェニル] - 2 - オール)。

30



40

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 mmol)、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (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(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (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

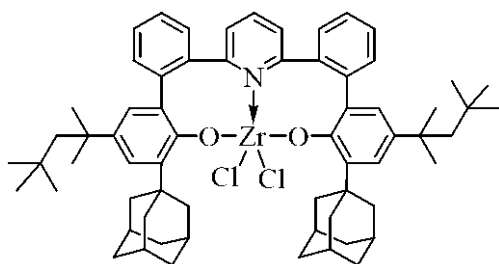
50

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(200 mL)と共に数分間撹拌した。次に固体をフリット上に集め、水(3×200 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(100 mL)、t h f(100 mL)、および濃HCl(7 mL)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(200 mL)で抽出し、分液漏斗に入れた。有機物を希NaHCO<sub>3</sub>(100 mL)、水(4×150 mL)、次いでブライン(20 mL)で抽出した。有機物をMgSO<sub>4</sub>で乾燥させ、次いで蒸発させて、泡状の黄色固体(8.4 g)を得た。粗生成物をSiO<sub>2</sub>で精製し、イソヘキサン中の1~5% EtOAcで溶出した。収量: 4.92 g、72.0%。

【0287】

10

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)。



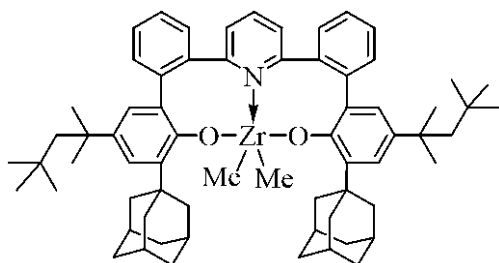
20

ベンゼン(4 mL)をZrCl<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dme)(0.0374 g、0.110 mmol)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)(0.0998 g、0.110 mmol)および少量のトルエン(2 mL)を加え、混合物を35 で撹拌した。30分後、H 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(8 mL)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: 0.0948 g、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

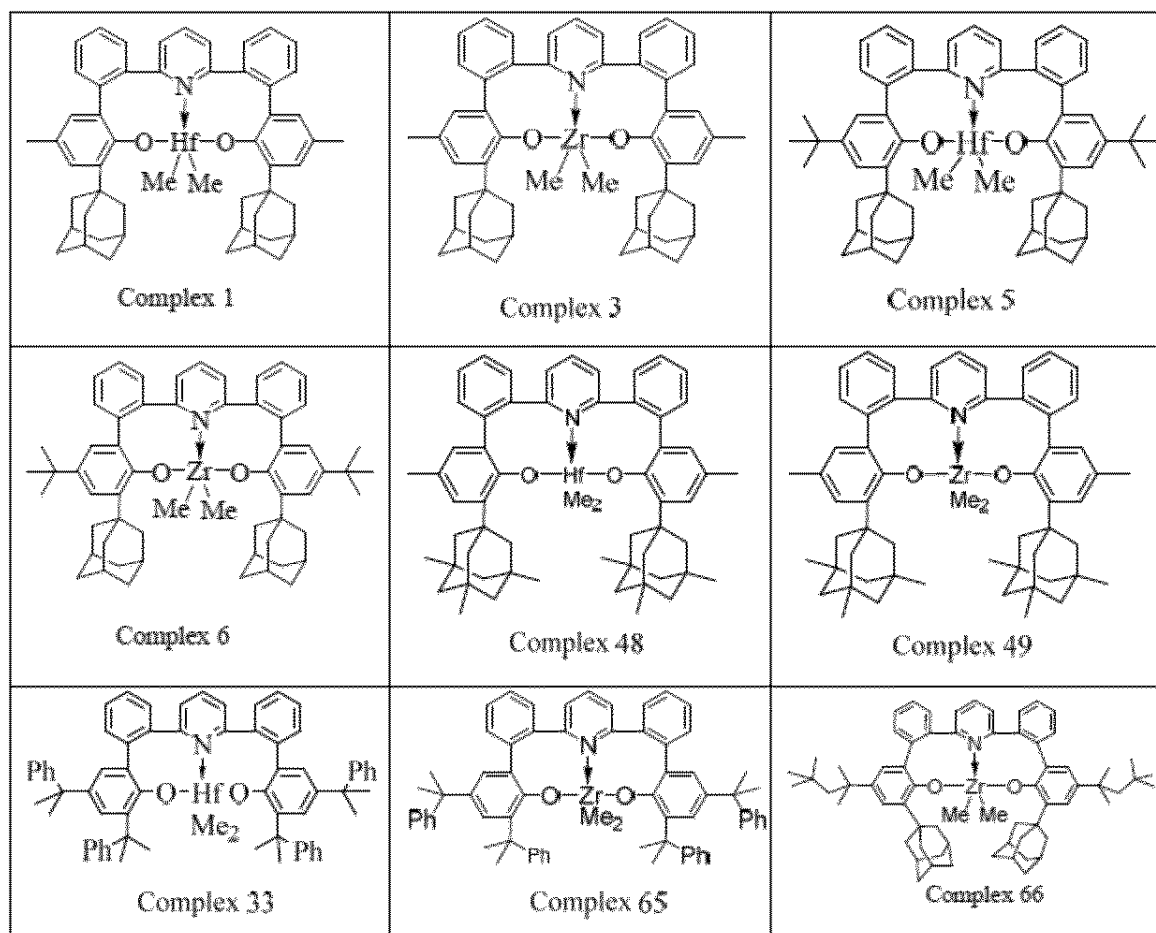
トルエン(6 mL)を錯体33 - ジクロリド(0.0948 g、0.0887ミリモル)に加えて、無色透明の溶液を形成した。混合物を-15 に冷却し、MeMgBr(0.0995 mL、0.326ミリモル)を添加した。混合物を約15分かけて周囲温度まで温めた。1時間後、溶液を蒸発させて残留物とし、少量のイソヘキサン(1 mL)を添加した。混合物を撹拌し、蒸発させた。少量のイソヘキサン(1 mL)を加えて残留物を溶解し、揮発性物質を再び蒸発させた。その後、残渣を減圧乾燥した。次に残留物をイソヘキサン(10 mL)で抽出し、セライト503を通して濾過し、蒸発させて残留物とし

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。



【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。

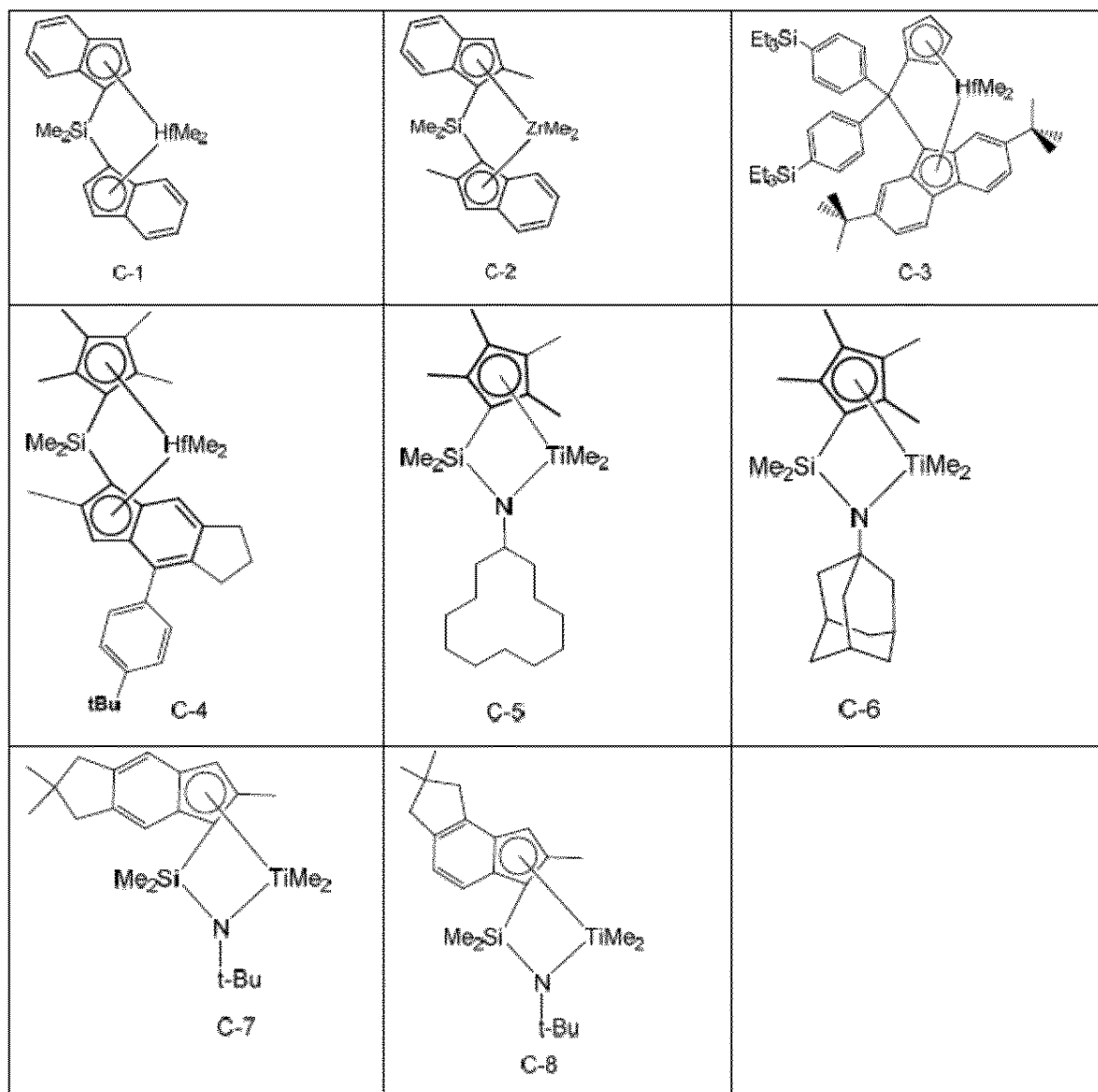
10

20

30

40

50



## 【 0 2 9 1 】

## 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500 cm<sup>3</sup> 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500 cm<sup>3</sup> 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500 cm<sup>3</sup> カラム。

## 【 0 2 9 2 】

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42 wt %または78 wt %であった。シクロペンテン (cP, Aldrich Chemical Company) を窒素でパージし、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



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：Labclear (Oakland, California) の  $500\text{ cm}^3$  Oxy clear シリンダー、続いて、乾燥した3 モレキュラーシーブ (8メッシュ - 12メッシュ; Aldrich Chemical Company) を充填した  $500\text{ cm}^3$  カラム、および乾燥した5 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  $500\text{ cm}^3$  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：Labclear の  $2,250\text{ cm}^3$  Oxy clear シリンダー、続いて3 モレキュラーシーブ (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 モレキュラーシーブ (8メッシュ - 12メッシュ; Aldrich Chemical Company) を充填した  $500\text{ cm}^3$  カラム、Selextorb CD (BASF) を充填した  $500\text{ cm}^3$  カラム、最後に Selextorb COS (BASF) を充填した  $500\text{ cm}^3$  カラム。

#### 【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 WR 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、WR 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、 $40\text{ mL}$  マイクロリットル ~  $200\text{ mL}$  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。

#### 【0296】

##### 反応器の説明と準備

重合を、不活性雰囲気 ( $\text{N}_2$ ) 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 =  $\text{C}_2$  を含む操作の場合は  $23.5\text{ mL}$ 、 $\text{C}_3$  を含む操作の場合は  $22.5\text{ mL}$ )、セブタム入口を備え、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ラー ( $800\text{ RPM}$ ) 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、乾燥窒素でパージすることによって準備した。

#### 【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、次いでエチレンでパージするか、またはエチレンを使用しない反応器の場合は窒素でパージした。イソヘキサン (特記しない限り溶媒) および環状モノマーを、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、 $800\text{ RPM}$  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 ( $+/- 2\text{ psi}$ ) を維持した。反応器の温度を監視し、典型的には  $\pm 1$  以内に維持した。約  $50\text{ psi}$  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

10

20

30

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（ $\mu\text{l}$ または $\mu\text{L}$ ）は、以下の表で $\mu\text{L}$ または $\mu\text{l}$ 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 - NB）

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パー  
ジした。イソヘキサン（特記しない限り溶媒）、環状モノマー、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で撹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（パーフルオロナフタ  
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 $\pm 1$  以内に維持した。重合は、特記しない限り約50 p s iの圧縮乾燥  
空気（代わりに、言及する場合はCO<sub>2</sub>）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8 p s i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1 mmol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さる。クエンチ値（p s i）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  
 . 25 mg BHT / mLのBHT濃度で、0 . 1 ~ 0 . 9 mg / 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, 49  
1, 816号；第6, 491, 823号；第6, 475, 391号；第6, 461, 51  
5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

myx 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 250  $\mu$ L をシステムに注入) は、3つの Polymer Laboratories: PL Gel 10  $\mu$ m Mixed-B 300  $\times$  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、オープン / 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。

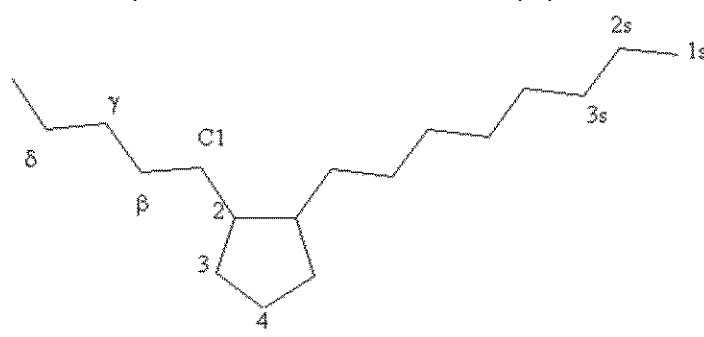
#### 【0302】

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融解)、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  $^1\text{H}$  NMR 測定:

特記しない限り、 $^1\text{H}$  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 -  $d_2$  (tc- $d_2$ ) 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、600 MHz 以上の  $^1\text{H}$  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 tc- $d_2$  を参照した。



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	$C_p = C2/2$
脂肪族領域	1.55~0.85	$E = [\text{脂肪族} - (8 \times C_p)]/2$
主鎖炭素(合計)		主鎖炭素 = $E + C_p$
		分岐/1000C = $C_p \times 1000 / (E + C_p)$
		モル%Cp = $(\text{分岐}/1000 \times 2 \times 100) / 1000$

10

20

30

40

50

E = エチレン、Cp = シクロペンテン、1000C = 1000主鎖炭素  
この計算は、Cpの1, 2付加に用いれる。

#### 【0304】

ポリシクロペンテンの<sup>1</sup>H NMR測定：

特に断りのない限り、<sup>1</sup>H NMR分光法用のポリシクロペンテン（ポリCp）サンプルは、1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタン - d<sub>2</sub> (tc - d<sub>2</sub>) 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、500MHz以上の<sup>1</sup>H 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Cpの化学シフトは、5.98ppmの溶媒tc - d<sub>2</sub>を参照した。

10

アサインメント	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

#### 【0305】

エチレン - ノルボルネン (E - MB) ポリマーの<sup>1</sup>H NMR測定：

特記しない限り、<sup>1</sup>H 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<sub>2</sub> に、140℃で30mg/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、600MHz以上の<sup>1</sup>H 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

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

40

#### 【0306】

共重合体の<sup>13</sup>C NMR測定：

50

特記しない限り、 $^{13}\text{C}$  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 -  $d_2$ （ $t c - d_2$ ）、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 $^{13}\text{C}$ 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回のトランジェント、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 $\text{CH}_3$ ピークを参照した。

#### 【0307】

エチレン - シクロペンテン共重合体（E - Cp）：

シクロペンテンの1, 3シスおよび1, 3トランス付加、およびエチレン - シクロペンテン共重合体のシクロペンテンの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】

シクロペンテン - 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

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

#### 【0309】

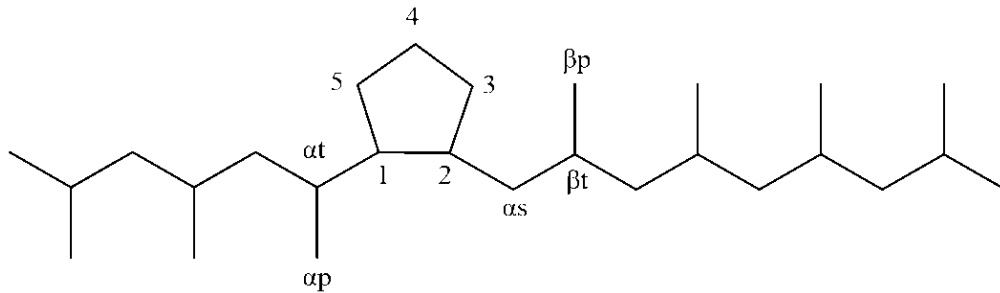
トライアド分布がccc、ece、およびcceで示される1, 2付加シーケンス分布。

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	$\text{合計} = [(ccc/2) + (ece/2) + (cce/2)]$
		$\%ccc = ccc * 100 / \text{合計}$
		$\%ece = ece * 100 / \text{合計}$
		$\%cce = cce * 100 / \text{合計}$

## 【 0 3 1 0 】

プロピレン - シクロペンテン共重合体 ( P - C p ) :

プロピレン - シクロペンテン ( P - C p ) のアサインメントと命名は、N. Naga, Y. Im anishi, 「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。



10

アサインメント	化学シフト (ppm)	計算
1	52.4	
2	38.6	
αs	35	
αt	31.8	
3	31.1	
βt	29.6	
5	28.1	
4	22.23	
αp	19.7	
P	46, 28.5, 21.83	$P = (CH_2 + CH + CH_3) / 3$
ED - 紅斑欠損 CH 3	17.3, 16.9	エリスロ = ED/2
総Cp		$Cp = (1+2+3+ \alpha s + \alpha t +3+ \beta t +5+4+ \alpha p)/10$
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

20

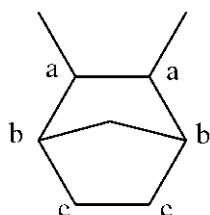
30

## 【 0 3 1 1 】

エチレン - ノルボルネン共重合体 ( E - N B ) :

E - N B (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。

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
ブリッジヘッド CH の NB b	43.80-40.20	ブリッジヘッド
NB c CH <sub>2</sub> +エチレン	28-31	NB c + E
		モル% NB = 100*[(バックボーン+ブリッジヘッド)/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のブロック	49.60-48.25	%ブロック = ブロック * 100/合計
合計		独立+交互+ブロック

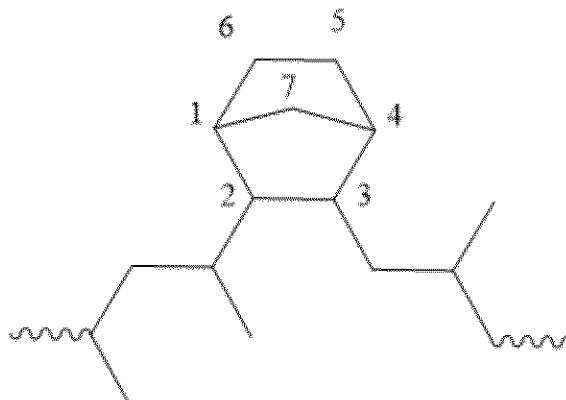
10

## 【 0 3 1 2 】

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 <sup>13</sup>C 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。

20



30

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

40

## 【 0 3 1 3 】

大規模重合

## 【 0 3 1 4 】

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、Pulsafeed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(BrooksのQuantimシリーズ)を使用して制御した。ノルボルネン(Sigma Aldrich)をトルエンに溶解し、約85.3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、Brooks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ISCO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ブで精製した。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 MPa/gの圧力で実施した。

#### 【0315】

トリ-n-オクチルアルミニウム(TNOA)のイソヘキサン溶液(ヘキサン中25wt%、Sigma Aldrich)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-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(A1)と約1:1のモル比で900ml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(A2、メチルシクロヘキサン中10重量%)と約1:1のモル比で900ml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、Boulder Scientific Companyから入手できる。

#### 【0316】

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して排出した。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、IRGANOX 1076(BASF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90の温度で約12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。TgはDSC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NMRを使用して測定した。実施例G1~G20の詳細な重合条件を以下の表8~10に示す。

10

20

30

40

50



表1：ポリエチレンおよびエチレン-シクロペンテン共重合  
標準的な重合条件は、0.020 mol 触媒錯体、1.1 当量の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）ボレート活性化剤、0.625 mol TNOAスカベンジャー、105  $\mu$ Lのトルエン、100℃の重合温度、100 psiのエチレン圧、20 psi g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CO<sub>2</sub>を使用した。シクロペンテン（cP）のモル%は、<sup>1</sup>H NMRにより測定した。

Ex#	触媒ID	cP (uL)	1/ヘプテン (uL)	反応時間 (s)	収量 (g)	活性 (g P/ mmol cat .hr)	Mn	Mw	Mz	PDI	T <sub>m</sub> (°C)	cP (mol%)
1	5	0	4895	56	0.0816	262,286	263,087	598,878	1,523,437	2.28	136.6	
2	5	0	4895	57	0.0765	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	1,089,824	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	1,060,945	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	703,868	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	995,492	2,661,203	2.05	130.9	0.3
24	6	20	4875	43	0.0917	383,860	358,673	801,857	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	

10

20

30

40

50



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—ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート活性化剤、0. 5 0 mL のシクロペンテ  
ン、0. 5 0 μmol の TNOA スカベンジャー、1 0 0 °C の重合温度が含まれる。

EX#	触媒 ID	触媒 (umol)	イソペン (uL)	トルエン (uL)	C2 (psi)	圧力値 (psi)	Max 滞留時間 (min)	反応時間 (s)	収量 (g)	活性 (g P / 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	353,538	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	324,973	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

10

20

30

40

50

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	0.0963	246,273	315,751	853,532	3,250,472	2.70	110.3
62	65	0.120	4085	415	0	30	30	1801	0.0017	28					
63	65	0.120	4085	415	0	30	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	0.0577	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	0.1387	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	1,559,724	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	131,255	626,734	6.81	97.9
C19	C-3	0.240	3770	729	0	60	60	3600	0.0196	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

10

20

30

40

50

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	104,308	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	33,590	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	0.0685	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

10

20

30

40

50

表2-パート2. 表1-パート1から選択したエチレン-シクロペンテン共重合生成物の<sup>13</sup>C NMRキャラクタリゼーション  
Cpおよびcはシクロペンテンを表し、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1,2-Cp挿 入%	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	35.3	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ペンテン重合生成物の<sup>1</sup>H NMR末端  
基不飽和および計算されたポリマーMn。

EX#	触媒ID	ビニル (%)	三置換 (%)	ビニル (%)	ビニリデン (%)	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（ペンタフルオロフェニル）ボレート活性化剤、0. 50 μmol の TNOA スカベンジャー、100℃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 42 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(μmol)	C2 (psi)	イソヘキサン(μL)	トルエン(μL)	反応時間 (s)	収量(g)	活性 (g P/mol catalyst.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	0.0506	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

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

10

20

30

40

50

表 3-パート 2. エチレン-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<sup>13</sup>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	% 交互	% ブロック
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					

10

20

30

40

50

40

144	33	59,450	94,649	192,521	1.59								
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

10

20

30

40

50

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	69.2	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	3.4
C58	C-2	63,082	132,434	327,501	2.10	98.0	5.2	92.2	4.4	3.4
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

10

20

30

40

50

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	151,127	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					

10

20

30

40

50

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) ボレート活性化剤、0.50 μmol TNCOA スカベンジャー、0.50 ml シクロペンテン、415 μL 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、<sup>13</sup>C 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 I D	C3 (ul)	イソキテン (ul)	反応時間 (s)	収量 (g)	活性 (g P /mmol ca t. hr)	Mn	Mw	Mz	PDI	Tm (°C)	Cp (mol%)	P (mol%)	エリス欠損 (%)
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	0.1
192	1	500	3685	9	0.1726	575,333	10,405	34,467	103,977	3.31	127.0	4.4	95.3	0.4
193	1	500	3685	11	0.1009	275,182	9,086	39,493	164,216	4.35	144.0			
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	77,725	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	0.2
201	5	100	4085	37	0.1323	107,270	11,420	20,662	43,790	1.81	104.7	7.8	92.0	0.2
202	5	300	3885	15	0.1848	369,600	10,627	27,878	86,027	2.62	118.8	5.4	94.5	0.1
203	5	300	3885	12	0.1725	431,250	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	0.1
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	0.6
207	6	100	4085	30	0.1439	143,900	13,442	26,767	62,781	1.99				
208	6	300	3885	21	0.2270	324,286	13,078	31,383	88,661	2.40		10.1	89.4	0.6
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

10

20

30

40

50

212	65	100	4085	168	0.0801	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	44,908	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	40,703	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

10

20

30

40

50



表 5. 追加のエチレン-ノルボルネン共重合

標準的な重合条件には、1. 1 当量の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) ボレート活性化剤、0. 50  $\mu\text{mol}$  TNOAスカベンジャー、重合温度100℃、純ノルボルネン659  $\mu\text{L}$ 、20psiのエチレン取り込みまたは最大反応時間30分が含まれる。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である。ノルボルネンは、トルエン中の78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 $^{13}\text{C}$  NMRで確認した。NBはノルボルネンである。

EX#	触媒 ID	触媒 ( $\mu\text{mol}$ )	C2 ( $\mu\text{mol}$ )	イソヘキサン (ul)	Max (ul)	反応時間 (s)	収量 (g)	活性 ( $\text{g P} / \text{mmol cat. hr}$ )	Mn	Mw	Mz	PDI	NB (mol%)	%独立	%交互	%7-opp
289	5	0.16	75	3630	710	93	0.2024	48,968	172,739	326,382	666,786	1.89	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	45.5	23.8
291	5	0.16	75	3630	710	100	0.2130	47,925	198,966	351,600	760,872	1.77				
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	36.7	30.2
293	5	0.16	100	3630	710	58	0.2261	87,711	237,163	462,829	950,442	1.95				
294	5	0.16	100	3630	710	43	0.2279	119,250	297,224	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	43.2	27.6
298	6	0.16	100	3630	710	21	0.3127	335,036	224,568	461,841	1,027,260	2.06	64.6	27.0	32.5	40.4
299	6	0.16	100	3630	710	36	0.2859	178,688	217,217	400,120	827,822	1.84				
300	6	0.16	100	3630	710	28	0.2836	227,893	291,203	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	72.1	7.8
302	23	0.16	75	3630	710	1800	0.0692	865	37,368	60,903	121,767	1.63	45.0	20.1	72.1	7.8
303	23	0.16	75	3630	710	1801	0.0470	587	57,010	106,950	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	71.5	6.1
305	23	0.16	100	3630	710	1800	0.1077	1,346	60,419	185,702	221,763	1.75	45.0	22.3	71.5	6.1
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	198,440	1.74	48.5	17.3	70.3	12.3
308	24	0.16	100	3630	710	270	0.1986	16,550	49,471	79,796	149,607	1.61	47.5	20.6	69.1	10.3
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	459,108	1,180,100	2.44				
311	65	0.04	75	3945	395	549	0.1905	31,230	251,161	529,615	1,378,769	2.11	53.6	25.9	50.4	23.8
312	65	0.04	100	3945	395	127	0.1639	116,150	90,636	186,224	427,094	2.06	45.9	33.0	51.5	15.6

10

20

30

40

50

313	65	0.04	100	3945	395	111	0.1613	130,784	93,471	176,534	416,229	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	3630	710	62	0.2868	104,081	120,098	308,303	863,108	2.57				
316	65	0.16	75	3630	710	52	0.2778	120,202	141,617	345,500	932,597	2.44	68.7	22.1	36.6	41.2
317	65	0.16	75	3630	710	351	0.2029	13,006	208,915	443,142	1,019,453	2.12				
318	65	0.16	100	3630	710	48	0.2908	136,313	106,703	223,659	531,936	2.10	73.4	21.9	34.3	43.8
C97	C-7	0.04	75	3945	395	89	0.1972	199,416	97,415	185,155	421,800	1.90	46.3	33.7	56.1	10.2
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	43.8	40.6	48.9	10.5

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 mmol 触媒錯体、1.1 当量の 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) ボレート活性化剤、0.50 mmol TNOA スカベンジャー、209  $\mu$ L ニートノルボルネン (NB)、378  $\mu$ L 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。リスト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、ノルボルネン溶液由来のトルエンが含まれる。

EX#	触媒ID	C3 (uL)	イ/ハヤン (uL)	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	0.0561	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	12,890	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		8.2
246	5	500	3496	1801	0.0894	2,234	5,435	9,999	20,986	1.84		7.5
247	5	500	3496	1800	0.0760	1,900	5,168	9,700	21,078	1.88		7.5
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	0.0984	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

10

20

30

40

50

253	6	500	3496	1755	0.1064	2,728	10,945	18,904	36,900	1.73		8.5
254	33	100	3896	1801	0.0023	57						
255	33	100	3896	1800	0.0016	40						
256	33	300	3696	1801	0.0030	75						
257	33	300	3696	1801	0.0036	90						
258	33	500	3496	1801	0.0034	85						
259	33	500	3496	1800	0.0033	83						
260	65	100	3896	1800	0.0078	195						
261	65	100	3896	1801	0.0068	170						
262	65	300	3696	1801	0.0118	295	1,444	2,299	4,446	1.59		
263	65	300	3696	1801	0.0127	317	1,668	2,353	4,012	1.41		
264	65	500	3496	1800	0.0149	373	1,628	2,479	4,494	1.52		
265	65	500	3496	1800	0.0141	353	1,342	2,377	5,249	1.77		
266	48	100	3896	1800	0.0476	1,190	5,382	9,635	19,452	1.79	120.7	
267	48	100	3896	1800	0.0350	875	4,955	8,981	20,554	1.81	116.9	8.7
268	48	300	3696	1801	0.0513	1,282	7,052	12,108	24,770	1.72	121.2	8.7
269	48	300	3696	1801	0.0569	1,422	6,719	12,227	24,754	1.82	120.7	
270	48	500	3496	1801	0.0635	1,587	8,368	13,493	26,003	1.61	121.9	
271	48	500	3496	1801	0.0600	1,499	7,585	13,283	26,279	1.75	122.7	
272	49	100	3896	1801	0.0638	1,594	5,921	9,880	19,739	1.67		
273	49	100	3896	1801	0.0499	1,247	4,461	7,632	15,364	1.71		
274	49	300	3696	1801	0.0822	2,054	6,853	11,745	24,742	1.71		6.2
275	49	300	3696	1738	0.0884	2,289	5,626	10,894	25,646	1.94		6.2
276	49	500	3496	1801	0.0897	2,241	7,566	12,677	24,141	1.68		6.8
277	49	500	3496	1604	0.0940	2,637	7,713	14,050	28,043	1.82		6.8

10

20

30

40

50

表 7. 追加のプロピレン-ノルボルネン共重合：標準的な重合条件には、0.080 μmol 触媒錯体、1.1 当量の N, N-ジメチルアニリニウムデトラキス (パーフルオロナフタレン-2-イル) ポレート活性化剤、1.0 ml プロピレン、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-ノルボルネンの値は、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。

EX#	触媒 I D	触媒 (μmol)	NB (μL)	イソペン (μL)	トルエン (μL)	T (°C)	クエンチ時間 (s)	収量 (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	829,740	3.71	156.2
279	5	0.030	0	2795	1205	70	58	0.3690	763,448	52,587	245,473	1,014,487	4.67	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	107,828	231,322	1.91	144.1
C89	C-4	0.045	76	2642	1281	50	1421	0.0872	4,909	58,642	108,952	234,421	1.86	143.8
C90	C-4	0.045	76	2642	1281	50	1492	0.0938	5,029	58,531	112,015	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	2,505	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	98,698	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

10

20

30

40

50

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
H <sub>2</sub> (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%
T <sub>g</sub> (°C)	31.7	52.4	58.9	110.1

10

20

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
H <sub>2</sub> (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
会話 (%)	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%			
T <sub>g</sub> (°C)	54.2	63.2	67.7	61.8	69.5

30

40

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
H <sub>2</sub> (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%
T <sub>g</sub> (°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 <sub>2</sub> (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 <sub>g</sub> (°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)」がある場合はいつでも、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。



## フロントページの続き

- アメリカ合衆国 7 7 0 0 7 テキサス州 ヒューストン、イースト・セカンド・ストリート 1 1 1  
(72)発明者 チュルジュ, ギュルス
- アメリカ合衆国 7 7 3 4 6 テキサス州 ハンブル、ケアンウェル・ベンド・ドライブ 1 5 7 1 0  
(72)発明者 ジャン, ペイジュン
- アメリカ合衆国 7 7 4 9 4 テキサス州 ケイティ、ミスト・フラワー・コート 2 6 0 3  
(72)発明者 ハガドーン, ジョン アール
- アメリカ合衆国 7 7 0 3 5 テキサス州 ヒューストン、ニッカーボッカー・ストリート 4 8 3 8  
(72)発明者 マトラー, サラ ジェイ
- アメリカ合衆国 7 7 5 7 3 テキサス州 リーグ・シティ、ブランズウィック・ドライブ 6 0 5  
審査官 藤井 明子
- (56)参考文献 特表 2 0 1 8 - 5 0 4 5 1 2 ( J P , A )  
特表 2 0 0 2 - 5 2 4 5 6 7 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 1 1 0 9 2 0 ( J P , A )  
特表 2 0 1 9 - 5 0 4 8 3 8 ( J P , A )  
米国特許出願公開第 2 0 2 0 / 0 2 5 5 5 5 5 ( U S , A 1 )
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)  
C 0 8 F 4 / 6 0 - 4 / 7 0、6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0、3 0 1 / 0 0  
C 0 7 F 7 / 0 0 - 7 / 3 0、9 / 0 0 - 1 9 / 0 0  
C 0 7 G 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0