

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7017413号  
(P7017413)

(45)発行日 令和4年2月8日(2022.2.8)

(24)登録日 令和4年1月31日(2022.1.31)

(51)国際特許分類

C 0 8 F	4/44 (2006.01)	C 0 8 F	4/44
C 0 8 F	10/00 (2006.01)	C 0 8 F	10/00

F I

請求項の数 8 (全39頁)

(21)出願番号 特願2017-561627(P2017-561627)  
 (86)(22)出願日 平成28年5月27日(2016.5.27)  
 (65)公表番号 特表2018-516294(P2018-516294  
 A)  
 (43)公表日 平成30年6月21日(2018.6.21)  
 (86)国際出願番号 PCT/US2016/034656  
 (87)国際公開番号 WO2016/196293  
 (87)国際公開日 平成28年12月8日(2016.12.8)  
 審査請求日 令和1年5月14日(2019.5.14)  
 (31)優先権主張番号 62/168,485  
 (32)優先日 平成27年5月29日(2015.5.29)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関  
 米国(US)

(73)特許権者 502141050  
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル  
 エルシー  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674  
 , ミッドランド, エイチ エイチ ダウ  
 ウェイ 2211  
 (74)代理人 100092783  
 弁理士 小林 浩  
 (74)代理人 100095360  
 弁理士 片山 英二  
 (74)代理人 100120134  
 弁理士 大森 規雄  
 (74)代理人 100128484  
 弁理士 井口 司  
 (74)代理人 100104282

最終頁に続く

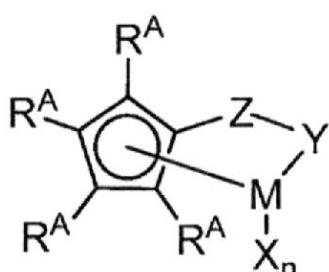
(54)【発明の名称】 ポリオレフィンを生成するためのプロセス

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

1つ以上の触媒の存在下かつ活性化剤の不在下で、少なくとも1つの反応器中で、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ポリオレフィンを生成するための方法であって、前記触媒のうちの1つ以上が、以下の構造：

## 【化1】



(式中、Mは、+3の形式酸化状態であるII族またはランタニド金属であり、各R<sup>A</sup>は、独立して、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>0)ヒドロカルビル、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>0)ヘテロヒドロカルビル、Si(R<sup>B</sup>)<sub>3</sub>、Ge(R<sup>B</sup>)<sub>3</sub>、P(R<sup>B</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>B</sup>)<sub>2</sub>、OR<sup>B</sup>、SR<sup>B</sup>、NO<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、R<sup>B</sup>S(O)<sup>-</sup>、R<sup>B</sup>S(O)<sub>2</sub><sup>-</sup>、(R<sup>B</sup>)<sub>2</sub>C=N<sup>-</sup>、R<sup>B</sup>C(O)O<sup>-</sup>、R<sup>B</sup>OC(O)<sup>-</sup>、R<sup>B</sup>C(O)N(R)<sup>-</sup>、(R<sup>B</sup>)<sub>2</sub>NC(O)

) - 、ハロゲン原子、水素原子、及び任意のそれらの組み合わせからなる群から選択され、任意選択で、2つ以上のR<sub>A</sub>基は、1つ以上の環構造に一緒に組み合わせることができ、このような環構造は、各環構造中に任意の水素原子を除いて、3～50個の原子を有し、Zは、[(R<sup>D</sup>)<sub>n</sub>G]<sub>m</sub>であり、式中、mは1、2、3、または4であり、Gは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、またはホウ素から独立して選択され、Gが炭素、ケイ素、またはゲルマニウムであるとき、nは2であり、Gがホウ素であるとき、nは1であり、Yは、M及びZに結合されて、-O-、-S-、-NRE-、及び-PRE-からなる群から選択され、

各RB、RD、またはREは、独立して、(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)ヒドロカルビルまたは(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)ヘテロヒドロカルビルであり、

各Xは、独立して、nが0より大きいモノアニオン性または中性であり、各Xは、独立して、置換ベンジルまたは置換ヘテロアリールベンジルであり、

前記ヒドロカルビル基及びヘテロヒドロカルビル基のそれぞれは、独立して、非置換または1つ以上のRS置換基によって置換され、

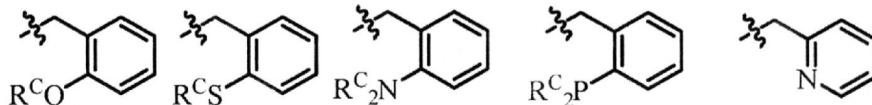
各RSは、独立して、ハロゲン原子、ポリフルオロ置換、パーフルオロ置換、非置換(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)アルキル、F<sub>3</sub>C-、FCH<sub>2</sub>O-、F<sub>2</sub>HCO-、F<sub>3</sub>CO-、R<sub>3</sub>Si-、R<sub>3</sub>Ge-、RO-、RS-、RS(O)-、RS(O)<sub>2</sub>-、R<sub>2</sub>P-、R<sub>2</sub>N-、R<sub>2</sub>C=N-、NC-、RC(O)O-、ROC(O)-、RC(O)N(R)-、もしくはR<sub>2</sub>NC(O)-であり、または前記RSのうちの2つが一緒にになって、非置換(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)アルキレンを形成し、各Rは、独立して、非置換(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)アルキルであり、

任意選択で、RSは、Mとの追加の相互作用を有してもよい)を有する、方法。

【請求項2】

Xが、

【化2】



からなる群から選択され、式中の各RCは、独立して、(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)ヒドロカルビルまたは(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)ヘテロヒドロカルビルである、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記1つ以上のオレフィンモノマーが、エチレンを含む、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記1つ以上のオレフィンモノマーが、-オレフィンを含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

前記1つ以上のオレフィンモノマーのうちの1つが、ジエンである、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記1つ以上の触媒が、以下：

10

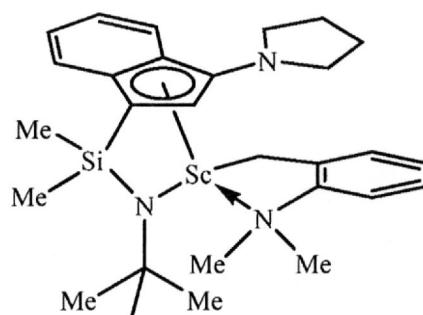
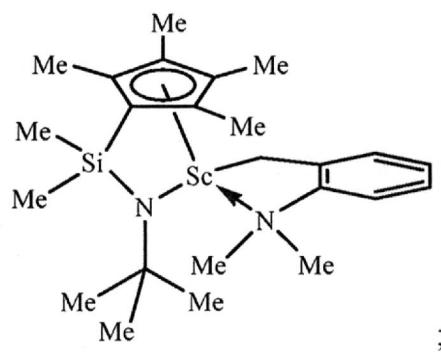
20

30

40

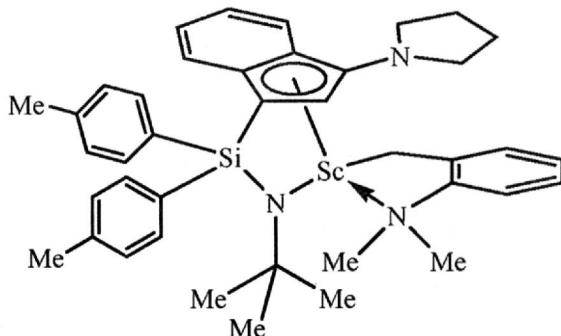
50

## 【化 3】



10

; 及び



20

のうちの 1 つ以上を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記プロセスが、溶液相重合プロセス、気相重合プロセス、及びスラリー相重合からなる群から選択される 1 つ以上の重合プロセスにおいて実施される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記方法が、直列または並列に接続される複数の反応器中で実施される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

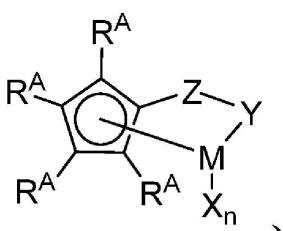
## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、1 つ以上の触媒の存在下で、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ポリオレフィンを生成するためのプロセスであって、該触媒のうちの 1 つ以上が、以下の構造：

## 【0002】

## 【化 1】



40

## 【0003】

(式中、M は、+3 の形式酸化状態である I I I 族またはランタニド金属であり、接触が任意の活性化剤及び / または連鎖移動剤の不在下で行われる) を有するプロセスに関する。

## 【背景技術】

## 【0004】

50

ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマーは、種々の触媒系及び重合プロセスを介して生成される。オレフィン系ポリマーの重合プロセスにおいて使用されるこのような触媒系の選択は、このようなオレフィン系ポリマーの特性及び性質に寄与する重要な要素である。

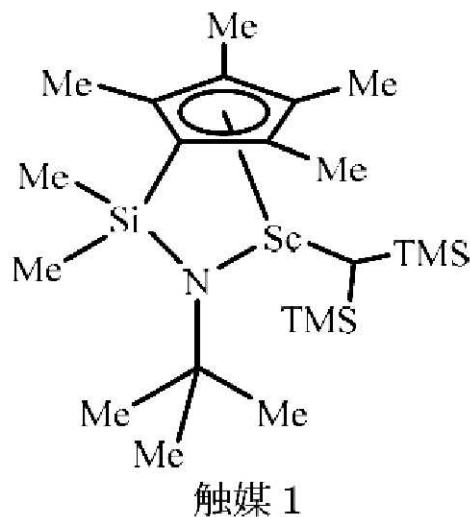
【0005】

ポリオレフィン重合プロセスは、様々な用途での使用に好適な様々な物理的性質を有する多種多様な得られたポリオレフィン樹脂を生成するために、多くの方法で変えることができる。ポリオレフィンは、1つ以上の触媒系の存在下で、例えば、直列または並列で接続された1つ以上の反応器中の溶液相重合プロセス、気相重合プロセス、及び/またはスラリー相重合プロセスにおいて、生成することができる一般に既知である。プレ触媒組成物を活性化するためのポリオレフィン重合プロセスにおける活性剤の使用は、一般に既知である。ある特定のプレ触媒は、例えば、二水素などの活性剤がオレフィン重合のために触媒的に活性化することを必要とする。例えば、二水素は、ビス(トリメチルシリル)メチルスカンジウムプレ触媒(触媒1)を活性化することが示されている。しかしながら、二水素の存在は、金属-ポリマー結合との-結合メタセシスを介して、成長するポリマー鎖の停止もたらし、その結果、ポリマー分子量の減少が観察される。

10

【0006】

【化2】



20

30

【0007】

したがって、活性化剤、例えば、二水素の不在下で、重合プロセスに好適な触媒組成物が必要とされている。

【発明の概要】

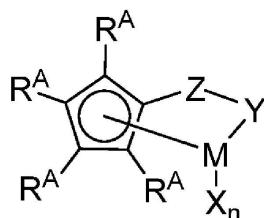
【0008】

一実施形態において、本発明は、1つ以上の触媒の存在下で、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ポリオレフィンを生成するためのプロセスであって、該触媒のうちの1つ以上が、以下の構造:

40

【0009】

【化3】



【0010】

50

(式中、Mは、±3の形式酸化状態であるI II族またはランタニド金属であり、各発生において独立したRAは、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)ヒドロカルビル、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)ヘテロヒドロカルビル、Si(R<sup>B</sup>)<sub>3</sub>、Ge(R<sup>B</sup>)<sub>3</sub>、P(R<sup>B</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>B</sup>)<sub>2</sub>、OR<sup>B</sup>、SR<sup>B</sup>、NO<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、RBS(O)-、RBS(O)<sub>2</sub>-、(RB)<sub>2</sub>C=N-、RBC(O)O-、RB<sub>2</sub>C(O)-、RBC(O)N(R)-、(RB)<sub>2</sub>NC(O)-、ハロゲン原子、水素原子、及び任意のそれらの組み合わせからなる群から選択され、任意選択で、2つ以上のRA基は、1つ以上の環構造に一緒に組み合わせることができ、このような環構造は、各環構造中に任意の水素原子を除いて、3~50個の原子を有し、Zは、[(RD)<sub>n</sub>G]<sub>m</sub>であり、式中、m=1、2、3、または4であり、Gは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、またはホウ素から独立して選択され、Gが炭素、ケイ素、またはゲルマニウムであるとき、n=2であり、Gがホウ素であるとき、n=1であり、Yは、M及びZに結合されて、-O-、-S-、-NRE-、及び-PRE-からなる群から選択され、各RB、RD、またはREは、独立して、(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)ヒドロカルビルまたは(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)ヘテロヒドロカルビルであり、Xは、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)炭化水素、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)ヘテロ炭化水素、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)ヒドロカルビル、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)ヘテロヒドロカルビル、Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>、Ge(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>、P(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>、OR<sup>C</sup>、SRC、CN、CF<sub>3</sub>、RCS(O)-、RCS(O)<sub>2</sub>-、(RC)<sub>2</sub>C=N-、RCC(O)O-、RC<sub>2</sub>C(O)-、RCC(O)N(R)-、(RC)<sub>2</sub>NC(O)-、ハロゲン原子、または水素原子であり、各RCは、独立して、(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)ヒドロカルビルまたは(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)ヘテロヒドロカルビルであり、ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>、Ge(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>、P(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>、OR<sup>C</sup>、SRC、RCS(O)-、RCS(O)<sub>2</sub>-、(RC)<sub>2</sub>C=N-、RCC(O)O-、RC<sub>2</sub>C(O)-、RCC(O)N(R)-、(RC)<sub>2</sub>NC(O)-、ヒドロカルビレン、及びヘテロヒドロカルビレン基のそれぞれは、独立して、非置換または1つ以上のRS置換基によって置換され、各RSは、独立して、ハロゲン原子、ポリフルオロ置換、パーフルオロ置換、非置換(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)アルキル、F<sub>3</sub>C-、FC<sub>2</sub>O-、F<sub>2</sub>HCO-、F<sub>3</sub>CO-、R<sub>3</sub>Si-、R<sub>3</sub>Ge-、RO-、RS-、RS(O)-、RS(O)<sub>2</sub>-、R<sub>2</sub>P-、R<sub>2</sub>N-、R<sub>2</sub>C=N-、NC-、RC(O)O-、RO<sub>2</sub>C(O)-、RC(O)N(R)-、もしくはR<sub>2</sub>NC(O)-であり、またはRSのうちの2つが一緒になって、非置換(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)アルキレンを形成し、式中、各Rは、独立して、非置換(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)アルキルであり、任意選択で、RCまたはRSは、Mとの追加の相互作用を有してもよく、重合を開始するために、活性化剤を必要としない)を有するプロセスを提供する。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0011】

本出願において、数の範囲の任意の下限、または範囲の任意の好ましい下限は、範囲の好ましい態様または実施形態を定義するために、範囲の任意の上限または範囲の任意の好ましい上限と組み合わせてもよい。各数の範囲は、その範囲内に包括される、すべての数、有理数及び無理数の両方を含む(例えば、約1~約5の範囲は、例えば、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び5を含む)。

##### 【0012】

ある特定の非置換化学基は、最大数40個の炭素原子を有するとして本明細書において記載されている(例えば、(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)ヒドロカルビル及び(C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>)ヘテロヒドロカルビル)。これらは、置換基(例えば、R基)及び炭素原子の数が重要ではないオレフィンモノマーを含む。このような非置換化学基中の40個の炭素原子は、実用的な上限であり、いずれにしても、いくつかの実施形態において、本発明は、40個超(例えば、100、1000以上)である最大炭素原子数を有するこのような非置換化学基を企図する。

##### 【0013】

「任意選択で」という単語は、「有無にかかわらず」を意味する。例えば、「任意選択で

10

20

30

40

50

「添加物」は、添加物の有無にかかわらずを意味する。

【0014】

化合物名とその構造との間に矛盾が存在する場合、構造が制御する。

【0015】

活性化剤は、それをプレ触媒に接触させる、またはそれをプレ触媒と組み合わせることによって、オレフィン重合に対してプレ触媒活性にする添加物として定義される。2種類の活性化剤が存在する。I V族触媒と最も一般的に使用される第1の(タイプ1)は、モノアニオン配位子、典型的に、アルキル基、場合によってはベンジルまたはメチル基を抽出し、プレ触媒のカチオン金属-配位子錯体を形成し、それは、活性剤の一部として誘導されるまたは存在する弱配位または非配位アニオンを有する。例えば、このタイプの活性化剤としては、ブレンステッド酸、例えば、 $[R_3NH]^+$  (アンモニウム) 系活性化剤、例えば、N,N-ジメチル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)、及びルイス酸、例えば、アルキルアルミニウム、ポリマーもしくはオリゴマーアルモキサン(アルミニノキサンとしても既知)、ボラン(トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランなど)、またはカルボカチオン種(トリチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなど)が挙げられる。活性化剤としてアルミニノキサンが単独で使用されるとき、好ましくは、用いられるアルミニノキサンのモル数は、金属-配位子錯体のモル数の少なくとも100倍である。低装入のアルミニノキサンは、活性化剤として作用せず、むしろ、それらは、スカベンジング剤として機能する。スカベンジング剤は、プレ触媒を添加する前に、反応器中の不純物を封鎖し、それ自体は、活性化剤を構成しない。第2の種類の活性化剤(タイプ2)は、触媒1の活性化における有用性を示した。プレ触媒を接触させると、カチオン金属-配位子錯体を形成する第1の種類とは異なり、この種類の活性化剤は、-結合メタセシスを介してプレ触媒と反応して、触媒活性の中性(非荷電)種となる。この第2の種類の活性化剤の例としては、二水素が挙げられる。

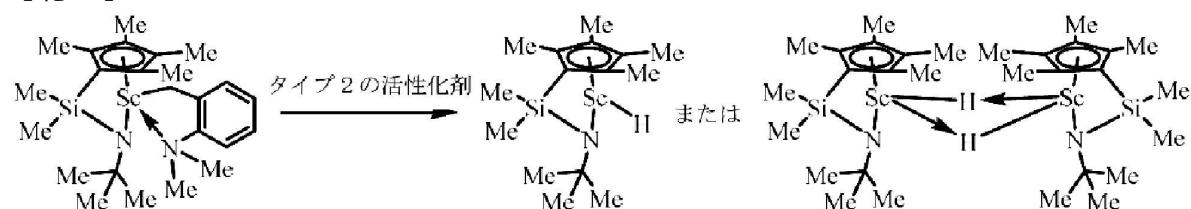
【0016】

【化4】



【0017】

【化5】



【0018】

本開示のプロセスにおいて、1つ以上のオレフィンモノマーは、1つ以上の触媒の存在下で、接触させる。本明細書において有用なオレフィンモノマーとしては、エチレン、1-プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-シクロヘキセン、1-ヘプテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、スチレン、-メチルスチレン、エチリデンノルボルネン(ENB)、ビニルノルボルネン(VNB)が挙げられる。

10

20

30

40

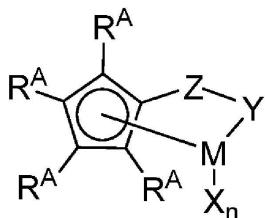
50

## 【0019】

本開示のプロセスは、以下の構造：

## 【0020】

## 【化6】



10

## 【0021】

(式中、Mは、 $\text{+3}$ の形式酸化状態である $\text{I}\text{I}\text{I}$ 族またはランタニド金属である)を有する少なくとも1つの触媒を利用する。触媒に有用な $\text{I}\text{I}\text{I}$ 族原子としては、スカンジウム及びイットリウムが挙げられる。触媒に有用なランタニド金属としては、ルテチウム及びエルビウムが挙げられる。

## 【0022】

各発生において独立した触媒の基 $\text{R}^{\text{A}}$ は、( $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ )ヒドロカルビル、( $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ )ヘテロヒドロカルビル、 $\text{Si}(\text{R}^{\text{B}})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^{\text{B}})_3$ 、 $\text{P}(\text{R}^{\text{B}})_2$ 、 $\text{N}(\text{R}^{\text{B}})_2$ 、 $\text{OR}^{\text{B}}$ 、 $\text{SR}^{\text{B}}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{RB}\text{S}(\text{O})^-$ 、 $\text{RB}\text{S}(\text{O})_2^-$ 、 $(\text{R}^{\text{B}})_2\text{C}=\text{N}-$ 、 $\text{RB}\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{RB}\text{O}\text{C}(\text{O})-$ 、 $\text{RB}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})-$ 、 $(\text{R}^{\text{B}})_2\text{NC}(\text{O})-$ 、ハロゲン原子、水素原子、及び任意のそれらの組み合わせからなる群から選択され、各 $\text{R}^{\text{B}}$ は、本明細書で定義されるように、独立して、( $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ )ヒドロカルビルまたは( $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ )ヘテロヒドロカルビルである。

20

## 【0023】

本明細書において使用する場合、「( $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ )炭化水素」という用語は、1~40個の炭素原子の中性炭化水素を意味し、「( $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ )ヒドロカルビル」という用語は、1~40個の炭素原子の炭化水素ラジカルを意味し、「( $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ )ヒドロカルビレン」という用語は、1~40個の炭素原子の炭化水素ジラジカルを意味し、各炭化水素、ラジカル、及びジラジカルは、独立して、芳香族もしくは非芳香族、飽和もしくは不飽和、直鎖状もしくは分岐鎖状、環式(単環及び多環式、縮合及び非縮合多環式を含む)もしくは非環式、またはそれらのうちの2つ以上の組み合わせであり、各炭化水素、ラジカル、及びジラジカルは、それぞれ、別の炭化水素、ラジカル、及びジラジカルと同じまたは異なり、独立して、非置換または1つ以上の $\text{R}^{\text{S}}$ によって置換される。

30

## 【0024】

好ましくは、( $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ )ヒドロカルビルは、独立して、非置換または置換( $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ )アルキル、( $\text{C}_3\text{-C}_{40}$ )シクロアルキル、( $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ )シクロアルキル-、( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ )アルキレン、( $\text{C}_6\text{-C}_{40}$ )アリール、または( $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ )アリール-、( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ )アルキレンである。より好ましくは、( $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ )ヒドロカルビルは、独立して、非置換または置換( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ )ヒドロカルビル、例えば、( $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ )アルキル、( $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ )シクロアルキル、( $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ )シクロアルキル-、( $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ )アルキレン、( $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ )アリール、または( $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ )アリール-、( $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ )アルキレン)である。さらにより好ましくは、( $\text{C}_1\text{-C}_{40}$ )ヒドロカルビルは、独立して、非置換または置換( $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ )ヒドロカルビル、例えば、( $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ )アルキル、( $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ )シクロアルキル、( $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ )シクロアルキル-、( $\text{C}_1\text{-C}_6$ )アルキレン、( $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ )アリール、または( $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ )アリール-、( $\text{C}_1\text{-C}_6$ )アルキレンである。好ましくは、任意の( $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ )シクロアルキルは、独立して、非置換または置換( $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ )シクロアルキルである。

40

## 【0025】

50

「(C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub>)アルキル」という用語は、非置換または1つ以上のR<sub>5</sub>によって置換された1~40個の炭素原子の飽和直鎖状または分岐状炭化水素ラジカルを意味する。非置換(C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub>)アルキルの例は、非置換(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)アルキル、非置換(C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>)アルキル、非置換(C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>)アルキル、メチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、1-ブチル、2-ブチル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、1-ペンチル、1-ヘキシル、1-ヘプチル、1-ノニル、及び1-デシルである。置換(C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub>)アルキルの例は、置換(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)アルキル、置換(C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>)アルキル、トリフルオロメチル、及び(C<sub>45</sub>)アルキルである。好ましくは、各(C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>)アルキルは、独立して、メチル、トリフルオロメチル、エチル、1-プロピル、または2-メチルエチルである。

10

【 0 0 2 6 】

「(C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>0)アルキレン」という用語は、非置換または1つ以上のR<sub>5</sub>によって置換された1~20個の炭素原子の飽和直鎖状または分岐鎖状ジラジカルを意味する。好ましくは、(C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>0)アルキレンは、(C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>0)アルキレンが結合される式(I)の原子とともに、5または6員環を含む。非置換(C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>0)アルキレンの例は、非置換1,2-(C<sub>1</sub> - C<sub>1</sub>0)アルキレン、- - CH<sub>2</sub> - -、- - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - -、- - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - -、

【 0 0 2 7 】

〔化7〕

$$\text{---CH}_2\overset{|}{\text{CH}}\text{CH}_3$$

20

[ 0 0 2 8 ]

---(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>---、---(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>---、---(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>---、---(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>---、---(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>---、及び---(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>C(H)(CH<sub>3</sub>)---を含む非置換(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)アルキレンである。置換(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)アルキレンの例は、置換(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)アルキレン、---CF<sub>2</sub>---、---C(O)---、及び---(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>---(すなわち、6,6-ジメチル置換ノルマル-1,20-エイコシレン)である。

30

【 0 0 2 9 】

「(C<sub>6</sub> - C<sub>40</sub>)アリール」という用語は、6~40個の総炭素原子の非置換または置換(1つ以上のRSによって)単環式、二環式、または三環式芳香族炭化水素ラジカルを意味し、これらの少なくとも6~14個の炭素原子は、環炭素原子であり、単環式、二環式、または三環式ラジカルは、1、2、または3環(それぞれ、第1、第2、及び第3の環)を含み、任意の第2及び第3の環は、それぞれ、第1の環または互いに縮合または非縮合され、第1の環は、芳香族であり、好ましくは、任意の第2または第3の環のうちの少なくとも1つは、芳香族である。非置換(C<sub>6</sub> - C<sub>40</sub>)アリールの例は、非置換(C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>)アリール、非置換(C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub>)アリール、非置換(C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>)アリール、フェニル、フルオレニル、テトラヒドロフルオレニル、インダセニル、ヘキサヒドロインダセニル、インデニル、ジヒドロインデニル、ナフチル、テトラヒドロナフチル、及びフェナントレニルである。置換(C<sub>6</sub> - C<sub>40</sub>)アリールの例は、置換(C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>)アリール、置換(C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub>)アリール、置換(C<sub>6</sub> - C<sub>12</sub>)アリール、2-(C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>)アルキル-フェニル、2,4-ビス(C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>)アルキル-フェニル、2,4-ビス[(C<sub>2</sub>0)アルキル]-である。

40

【 0 0 3 0 】

50

(C<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>)シクロアルキル、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、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、及びシクロデシルである。置換(C<sub>3</sub> - C<sub>40</sub>)シクロアルキルの例は、置換(C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>)シクロアルキル、置換(C<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>)シクロアルキル、シクロペントノン-2-イル、及び1-フルオロシクロヘキシルである。

【0031】

(C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub>)ヒドロカルビレンの例は、非置換または置換(C<sub>6</sub> - C<sub>40</sub>)アリーレン、(C<sub>3</sub> - C<sub>40</sub>)シクロアルキレン、及び(C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub>)アルキレン(例えば、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)アルキレン)である。いくつかの実施形態において、ジラジカルは、炭素原子に隣接している(すなわち、1,2-ジラジカル)、または1,2、もしくはそれ以上の介在炭素原子によって隔離されている(例えば、それぞれ、1,3-ジラジカル、1,4-ジラジカルなど)。好ましくは、1,2-、1,3-、1,4-、またはアルファ、オメガ-ジラジカル(すなわち、ラジカル炭素間に最大間隔を有する)であり、より好ましくは、1,2-ジラジカルである。より好ましくは、(C<sub>6</sub> - C<sub>18</sub>)アリーレン、(C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>)シクロアルキレン、及び(C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>)アルキレンの1,2-ジラジカルバージョンである。

【0032】

「(C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub>)ヘテロ炭化水素」という用語は、1~40個の炭素原子及び1つ以上のヘテロ原子、例えば、Ge、Se、B、Si、S、N、O、P、もしくはハロゲン原子の中性ヘテロ炭化水素、または任意のそれらの組み合わせを意味する。「ハロゲン原子」という用語は、フルオロ(F)、クロロ(Cl)、ブロモ(Br)、またはヨード(I)ラジカルを意味する。芳香環の炭素原子のうちの1つ以上がヘテロ原子によって置換されるヘテロ芳香族環は、この定義内に含まれる。ヘテロ炭化水素置換基としては、-NRC-、-N=、-N=RC、-N=PRC、-N(RC)<sub>2</sub>、-C≡N、-O-、-ORC、-OC≡N、-OC(O)RC、-C(O)ORC、-C(O)N(RC)<sub>2</sub>、-C(S)N(RC)<sub>2</sub>、-SRC、-SC≡N、-S(O)RC、-S(O)<sub>2</sub>RC、-OS(O)RC、-OS(O)<sub>2</sub>RC、-Se-、-SeRC、-Ge(RC)<sub>3</sub>、-Ge(RC)<sub>2</sub>-、-Si(RC)<sub>3</sub>、-Si(RC)<sub>2</sub>、-OSi(RC)<sub>3</sub>、-P=NRC、-P(ORC)<sub>2</sub>、及び-P(RC)<sub>2</sub>、-OP(O)-、-OP(O)(ORC)<sub>2</sub>、-P(O)(ORC)<sub>2</sub>、-P(O)RC(ORC)、-BRC<sub>2</sub>、-BRC-、-B(ORC)<sub>2</sub>、-BORC-、-A<sub>1</sub>RC<sub>2</sub>、-A<sub>1</sub>RC-、-A<sub>1</sub>(ORC)<sub>2</sub>、-A<sub>1</sub>ORC-が挙げられ、各RCは、独立して、(C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>)ヒドロカルビルまたは(C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>)ヘテロヒドロカルビルである。他のヘテロ炭化水素置換基が可能であり、含まれる。あるいは、可能な場合、複数のRC基が一緒に結合し、環式もしくは多環式ヒドロカルビル、またはヘテロヒドロカルビル構造を形成してもよい。

【0033】

好ましくは、(C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub>)ヘテロヒドロカルビルは、独立して、非置換または置換(C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub>)ヘテロアルキル、(C<sub>2</sub> - C<sub>40</sub>)ヘテロシクロアルキル、(C<sub>2</sub> - C<sub>40</sub>)ヘテロシクロアルキル-(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)アルキレン、(C<sub>3</sub> - C<sub>40</sub>)シクロアルキル-(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)ヘテロアルキレン、(C<sub>2</sub> - C<sub>40</sub>)ヘテロシクロアルキル-(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)ヘテロアルキレン、(C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub>)ヘテロアリール、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)ヘテロアリール-(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)アルキレン、(C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>)アリール-(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)ヘテロアルキレン、または(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)ヘテロアリール-(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)ヘテロアルキレンである。より好ましくは、(C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub>)ヘテロヒドロカルビルは、独立して、非置換または置換(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)ヘテロヒドロカルビル、例えば、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)ヘテロアルキル、(C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>)ヘテロシクロアルキル、(C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>)ヘテロシクロアルキル-(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)アルキレン、(C<sub>3</sub> - C<sub>20</sub>)シクロアルキル-(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)ヘテロアルキレン、(C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>)ヘテロシクロアルキル-(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)ヘテロアルキレン、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)ヘテロアリール、(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)ヘテロアリール-(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)アルキレン、(C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>)アリール-(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>)ヘ

10

20

30

40

50

テロアルキレン、または( C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>0 )ヘテロアリール - ( C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>0 )ヘテロアルキレンである。さらにより好ましくは、( C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>0 )ヘテロヒドロカルビルは、独立して、非置換または置換( C<sub>1</sub> - C<sub>1</sub>8 )ヘテロヒドロカルビル、例えば、( C<sub>1</sub> - C<sub>1</sub>8 )ヘテロアルキル、( C<sub>2</sub> - C<sub>1</sub>8 )ヘテロシクロアルキル、( C<sub>2</sub> - C<sub>1</sub>2 )ヘテロシクロアルキル - ( C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> )アルキレン、( C<sub>3</sub> - C<sub>1</sub>2 )シクロアルキル - ( C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> )ヘテロアルキレン、( C<sub>2</sub> - C<sub>1</sub>2 )ヘテロシクロアルキル - ( C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> )ヘテロアルキレン、( C<sub>1</sub> - C<sub>1</sub>2 )ヘテロアリール、( C<sub>1</sub> - C<sub>1</sub>2 )ヘテロアリール - ( C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> )アルキレン、( C<sub>6</sub> - C<sub>1</sub>8 )アリール - ( C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> )ヘテロアルキレン、または( C<sub>1</sub> - C<sub>1</sub>2 )ヘテロアリール - ( C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> )ヘテロアルキレンである。好ましくは、任意の( C<sub>2</sub> - C<sub>1</sub>8 )ヘテロシクロアルキルは、独立して、非置換または置換( C<sub>2</sub> - C<sub>9</sub> )ヘテロシクロアルキルである。

10

## 【 0 0 3 4 】

( C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>0 )ヘテロアルキル及び( C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>0 )ヘテロアルキレンの例は、それぞれ、1 ~ 40 個または1 ~ 20 個の炭素原子、ならびにそれぞれ、上述のように、ヘテロ原子 S i ( R<sup>C</sup> )<sub>2</sub> 、 P ( R<sup>P</sup> ) 、 N ( R<sup>N</sup> ) 、 N 、 O 、 S 、 S ( O ) 、及び S ( O )<sub>2</sub> のうちの1つ以上の飽和直鎖状または分岐鎖状ラジカルまたはジラジカルであり、( C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>0 )ヘテロアルキル及び( C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>0 )ヘテロアルキレンは、独立して、非置換または1つ以上の R<sup>S</sup> によって置換される。

## 【 0 0 3 5 】

非置換( C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub>0 )ヘテロシクロアルキルの例は、非置換( C<sub>2</sub> - C<sub>2</sub>0 )ヘテロシクロアルキル、非置換( C<sub>2</sub> - C<sub>1</sub>0 )ヘテロシクロアルキル、アジリジン - 1 - イル、オクタン - 2 - イル、テトラヒドロフラン - 3 - イル、ピロリジン - 1 - イル、テトラヒドロチオフェン - S , S - ジオキシド - 2 - イル、モルホリン - 4 - イル、1 , 4 - ジオキサン - 2 - イル、ヘキサヒドロアゼピン - 4 - イル、3 - オキサ - シクロオクチル、5 - チア - シクロノニル、及び2 - アザ - シクロデシルである。

20

## 【 0 0 3 6 】

非置換( C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>0 )ヘテロアリールの例は、非置換( C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>0 )ヘテロアリール、非置換( C<sub>1</sub> - C<sub>1</sub>0 )ヘテロアリール、ピロール - 1 - イル、ピロール2 - イル、フラン - 3 - イル、チオフェン - 2 - イル、ピラゾール - 1 - イル、イソオキサゾール - 2 - イル、イソチアゾール - 5 - イル、イミダゾール - 2 - イル、オキサゾール - 4 - イル、チアゾール - 2 - イル、1 , 2 , 4 - トリアゾール - 1 - イル、1 , 3 , 4 - オキサジアゾール - 2 - イル、1 , 3 , 4 - チアジアゾール - 2 - イル、テトラゾール - 1 - イル、テトラゾール - 2 - イル、テトラゾール - 5 - イル、ピリジン - 2 - イル、ピリミジン - 2 - イル、ピラジン - 2 - イル、インドール - 1 - イル、ベンズイミダゾール - 1 - イル、キノリン - 2 - イル、及びイソキノリン - 1 - イルである。

30

## 【 0 0 3 7 】

「ハロゲン原子」という用語は、フルオロ( F )、クロロ( C<sub>1</sub> )、ブロモ( B<sub>r</sub> )、またはヨード( I )ラジカルを意味する。好ましくは、ハロゲン原子は、フルオロまたはクロロ、より好ましくは、フルオロである。

## 【 0 0 3 8 】

任意選択で、2つ以上の R<sup>A</sup> 基は、1つ以上の環構造に一緒に組み合わせることができ、このような環構造は、各環構造中に任意の水素原子を除いて、3 ~ 50 個の原子を有する。環構造中の3 ~ 50 個の原子のすべての個々の値及び部分範囲が本明細書において含まれ、かつ開示され、例えば、存在するとき、環構造中の原子の数は、下限の3、10、20、30、または40個 ~ 上限の5、15、25、35、45、または50個の原子の範囲であり得る。例えば、環構造中の原子の数は、3 ~ 50 個、または代替的に、3 ~ 25 個、または代替的に、25 ~ 50 個、または代替的に、20 ~ 30 個の範囲であり得る。

40

## 【 0 0 3 9 】

触媒構造において、Zは、[ ( R<sup>D</sup> )<sub>n</sub> G ]<sub>m</sub>であり、式中、m = 1、2、3、または4であり、Gは、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、またはホウ素から独立して選択され、Gが

50

炭素、ケイ素、またはゲルマニウムであるとき、 $n = 2$  であり、Gがホウ素であるとき、 $n = 1$  であり、R<sup>D</sup>は、本明細書で定義されるように、(C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>)ヒドロカルビルまたは(C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>)ヘテロヒドロカルビルである。

【0040】

触媒構造において、Yは、M及びZに結合され、-O-、-S-、-NRE-、及び-PR<sup>E</sup>からなる群から選択され、式中、REは、本明細書で定義されるように、(C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>)ヒドロカルビルまたは(C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>)ヘテロヒドロカルビルである。

【0041】

触媒構造において、Xは、(C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub>)ヒドロカルビル(本明細書で定義されるように)、(C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub>)ヘテロヒドロカルビル(本明細書で定義されるように)、Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>、Ge(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>、P(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>、OR<sup>C</sup>、SR<sup>C</sup>、CN、CF<sub>3</sub>、RC<sub>2</sub>S(O)-、RC<sub>2</sub>S(O)<sub>2</sub>-、(RC<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=N-、RC<sub>2</sub>C(O)O-、RC<sub>2</sub>O<sup>C</sup>(O)-、RC<sub>2</sub>C(O)N(R)-、(RC<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NC(O)-、ハロゲン原子、または水素原子であり、式中、各RC<sub>2</sub>は、本明細書で定義されるように、独立して、(C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>)ヒドロカルビルまたは(C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>)ヘテロヒドロカルビルである。

10

【0042】

触媒構造において、ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>、Ge(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>、P(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>、N(R<sup>C</sup>)<sub>2</sub>、OR<sup>C</sup>、SR<sup>C</sup>、RC<sub>2</sub>S(O)-、RC<sub>2</sub>S(O)<sub>2</sub>-、(RC<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=N-、RC<sub>2</sub>C(O)O-、RC<sub>2</sub>O<sup>C</sup>(O)-、RC<sub>2</sub>C(O)N(R)-、(RC<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NC(O)-、ヒドロカルビレン、及びヘテロヒドロカルビレン基のそれぞれは、独立して、非置換または1つ以上のRS置換基によって置換され、各RS<sub>2</sub>は、独立して、ハロゲン原子、ポリフルオロ置換、パーフルオロ置換、非置換(C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>)アルキル、F<sub>3</sub>C-、F<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-、F<sub>2</sub>HCO-、F<sub>3</sub>CO-、R<sub>3</sub>Si-、R<sub>3</sub>Ge-、RO-、RS-、RS(O)-、RS(O)<sub>2</sub>-、R<sub>2</sub>P-、R<sub>2</sub>N-、R<sub>2</sub>C=N-、NC-、RC(O)O-、RO<sup>C</sup>(O)-、RC(O)N(R)-、もしくはR<sub>2</sub>NC(O)-であり、またはRS<sub>2</sub>のうちの2つが一緒になって、非置換(C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>)アルキレンを形成し、式中、各R<sub>2</sub>は、独立して、非置換(C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>)アルキルである。

20

【0043】

触媒構造において、任意選択で、RC<sub>2</sub>またはRS<sub>2</sub>は、Mとの追加の相互作用を有してもよい。追加の相互作用は、供与結合、金属-相互作用、またはアゴスチック結合であってもよい。

30

【0044】

本明細書において開示されるプロセスにおいて、活性化剤は、重合を開始するために必要とされない。

【0045】

本開示は、Xが(C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub>)ヒドロカルビル、(C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub>)ヘテロヒドロカルビル、Si(R<sup>C</sup>)<sub>3</sub>、またはヒドリド基であることを除いて、本明細書において記載される任意の実施形態によるプロセスをさらに提供する。

【0046】

本開示は、Xが置換ベンジルまたはヘテロアリールベンジルであることを除いて、本明細書において記載される任意の実施形態によるプロセスをさらに提供する。

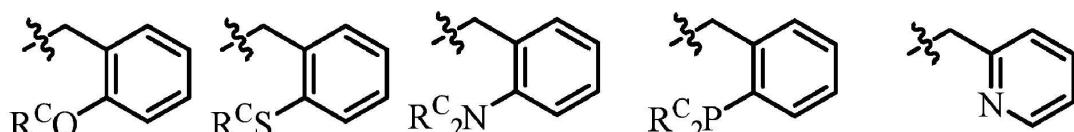
40

【0047】

本開示は、Xが、

【0048】

【化8】



50

**【 0 0 4 9 】**

からなる群から選択されることを除いて、本明細書において記載される任意の実施形態によるプロセスをさらに提供する。

**【 0 0 5 0 】**

本開示は、1つ以上のオレフィンモノマーがエチレンを含むことを除いて、本明細書において記載される任意の実施形態によるプロセスをさらに提供する。

**【 0 0 5 1 】**

本開示は、1つ以上のオレフィンモノマーが直鎖状 - オレフィンを含むことを除いて、本明細書において記載される任意の実施形態によるプロセスをさらに提供する。

**【 0 0 5 2 】**

本開示は、1つ以上のオレフィンモノマーが1 - オクテン、1 - ヘキセン、または1 - ブテンを含むことを除いて、本明細書において記載される任意の実施形態によるプロセスをさらに提供する。

10

**【 0 0 5 3 】**

本開示は、1つ以上のオレフィンモノマーがジエン、例えば、排他的ではないが、デカジエン、オクタジエン、ヘキサジエン、ブタジエン、イソブレンであることを除いて、本明細書において記載される任意の実施形態によるプロセスをさらに提供する。

**【 0 0 5 4 】**

本開示は、1つ以上の触媒が以下：

**【 0 0 5 5 】**

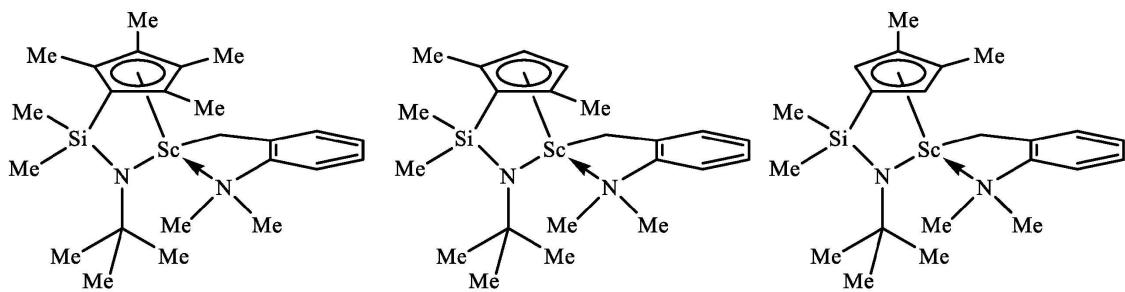
20

30

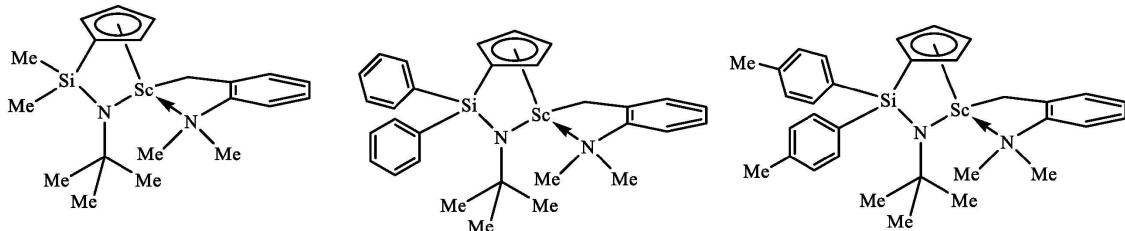
40

50

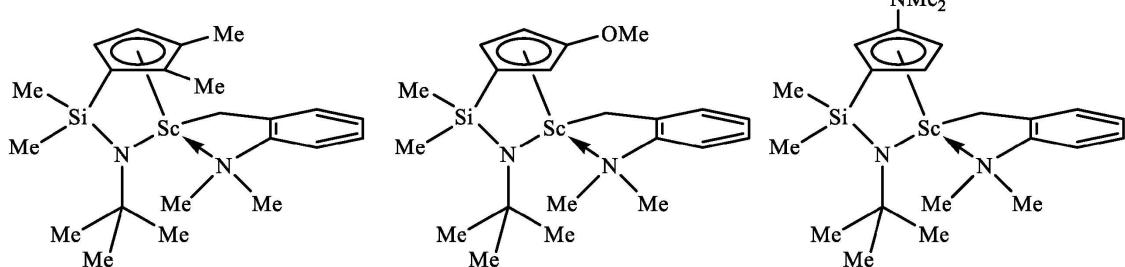
【化 9 - 1】



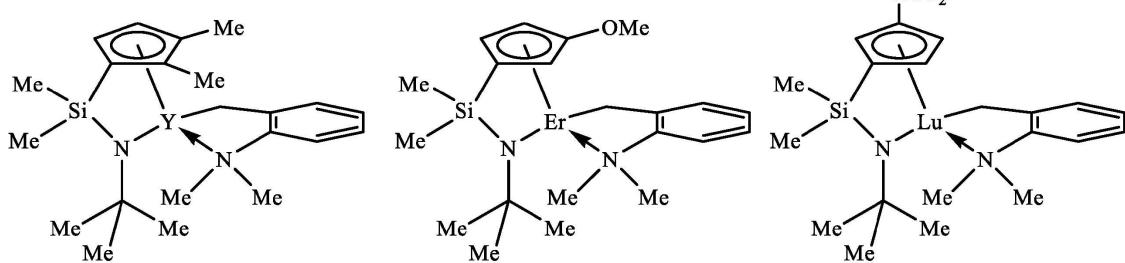
10



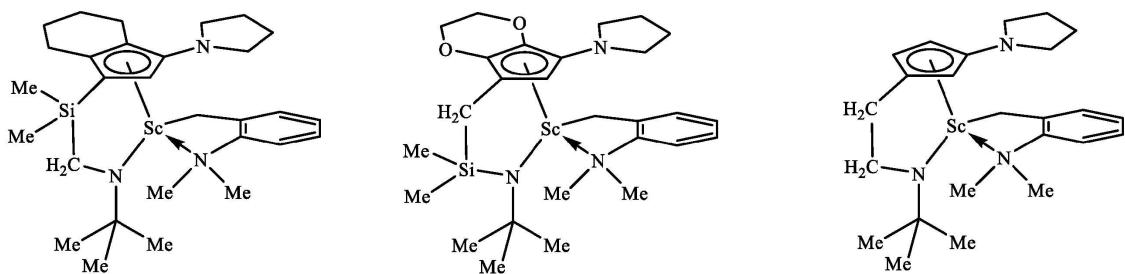
20



30



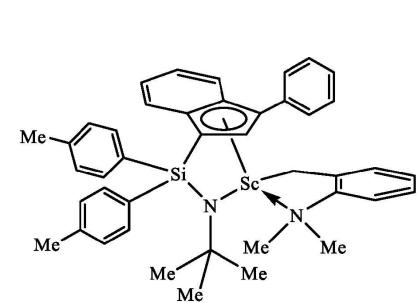
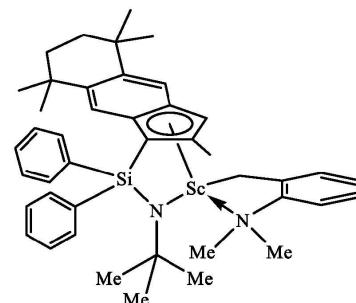
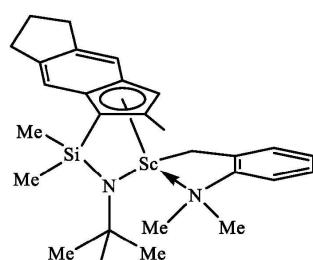
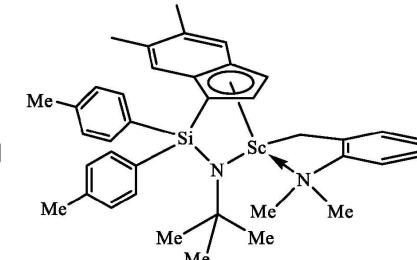
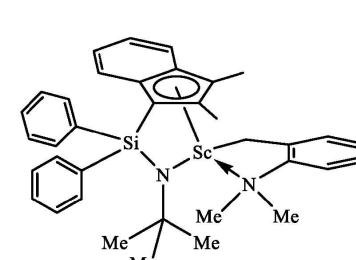
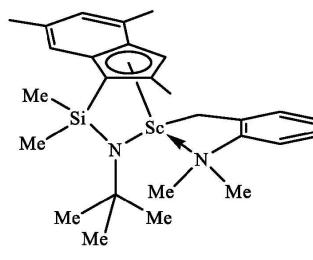
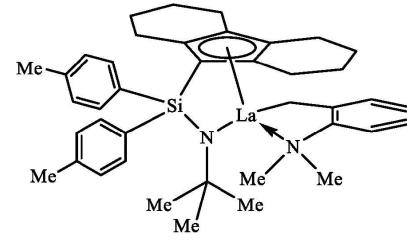
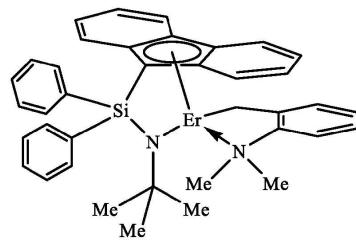
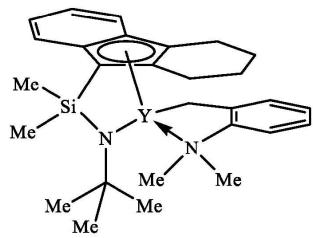
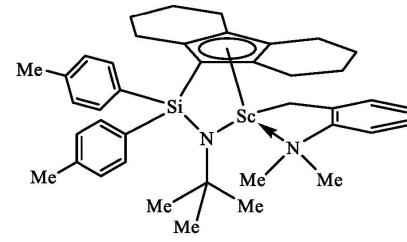
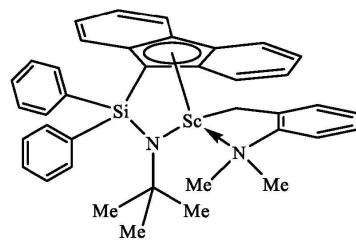
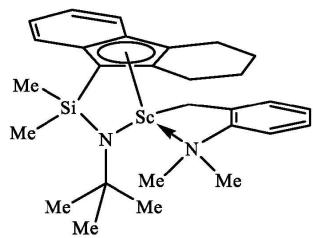
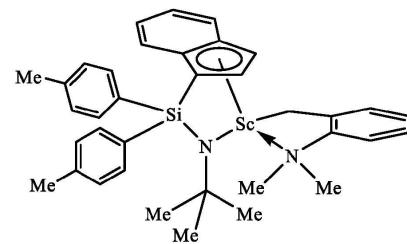
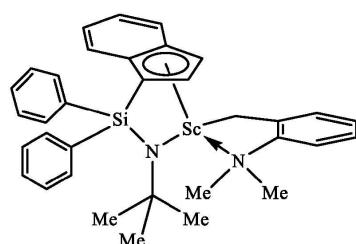
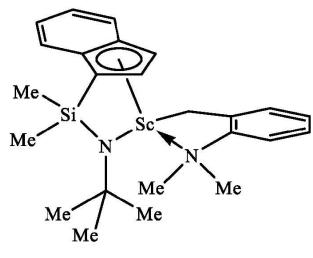
40



【 0 0 5 6 】

50

【化 9 - 2】



【 0 0 5 7 】

10

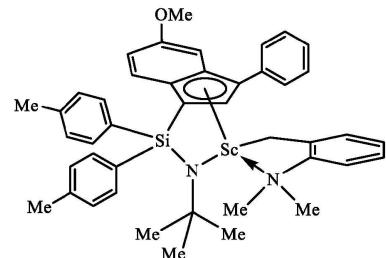
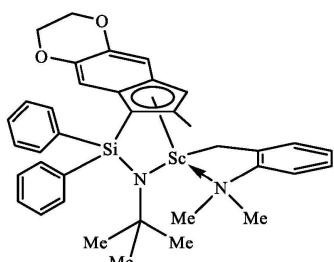
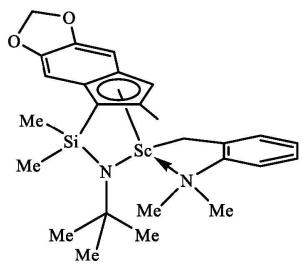
20

30

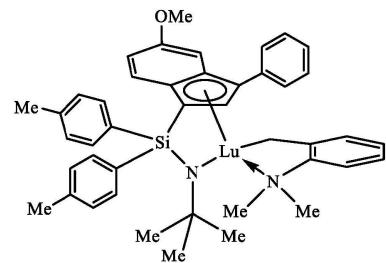
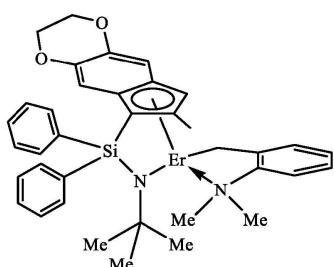
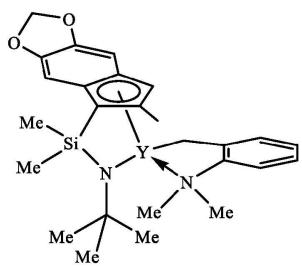
40

50

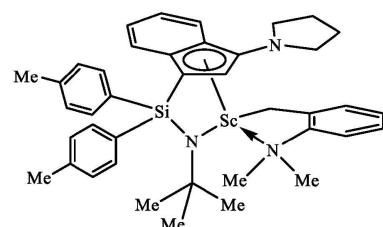
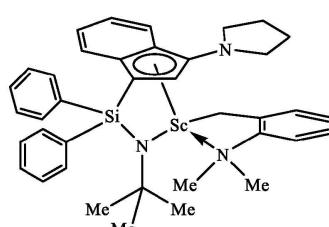
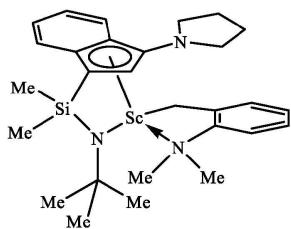
【化 9 - 3】



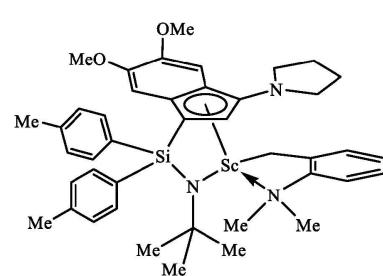
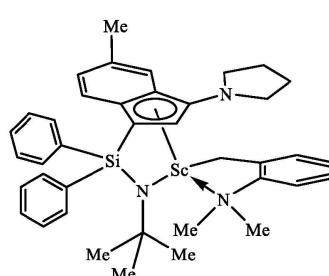
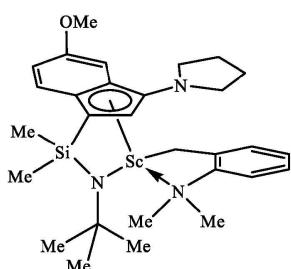
10



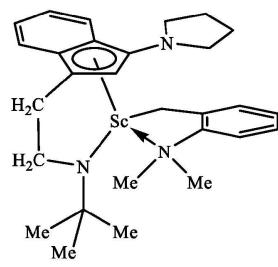
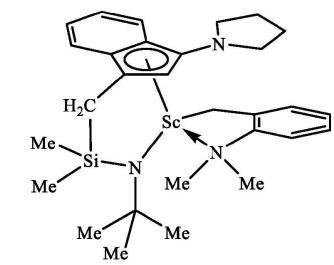
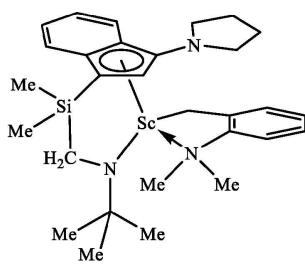
20



30



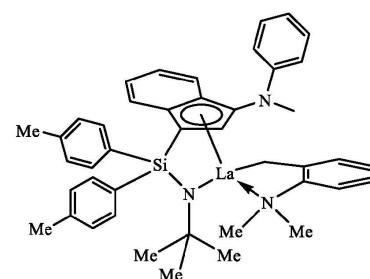
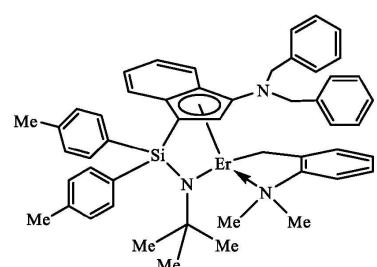
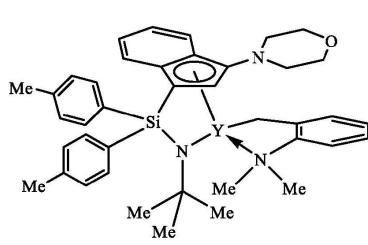
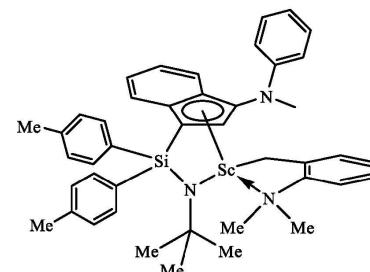
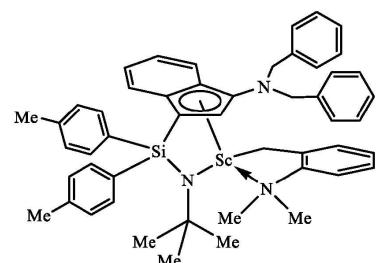
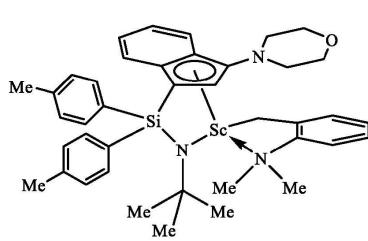
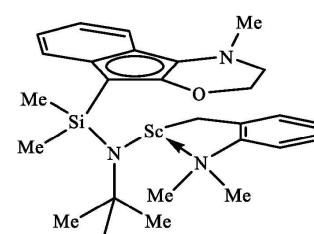
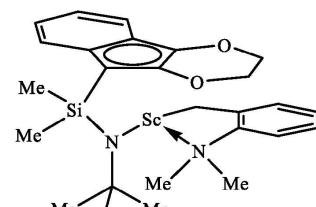
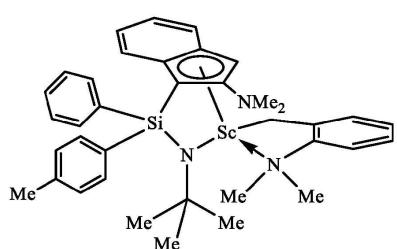
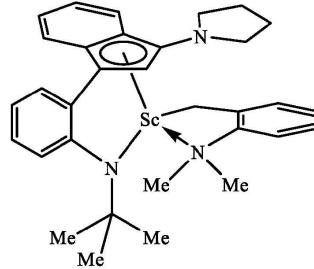
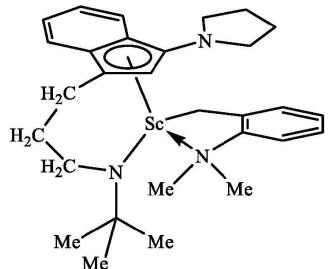
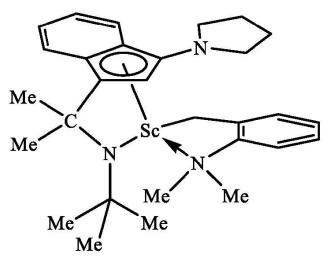
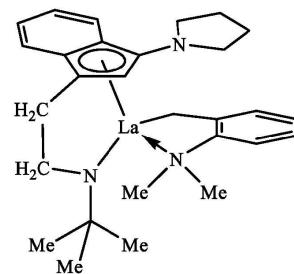
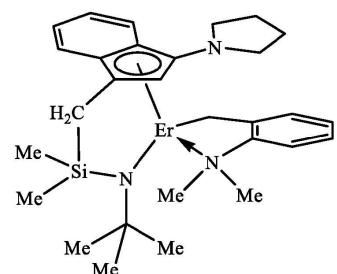
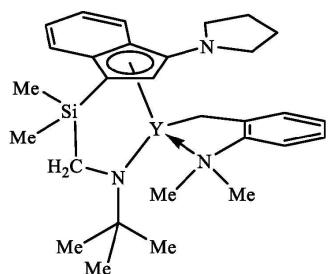
40



【 0 0 5 8 】

50

【化 9 - 4】



【 0 0 5 9 】

10

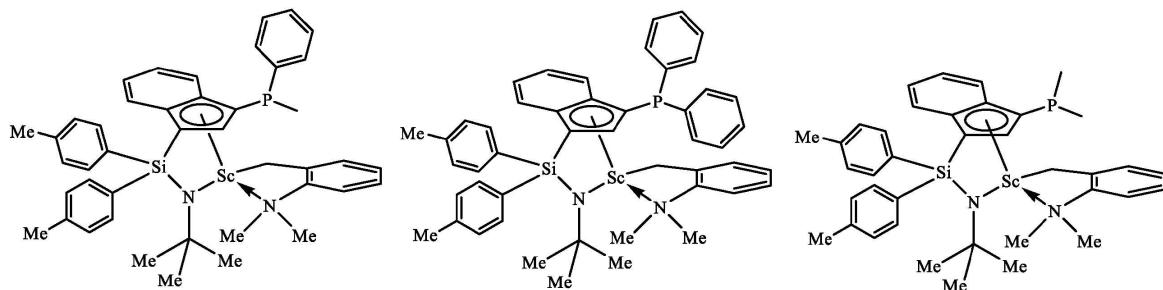
20

30

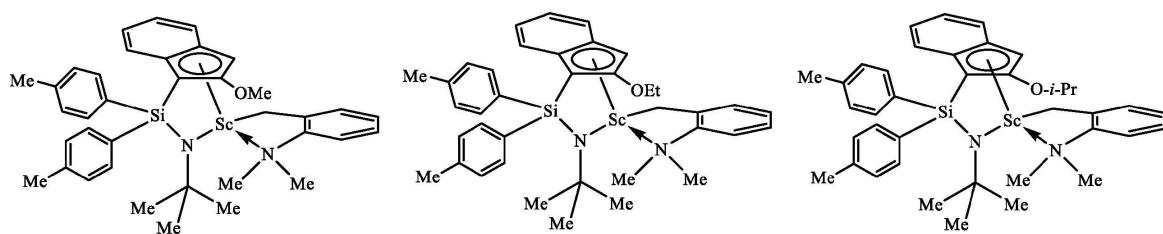
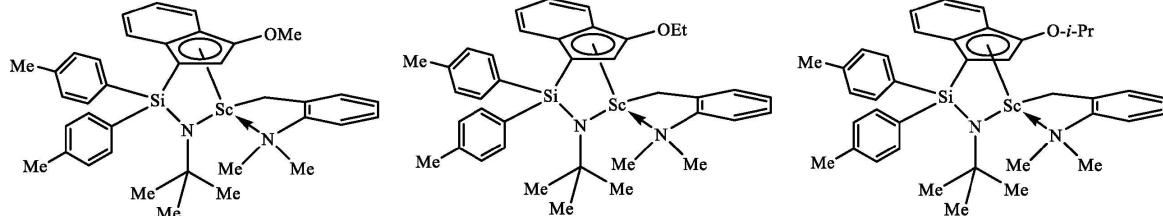
40

50

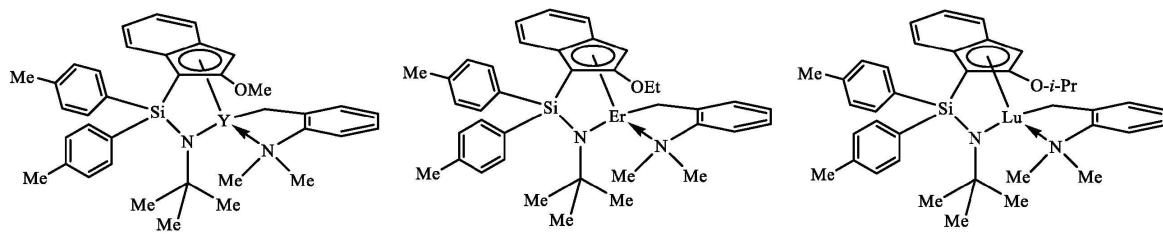
【化 9 - 5】



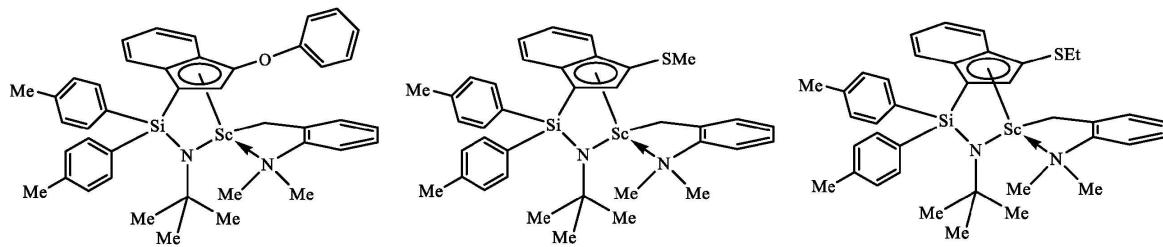
10



20



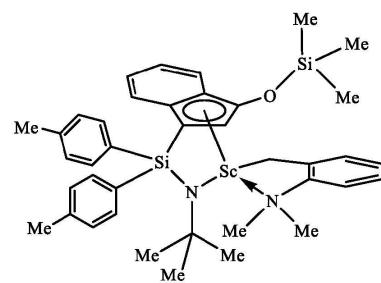
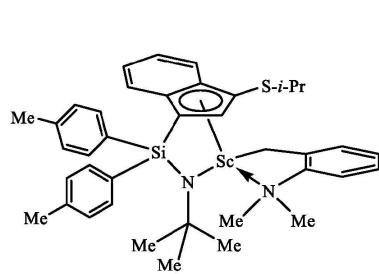
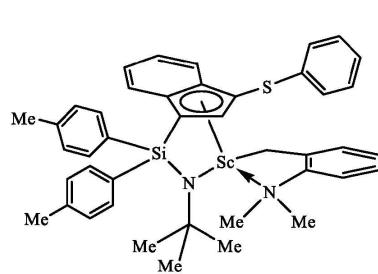
30



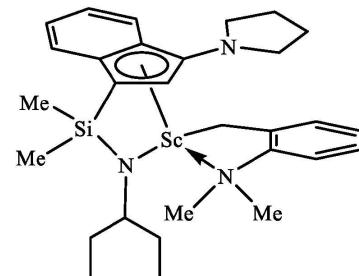
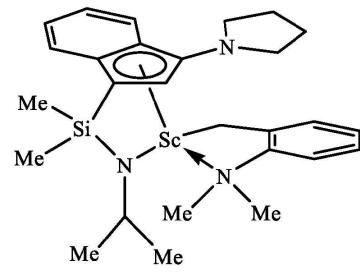
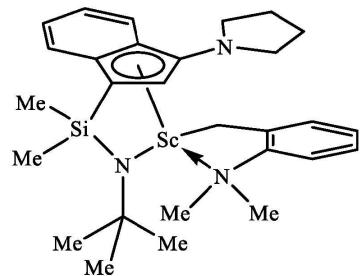
【 0 0 6 0 】

40

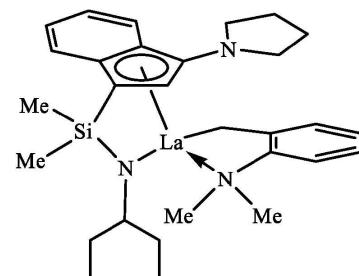
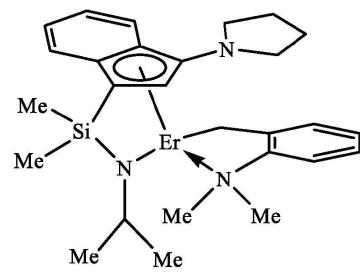
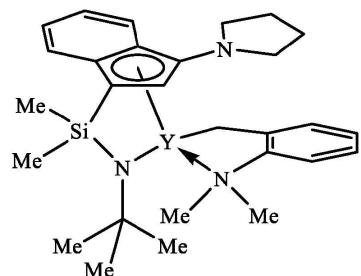
【化 9 - 6】



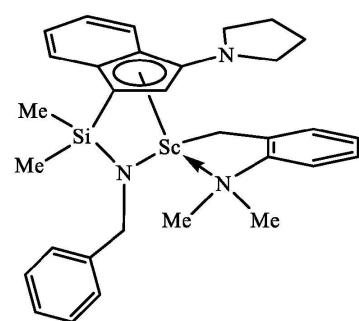
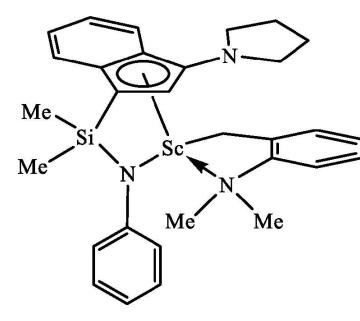
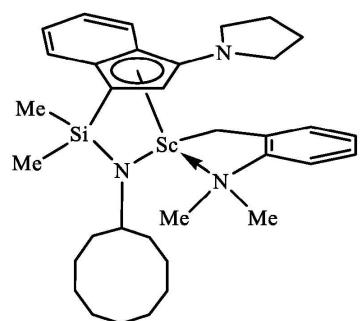
10



20



30

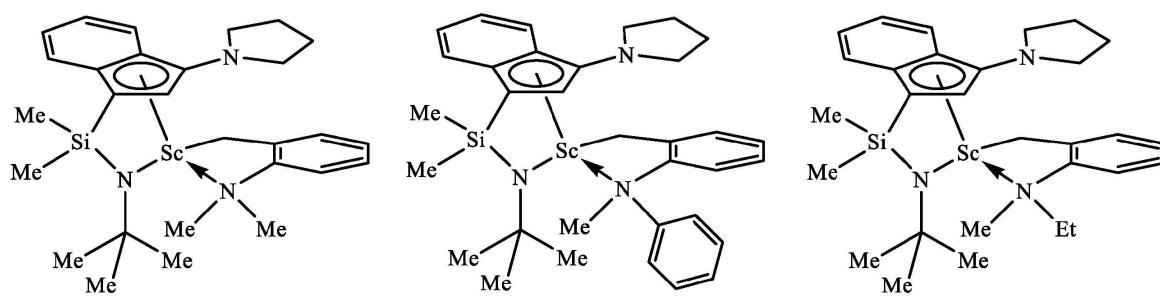


【 0 0 6 1 】

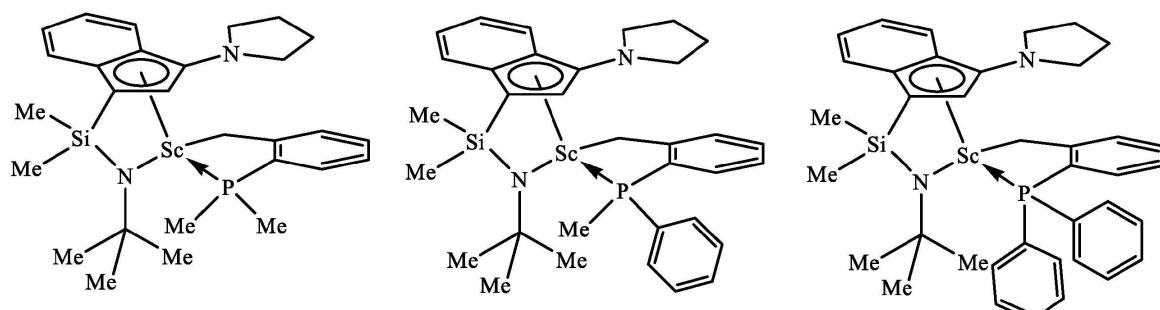
40

50

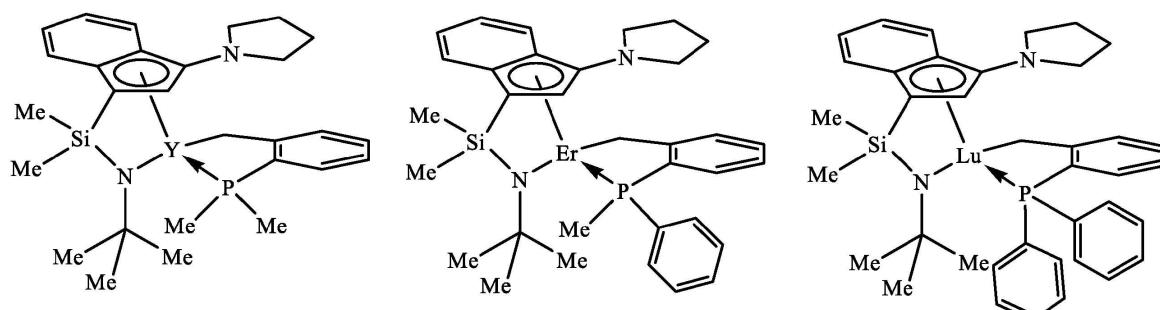
【化 9 - 7】



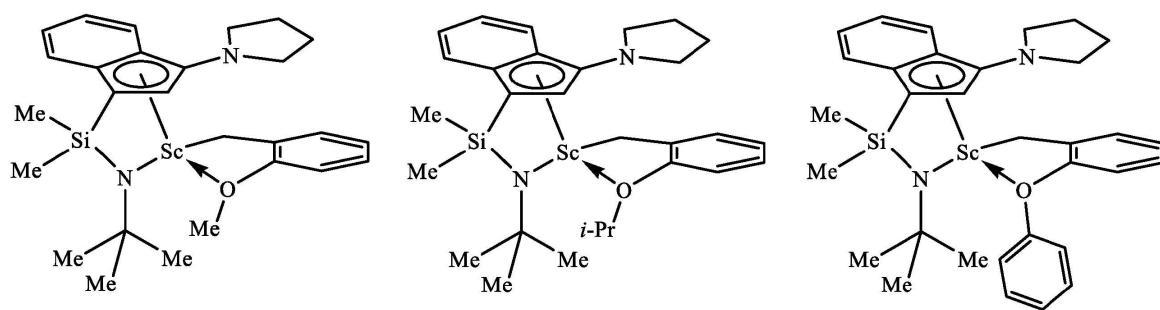
10



20



30

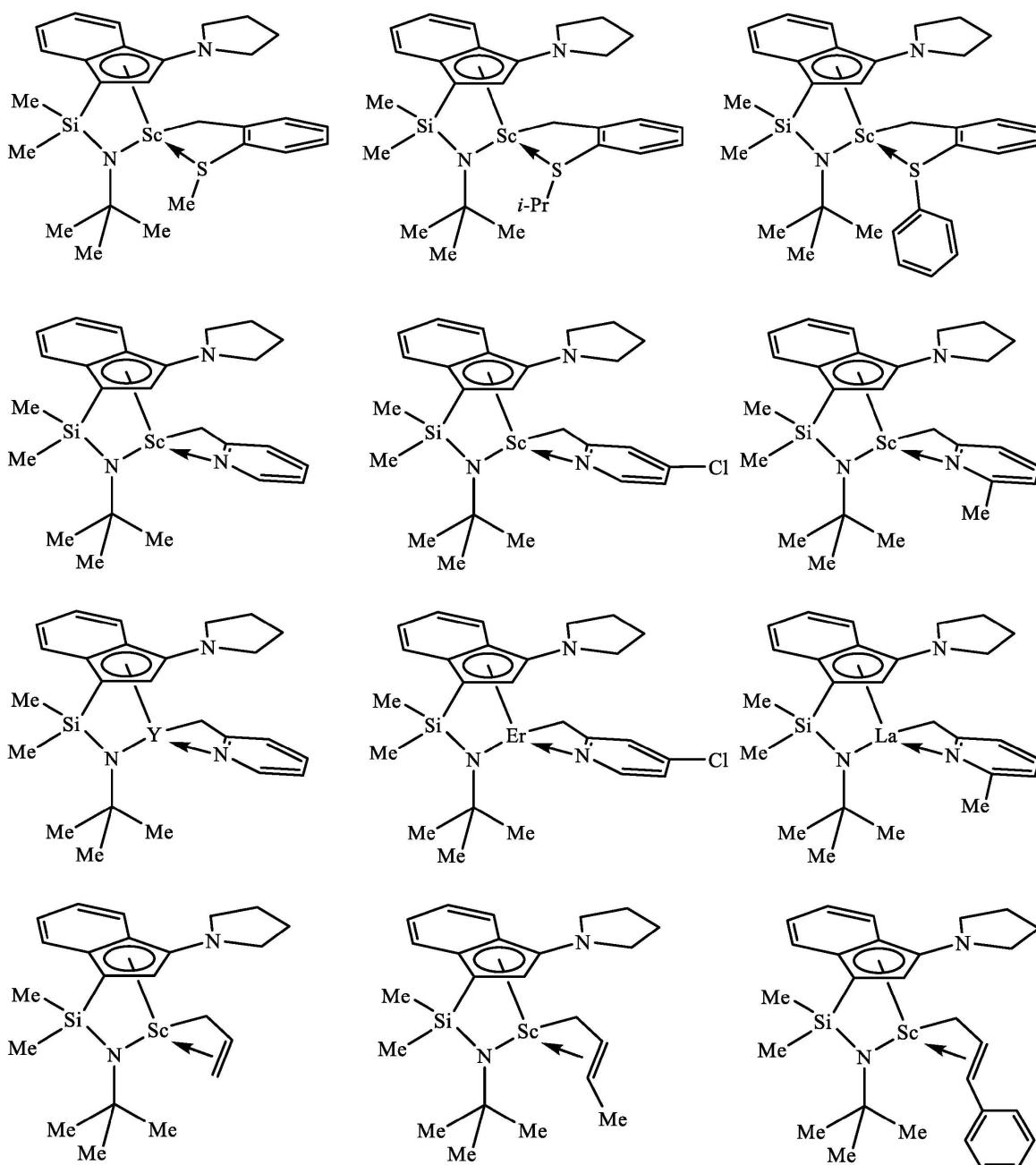


【0062】

40

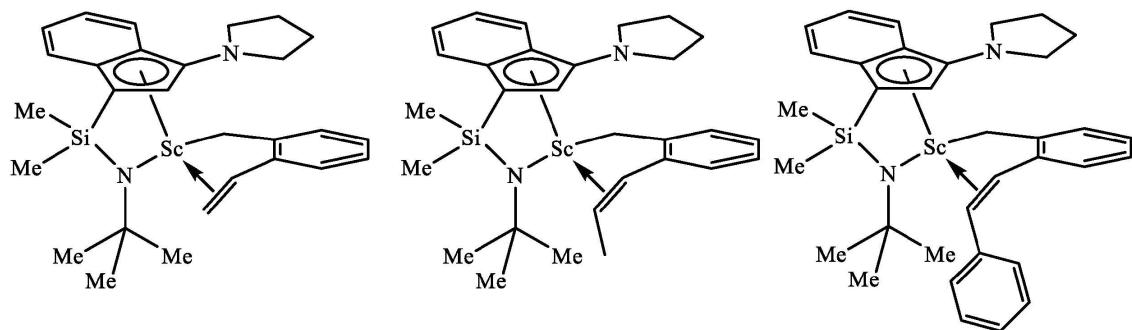
50

【化 9 - 8】

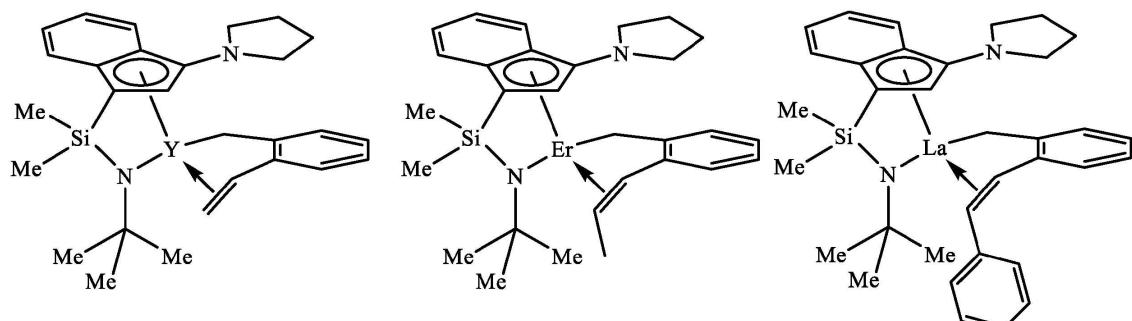


【0063】

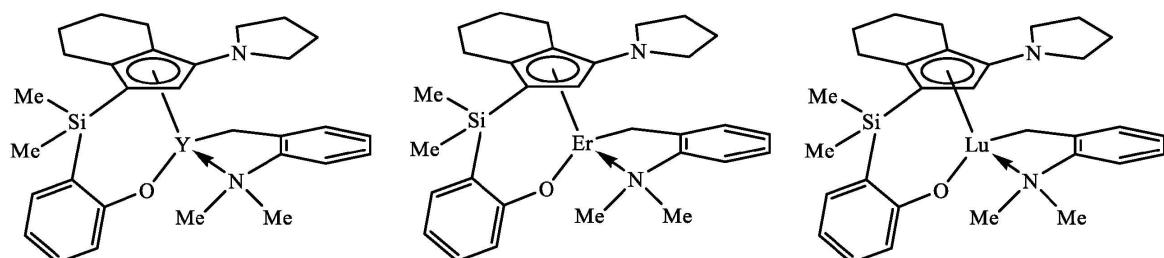
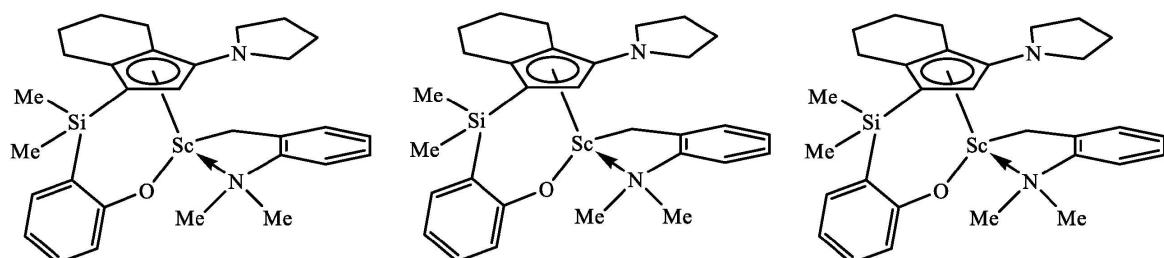
【化 9 - 9】



10



20



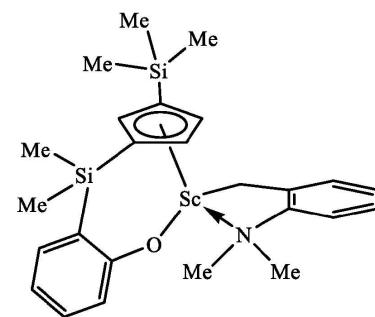
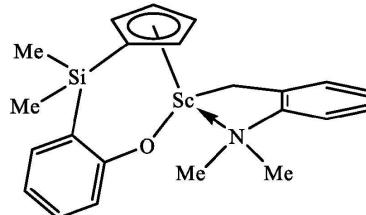
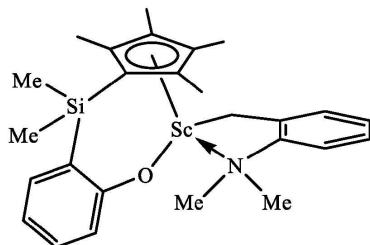
30

【0064】

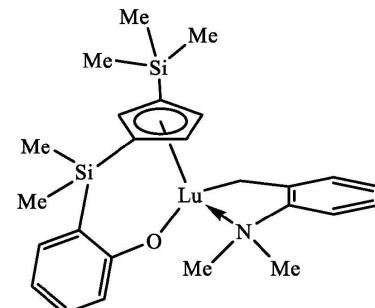
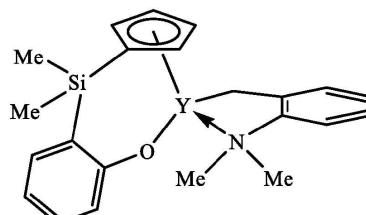
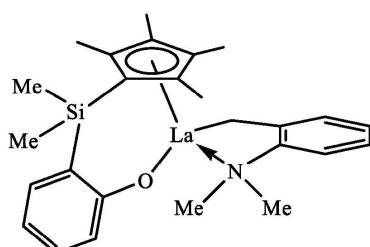
40

50

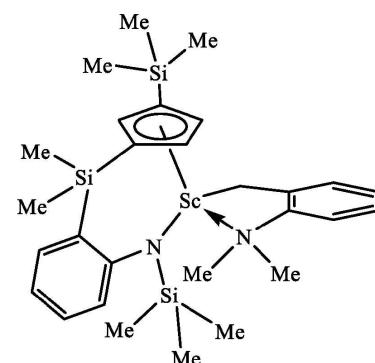
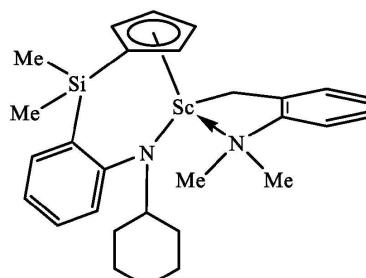
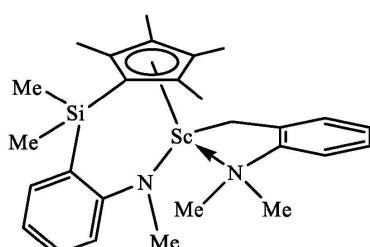
## 【化 9 - 10】



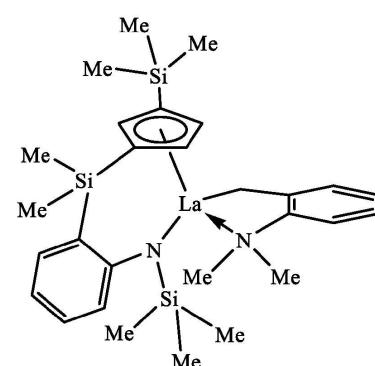
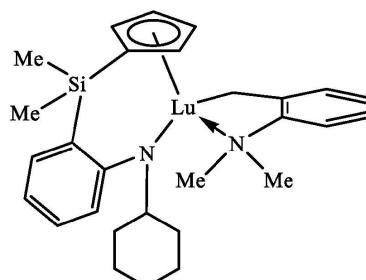
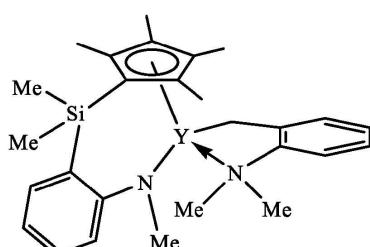
10



20



30



40

## 【0065】

のうちの1つ以上を含むことを除いて、本明細書において記載される任意の実施形態によるプロセスをさらに提供する。

## 【0066】

本開示は、プロセスが、溶液相重合プロセス、気相重合プロセス、及びスラリー相重合からなる群から選択される1つ以上の重合プロセスにおいて実施されることを除いて、本明細書において記載される任意の実施形態によるプロセスをさらに提供する。気相プロセス及びスラリー相プロセスの場合、本明細書に記載される触媒構造は、固相担体上で使用することができ、例えば、シリカ、アルミナ、またはポリマーを用いてもよい。担体触媒を

50

調製するための方法は、多数の参考文献において開示されており、それらの例は、米国特許第4,808,561号、同4,912,075号、同5,008,228号、同4,914,253号、及び同5,086,025号であり、それらの開示は、参照として本明細書に組み込まれる。

【0067】

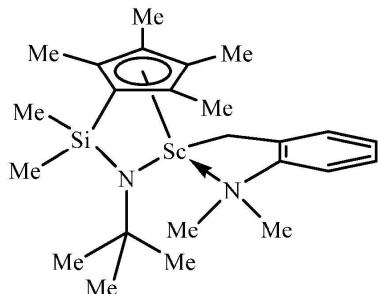
本開示は、プロセスが、直列または並列に接続される複数の反応器中で実施されることを除いて、本明細書において記載される任意の実施形態によるプロセスをさらに提供する。

【0068】

代替的な実施形態において、本発明は、1つ以上のⅢ族金属／ランタニド系触媒が、

【0069】

【化10】



10

20

【0070】

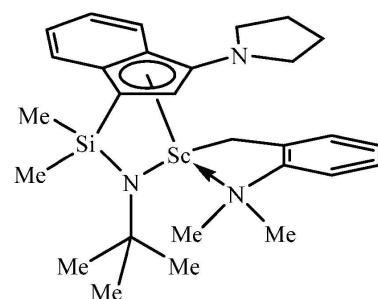
を含むことを除いて、上記実施形態のいずれかに従うポリオレフィンを生成するためのプロセスを提供する。

【0071】

代替的な実施形態において、本発明は、1つ以上のⅢ族金属／ランタニド系触媒が、

【0072】

【化11】



30

【0073】

を含むことを除いて、上記実施形態のいずれかに従うポリオレフィンを生成するためのプロセスを提供する。

【0074】

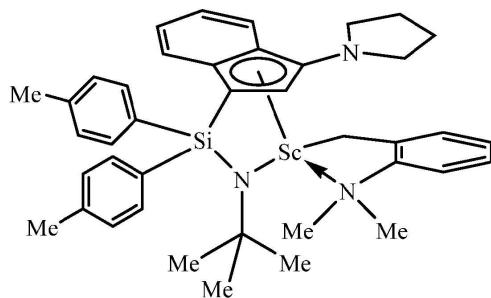
代替的な実施形態において、本発明は、1つ以上のⅢ族金属／ランタニド系触媒が、

【0075】

40

50

## 【化12】



10

## 【0076】

を含むことを除いて、上記実施形態のいずれかに従うポリオレフィンを生成するためのプロセスを提供する。

## 【0077】

本発明によるⅢ族金属／ランタニド系触媒系は、その中性状態において1つ以上のオレフィンモノマーを重合し、二水素または他のいかなる活性化剤も必要としない。二水素非含有条件下で反応を実施する能力により、二水素の存在下での重合プロセスに対して、著しく高い分子量を有するポリオレフィンの生成が可能になる。

## 【0078】

上述のように、1つ以上のⅢ族金属／ランタニド系触媒は、その中性（無電荷）状態で触媒活性であり、活性化される、活性化剤、例えば、修飾メチルアルミニキサン（MMAO）、トリエチルアルミニウム（TEA）、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン（FAB）、ビス（水素添加タローアルキル）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（[（C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>）<sub>2</sub>M<sub>g</sub>NH]<sup>+</sup>[（C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>）<sub>4</sub>B]<sup>-</sup>）<sup>20</sup>、二水素、及び任意のそれらの組み合わせを必要としない。

## 【0079】

本発明のプロセスを介して生成されるポリオレフィン組成物

本発明によるプロセスを介して生成されるポリオレフィン組成物は、重合条件下で、上述のように、1つ以上のⅢ族金属／ランタニド系触媒系の存在下で、1つ以上のオレフィンモノマーの反応生成物を含み、ポリオレフィン組成物は、5,000g/mol以上の分子量、M<sub>w</sub>、及び2以上の分子量比、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>を呈し、1つ以上のⅢ族金属／ランタニド系触媒は、触媒において、金属1グラム当たり10,000g以上のポリオレフィンの効率を呈する。<sup>30</sup>

## 【0080】

本発明によるポリオレフィン組成物は、例えば、エチレン系ポリマー、例えば、エチレンのホモポリマー及び／またはインターポリマー（コポリマーを含む）、ならびに任意選択で、1つ以上のコモノマー、例えば、-オレフィンであり得る。このようなエチレン系ポリマーは、0.850～0.973g/cm<sup>3</sup>の範囲で、密度を有することができる。0.850～0.973g/cm<sup>3</sup>のすべての個々の値及び部分範囲は、本明細書において含まれ、かつ本明細書において開示され、例えば、密度は、下限の0.850、0.8<sup>40</sup>80、0.885、0.900、0.905、0.910、0.915、または0.920g/cm<sup>3</sup>～上限の0.973、0.963、0.960、0.955、0.950、0.925、0.920、0.915、0.910、または0.905g/cm<sup>3</sup>であり得る。

## 【0081】

一実施形態において、このようなエチレン系ポリマーは、2.0以上の範囲で、分子量分布（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）（従来のGPC法に従って測定）を有することができる。2以上のすべての個々の値及び部分範囲は、本明細書において含まれ、かつ本明細書において開示され、例えば、エチレン／-オレフィンインターポリマーは、2～20の範囲で分子量分布（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）を有してもよく、または代替的に、エチレン／-オレフィンインターポ<sup>50</sup>

リマーは、2～5の範囲で分子量分布( $M_w / M_n$ )を有してもよい。

【0082】

一実施形態において、このようなエチレン系ポリマーは、5,000g/モル以上、例えば、100,000～500,000g/モルの範囲で、分子量( $M_w$ )を有することができる。

【0083】

一実施形態において、このようなエチレン系ポリマーは、0.1～200g/10分の範囲で、メルトインデックス( $I_2$ )を有することができる。0.1～200g/10分のすべての個々の値及び部分範囲は、本明細書において含まれ、かつ本明細書において開示され、例えば、メルトインデックス( $I_2$ )は、下限の0.1、0.2、0.5、0.6、0.8、1、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、10、15、20、30、40、50、60、80、90、100、または150g/10分～上限の0.9、1、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、10、15、20、30、40、50、60、80、90、100、150、または200g/10分であり得る。

10

【0084】

一実施形態において、このようなエチレン系ポリマーは、5～30の範囲で、メルトフロー比( $I_{10} / I_2$ )を有することができる。5～30のすべての個々の値及び部分範囲は、本明細書において含まれて、かつ本明細書において開示され、例えば、メルトフロー比( $I_{10} / I_2$ )は、下限の5、5.5、6、6.5、8、10、12、15、20、または25～上限の5.5、6、6.5、8、10、12、15、20、25、または30であり得る。

20

【0085】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、エチレン系ポリマーの100万部当たり少なくとも0.01重量部の金属残基、及び/または1つ以上のIII族金属/ランタニド系触媒系から残存する金属酸化物残基をさらに含んでもよい。エチレン系ポリマー中の1つ以上のIII族金属/ランタニド系触媒系から残存する金属残基及び/または金属酸化物残基は、参照標準に較正されたX線蛍光(XRF)によって測定されてもよい。

【0086】

エチレン系ポリマーは、1つ以上の-オレフィンコモノマーから誘導される40重量パー-セント未満の単位を含んでもよい。25重量パー-セント未満からのすべての個々の値及び部分範囲は、本明細書において含まれ、かつ本明細書において開示され、例えば、エチレン系ポリマーは、1つ以上の-オレフィンコモノマーから誘導される15重量パー-セント未満の単位、または代替的に、1つ以上の-オレフィンコモノマーから誘導される10重量パー-セント未満の単位、または代替的に、1つ以上の-オレフィンコモノマーから誘導される1～40重量パー-セントの単位、または代替的に、1つ以上の-オレフィンコモノマーから誘導される1～10重量パー-セントの単位を含んでもよい。

30

【0087】

-オレフィンコモノマーは、典型的に、20個以下の炭素原子を有する。例えば、-オレフィンコモノマーは、好ましくは、3～10個の炭素原子、より好ましくは、3～8個の炭素原子を有してもよい。例示的な-オレフィンコモノマーとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、及び4-メチル-1-ペンテンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。1つ以上の-オレフィンコモノマーは、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、及び1-オクテンから、または代替的に、1-ヘキセン及び1-オクテンからなる群から選択されてもよい。

40

【0088】

エチレン系ポリマーは、エチレンから誘導される少なくとも60重量パー-セントの単位を含んでもよい。少なくとも60重量パー-セントからのすべての個々の値及び部分範囲は、本明細書において含まれ、かつ本明細書において開示され、例えば、エチレン系ポリマー

50

は、エチレンから誘導される少なくとも 75 重量パーセントの単位、または代替的に、エチレンから誘導される少なくとも 85 重量パーセントの単位、または代替的に、エチレンから誘導される少なくとも 90 重量パーセントの単位、または代替的に、エチレンから誘導される少なくとも 80 ~ 100 重量パーセントの単位、または代替的に、エチレンから誘導される少なくとも 90 ~ 100 重量パーセントの単位を含んでもよい。

【 0089 】

本発明による重合プロセス

本発明による重合プロセスとしては、1つ以上の従来の反応器、例えば、ループ反応器、等温反応器、流動層反応器、攪拌槽反応器、バッチ式反応器を並列、直列、及び／または任意のそれらの組み合わせで使用する溶液重合プロセス、粒子形成重合プロセス、及びそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【 0090 】

一実施形態において、本発明によるポリオレフィン組成物は、例えば、1つ以上のループ反応器、等温反応器、及びそれらの組み合わせを使用する溶液相重合プロセスを介して生成されてもよい。

【 0091 】

一般に、溶液相重合プロセスは、30 ~ 300 、例えば、120 ~ 215 の範囲の温度で、かつ 300 ~ 1500 psi 、例えば、400 ~ 750 psi の範囲の圧力で、1つ以上の十分に攪拌された反応器、例えば、1つ以上のループ反応器または1つ以上の球状等温反応器中で行われる。溶液相重合プロセスにおける滞留時間は、典型的に、2 ~ 30 分、例えば、10 ~ 20 分の範囲である。エチレン、1つ以上の溶媒、1つ以上のⅢ族金属／ランタニド系触媒系、及び任意選択で、1つ以上のコモノマーは、任意の活性化剤の不在下で、1つ以上の反応器に連続的に供給される。例示的な溶媒としては、イソパラフィンが挙げられるが、これに限定されるものではない。例えば、このような溶媒は、ISOPAR E という名称で ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas から市販されている。次いで、エチレン系ポリマー及び溶媒の得られた混合物は、反応器から取り出され、エチレン系ポリマーが単離される。溶媒は、典型的に、溶媒回収ユニット、すなわち熱交換器及び気液分離器ドラムを介して回収され、次いで、重合系に戻って再利用される。

20

【 0092 】

一実施形態において、エチレン系ポリマーは、単一の反応器系、例えば、二重ループ反応器系中の溶液重合を介して生成されてもよく、エチレン及び任意選択で、1つ以上の - オレフィンは、本明細書において記載されるように、1つ以上のⅢ族金属／ランタニド系触媒系の存在下で、かつ任意の活性化剤の不在下で重合させる。一実施形態において、エチレン系ポリマーは、二重反応器系、例えば、二重ループ反応器系中の溶液重合を介して生成されてもよく、エチレン及び任意選択で、1つ以上の - オレフィンは、任意の活性化剤の不在下において、1つ以上のⅢ族金属／ランタニド系触媒系の存在下で重合させる。一実施形態において、エチレン系ポリマーは、二重反応器系、例えば、二重ループ反応器系中の溶液重合を介して生成されてもよく、エチレン及び任意選択で、1つ以上の - オレフィンは、両方の反応器において、本明細書において記載されるように、1つ以上のⅢ族金属／ランタニド系触媒系の存在下で、かつ任意の活性化剤の不在下で重合させる。

30

【 0093 】

エチレン系ポリマーは、1つ以上の添加剤をさらに含んでもよい。このような添加剤としては、帯電防止剤、カラーエンハンサ、染料、潤滑油、顔料、一次酸化防止剤、二次酸化防止剤、加工助剤、UV 安定剤、及びそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。本発明のエチレン系ポリマーは、任意の量の添加剤を含有してもよい。エチレン系ポリマーは、エチレン系ポリマー及び1つ以上の添加剤の重量に基づいて、合計約 0 ~ 約 10 重量パーセントのこのような添加剤を妥協してもよい。エチレン系ポリマーは、充填剤をさらに妥協してもよく、充填剤としては、有機または無機充填剤が挙

40

50

げられるが、これらに限定されるものではない。このような充填剤、例えば、炭酸カルシウム、タルク、Mg(OH)<sub>2</sub>は、本発明のエチレン系ポリマーならびに1つ以上の添加剤及び/または充填剤の重量に基づいて、約0~約20のレベルで存在し得る。エチレン系ポリマーは、1つ以上のポリマーとさらに配合され、配合物を形成してもよい。

【実施例】

【0094】

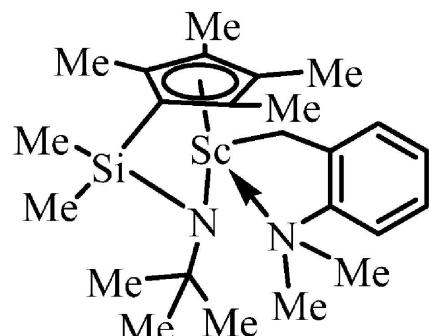
以下の実施例により本発明を例証するが、本発明の範囲を限定することを意図しない。

【0095】

1) 以下の式を有する第1のIII族金属/ランタニド系触媒系(触媒2)の合成:

【0096】

【化13】



10

20

【0097】

窒素充填グローブボックスにおいて、以下の式を有する第1の配位子の溶液:トルエン(5mL)中のN-tert-ブチル-1,1-ジメチル-1-(2,3,4,5-テトラメチルシクロヘキサ-2,4-ジエン-1-イル)シランアミン(0.377g、1.5mmol、1当量)をトルエン(5mL)中のSc(CH<sub>2</sub>-o-NMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(0.671g、1.5mmol、1当量)の溶液に滴下した。反応物をキャップし90

で32時間攪拌して、その後、<5%の第1の配位子が残存した。すべての揮発物を真空中で除去して、赤油を得た。ヘキサン(40mL)を油上へ積層させ、混合物を-30

の冷凍庫中で66時間冷却し、固体の沈殿物を得た。固体を濾過し、冷ヘキサンで洗浄し、真空中で乾燥して、淡褐色固体を得た(338mg、53%収率)。

<sup>1</sup>H NMR(500MHz, ベンゼン-d<sub>6</sub>) 7.07 (ddd, J = 7.7, 1.6, 0.6Hz, 1H), 6.98 (td, J = 7.5, 1.3Hz, 1H), 6.75 (ddd, J = 8.1, 7.3, 1.6Hz, 1H), 6.55 (dd, J = 8.0, 1.0Hz, 2H), 2.22 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.85 (s, 3H), 1.55 (d, J = 11.1Hz, 1H), 1.49 (d, J = 11.1Hz, 1H), 1.32 (s, 3H), 1.13 (s, 9H), 0.80 (s, 3H), 0.69 (s, 3H)。

<sup>13</sup>C NMR(126MHz, ベンゼン-d<sub>6</sub>) 143.21, 140.58, 131.07, 130.22, 128.00,

126.43, 125.14, 124.25, 121.33, 117.90, 108.84, 53.94, 45.64, 44.49 (br, ベンジルCH<sub>2</sub>), 44.39, 35.98, 13.83, 3.61, 11.26, 10.86, 7.87, 7.84。

30

【0098】

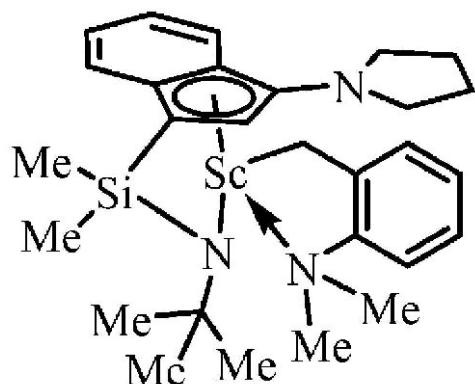
2) 以下の式を有する第2のIII族金属/ランタニド系触媒系(触媒3)の合成:

【0099】

40

50

## 【化14】



10

## 【0100】

窒素充填グローブボックスにおいて、以下の式を有する第2の配位子の溶液：トルエン-d<sub>8</sub> (2.5 mL) 中の N-tert-ブチル-1,1-ジメチル-1-(3-(ピロリジン-1-イル)-1H-インデン-1-イル)シランアミン (0.211 g, 0.670 mmol, 1当量) をトルエン-d<sub>8</sub> (2.5 mL) 中の Sc(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O-NMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (0.300 g, 0.670 mmol, 1当量) の溶液に滴下した。反応物をキャップし90 で18時間攪拌して、暗橙色溶液を得た。すべての揮発物を真空中で除去して、暗橙色油を得た。ヘキサン (15 mL) を油上へ積層させ、混合物を-30 の冷凍庫中で数日間冷却し、固体の沈殿物を得た。固体を濾過し、冷(-30)ヘキサン (3×5 mL) で洗浄し、真空中で乾燥して、金粉末として生成物を得た (0.144 mg, 44% 収率)。生成物は、平衡状態の2つの異性体の混合物であり、周囲温度でおよそ3:1の比であった。主な異性体：<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, ベンゼン-d<sub>6</sub>)

7.78-7.73 (m, 1H), 7.60-7.55 (m, 1H), 7.07 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 6.98-6.92 (m, 1H), 6.77 (ddd, J = 8.7, 6.5, 1.1 Hz, 1H), 6.72-6.65 (m, 2H), 6.48 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 6.11 (s, 1H), 3.37-3.25 (m, 4H), 1.93 (d, J = 11.3 Hz, 1H), 1.76 (s, 3H), 1.76 (s, 3H), 1.68-1.61 (m, 4H), 1.14 (d, J = 11.2 Hz, 1H), 0.85 (s, 9H), 0.85 (s, 3H), 0.80 (s, 3H)。<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, ベンゼン-d<sub>6</sub>) 144.50, 140.66, 140.54, 132.28, 131.18, 128.16, 124.36, 123.96, 121.78, 121.66, 121.31, 118.92, 118.54, 107.52, 92.77, 54.30, 50.82, 47.08, 44.02, 40.79, 35.26, 25.30, 5.99, 3.89。微量の異性体：<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, ベンゼン-d<sub>6</sub>)

7.94-7.90 (m, 1H), 7.60-7.56 (m, 1H), 7.09-7.05 (m, 1H), 6.97-6.92 (m, 2H), 6.91-6.86 (m, 1H), 6.72-6.64 (m, 1H), 6.59-6.54 (m, 1H), 5.74 (s, 1H), 3.04-2.79 (m, 4H), 2.31 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 1.50-1.39 (m, 4H), 1.12 (d, J = 11.5 Hz, 1H), 0.94 (s, 3H), 0.92 (s, 9H), 0.72 (s, 3H), 0.35 (d, J = 11.5 Hz, 1H)。<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, ベンゼン-d<sub>6</sub>) 144.90, 140.98, 138.75, 133.01, 131.41, 128.01, 124.92, 123.43, 122.59, 122.09, 121.22, 119.91, 118.00, 105.82, 93.39, 54.07, 51.08, 45.69, 43.73, 40.94, 35.37, 24.73, 5.18, 4.40。C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>N<sub>3</sub>ScSiの計算値：C, 68.40; H, 8.20; N, 8.55。実測値：C, 68.37; H, 8.30; N, 8.53。

20

## 【0101】

30

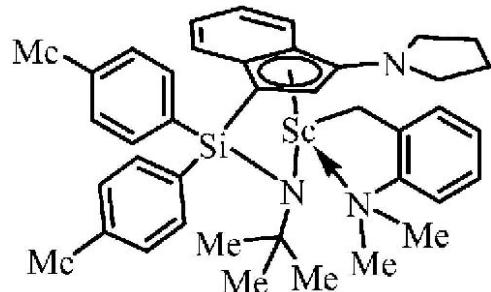
40

50

3) 以下の式を有する第3のIII族金属/ランタニド系触媒系(触媒4)の合成:

【0102】

【化15】



10

【0103】

窒素充填グローブボックスにおいて、以下の式を有する第3の配位子の溶液:トルエン(5 mL)中のN-tert-ブチル-1-(3-(ピロリジン-1-イル)-1H-インデン-1-イル)-1,1-ジ-p-トリルシランアミン(0.700 g、1.5 mmol 1、1当量)をトルエン(5 mL)中のSc(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O-NMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(0.671 g、1.5 mmol 1、1当量)の溶液に滴下した。反応物をキャップし90で18時間攪拌した。すべての揮発物を真空中で除去して、赤油を得た。ヘキサン(40 mL)を油上へ積層させ、混合物を-30の冷凍庫中で19時間冷却し、固体の沈殿物を得た。固体を濾過し、ヘキサン(3×10 mL)で洗浄し、真空中で乾燥して、黄色粉末を得た(755 mg、78%収率)。生成物は、平衡状態の2つの異性体の混合物であり、周囲温度でおよそ4:1の比であった。主な異性体: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, ベンゼン-d<sub>6</sub>) 8.20 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 8.18 (d, J = 6.5 Hz, 2H), 7.54 - 7.50 (m, 1H), 7.21 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.18 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.14 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.03 - 6.97 (m, 2H), 6.74 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 6.59 - 6.48 (m, 3H), 6.45 (s, 1H), 3.39 - 3.23 (m, 4H), 2.18 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 2.09 (d, J = 11.4 Hz, 1H), 1.85 (s, 3H), 1.75 (s, 3H), 1.69 - 1.60 (m, 4H), 1.21 (d, J = 11.3 Hz, 1H), 1.02 (s, 9H)。 <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, ベンゼン-d<sub>6</sub>) 144.27, 141.62, 140.61, 138.24, 138.03, 137.65, 137.58, 136.59, 136.05, 133.11, 131.64, 128.60, 128.49, 128.25, 124.68, 123.72, 122.27, 121.97, 121.46, 119.23, 118.76, 108.75, 90.63, 54.08, 50.90, 47.29, 44.52 (br, ベンジルCH<sub>2</sub>), 40.89, 35.81, 25.32, 21.24, 21.12。微量の異性体: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, ベンゼン-d<sub>6</sub>) 8.36 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 8.11 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.99 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.73 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.58 - 7.54 (m, 1H), 7.24 - 7.17 (m, 4H), 7.08 - 7.04 (m, 1H), 6.95 - 6.87 (m, 3H), 6.63 (dd, J = 8.1, 1.3 Hz, 1H), 5.65 (s, 1H), 2.94 - 2.70 (m, 4H), 2.39 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 1.39 - 1.33 (m, 4H), 1.20 (d, J = 11.8 Hz, 1H), 1.11 (s, 9H), 0.41 (d, J = 11.6 Hz, 1H)。 <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, ベンゼン-d<sub>6</sub>) 144.78, 141.16, 139.56, 138.55, 137.88, 136.91, 136.46, 136.31, 136.00, 133.31, 131.73, 128.90, 128.58, 128.06, 125.20, 123.45, 122.79, 122.72, 21.49, 120.18, 118.05, 107.39, 91.82, 53.74, 50

20

30

40

50

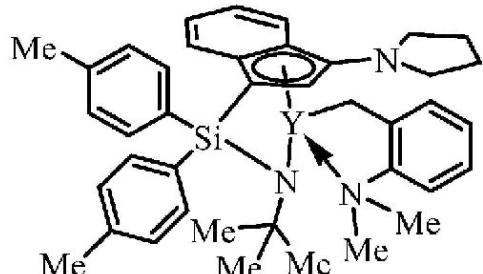
1.01, 45.97, 44.82 (br, ベンジルCH<sub>2</sub>), 41.19, 35.97, 24.69, 21.16, 21.14。C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>N<sub>3</sub>ScSiの計算値: C, 74.62; H, 7.51; N, 6.53。実測値: C, 74.29; H, 7.34; N, 6.47。

## 【0104】

4) 以下の式を有する第4のIII族金属/ランタニド系触媒系(触媒5)の合成:

## 【0105】

## 【化16】



10

## 【0106】

窒素充填グローブボックスにおいて、以下の式を有する第4の配位子の溶液:トルエン-d<sub>8</sub>(2.5mL)中のN-tert-ブチル-1-(3-(ピロリジン-1-イル)-1H-インデン-1-イル)-1,1-ジ-p-トリルシランアミン(0.350g、0.75mmol、1当量)をトルエン-d<sub>8</sub>(2.5mL)中のY(CH<sub>2</sub>-o-NMe<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(0.369g、0.75mmol、1当量)の溶液に滴下した。反応バイアルをテフロンラインされたキャップで密封し、90で23時間攪拌した。容器を室温に冷却した。すべての揮発物を真空中で除去して、濃い赤油を得た。ペンタン(15mL)を油に添加し、混合物を室温で4時間、激しく攪拌して、沈殿した微細黄色粉末の沈殿物を得た。ペンタンでの単純な層形成及び冷凍庫中の貯蔵は、評価可能な量の固体の沈殿物をもたらさないことに注意されたい-激しい攪拌が必要である。懸濁液を-30の冷凍庫中で18時間冷却した。固体を濾過し、ペンタンで洗浄し、真空中で乾燥して、黄色固体として生成物を得た(0.4g、78%収率)。<sup>1</sup>H NMR(400MHz, ベンゼン-d<sub>6</sub>) 8.28(d, J=7.4Hz, 2H), 8.06(d, J=7.4Hz, 2H), 7.50-7.46(m, 1H), 7.32-7.27(m, 1H), 7.21(d, J=7.6Hz, 2H), 7.17(d, J=7.5Hz, 2H), 7.14-7.06(m, 1H), 6.93-6.87(m, 1H), 6.59(t, J=7.1Hz, 1H), 6.55-6.51(m, 2H), 6.46(d, J=8.2Hz, 1H), 6.30(s, 1H), 3.20(br s, 4H), 2.29(d, J=9.0Hz, 1H), 2.17(s, 3H), 2.13(s, 3H), 1.79(s, 3H), 1.62(s, 4H), 1.57(s, 3H), 1.18(d, J=9.8Hz, 1H), 1.05(s, 9H)。<sup>13</sup>C NMR(126MHz, ベンゼン-d<sub>6</sub>) 144.64, 138.93(br), 138.70(br), 138.22(br), 137.96, 137.78, 136.56, 135.98, 134.74(br), 133.30, 130.67, 128.60, 128.54, 128.33, 123.10(br), 122.95(br), 121.43(br), 120.97, 120.42(br), 120.01(br), 118.26(br), 108.91, 89.78, 52.62, 51.30, 44.86(d, J=30.8Hz), 43.97(br), 39.98(br), 36.28, 25.02, 21.23, 21.15。C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>N<sub>3</sub>Si Yの計算値: C, 69.85; H, 7.03; N, 6.11。実測値: C, 69.46; H, 6.77; N, 6.01。

20

30

30

40

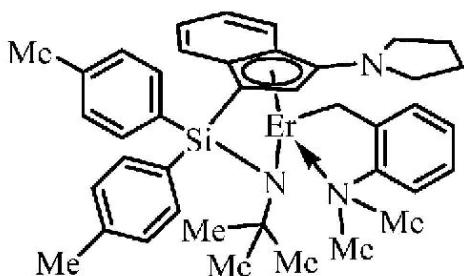
## 【0107】

5) 以下の式を有する第5のIII族金属/ランタニド系触媒系(触媒6)の合成:

50

【0108】

【化17】



10

【0109】

窒素充填グローブボックスにおいて、以下の式を有する第5の配位子の溶液：トルエン-d<sub>8</sub> (2.5 mL) 中の N - t e r t - ブチル - 1 - (3 - (ピロリジン - 1 - イル) - 1 H - インデン - 1 - イル) - 1 , 1 - ジ - p - トリルシランアミン (0.350 g, 0.75 mmol, 1当量) をトルエン-d<sub>8</sub> (2.5 mL) 中の Er (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-o-NMe<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (0.427 g, 0.75 mmol, 1当量) の溶液に滴下した。反応バイアルをテフロンラインされたキャップで密封し、90 で 14 時間攪拌した。容器を室温に冷却した。すべての揮発物を真空中で除去して、濃い橙褐色油を得た。ペンタン (15 mL) を油に添加し、混合物を室温で 4 時間、激しく攪拌して、沈殿した微細黄色粉末の沈殿物を得た。ペンタンでの単純な層形成及び冷凍庫中の貯蔵は、評価可能な量の固体の沈殿物をもたらさないことに注意されたい - 激しい攪拌が必要である。懸濁液を -30 の冷凍庫中で 18 時間冷却した。固体を濾過し、ペンタンで洗浄し、真空中で乾燥して、黄色固体として生成物を得た (0.382 g, 67% 収率)。Er は、常磁性であるため、NMR 分析を実行することができなかった。C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>ErN<sub>3</sub>Si の計算値 : C, 62.71; H, 6.31; N, 5.48。実測値 : C, 62.55; H, 6.21; N, 5.26。

20

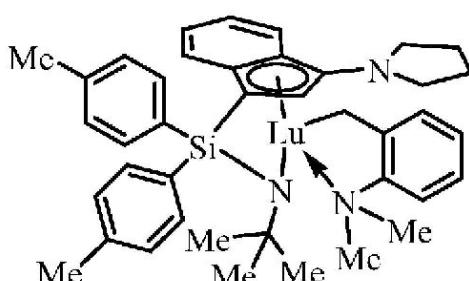
【0110】

6) 以下の式を有する第3のIII族金属 / ランタニド系触媒系 (触媒7) の合成 :

【0111】

30

【化18】



40

【0112】

窒素充填グローブボックスにおいて、以下の式を有する第6の配位子の溶液：トルエン-d<sub>8</sub> (2.5 mL) 中の N - t e r t - ブチル - 1 - (3 - (ピロリジン - 1 - イル) - 1 H - インデン - 1 - イル) - 1 , 1 - ジ - p - トリルシランアミン (0.350 g, 0.75 mmol, 1当量) をトルエン-d<sub>8</sub> (2.5 mL) 中の Lu (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-o-NMe<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (0.433 g, 0.75 mmol, 1当量) の溶液に滴下した。反応バイアルをテフロンラインされたキャップで密封し、90 で 18 時間攪拌した。容器を室温に冷却した。すべての揮発物を真空中で除去して、橙色油を得た。ペンタン (15 mL) を油に添加し、混合物を室温で 4 時間、激しく攪拌して、沈殿した微細黄色粉末の沈殿物を得た。ペンタンでの単純な層形成及び冷凍庫中の貯蔵は、評価可能な量の固体の

50

沈殿物をもたらさないことに注意されたい - 激しい攪拌が必要である。懸濁液を - 30 の冷凍庫中で 18 時間冷却した。固体を濾過し、ペンタンで洗浄し、真空中で乾燥して、黄色固体として生成物を得た (0.420 g、72% 収率)。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, ベンゼン-*d*6) δ 8.28 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 8.14 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 7.49 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H), 7.23 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 7.22 - 7.17 (m, 2 H), 7.17 - 7.11 (m, 2 H), 6.96 (t, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 6.69 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 6.60 - 6.51 (m, 2 H), 6.48 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 6.32 (s, 1 H), 3.36 - 3.15 (m, 4 H), 2.26 - 2.21 (m, 1 H), 2.20 (s, 3 H), 2.16 (s, 3 H), 1.82 (s, 3 H), 1.65 (s, 4 H), 1.63 (s, 3 H), 1.18 - 1.09 (m, 1 H), 1.03 (s, 9 H)。<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, ベンゼン-*d*6) δ 144.13, 138.61, 138.37, 138.09, 138.06, 137.86, 137.27, 136.59, 135.99, 133.40, 131.33, 128.56, 128.49, 128.41, 123.55, 123.37, 121.38, 121.21, 120.95, 119.41, 118.50, 108.68, 87.92, 52.58, 51.35, 47.21, 45.82, 40.22, 36.61, 25.06, 21.25, 21.16。

## 【0113】

## エチレン / 1 - オクテン重合手順

2 L の Parr 反応器をすべての重合実験のために使用した。反応器を電気加熱マントルを介して加熱して、水を含有する内部の蛇行冷却コイルを介して冷却した。反応器及び加熱 / 冷却システムの両方を Camille TG プロセスコンピュータによって制御し、監視した。重合または触媒構成のために使用されるすべての化学物質を精製カラムに通した。1 - オクテン、トルエン、及び Isopar - E (ExxonMobil, Inc. から入手可能な混合アルカン溶媒) を 2 つのカラム (第 1 が A 2 アルミナを含有し、第 2 が Q 5 反応物を含有する (Engelhard Chemicals Inc. から入手可能)) に通過させた。エチレンガスを 2 つのカラム (第 1 が A 204 アルミナ及び活性 4 A° モレキュラーシーブを含有し、第 2 が Q 5 反応物を含有する) に通過させた。水素ガスを Q 5 反応物及び A 2 アルミナに通過させた。窒素ガスを A 204 アルミナ、活性 4 A° モレキュラーシーブ、及び Q 5 反応物を含有する単一のカラムに通過させた。触媒溶液は、窒素充填グローブボックス中で取り扱った。

## 【0114】

Ashcroft 差圧セルを使用することによって、装入設定値に ISOPAR - E 及び 1 - オクテンをショットタンクに充填して、材料を反応器に注入した。溶媒 / コモノマーを添加した直後に、およそ 75 mL の内部体積を有するショットタンクを介して、水素 (規定したような) を反応器に装入した。次いで、反応器を重合温度設定値に加熱した。その後、MMAO - 3 A (もっぱらスカベンジャとして、低レベル (< 40 当量) で使用された、10 μmol) 溶液をショットタンクを介して反応器に添加した。次に、微動流量計を介して監視される規定圧力までエチレンを添加した。最後に、触媒の希釈トルエン溶液をショットタンクに移して、反応器に添加して、重合反応を開始させた。規定圧力を維持するために必要に応じて、補足的なエチレンを添加しながら、重合条件を典型的に、10 分間、維持した。内部冷却コイルを介して、発熱を反応容器から連続的に除去した。得られた溶液を反応器から取り出し、およそ 33.5 mg のヒンダードフェノール抗酸化剤 (Ciba Geigy Corp. からの IRGANOX 1010) 及び 66.5 mg のリン安定剤 (Ciba Geigy Corp. からの IRGAFOS 168) を含有する 5 mL のトルエン溶液を添加することによって安定化させた。最終設定値が 140° の温度傾斜真空オーブン中で約 12 時間乾燥することによって、ポリマーを回収した。重合運転中、ISOPAR - E (850 g) を添加し、反応器を 160° に加熱する洗浄サイクルを実施した。次いで、新しい重合運転を開始する直前に、加熱溶媒を反応器から排出した。

## 【0115】

10

20

30

40

50

## G P C 分析

分子量分布を評価するために、高温ゲル浸透クロマトグラフィ分析 ( H T - G P C ) をポリオレフィンポリマー試料に行った。120分間、160で加熱することによって、10 mg / mLの濃度で1, 2, 4 - トリクロロベンゼン ( T C B 、 3 0 0 p p m ) のブチル化ヒドロキシルトルエン ( B H T ) によって安定化された) 中にポリマー試料を溶解させた。次いで、250  $\mu$  Lの一定分量の試料を注入する直前に、各試料を1 mg / mLに希釈した。160で2.0 mL / 分の流速で、2つのPolymer Labs P L g e 1 10  $\mu$  m M I X E D - B カラム ( 3 0 0  $\times$  1 0 mm ) を G P C に装着した。試料検出は、濃度モードにおいて Poly Char I R 4 検出器を使用して実行した。この温度で T C B 中のポリスチレン ( P S ) 及びポリエチレン ( P E ) についての既知の Mark - Houwink 係数を使用して、ホモポリエチレン ( P E ) に調節された見掛け単位を用いて、狭ポリスチレン ( P S ) 標準の従来の較正を利用した。

## 【 0 1 1 6 】

## I R 分析

アルファ - オレフィンの組み込みの程度を決定するために、赤外分光分析をポリオレフィンポリマー試料に行った。Tecan Mini Prep 75 堆積ステーションを使用して、48ウェルHTシリコンウェハの分離されたウェルに、G P C 試料調製のために使用される10 mg / mLの原液の一定分量を堆積させ、160で、窒素バージしながら1, 2, 4 - トリクロロベンゼンをウェハの堆積ウェルから蒸発させた。ポリマー沈殿を防止するために、堆積プロセス中、原液を160に加熱した。NEXUS 670 E . S . P . F T - I R を使用して、HTシリコンウェハ上で1 - オクテン分析を実行した。

## 【 0 1 1 7 】

表1中に列挙した選択された触媒について、バッチ式反応器キャンペーンを作動させた。関連結果の概要を表1中に報告する。表2は、表1中に示される比較例及び本プロセス例において生成されるポリマーについてのデータを提供する。

## 【 0 1 1 8 】

10

20

30

40

50

## 【表1】

表1

プロセス例	触媒			$\Delta H_2$	MMAO-3A	エチレン		收率 (g)	率 (g/金属g)
	名前	$\mu$ モル	金属			初期 (g)	添加 (g)		
比較例A	触媒1	0. 3	Sc	9 0	1 0 <sup>a</sup>	3 8. 4	1 1. 4	1 6	1, 1 9 5, 8 2 8
比較例B	触媒1	1. 8	Sc	0	1 0 <sup>a</sup>	4 1	0	1. 1	1 1 3, 7 0 2
本実施例1	触媒2	0. 3	Sc	0	1 0 <sup>a</sup>	4 1. 3	1 4	1 8. 9	1, 4 1 2, 5 7 2
本実施例2	触媒2	0. 3	Sc	1 8 0	1 0 <sup>a</sup>	3 8. 4	1 1	1 5. 5	1, 1 4 9, 2 7 4
本実施例3	触媒2	0. 3	Sc	0	1 0 <sup>a</sup> 、9 0 <sup>b</sup>	4 1. 2	0	0. 5	3 7, 3 7 0
本実施例4	触媒2	1 5	Sc	0	0	3 9	3 5. 2	6 0. 2	8 9, 2 7 3
本実施例5	触媒2	8	Sc	0	0	3 9.	3	8. 2	2 2, 8 0 0
本実施例6	触媒4	0. 3	Sc	0	1 0 <sup>a</sup>	4 1. 6	1 4. 4	1 8. 9	1, 4 1 2, 5 7 2
本実施例7	触媒3	0. 3	Sc	0	1 0 <sup>a</sup>	4 1. 4	1 1	1 4. 7	1, 0 9 8, 6 6 7
本実施例8	触媒5	3	Y	0	1 0 <sup>a</sup>	4 1. 1	2. 1	6. 3	2 3, 6 2 0
本実施例9	触媒5	6. 5	Y	0	1 0 <sup>a</sup>	4 1. 1	8. 4	1 1. 9	2 0, 5 9 2
本実施例10	触媒6	5	Er	0	1 0 <sup>a</sup>	4 1. 3	8. 3	1 1. 4	1 3, 6 3 2
本実施例11	触媒7	4. 5	Lu	0	1 0 <sup>a</sup>	4 1. 3	1 0. 1	1 6. 4	2 0, 8 2 9

条件：140°C、605gのISOPAR-E、300gの1-オクタン、288psiのエチレン、10分間の運転時間

<sup>a</sup> MMAO-3Aは、触媒溶液の添加前にスカベンジャーとして反応器に添加した。<sup>b</sup> MMAO-3Aは、反応器に注入する前に活性化剤として触媒と予備混合した。

## 【0 1 1 9】

【表2】

プロセス例	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	オクテノ m o 1 %
比較例A	-18.31	121.8	57, 432	2.08	1.1
比較例B	-	-	-	-	-
本実施例1	-17.13	120.7	161, 841	2.08	0.8
本実施例2	-	121.8	34, 454	2.04	1.3
本実施例3	-	-	-	-	-
本実施例4	-	117.1	80, 961	2.86	2.1
本実施例5	-	120.1	123, 446	2.51	1
本実施例6	-	117.4	195, 024	2.10	1.3
本実施例7	-	116.7	195, 981	2.01	1.3
本実施例8	-	112.3	-	-	-
本実施例9	-	118.6	16, 735	9.32	4.4
本実施例10	-	119.4	27, 519	16.29	4.8
本実施例11	-	110.8	-	-	-
	-	117.6	8, 322	5.88	5.2
	-	111.8	9, 858	3.76	4.1

## 【0120】

比較例1は、先行技術の二水素活性化を用いる触媒1を示した。比較例2は、二水素を用いない触媒1を示し、これらの条件下で、エチレンの取り込みは、観察されなかった。本実施例1は、活性化剤を用いないで、触媒2がモノマーを重合することを示す。本実施例2は、ポリマー分子量に対する二水素の有害な影響を示す。本実施例3は、MMAOが、活性化剤レベルで触媒2のためのエチレンの取り込みを阻害することを示す。本実施例4及び5は、MMAOが重合のために必要ではないことを示す。より高い装入量で、触媒2は、スカベンジャーばかりでなく、モノマーを重合させることができる触媒として作用する。MMAOまたは任意の他の活性化剤の不足は、この系が活性化剤を必要としないことを

裏付ける。本実施例 6 ~ 11 は、他の触媒の類似体のさらなる例である。

【0121】

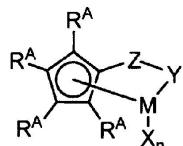
本発明は、その趣旨及び本質的な属性から逸脱することなく他の形態で実施することができ、したがって、本発明の範囲を示す前述の明細書ではなく、添付の特許請求の範囲が参考されるべきである。

本願発明には以下の態様が含まれる。

項 1.

1 つ以上の触媒の存在下で、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ポリオレフィンを生成するための方法であって、前記触媒のうちの 1 つ以上が、以下の構造：

【化 1】



(式中、M は、a + 3 形式酸化状態である I II 族またはランタニド金属であり、各発生において独立した R A は、(C 1 - C 4 0 ) ヒドロカルビル、(C 1 - C 4 0 ) ヘテロヒドロカルビル、Si (R B) 3、Ge (R B) 3、P (R B) 2、N (R B) 2、O R B、S R B、N O 2、C N、C F 3、R B S (O) -、R B S (O) 2 -、(R B) 2 C = N -、R B C (O) O -、R B O C (O) -、R B C (O) N (R) -、(R B) 2 N C (O) -、ハロゲン原子、水素原子、及び任意のそれらの組み合わせからなる群から選択され、

任意選択で、2 つ以上の R A 基は、1 つ以上の環構造に一緒に組み合わせることができ、このような環構造は、各環構造中に任意の水素原子を除いて、3 ~ 5 0 個の原子を有し、Z は、[(R D) n G] m であり、式中、m = 1、2、3、または 4 であり、G は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、またはホウ素から独立して選択され、G が炭素、ケイ素、またはゲルマニウムであるとき、n = 2 であり、G がホウ素であるとき、n = 1 であり、Y は、M 及び Z に結合されて、-O -、-S -、-N R E -、及び-P R E - からなる群から選択され、

各 R B、R D、または R E は、独立して、(C 1 - C 3 0 ) ヒドロカルビルまたは(C 1 - C 3 0 ) ヘテロヒドロカルビルであり、

各 X は、独立して、n > 0 であるモノアニオン性または中性であり、各 X は、独立して、(C 1 - C 4 0 ) 炭化水素、(C 1 - C 4 0 ) ヘテロ炭化水素、(C 1 - C 4 0 ) ヒドロカルビル、(C 1 - C 4 0 ) ヘテロヒドロカルビル、Si (R C) 3、Ge (R C) 3、P (R C) 2、N (R C) 2、O R C、S R C、C N、C F 3、R C S (O) -、R C S (O) 2 -、(R C) 2 C = N -、R C C (O) O -、R C O C (O) -、R C C (O) N (R) -、(R C) 2 N C (O) -、ハロゲン原子、または水素原子であり、

各 R C は、独立して、(C 1 - C 3 0 ) ヒドロカルビルまたは(C 1 - C 3 0 ) ヘテロヒドロカルビルであり、

前記ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、Si (R C) 3、Ge (R C) 3、P (R C) 2、N (R C) 2、O R C、S R C、R C S (O) -、R C S (O) 2 -、(R C) 2 C = N -、R C C (O) O -、R C O C (O) -、R C C (O) N (R) -、(R C) 2 N C (O) -、ヒドロカルビレン、及びヘテロヒドロカルビレン基のそれぞれは、独立して、非置換または1 つ以上の R S 置換基によって置換され、

各 R S は、独立して、ハロゲン原子、ポリフルオロ置換、パーフルオロ置換、非置換(C 1 - C 1 8 ) アルキル、F 3 C -、F C H 2 O -、F 2 H C O -、F 3 C O -、R 3 S i -、R 3 G e -、R O -、R S -、R S (O) -、R S (O) 2 -、R 2 P -、R 2 N -、R 2 C = N -、N C -、R C (O) O -、R O C (O) -、R C (O) N (R) -、もしくは R 2 N C (O) - であり、または前記 R S のうちの 2 つが一緒にになって、非置換(

10

20

30

40

50

C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>) アルキレンを形成し、各 R は、独立して、非置換 (C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>) アルキルであり、

任意選択で、R<sub>C</sub> または R<sub>S</sub> は、M との追加の相互作用を有してもよく、重合を開始するために、活性化剤を必要としない) を有する、方法。

項 2 .

X が、(C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub>) ヒドロカルビル、(C<sub>1</sub> - C<sub>40</sub>) ヘテロヒドロカルビル、Si (R<sub>C</sub>)<sub>3</sub>、またはヒドリド基である、項 1 に記載の方法。

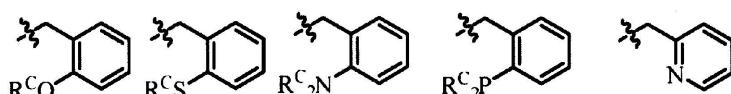
項 3 .

X が、置換ベンジルまたは置換ヘテロアリールベンジルである、項 1 に記載の方法。

項 4 .

X が、

【化 2】



かるなる群から選択される、項 3 に記載の方法。

項 5 .

前記 1 つ以上のオレフィンモノマーが、エチレンを含む、項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

項 6 .

前記 1 つ以上のオレフィンモノマーが、-オレフィンを含む、項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

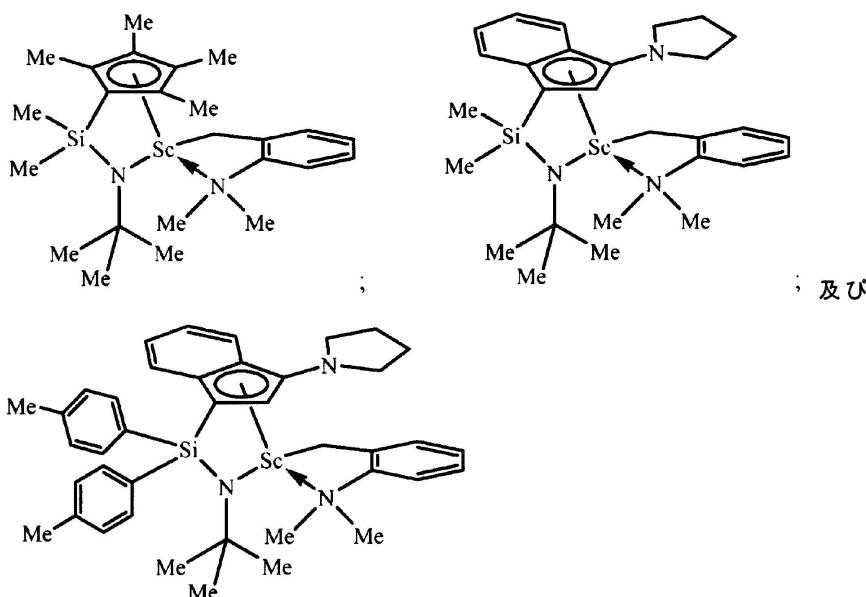
項 7 .

前記 1 つ以上のオレフィンモノマーのうちの 1 つが、ジエンである、項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

項 8 .

前記 1 つ以上の触媒が、以下：

【化 3】



のうちの 1 つ以上を含む、項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

項 9 .

10

20

30

40

50

前記プロセスが、溶液相重合プロセス、気相重合プロセス、及びスラリー相重合からなる群から選択される1つ以上の重合プロセスにおいて実施される、項1～8のいずれか一項に記載の方法。

項10.

前記方法が、直列または並列に接続される複数の反応器中で実施される、項1～9のいずれか一項に記載の方法。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 ジャッソン・ティー・パットン

アメリカ合衆国 ミシガン州 48642 ミッドランド ホワイトホール・ストリート 1302

(72)発明者 トッド・ディー・セネカル

アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 ミッドランド ダウ・センター 2040 ビルディング

1776/イ-10

審査官 中川 裕文

(56)参考文献 特表2006-519902 (JP, A)

特表平10-509194 (JP, A)

米国特許出願公開第2006/0264586 (US, A1)

米国特許第05464906 (US, A)

特表2004-500450 (JP, A)

米国特許第06599996 (US, B1)

国際公開第2006/004068 (WO, A1)

特開2000-178293 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08F 4/00 - 246/00