(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3955738号
(P3955738)
(45)発行日　平成19年8月8日(2007.8.8)　(24)登録日　平成19年5月11日(2007.5.11)

(51)Int.Cl.		F I		
C07F 15/04	(2006.01)	C07F	15/04	
C08F 4/70	(2006.01)	C08F	4/70	
C08F 10/00	(2006.01)	C08F	10/00	510

請求項の数 14　(全 32 頁)

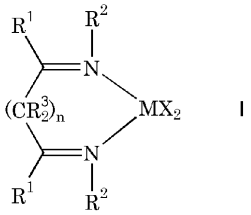
(21)出願番号	特願2001-70117(P2001-70117)
(22)出願日	平成13年3月13日(2001.3.13)
(65)公開番号	特開2001-261731(P2001-261731A)
(43)公開日	平成13年9月26日(2001.9.26)
審査請求日	平成14年6月12日(2002.6.12)
(31)優先権主張番号	00500041.9
(32)優先日	平成12年3月13日(2000.3.13)
(33)優先権主張国	欧州特許庁(EP)

(73)特許権者　594085247
レプソル・ケミカ・ソシエダ・アノニマ
スペイン国．２８０４６・マドリード．パソー・デ・ラ・カステラナ・２７８－２８０
(74)代理人　100064388
弁理士　浜野　孝雄
(74)代理人　100067965
弁理士　森田　哲二
(72)発明者　ルイス　メンデツラタス
スペイン国　２８９３５　モストレス（マドリード），アヴエニダ　デ　ロス　ロサレス　１１９

最終頁に続く

(54)【発明の名称】二座ジイミノニッケルおよびパラジウム錯体およびこれから得られた重合触媒

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
次式（Ｉ）；



Ｉ

〔式中Ｍはニッケルまたはパラジウムであり；ｎは０、１、２または３であり；
各々のＸは互いに同じでも異なっても良く、ハロゲン、水素、OR、$N(R)_2$、およびＲ（但しＲは直鎖または分枝鎖状のC_1～C_{20}アルキル、C_3～C_{20}シクロアルキル、C_6～C_{20}アリール、C_2～C_{20}アルケニル、C_7～C_{20}アリールアルキル、C_7～C_{20}アルキルアリール、C_8～C_{20}アリールアルケニルおよびC_8～C_{20}アルケニルアリール基よりなる群から選ばれる）よりなる群から選ばれ；２個のＸは互いに一緒になって、元素の周期律表の14～16族に属する２個の同じまたは異なる供与体原子を含有する芳香族または脂肪族の二価配位子を形成でき；
各々のR^1は互いに同じでも異なっても良く、水素、一価の脂肪族または芳香族炭化水素

基よりなる群から選ばれ、場合によっては元素の周期律表の14～16族の異種原子またはホウ素を含有し、但し少なくとも１個のR^1基は次式；

$$R^4OSi(R)_3$$

（式中各々のＲは互いに同じでも異なっても良く、直鎖または分枝鎖状のC_1～C_{20}アルキル、C_3～C_{20}シクロアルキル、C_6～C_{20}アリール、C_2～C_{20}アルケニル、C_7～C_{20}アリールアルキル、C_7～C_{20}アルキルアリール、C_8～C_{20}アリールアルケニルおよびC_8～C_{20}アルケニルアリール基よりなる群から選ばれ；各々のR^4は互いに同じでも異なっても良く、１～20個の炭素原子を含有する二価の脂肪族または芳香族炭化水素基であり、場合によっては元素の周期律表の14～16族の１～５個の異種原子および／またはホウ素を含有している）によって表わされるものとし；

各々のR^2は互いに同じでも異なっても良く、１～20個の炭素原子を含有する基であり；この基は場合によっては元素の周期律表の14～16族の異種原子および／またはホウ素を含有し；

各々のR^3は互いに同じでも異なっても良く、水素または１～20個の炭素原子を含有する基であり；この基は場合によっては元素の周期律表の14～16族の異種原子および／またはホウ素を含有し；

R^1、R^2、R^3およびR^4の２個またはそれ以上は結合して４～15員の脂肪族環または芳香族環を形成でき；該環は場合によっては元素の周期律表の14～16族の異種原子および／またはホウ素を含有できる〕によって表わされるニッケルまたはパラジウムの二座ジイミノ錯体。

【請求項２】

R^4は次式$CR^5_2(R^6)_aCR^5_2$

（式中各々のR^5は互いに同じでも異なっても良く、水素、直鎖または分枝鎖状のC_1～C_{20}アルキル、C_3～C_{20}シクロアルキル、C_6～C_{20}アリール、C_2～C_{20}アルケニル、C_7～C_{20}アリールアルキル、C_7～C_{20}アルキルアリール、C_8～C_{20}アリールアルケニルおよびC_8～C_{20}アルケニルアリール基よりなる群から選ばれ；２個のR^5は結合して１個の環を形成でき；

R^6はO、NR、S、SiR^5_2、直鎖または分枝鎖のC_1～C_{20}アルキリデン、C_3～C_{20}シクロアルキリデン、C_2～C_{20}アルケニリデン、C_6～C_{20}アリーリデン、C_7～C_{20}アルキルアリーリデン、C_7～C_{20}アリールアリキリデン、C_8～C_{20}アリールアルケニリデンおよびC_8～C_{20}アルケニルアリーリデン基よりなる群から選んだ二価の基であり、場合によっては元素の周期律表の14～16族の異種原子および／またはホウ素を含有し；および

ａは０または１である）によって表される請求項１記載の二座ジイミノ錯体。

【請求項３】

基$CR^5_2(R^6)_aCR^5_2OSi(R)_3$は次の基；

$-CH_2-CH_2-OSiMe_3$; $-CH_2-(CH_2)_p-CH_2-OSiMe_3$（但しｐは１～10である）；
$-CH_2-O-CH_2-OSiMe_3$; $-CH_2-C_6H_4-CH_2-OSiMe_3$; $-CH(Et)-CH_2-OSi(Et)_2Me$;
$-CH_2-CH_2-O-CH_2OSi(iPr)_3$; $-CH_2-Si(CH_3)_2-CH_2OSi(iPr)_3$;
$-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_2-CH_2OSi(iPr)_3$; $-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2OSi(iPr)_3$;
$-C(Me)_2-CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-OSi(C_5H_{11})_3$; $-CH_2-CH_2-C_6H_4-C_6H_4-O-CH_2-CH_2-OSi(CH_2Ph)_3$;
$-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2-OSi(C_6H_4Me)_3$; $-CH(Me)-CH(Me)-OSi(Et)(Me)_2$.

よりなる群から選ばれる請求項２記載の二座ジイミノ錯体。

【請求項４】

式（Ｉ）において；

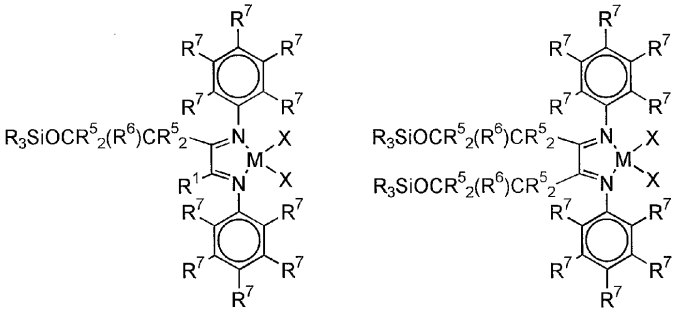
各々のR^1は、水素、直鎖または分枝鎖状のC_1～C_{20}アルキル；C_3～C_{20}シクロアルキル、C_6～C_{20}アリール；C_2～C_{20}アルケニル；C_7～C_{20}アリールアルキル；C_7～C_{20}アルキルアリール；C_8～C_{20}アリールアルケニル；およびC_8～C_{20}アルケニルアリール基よりなる群から個々に選ばれ、場合によってはBR^5_2、OR^5、SiR^5_3、NR^5_2または$R^4OSi(R)_3$を置換基として有し；

各々のR^2は直鎖または分枝鎖状のC_1～C_{20}アルキル、C_3～C_{20}シクロアルキル、C_6～C_{20}アリール、C_2～C_{20}アルケニル、C_7～C_{20}アリールアルキル、C_7～C_{20}アルキルアリール、C_8～C_{20}アリールアルケニルおよびC_8～C_{20}アルケニルアリール基よりなる群から個々に選ばれ、場合によってはBR^5_2、OR^5、SiR^5_3またはNR^5_2を置換基として有し；

各々のR^3は水素、直鎖または分枝鎖状のC_1～C_{20}アルキル、C_3～C_{20}シクロアルキル、C_6～C_{20}アリール、C_2～C_{20}アルケニル、C_7～C_{20}アリールアルキル、C_7～C_{20}アルキルアリール、C_8～C_{20}アリールアルケニルおよびC_8～C_{20}アルケニルアリール基よりなる群から個々に選ばれ、場合によってはBR^5_2、OR^5、SiR^5_3またはNR^5_2を置換基として有する、請求項1～3の何れかに記載の二座ジイミノ錯体。

【請求項５】

次式：

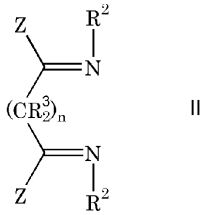


〔式中各々のR^7は互いに同じでも異なっても良く、次の群；水素、メチル、エチル、イソプロピル、ｔ－ブチル、トリフルオロメチル、塩素、臭素、メトキシ、ニトロ及びフェニル基よりなる群から選ばれる〕により表わされる、請求項２～４の何れかに記載の二座ジイミノ錯体。

【請求項６】

次の工程：

１）次式（II）



II

（式中各々のＺはR^1およびCR^5_2Hよりなる群から個々に選ばれ、但し少なくとも１個のＺは式CR^5_2Hによって表わされる)の化合物を、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物、有機マグネシウム化合物、水素化ナトリウム、水素化カリウム、リチウム、ナトリウムまたはカリウムよりなる群から選んだブレンステッド塩基と反応させ；

２）得られた金属化した化合物を次式$Y(R^6)_aCR^5_2OSi(R)_3$(但しＹは脱離性基である)の化合物の１当量と接触させ；しかも得られた生成物を次式$LqMX_2$

〔式中Ｍはニッケルまたはパラジウムであり；各々のＸは互いに同じであるかまたは異なっても良く、ハロゲン、水素、OR、$N(R)_2$およびＲ（但しＲは直鎖または分枝鎖状のC_1～C_{20}アルキル、C_3～C_{20}シクロアルキル、C_6～C_{20}アリール、C_2～C_{20}アルケニル、C_7～C_{20}アリールアルキル、C_7～C_{20}アルキルアリール、C_8～C_{20}アリールアルケニルおよびC_8～C_{20}アルケニルアリール基よりなる群から選ばれる）よりなる群から選ばれ；２個のＸは一緒になって、元素の周期律表の14～16族に属する２個の同じまたは異なる供与体原子を含有する芳香族または脂肪族の二価の配位子を形成でき；Ｌは不安定な配位子であり；ｑは１または２である〕の化合物と反応させる工程からなる、請求項２～５の何れかの式（Ｉ）

の二座ジイミノ錯体の製造方法。
【請求項７】
ブレンステッド塩基はアルキルリチウム、アルキルナトリウムおよびアルキルカリウムよりなる群から選ばれ；Ｙはハロゲンである、請求項６記載の方法。
【請求項８】
請求項１～５の何れかに記載の二座ジイミノ錯体と多孔質の無機固体とを含有してなるオレフィン重合用の固体触媒成分。
【請求項９】
多孔質の無機固体はシリカ、アルミナ、シリカ－アルミナ、リン酸アルミニウムおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれる請求項８記載のオレフィン重合用の固体触媒成分。
【請求項１０】
多孔質の無機固体は焼成したシリカである請求項９記載のオレフィン重合用の固体触媒成分。
【請求項１１】
多孔質の無機固体はアルモキサンで前もって処理したシリカである請求項１０記載のオレフィン重合用の固体触媒成分。
【請求項１２】
次の工程；
ａ）無水の条件下に且つ不活性な雰囲気下に請求項１～５の何れかに記載の少なくとも１種の二座ジイミノ錯体の溶液を、－20℃～90℃の温度で支持体材料と反応させ；しかも
ｂ）濾過し且つ脂肪族または芳香族炭化水素またはこれらの混合物である溶剤で洗浄する工程からなる、オレフィン重合用の固体触媒成分の製造方法。
【請求項１３】
請求項８～１１の何れかに記載の触媒成分と助触媒とを含有してなるオレフィン重合用の重合触媒。
【請求項１４】
助触媒はアルミノキサン、アルキルアルミニウム、ホウ素化合物またはこれらの混合物よりなる群から選ばれる請求項１３記載のオレフィン重合用の重合触媒。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明はオレフィン類の（共）重合に有用な新規な種類のニッケルおよびパラジウム錯体に関する。
【０００２】
【発明が解決しようとする課題】
ニッケルまたはパラジウムとα－ジイミン配位子との錯体はオレフィン類を重合する触媒として用い得ることが最近見出され；例えばWO 96/23010号は若干の実施例と共に種々の型式のこれらの錯体を開示しており、これらの錯体は大多数のオレフィン類を重合するのに用い得ることを示している。
【０００３】
気相、塊状またはスラリー重合法に基いた重合法の如き不均質な重合法を可能とするのに固体支持体上にこれらの錯体を固定することは、それらの有効な工業利用には重要である。特に、若干の非担持ニッケル触媒は高度の分枝を特徴とする重合体を生ずる。これらの重合体の融点は、特に連続式気相重合における如く溶剤による熱の放散が利用できない時は、典型的な工業上の操作温度での反応器操作では問題を生ずる程に低いと予期される。
【０００４】
WO 96/23010号は担持したジイミンパラジウムまたはニッケル触媒を開示している。また助触媒で活性化した錯体をシリカ上に吸着させる方法を例示している。
【０００５】

WO 97/48736号は、固定した触媒に関し、該触媒は、錯体をアルミノキサンと一緒に混合した前駆体溶液を製造し、この前駆体溶液を多孔質支持体に添加することにより実質的に得られる。

【０００６】

WO 98/56832号の若干の実施例においては、助触媒を無機支持体上に担持し、次いでジイミノ錯体を添加し、それから得られた触媒を初期重合させる。

【０００７】

重合反応中に活性成分種が均質相中に移行する欠点を回避するためには、担体とジイミノ錯体との化学的な結合が望ましくあり得る。

【０００８】

本発明の１目的は、シロキシ基を含有するニッケルまたはパラジウムの二座（bidentate）ジイミノ錯体であり、これは担体と錯体それ自体との間の化学結合によって担体上に容易に担持できる。

【０００９】

本発明の別の目的は、触媒成分として、シロキシ基含有ニッケルまたはパラジウムのジイミノ錯体を含有してなるオレフィン重合触媒である。

【００１０】

本発明の別の目的は、本発明の目的であるニッケルまたはパラジウムのジイミノ錯体と担体と、助触媒とを含有してなるオレフィン重合用の固体重合触媒である。

【００１１】

この固体触媒においては、触媒中心はアルコキシシラン官能価により支持体に結合されており、かくして真の不均質触媒を提供する。前記の触媒前駆体の製造は汚染性の副反応生成物を殆んどまたは全く生ぜず、従って触媒は望ましくない不純物を実質的にまたは完全に含有しない。該触媒は溶液、高圧、スラリーまたは気相重合法で用い得る。該触媒は共単量体を必要とせずに分枝したポリエチレンの製造に特に有用である。

【００１２】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも１個の$OSi(R)_3$基

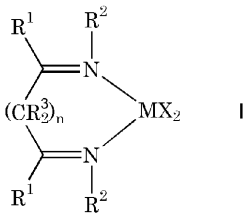
(式中各々のＲは互いに同じでも異なっても良く、直鎖または分枝鎖状のC_1～C_{20}アルキル、C_3～C_{20}シクロアルキル、C_6～C_{20}アリール、C_2～C_{20}アルケニル、C_7～C_{20}アリールアルキル、C_7～C_{20}アルキルアリール、C_8～C_{20}アリールアルケニルおよびC_8～C_{20}アルケニルアリール基よりなる群から選ばれ、好ましくは各々のＲは個々にメチル、エチルまたはプロピル基である）を含有する、ニッケルまたはパラジウムの二座ジイミノ錯体に関する。

【００１３】

本発明はまたニッケルおよびパラジウムの二座ジイミノ錯体の製造方法並びにオレフィンの重合にそれらを使用する方法にも関する。

【００１４】

従って、本発明によると、次式（Ｉ）；



Ｉ

〔式中Ｍはニッケルまたはパラジウムであり；ｎは０、１、２または３であり；

各々のＸは互いに同じでも異なっても良く、ハロゲン、水素、OR、$N(R)_2$、およびＲ（但し各々のＲは直鎖または分枝鎖状のC_1～C_{20}アルキル、C_3～C_{20}シクロアルキル、C_6～C_{20}アリール、C_2～C_{20}アルケニル、C_7～C_{20}アリールアルキル、C_7～C_{20}アルキルアリール、

C_8～C_{20}アリールアルケニルおよびC_8～C_{20}アルケニルアリール基よりなる群から個々に選ばれ、好ましくは各々のＲは個々にメチル、エチルまたはプロピル基である）よりなる群から個々に選ばれ；２個のＸは互いに一緒になって、元素の周期律表の14～16族に属する２個の同じまたは異なる供与体原子を含有する芳香族または脂肪族の二価配位子を形成でき、例えばカテコレート、1,2－エタンジオレートまたは1,2－フェニレンジアミド、α－脱プロトン化－β－ジケトン、α－脱プロトン化－β－ケトエステル例えばアセチルアセトネートまたはヘキサフルオロアセチルアセトネートを形成でき；

各々のR^1は互いに同じでも異なっても良く、水素、一価の脂肪族または芳香族炭化水素基よりなる群から選ばれ、場合によっては元素の周期律表の14～16族の異種原子またはホウ素を含有し；但し少なくとも１個のR^1基は次式；$R^4OSi(R)_3$

（式中各々のR^4は互いに同じでも異なっても良く、１～20個の炭素原子を含有する二価の脂肪族または芳香族炭化水素基であり、場合によっては元素の周期律表の14～16族の１～４個の異種原子および／またはホウ素を含有し；好ましくはR^4は$CR^5_2(R^6)_aCR^5_2$であり、式中各々のR^5は互いに同じでも異なっても良く、水素およびＲよりなる群から選ばれ；２個のR^5は結合して１個の環を形成でき；

R^6はO、NR、S、SiR^5_2、直鎖または分枝鎖のC_1～C_{20}アルキリデン、C_3～C_{20}シクロアルキリデン、C_2～C_{20}アルケニリデン、C_6～C_{20}アリーリデン、C_7～C_{20}アルキルアリーリデン、C_7～C_{20}アリールアリキリデン、C_8～C_{20}アリールアルケニリデンまたはC_8～C_{20}アルケニルアリーリデン基よりなる群から選んだ二価の基であり、場合によっては元素の周期律表の14～16族の異種原子および／またはホウ素を含有し；

ａは０または１である）により表わされるものとし；

各々のR^2は互いに同じでも異なっても良く、1～20個の炭素原子を含有する基であり；この基は場合によっては元素の周期律表の14～16族の異種原子および/またはホウ素を含有し；

好ましくは各々のR^2は直鎖または分枝鎖状である、C_1～C_{20}アルキル、C_3～C_{20}シクロアルキル、C_6～C_{20}アリール、C_2～C_{20}アルケニル、C_7～C_{20}アリールアルキル、C_7～C_{20}アルキルアリール、C_8～C_{20}アリールアルケニルおよびC_8～C_{20}アルケニルアリール基よりなる群から個々に選ばれ、場合によってはBR^5_2、OR^5、SiR^5_3またはNR^5_2を置換基として有しており；最も好ましくはR^2はアルキル置換したフェニル、ナフチルまたはアントラシル基であり、最も好ましくはR^2は、場合によっては前述の基Ｒにより４位で置換された2,6－ジアルキルフェニル基であり；

各々のR^3は互いに同じでも異なっても良く、水素または１～20個の炭素原子を含有する基であり；この基は場合によっては元素の周期律表の14～16族の異種原子および／またはホウ素を含有し；

好ましくはR^3は水素、直鎖または分枝鎖状である、C_1～C_{20}アルキル、C_3～C_{20}シクロアルキル、C_6～C_{20}アリール、C_2～C_{20}アルケニル、C_7～C_{20}アリールアルキル、C_7～C_{20}アルキルアリール、C_8～C_{20}アリールアルケニルおよびC_8～C_{20}アルケニルアリール基よりなる群から個々に選ばれ、場合によってはBR^5_2、OR^5、SiR^5_3またはNR^5_2（但しR^5は前述の如くである）を置換基として有しており；

R^1、R^2、R^3およびR^4の２個またはそれ以上は結合して4員～15員の脂肪族環または芳香族環を形成でき；該環は場合によっては元素の周期律表の14～16族の異原子および／またはホウ素を含有する〕によって定義されるニッケルまたはパラジウムの二座ジイミノ錯体が提供される。

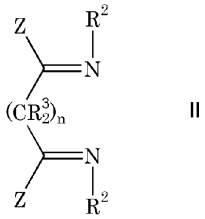
【００１５】

好ましくは、R^1は、水素；直鎖または分枝鎖状である、C_1～C_{20}アルキル；C_3～C_{20}シクロアルキル、C_6～C_{20}アリール；C_2～C_{20}アルケニル；C_7～C_{20}アリールアルキル；C_7～C_{20}アルキルアリール；C_8～C_{20}アリールアルケニル；およびC_8～C_{20}アルケニルアリール基よりなる群から選ばれ、場合によってはBR^5_2、OR^5、SiR^5_3、NR^5_2または$R^4OSi(R)_3$（但しR^4およびR^5は前述の如くである)を置換基として有し；

基$CR^5_2(R^6)_aCR^5_2OSi(R)_3$の例は次の通りである；

$-CH_2-CH_2-OSiMe_3$;$-CH_2-(CH_2)_p-CH_2-OSiMe_3$（但しｐは１～10である）；
$-CH_2-O-CH_2-OSiMe_3$;$-CH_2-C_6H_4-CH_2-OSiMe_3$;$-CH(Et)-CH_2-OSi(Et)_2Me$;
$-CH_2-CH_2-O-CH_2OSi(iPr)_3$;$-CH_2-Si(CH_3)_2-CH_2OSi(iPr)_3$;
$-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_2-CH_2OSi(iPr)_3$;$-CH_2-CH_2-CH_2-N(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2OSi(iPr)_3$;
$-C(Me)_2-CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-OSi(C_5H_{11})_3$;$-CH_2-CH_2-C_6H_4-C_6H_4-O-CH_2-CH_2-OSi(CH_2Ph)_3$;
$-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2-OSi(C_6H_4Me)_3$;$-CH(Me)-CH(Me)-OSi(Et)(Me)_2$.

【００１６】
一般式（I）（但し基$R^4OSi(R)_3$は$CR^5{}_2(R^6)_aCR^5{}_2OSi(R)_3$である）の化合物は、次の工程；
１）次式（II）



II

（式中各々のＺはR^1および$CR^5{}_2H$よりなる群から個々に選ばれ、但し少なくとも１個のＺは式$CR^5{}_2H$である）により表わされる化合物を、好ましくは有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物、有機マグネシウム化合物、水素化ナトリウム、水素化カリウム、リチウム、ナトリウムまたはカリウムよりなる群から選んだブレンステッド塩基；好ましくはアルキルリチウム、アルキリナトリウム、アルキルカリウム；より好ましくはブチルリチウムと反応させ；
２）得られた金属化した化合物を次式$Y(R^6)_aCR^5{}_2OSi(R)_3$（前述の如くであり、Ｙは脱離性基であり、好ましくはハロゲン、スルホネート基、より好ましくはヨウ素または臭素である）の化合物の１当量と接触させ；しかも
３）得られた生成物を次式$LqMX_2$
〔式中ＭおよびＸは前述の如くであり；Ｌは不安定な配位子であり、即ち反応中に除去される弱い配位基であり、例えばＬは中性のルイス塩基例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメチルアニリン、アニリン、トリフェニルホスフィン、n－ブチルアミン、1,2－ジメトキシエタン（DME）、シクロオクタジエン、ピリジン、1,1,2,2－テトラメチレンジアミン、芳香族または脂肪族ニトリル、スルフィド、スルホキシドまたはチオール、トリアリールホスフィン、アルシンまたはスチビンであり；ｑは１または２である〕の化合物と反応させる工程からなる方法によって製造できる。

【００１７】
理論に束縛されるのを望まないけれども、前記の方法においてはイミノ基に対してα位の炭素に結合した水素原子の酸性度から利点が得られると思われる。即ち用いるべきブレンステッド塩基の選択に続いて、イミノ基のα位の炭素原子で１つの酸性プロトンが除去されて、陰イオン種が得られると思われ、この陰イオン種は求電子の存在下では求核子として作用し易いと思われる。即ち、これらの２種の反応種が相互作用する時新規な結合を形成できる。かかる新規な結合は置換によるかまたは添加による２通りの一般的な経路によって形成できることが普通知られている。第１の場合には脱離性基が求電子性の中心から脱着される。第２の場合には、結合が破壊される（例えば二重結合は単結合となる）。

【００１８】
かくして形成した最終的な配位子中に所望のアルコキシシラン官能基を有するためには、

官能基又はそれの適当な前駆体が求電子に既に存在するのが好ましい。

【００１９】

この合成法によると、イミノ基に対するα位の炭素原子から水素原子を選択的に除去するためには且つ同時に望ましくない副反応（例えばイミン二重結合への付加）を促進しないためには、適当な塩基を選択することが望ましい。また、適当な脱離性基Ｙを求電子に導入して新規な結合の形成を促進させるのが好ましい。

【００２０】

本発明の合成法は、ジイミン前駆体中の２個のイミン基の何れかに対してα位の炭素原子で多数の水素原子が存在する限りは、１個以上の官能基を結合する可能性を提供するという利点がある。所望個数の水素原子を除去するためには当初のジイミンに添加すべき塩基の量を調節するのが十分である。

【００２１】

式$YR^5(CR^6_2)_aOSi(R)_3$で表わされる化合物の例はこれに限定されないが、次の通りである；

$Cl\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Cl\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Cl\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$Cl\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Cl\text{-}(CH_2)_5\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Cl\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_6\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$Cl\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Cl\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Cl\text{-}(CH_2)_8\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$Cl\text{-}(CH_2)_9\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Cl\text{-}(CH_2)_{10}\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Cl\text{-}CH_2\text{-}CMe_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$Cl\text{-}CH_2\text{-}CMe_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Cl\text{-}CH_2\text{-}CMe_2\text{-}CMe_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$Cl\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Cl\text{-}CMe_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Cl\text{-}CH_2\text{-}CEtMe\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$Cl\text{-}CH_2\text{-}CEt_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Cl\text{-}CH_2\text{-}CMe_2\text{-}CEt_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$Cl\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Cl\text{-}CEt_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$Br\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Br\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Br\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$Br\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Br\text{-}(CH_2)_5\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Br\text{-}(CH_2)_6\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$Br\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Br\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Br\text{-}(CH_2)_8\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$Br\text{-}(CH_2)_9\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Br\text{-}(CH_2)_{10}\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Br\text{-}CH_2\text{-}CMe_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$Br\text{-}CH_2\text{-}CMe_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Br\text{-}CH_2\text{-}CMe_2\text{-}CMe_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$Br\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Br\text{-}CMe_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Br\text{-}CH_2\text{-}CEtMe\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$Br\text{-}CH_2\text{-}CEt_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Br\text{-}CH_2\text{-}CMe_2\text{-}CEt_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$Br\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $Br\text{-}CEt_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$I\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $I\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $I\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $I\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$I\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $I\text{-}(CH_2)_5\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $I\text{-}(CH_2)_6\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$I\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $I\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $I\text{-}(CH_2)_8\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$I\text{-}(CH_2)_9\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $I\text{-}(CH_2)_{10}\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $I\text{-}CH_2\text{-}CMe_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$I\text{-}CH_2\text{-}CMe_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $I\text{-}CH_2\text{-}CMe_2\text{-}CMe_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $I\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$I\text{-}CMe_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $I\text{-}CH_2\text{-}CEtMe\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $I\text{-}CH_2\text{-}CEt_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$I\text{-}CH_2\text{-}CMe_2\text{-}CEt_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $I\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$, $I\text{-}CEt_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMe_3$,

$I\text{-}CH_2\text{-}OSiEt_3$, $I\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OSiEt_3$, $I\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_2\text{-}OSiEt_3$, $I\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH_2\text{-}OSiEt_3$,

$I\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH_2\text{-}OSiEt_3$, $I\text{-}(CH_2)_5\text{-}CH_2\text{-}OSiEt_3$, $I\text{-}\text{-}(CH_2)_6\text{-}CH_2\text{-}OSiEt_3$,

$Br\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_2\text{-}OSiPr_3$, $Br\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}OSiPr_3$, $Br\text{-}(CH_2)_8\text{-}CH_2\text{-}OSiPr_3$,

$Br\text{-}(CH_2)_9\text{-}CH_2\text{-}OSiPr_3$, $Br\text{-}(CH_2)_{10}\text{-}CH_2\text{-}OSiPr_3$, $Br\text{-}CH_2\text{-}CMe_2\text{-}CH_2\text{-}OSiPr_3$,

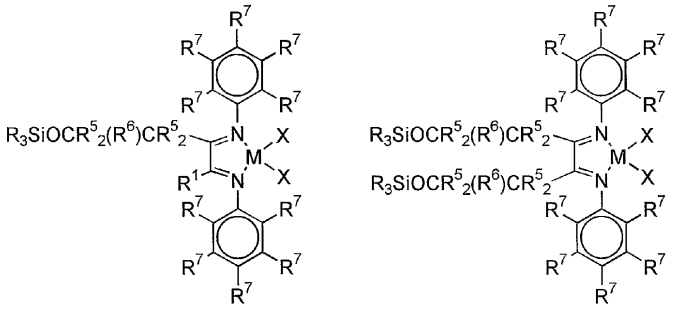
$Cl\text{-}CH_2\text{-}CMe_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OSiPh_3$, $Cl\text{-}CH_2\text{-}CMe_2\text{-}CMe_2\text{-}CH_2\text{-}OSiPh_3$,

$Cl\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}OSiPh_3$, $Cl\text{-}CMe_2\text{-}CH_2\text{-}OSiPh_3$, $Cl\text{-}CH_2\text{-}CEtMe\text{-}CH_2\text{-}OSiPh_3$,

$Cl\text{-}CH_2\text{-}CEt_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OSiPh_2$, $Br\text{-}CH_2\text{-}CMe_2\text{-}CEt_2\text{-}CH_2\text{-}OSiMeEt_2$,

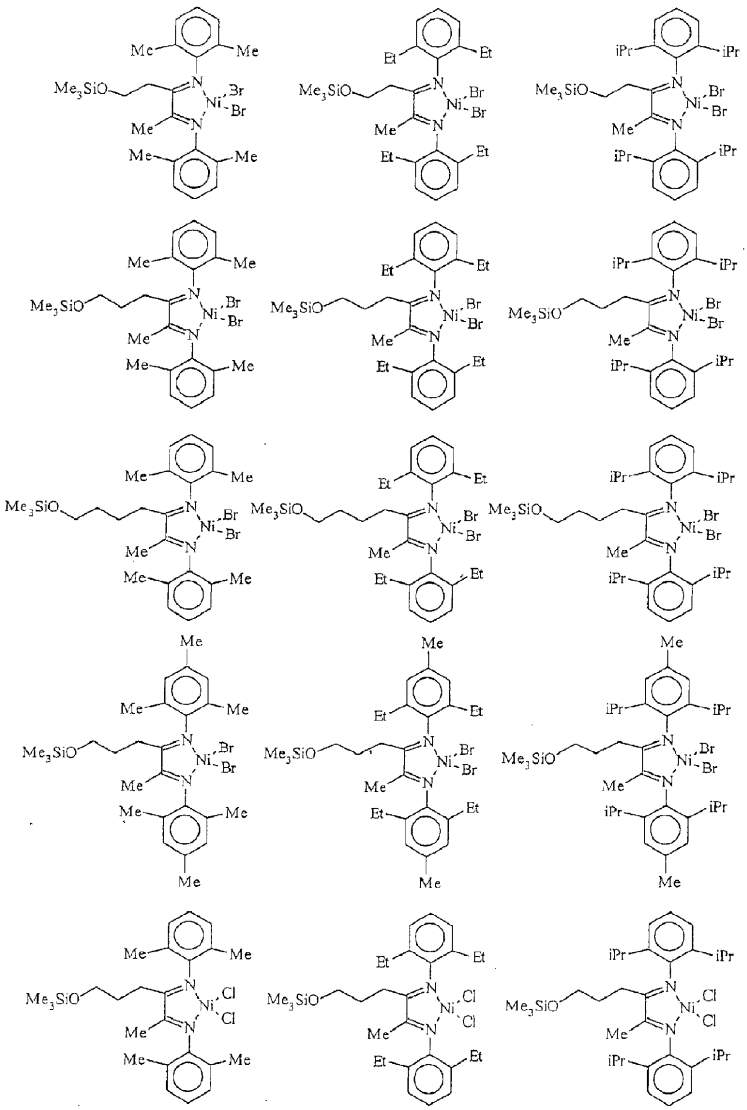
$Br\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}OSiPhMe_2$, $Br\text{-}CEt_2\text{-}CH_2\text{-}OSiEtPr2$.

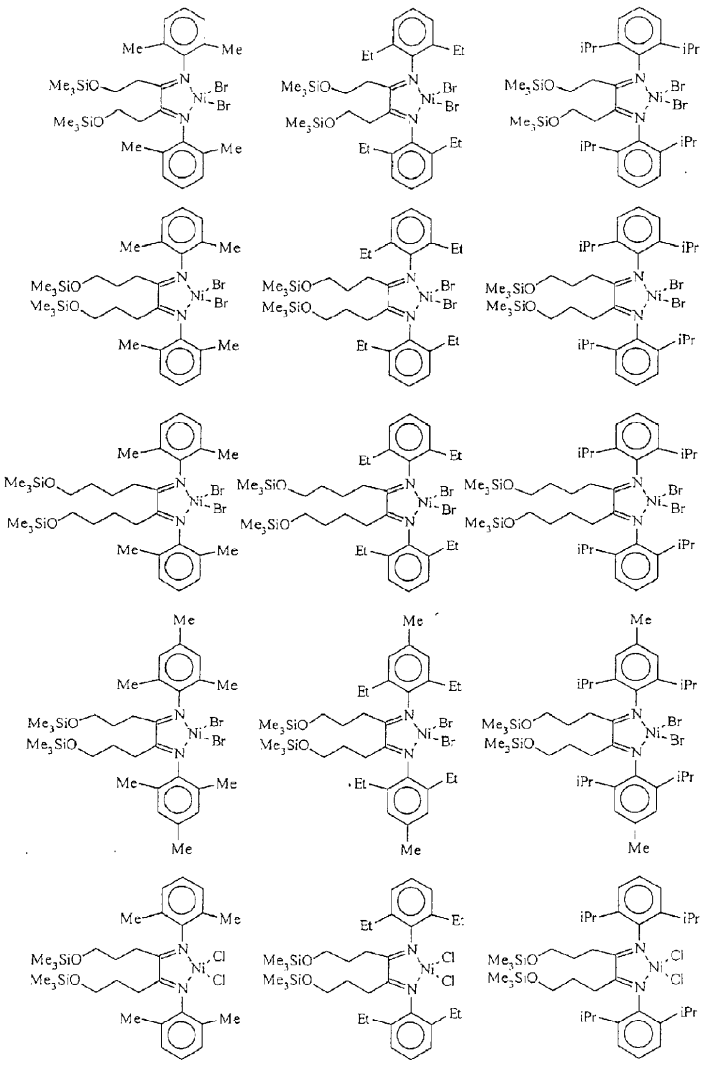
式（I）のより好ましいジイミノ化合物は次の通りである；

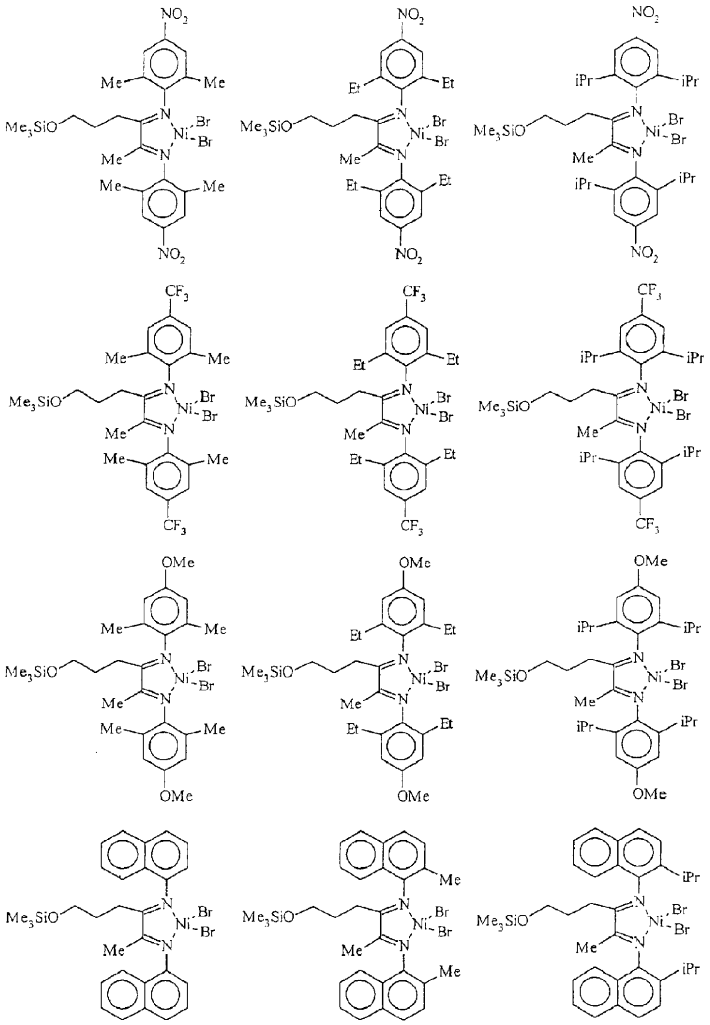


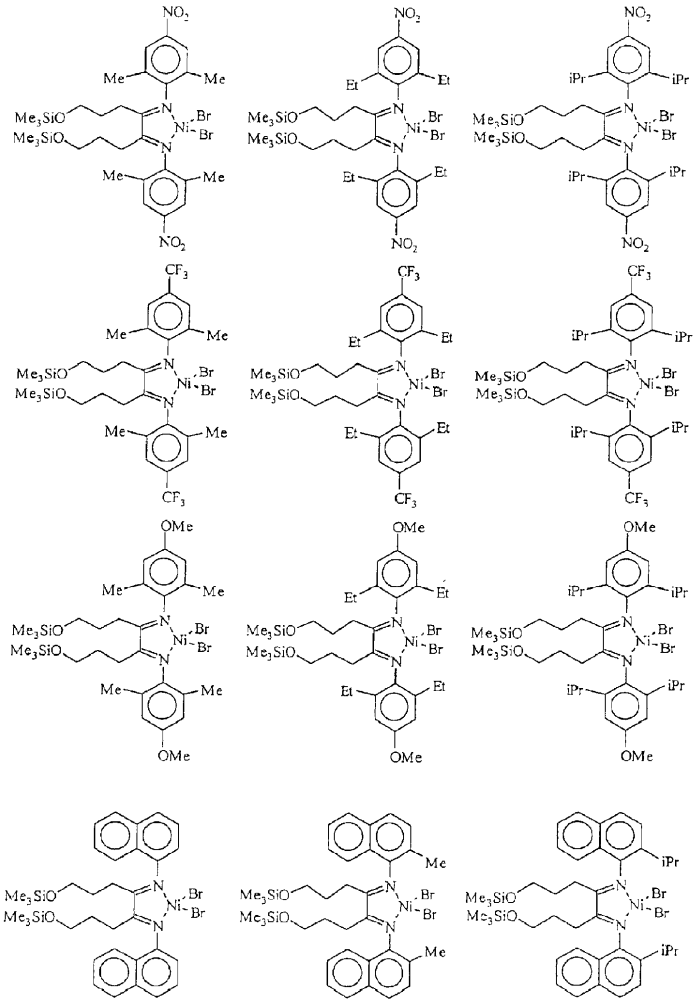
〔式中各々のR^7は互いに同じでも異なっても良く、次の群；水素、メチル、エチル、イソプロピル、ｔ－ブチル、トリフルオロメチル、塩素、臭素、メトキシ、ニトロ及びフェニル基よりなる群から選ばれる〕。

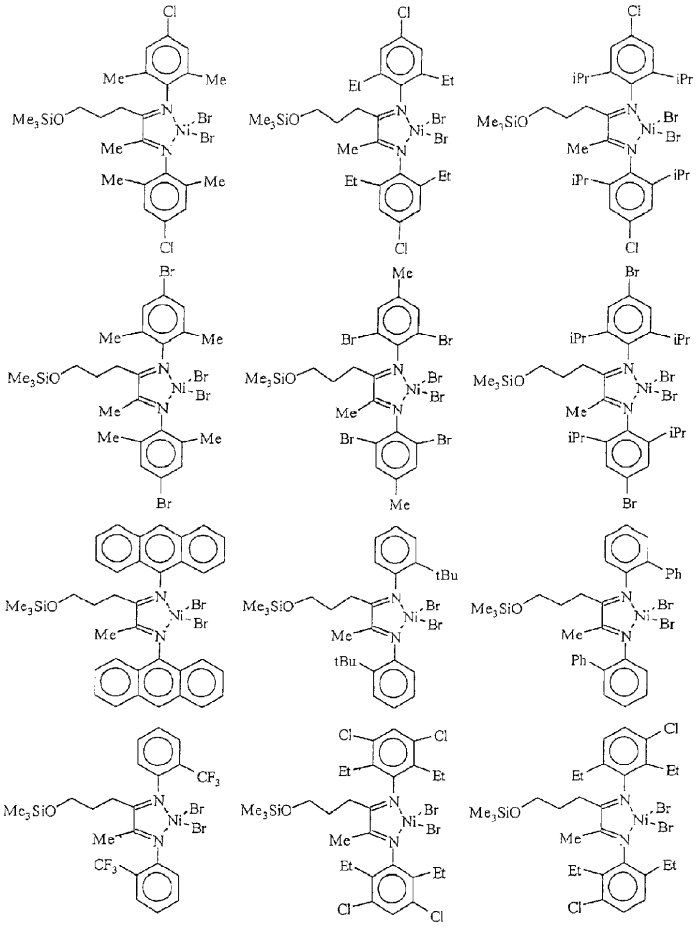
Ni及びPdは周期律表の同じVIII族に属する故にNiはPdによって置換できることを考慮しながら、式（I）の化合物の例はこれに限定されないが、次の通りである；

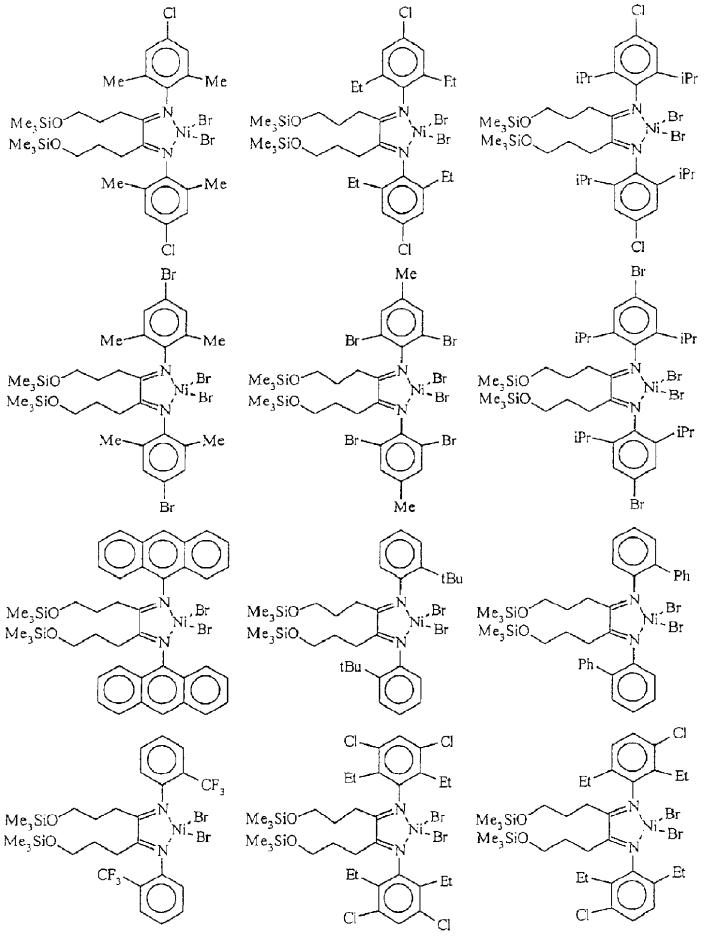


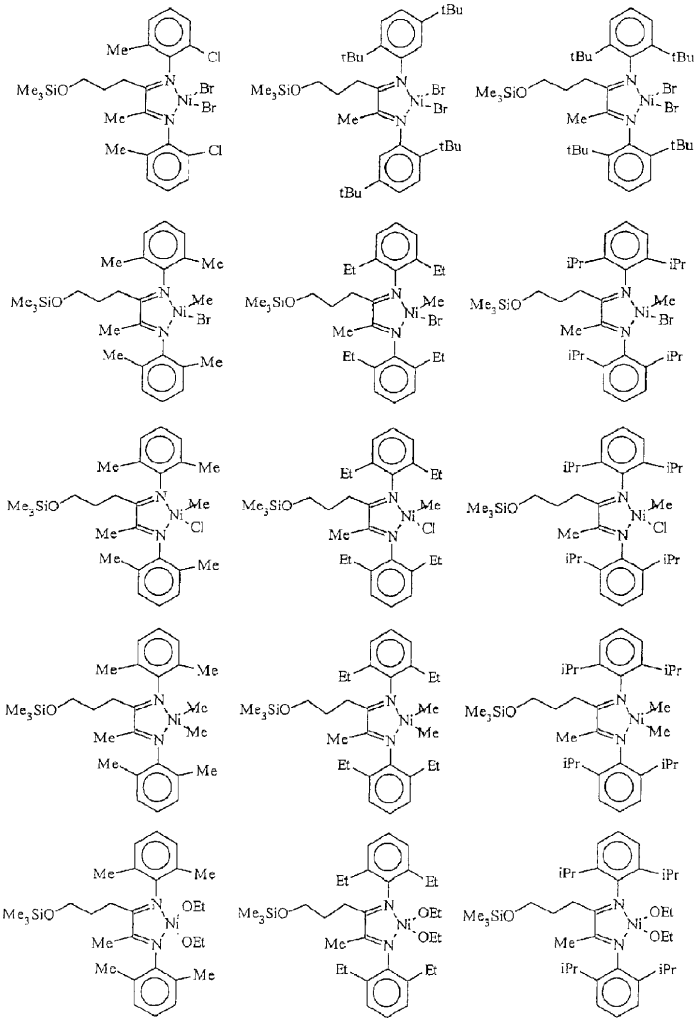

Me
Me
Me3SiO
Me3SiO
N
Ni
Br
Br
Et
iPr
Cl

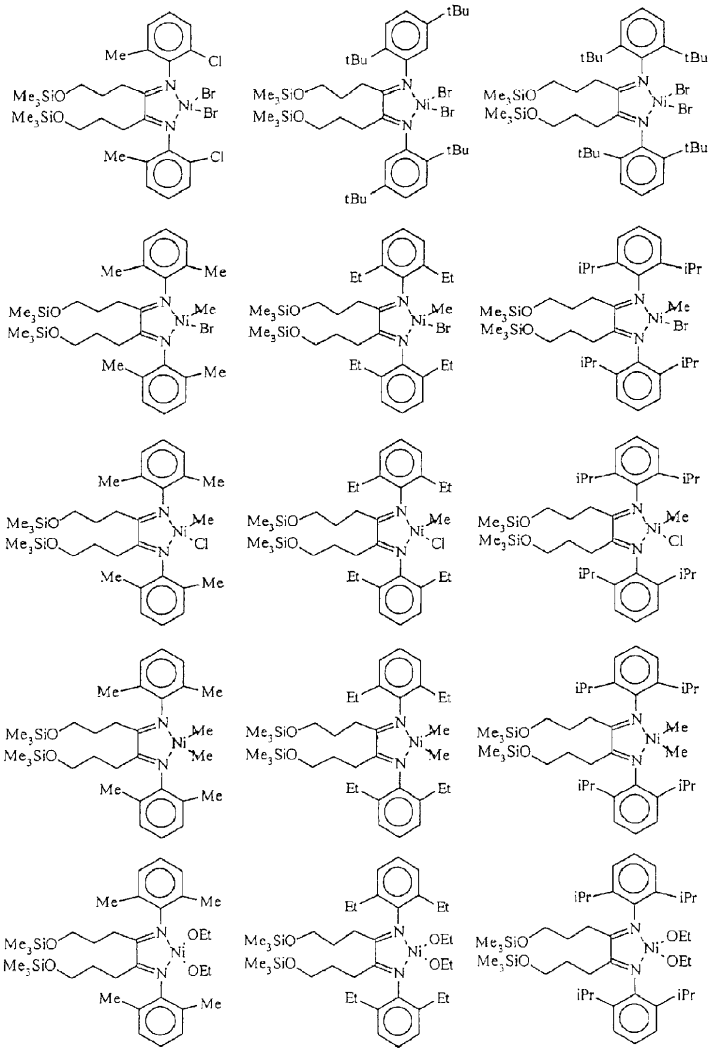


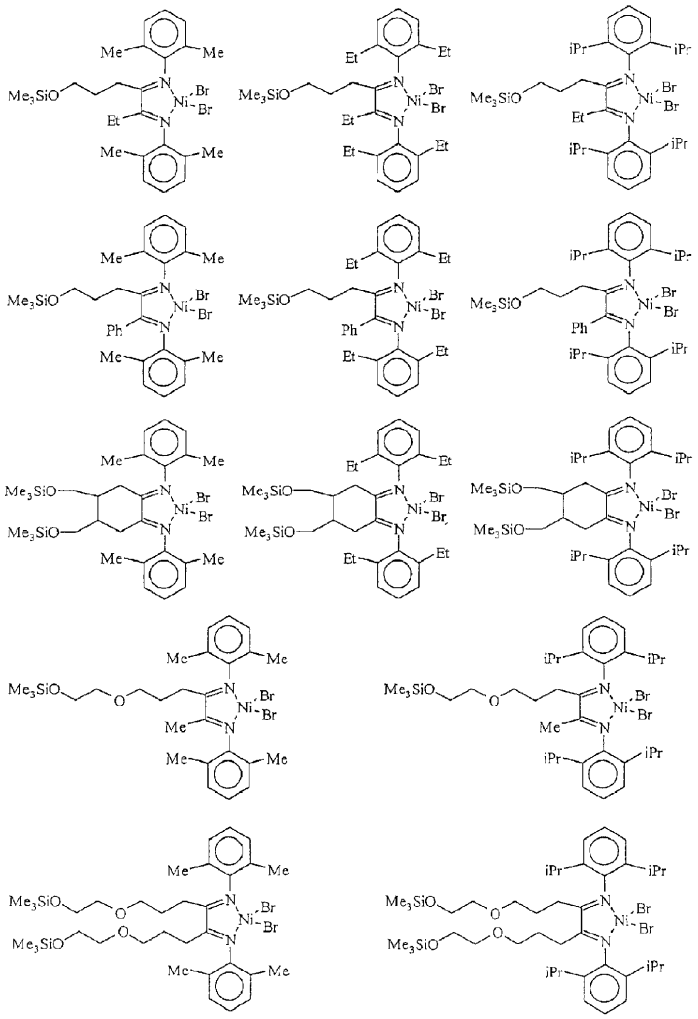


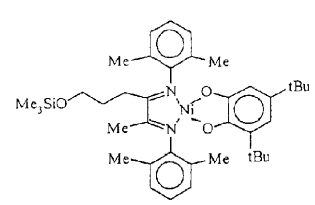
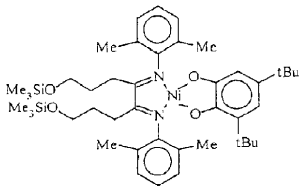
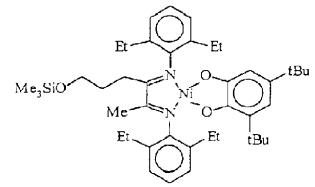
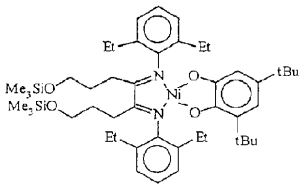
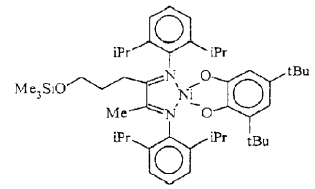
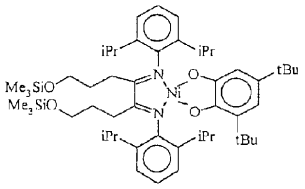
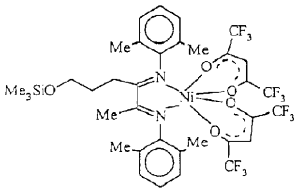
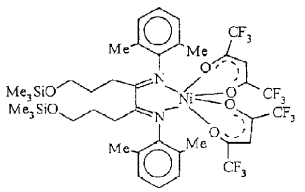
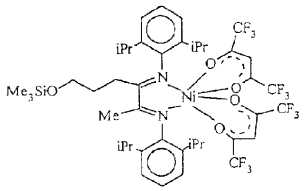
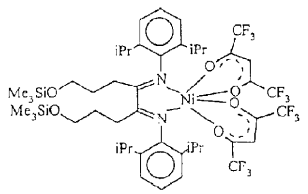
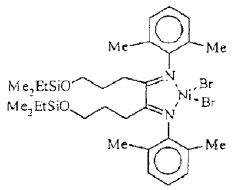
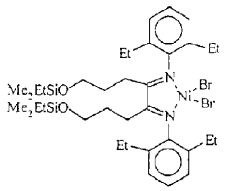
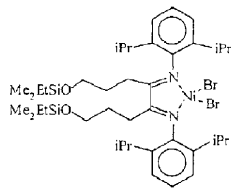
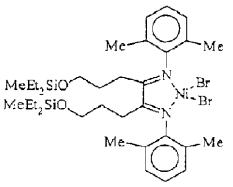
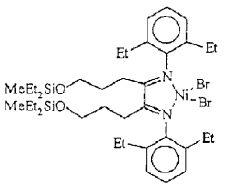
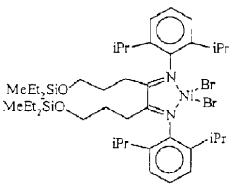
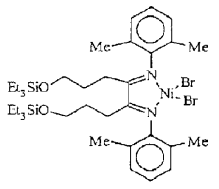
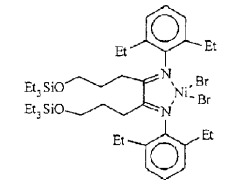
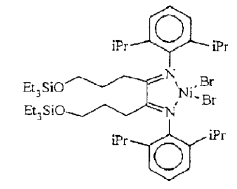
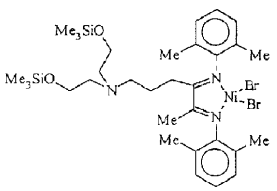
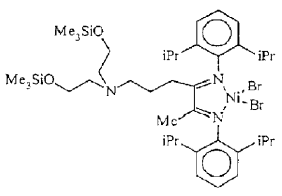





Me
Cl
Me3SiO
N
Ni
Br
Br
Me
N
Me
Cl
tBu
tBu
tBu
tBu
tBu
tBu
tBu
tBu
tBu
Et
Et
iPr
iPr
Cl
OEt
OEt





本発明の化合物はオレフィン類好ましくはα－オレフィン類を重合するための触媒成分

として使用できる。この触媒成分は共単量体を必要とすることなく分枝したポリエチレンの製造に特に有用である。

【００２２】

本発明の触媒成分は助触媒と組合せて用いるのが好ましい。助触媒の例はこれに限定されないが次の通り例示する；アルモキサン類（メチルアルモキサン（MAO)、改質メチルアルモキサン(MMAO)、イソブチルアルキモサン(IBAO)等)、アルキルアルミニウム(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、トリブチルアルミニウム等)と、ホウ素含有ルイス酸(例えばトリフルオロボレート、トリスペンタフルオロフェニルボラン、トリス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボラン等)との組合せ、水素ルイス酸(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)ボロン、HBF_4等)との組合せ、銀ルイス酸(例えば$AgBF_4$、$AgPF_6$、$AgSbF_6$、銀テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート等)との組合せあるいは別のルイス酸(例えばナトリウムテトラキス〔3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート等)との組合せ。

【００２３】

本発明の触媒成分は、多孔質の無機固体上に担持されるのが特に有用である。支持材料としては、何れかの型式の無機酸化物を用いることができ、例えばシリカ、アルミナ、シリカ－アルミナ、リン酸アルミニウムおよびこれらの混合物を用いることができ、かくして0.01～10重量％、好ましくは0.1～４重量％の遷移金属含量を有する担持した触媒を得る。特に好ましい支持体は600℃～800℃の温度で焼成したシリカおよびアルモキサンで前もって処理したシリカである。

【００２４】

本発明による担持した触媒の製造方法は、次の工程；

ａ）好ましくは無水の条件下で且つ不活性な雰囲気中で、本発明の少なくとも１種のジイミノ錯体の溶液を、-20℃～90℃の温度で支持体材料と接触させ；しかも

ｂ）濾過し且つ脂肪族または芳香族炭化水素またはこれらの混合物から選んだ溶剤で洗浄する工程からなる。

【００２５】

用い得る別の製造方法は次の工程；

ａ）好ましくは無水の条件下で且つ不活性な雰囲気中で、本発明の少なくとも１種のジイミノ錯体の溶液を-20℃～90℃の温度で支持体材料と接触させ；

ｂ）好ましくは蒸発により溶剤を除去し；

ｃ）固体残渣を25～150℃の温度にまで加温する工程からなる。

【００２６】

この方法によって得られた固体触媒は更に洗浄および次後の濾過を受けることができる。

【００２７】

前記の方法で支持体上に係留し得るジイミノ錯体の量は、支持体に存在する反応性基の濃度に直接関係している。この理由のため、例えばシリカは、好ましくは乾燥雰囲気中で600℃～800℃の温度で焼成されているのが好ましい。

【００２８】

本発明の有利な観点は、恐らくは基－$OSi(R)_3$と支持体表面の反応性基との反応の結果としての支持方法は担持されたジイミノ錯体の脱着を防止すると思われることである。この型式の相互作用は、有機錯体の不均質化機構と、ジイミノ錯体が支持体表面上に一般に物理吸着(physisorbed)されたままである別の慣用方法との間で有意な差異を表わしている。

【００２９】

触媒の形成に用いた方法は、重合法を妨害してしまう副生物を殆んどまたは全て生じない。即ち官能化した錯体とシリカと以外の余分な反応剤は何ら必要としない。かくして、好ましい具体例においては、掃気剤および副生物を中和する別の薬剤は使用されない。

【００３０】

ジイミノ配位子と金属との選択はオレフィン類の重合に高度に活性な触媒を生成し得る。

こうして得られたポリオレフィンの特性は、シリカに結合したジイミン配位子の構造特性の選択、用いた金属中心の性状および用いた重合条件（例えば温度、圧力、反応剤の濃度等）により細かく調整できる。

【００３１】

固体の触媒系は、固体触媒成分に助触媒例えばアルモキサン、ホウ素化合物またはこれらの混合物を前記した方法の何れかの工程で添加することにより得ることができる。例えば、触媒系は、シリカを二座ジイミノ錯体と反応させしかも次いでアルモキサンを添加することにより得ることができあるいはシリカをアルモキサンで処理し次いで得られた担体を二座ジイミノ錯体と反応させることにより得ることができる。

【００３２】

溶液重合については、助触媒を式（Ｉ）のジイミノ錯体の溶液と混合できしかも追加量の助触媒を該溶液に添加でき；あるいは触媒は助触媒を含有する重合媒質に直接添加できる。

【００３３】

懸濁重合については、助触媒は、担持された固体触媒と前もって混合できあるいは助触媒に、担持された触媒の添加前の重合媒質に添加でき、あるいは両方の操作を順次行うことができる。

【００３４】

最も有用な重合法は選択した型式の重合法（溶液、懸濁、スラリーまたは気相重合）により変更できる。

【００３５】

一般に、重合法は単量体をあるいは或る場合には単量体および共単量体を、式（Ｉ）の少なくとも１種のジイミノ錯体を含有する本発明の触媒組成物と接触させることからなる。

【００３６】

エチレン共重合体を得るのに共単量体として用い得るアルファ-オレフィン類は、１個またはそれ以上のC_3～C_{12}直鎖または分枝鎖α-オレフィン例えばプロピン、ブテン、ヘキセン、オクテンおよび4-メチル-1-ペンテンであることができ、単量体の全体の0.1～70重量％の割合で用い得る。エチレンの重合の場合には、重合体の密度は0.86g/cm^3程に低くあり得る。

【００３７】

気相重合法、懸濁重合法または調節した粒子形態重合法の特定の場合には、用いた温度は好ましくは30℃～100℃であるが、然るに溶液重合法については通常の温度は120℃～250℃である。

【００３８】

圧力は重合技術により変化するが、大気圧から350MPaまでの範囲であり得る。

【００３９】

【実施例】

金属錯体の合成

全ての操作は慣用のシュレンク(Schlenk)技術に従って窒素またはアルゴンの雰囲気下で行なう。THFおよびジエチルエーテルはナトリウムおよびベンゾフェノンからの蒸留により乾燥させ；CH_2Cl_2は水素化カルシウムからの蒸留により乾燥させ；石油エーテルおよびトルエンはナトリウムからの蒸留により乾燥させる。全ての溶剤は使用前に脱ガスする。石油エーテルは40～60℃の融点を有する。

【００４０】

実施例１

1－トリメチルシリルオキシ－2－ヨードエタン$ICH_2CH_2OSiMe_3$の調製

０℃で攪拌したTHF（40ml）中の2－ヨードエタノール(3.9ml、50ミリモル)とトリエチルアミン（7.25ml、52ミリモル）との溶液に、トリメチルシリルクロライド（6.36ml、50ミリモル）を添加した。攪拌は同じ温度で0.5時間続行し、室温で６時間続行した。溶剤

の蒸発および真空下での蒸留によって、無色液体として標記の化合物9.71g（80%の収率）を得た。

【００４１】

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 3.80 (t, 2H, CH_2-OSiMe$_3$), 3.19 (t, 2H, CH_2-I), 0.14 (s, 9H, OSiMe_3); ^{13}C{^{1}H} NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) δ 63.7 (CH_2-OSiMe$_3$), 6.6 (CH_2-I), -0.3 (OSiMe_3).

実施例２

ジイミン配位子の単官能化（一般的手法）

ペンタン中のt-BuLiの溶液(1.7M、2.4ml、4.1ミリモル)を、-80℃で20mlのTHFに入れた対応のN,N′-ビス(2,6-ジアルキルフェニル)-1,4-ジアザ-2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン(4ミリモル)の攪拌溶液上に滴加した。約１分後に、黄色溶液は赤色に変化した。次いで反応混合物を１時間攪拌し、$ICH_2CH_2OSiMe_3$(1g、4.1ミリモル)を添加した。攪拌を0.5時間続行させ、次いで室温で６時間続行させた。溶剤を真空下に除去し、残渣を20mlの石油エーテルで抽出した。濾過および溶剤の蒸発によって約90%の収率で黄緑色の油状物として生成物を得た。

【００４２】

実施例２．１

[N,N′-ビス(2,6-ジメチルフェニル)-1,4-ジアザ-2-(3-トリメチルシロキシプロピル)-3-メチル-1,3-ブタジエン]の合成

実施例２の方法に従って、N,N′-ビス(2,6-ジメチルフェニル)-1,4-ジアザ-2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンを原料として、[N,N′-ビス(2,6-ジメチルフェニル)-1,4-ジアザ-2-(3-トリメチルシロキシプロピル)-3-メチル-1,3-ブタジエン](L1)を得た。

【００４３】

^{1}H NMR (C_6D_6 , 298 K, 300 MHz): δ 7.03-6.90 (m, 6H. CH_{Ar}), 3.32 (t, 2H. CH_2-OSiMe$_3$), 2.73-2.67 (m, 2H, CH_2-C=NAr), 2.05及び2.02 (s, 6H 各々1つ, o-CH_3), 1.99 (s, 3H, CH_3-C=NAr), 1.83-1.80 (m, 2H, CH_2-CH_2-CH_2), -0.03 (s, 9H. OSiMe_3);
^{13}C{^{1}H} NMR (C_6D_6, 298 K, 75 MHz): δ 170.9 (C=N), 167.4 (C=N), 148.8 ($Cq_{(Ar)}$), 148.4 ($Cq_{(Ar)}$), 128.0 (CH_{Ar}), 124.5 ($Cq_{(Ar)}$), 123.3 (CH_{Ar}), 62.1 (CH_2-OSiM$_3$), 30.1 (CH_2-CH_2-CH_2), 25.9 (CH_2-C=NAr), 17,8 (o-CH_3), 15.9 (CH_3-C=NAr), -0.8 (OSiMe_3). EI MS, $[M]^+$ m/z 408.

実施例２．２

[N,N'-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,4-ジアザ-2-(3-トリメチルシロキシプロピル)-3-メチル-1,3-ブタジエン]の合成

実施例２の手法に従って、N,N'-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,4-ジアザ-2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンを原料として、[N,N'-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,4-ジアザ-2-(3-トリメチルシロキシプロピル)-3-メチル-1,3-ブタジエン](L2)を得た。

【００４４】

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz), δ 7.20-7.02 (m, 6H, CH_{Ar}), 3.46 (t, 3H, CH_2-OSiMe_3), 2.73 (m, 4H, CHMe$_2$), 2.55 (m, 2H, CH_2-C=NAr), 2.05 (s, 3H, CH_3C=N), 1.71 (m, 4H, CH_2-CH_2-CH_2), 1.25-1.10 (m, 24H, CH(CH_3)$_2$), -0.05 (s, 9H, OSiMe_3);

^{13}C{^{1}H} NMR ($CDCl_3$, 298 K. 75 MHz): δ 171.1 (C=N), 168.3 (C=N), 146.5 ($Cq_{(Ar)}$), 146.0 ($Cq_{(Ar)}$), 135.5 ($Cq_{(Ar)}$), 135.2 ($Cq_{(Ar)}$), 124.0 (CH_{Ar}), 123.9 (CH_{Ar}), 123.2 (CH_{Ar}), 123.1 (CH_{Ar}), 62.9 (CH_2-OSiMe_3), 29.6 (CH_2-CH_2-CH_2), 28.7 ($CHMe_2$), 26.6 (CH_2-C=NAr), 23.5 (CHMe_2), 23.0 (CHMe_2), 22.5 (CHMe_2), 17.5 (CH_3-C=NAr), -0.3 (OSiMe_3,). **親分子イオンはEI MSで見られた、**[M]$^+$ 520.

実施例３
ジイミン配位子の二官能化（一般的手法）
ペンタンに入れたt-BuLiの溶液（1.7M、2.4ml、4.1ミリモル）を、－80℃で20mlのTHFに入れた対応のN,N'-ビス(2,6-ジアルキルフェニル)-1,4-ジアザ-2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン（２ミリモル）の撹拌溶液上に滴加した。黄色溶液は明赤色に変化した。次いで反応混合物を－80℃で0.5時間撹拌し、室温で0.5時間撹拌し、次いで$ICH_2CH_2OSiMe_3$（１ｇ、4.1ミリモル）を添加した。撹拌は0.5時間続行し、室温で６時間撹拌した。溶剤を真空下に除去し、残渣を20mlの石油エーテルで抽出した。濾過および溶剤の蒸発によって約90%の収率で黄緑色油状物として生成物を得た。

【００４５】
実施例３．１
[N,N'－ビス（2,6－ジメチルフェニル)－1,4－ジアザ－2,3－ジ（3－トリメチルシロキシプロピル)－1,3－ブタジエン］の合成
実施例３の方法に従って、N,N'－ビス（2,6－ジメチルフェニル)－1,4－ジアザ－2,3－ジメチル－1,3－ブタジエンを原料として、[N,N'－ビス（2,6－ジメチルフェニル)－1,4－ジアザ－2,3－ジ（3－トリメチルシロキシプロピル)－1,3－ブタジエン］（L3）を得た。

【００４６】
^{1}H NMR (C_6D_6, 400 MHz) δ 7.02 (d, 4H, CH_{Ar}), 6.93 (t, 2H, CH_{Ar}), 3.35 (t, 4H, CH_2-OSiMe3), 2.74 (m, 4H, CH_2-C=NAr), 2.10 (s, 12H, CH_3(ortho)), 1.86 (m, 4H, CH_2-CH_2-CH_2), -0.03 (s, 18H, OSiMe_3); ^{13}C{^{1}H} NMR (C_6D_6, 100 MHz) δ 170.6 (C=N), 148.5 ($Cq_{(Ar)}$), 128.7 (CH_{Ar}), 124.5 ($Cq_{(Ar)}$),123.2 (CH_{Ar}), 62.2 (CH_2-OSiMe3), 30.1 (CH_2-CH_2-CH_2), 26.0 (CH_2-C=NAr), 18.1 (CH_3(ortho)), -0.9 (OSiMe_3). **親分子イオンはEI MSで見られた、**[M]$^+$ m/z 524.

実施例３．２
[N,N'-ビス(2,6-ジエチルフェニル)-1,4-ジアザ-2,3-ジ(3-トリメチルシロキシプロピル)-1,3-ブタジエン]の合成
実施例３の手法に従って、N,N'-ビス(2,6-ジエチルフェニル)-1,4-ジアザ-2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンを原料として、[N,N'-ビス(2,6-ジエチルフェニル)-1,4-ジアザ-2,3-ジ(3-トリメチルシロキシプロピル)-1,3-ブタジエン](L4)を得た。

【００４７】

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ 7.13-7.06 (m, 6H, CH_{Ar}), 3.31 (t, 4H, CH_2-OSiMe$_3$), 2.85-2.79 (m, 4H, CH_2-C=NAr), 2.63-2.45 (m, 8H, CH_2-Me), 1.94-1.87 (m, 4H,CH_2-CH_2-CH_2), 1.24 (q, 12H, CH_2-CH_3), -0.04 (s, 18H, OSiMe_3).

実施例３．３
[N,N'-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,4-ジアザ-2,3-(3-トリメチルシロキシプロピル)-1,3-ブタジエン]の合成
実施例３の手法に従って、N,N'-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,4-ジアザ-2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンを原料として、[N,N'-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,4-ジアザ-2,3-(3-トリメチルシロキシプロピル)-1,3-ブタジエン](L5)を得た。
【００４８】

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 7.12 (d, 4H, CH_{Ar}), 7.05 (t, 2H, CH_{Ar}), 3.45 (t, 4H, CH_2-OSiMe$_3$), 2.71 (sept, 4H, CHMe$_2$), 2.53-2.47 (m, 4H, CH_2-C=NAr), 1.72-1.67 (m, 4H,CH_2-CH_2-CH_2), 1.21 (d, 12H, CHMeMe'), 1.12 (d, 12H, CHMeMe'), -0.04 (s, 18H, OSiMe_3); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 170.8 (C=N), 146.0 ($C_{q(Ar)}$), 135.3 ($C_{q(Ar)}$), 123.9 (CH_{Ar}), 123.1 (CH_{Ar}), 62.9 (CH_2-OSiMe$_3$), 29.4 (CH_2-CH_2-CH_2), 28.7 (CHMe$_2$), 26.8 (CH_2-C=NAr), 23.6 (CHMeMe'), 22.5 (CHMeMe'), -0.3 (OSiMe_3). EI MS, [M^+ - C_3H_7] m/z 593.

実施例４
単官能化した錯体の合成
実施例４．１
[N,N'-ビス(2,6-ジメチルフェニル)-1,4-ジアザ-2-(3-トリメチルシロキシプロピル)-3-メチル-1,3-ブタジエン]ニッケル　ジブロマイド(NC1)の合成
THF中の[N,N'-ビス(2,6-ジメチルフェニル)-1,4-ジアザ-2-(3-トリメチルシロキシプロピル)-3-メチル-1,3-ブタジエン](2.2ミリモル）の溶液を、40mlの冷却（－80℃）THFに入れた$NiBr_2$(DME)(679mg、2.2ミリモル）のスラリーに添加した。得られる混合物を室温で５時間撹拌し、溶剤を真空中で蒸発させた。残渣を40mlのジエチルエーテルで抽出し、濾過し、40mlの石油エーテルを添加すると、錯体を沈澱させこれは約30%の収率で褐色粉末として単離できる。
【００４９】
実施例４．２
[N,N'-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,4-ジアザ-2-(3-トリメチルシロキシプロピル)-3-メチル-1,3-ブタジエン]ニッケル　ジブロマイド(NC2)の合成　THFに入れた[N,N'-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,4-ジアザ-2-(3-トリメチルシロキシプロピル)-3-メチル-1,3-ブタジエン](2.2ミリモル）の溶液を、40mlの冷却（－80℃）THFに入れた$NiBr_2$(DME)（679mg、2.2ミリモル）のスラリーに添加した。得られる混合物を室温で５時間撹拌し、溶剤を真空中で蒸発させた。残渣を40mlのジエチルエーテルで抽出し、濾過し、40mlの石油エーテルを添加すると、錯体を沈澱させ、これは約30%の収率で褐色粉末として単離できる。
【００５０】
[N,N'-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,4-ジアザ-2-(3-トリメチルシロキシプロピル)-3-メチル-1,3-ブタジエン]ニッケル　ジブロマイド(－80℃でCH_2Cl_2から再結晶した、赤褐色の針晶）。

【００５１】

分析結果　実測値：C, 50.24; H, 6.36; N, 3.96%

計算値：C, 53.62; H, 7.04; N, 3.79%

IR(ヌジョール):

1637 (w) (ν(C=N)), 1262 (m) and 1252 (m) (δ(Si-CH3)),

1100 (s)及び868 (m) (ν(Si-O-C)), 845 (m) (ν(Si-C)).

実施例５

二官能化した錯体の合成

実施例５．１

[N,N'-ビス(2,6-ジメチルフェニル)-1,4-ジアザ-2,3-ジ(3-トリメチルシロキシプロピル)-1,3-ブタジエン]ニッケル　ジブロマイド(NC3)の合成

実施例４に記載したのと同じ方法に従って、当モル量の$NiBr_2$(DME)および[N,N'-ビス(2,6-ジメチルフェニル)-1,4-ジアザ-2,3-ジ(3-トリメチルシロキシプロピル)-1,3-ブタジエン]をTHF中で反応させ、溶剤を真空中に除去し、残渣をジエチルエーテルで抽出した。ジエチルエーテルを真空下に除去した後に、20mlの石油エーテルと共に激しく油状残渣を撹拌すると、暗褐色の固体が形成され、これを濾過により収集し、20mlの石油エーテルで洗浄し、真空下で乾燥させた。生成物は約35%の収率で得られた。

【００５２】

[N,N'-ビス(2,6-ジメチルフェニル)-1,4-ジアザ-2,3-ジ(3-トリメチルシロキシプロピル)-1,3-ブタジエン]ニッケル　ジブロマイド；IR（ヌジョール）：

1627 (w) (ν(C=N)), 1251 (s) (δ(Si-CH3)), 1098 (s) 及び 869 (m) (ν(Si-O-C)),

842 (s) (ν(Si-C)).

実施例５．２

[N,N'-ビス(2,6-ジエチルフェニル)-1,4-ジアザ-2,3-ジ(3-トリメチルシロキシプロピル)-1,3-ブタジエン]ニッケル　ジブロマイド(NC4)の合成

実施例５．１に記載したのと同じ手法に従って、当モル量の$NiBr_2$(DME)および[N,N'-ビス(2,6-ジエチルフェニル)-1,4-ジアザ-2,3-ジ(3-トリメチルシロキシプロピル)-1,3-ブタジエン]をTHF中で反応させた。

【００５３】

実施例５．３

[N,N'-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,4-ジアザ-2,3-ジ(3-トリメチルシロキシプロピル)-1,3-ブタジエン]ニッケル　ジブロマイド(NC5)の合成

実施例５．１に記載したのと同じ手法に従って、当モル量の$NiBr_2$(DME)および[N,N'-ビス(2,6-ジイソプロピルフェニル)-1,4-ジアザ-2,3-ジ(3-トリメチルシロキシプロピル)-1,3-ブタジエン]をTHF中で反応させた。

【００５４】

実施例６

焼成したシリカ上に担持した触媒前駆体の製造

グレース社により供給されたシリカ(XPO 2407）を次の手法により焼成した：(1)２時間で25℃から400℃に加温

(2)６時間400℃に維持
(3)１時間で400℃から800℃に加温
(4)４時間800℃に維持
(5)乾燥窒素の雰囲気下で室温にまで冷却
かくして処理したシリカの所与量に、実施例４または５により製造したニッケル錯体の量を添加した。トルエンを添加し、該混合物を室温で次いで60～70℃で所与の時間（表１参照）撹拌した。懸濁物の撹拌はシリカ粒子を破断しないために羽根形撹拌機で500rpmで提供した。次いで懸濁物を濾過し、固体をトルエンで洗浄した。固体を更にジクロロメタンで洗浄して非係留錯体の完全な除去を確実にし得る。次いで固体を真空下に乾燥させた。最後に、固体中のニッケルの量をICPにより分析で測定した。

【００５５】
結果を表１に記載した。
【００５６】

表１　触媒前駆体

触媒前駆体	ニッケル錯体	Mg Ni錯体	シリカ（g）	室温での時間	60～70℃での時間	洗浄（CH_2Cl_2）	Niの%*
CP1	NC2	102	1.69	20 h	ナシ	ナシ	0.53 ± 0.03
CP2	NC3	56	1.50	22 h	22 h	アリ	0.14 ± 0.01
CP3	NC3	138	2.01	17 h	48 h	アリ	0.75 ± 0.01

* ICPにより測定した。

実施例７
シリカ－MAO上の担持した触媒系の製造
３通りの手法によりシリカ－MAO上に担持することにより触媒系を製造した：
方法Ａ：乾燥箱内で、実施例４または５により製造した固体のニッケル錯体とWitco社により提供されたシリカ－MAO（TA 02794/HL/04）とを表２に示した量で互いに混合した。次いで50mlの乾燥トルエンを該混合物に添加し、羽根型撹拌機で500rpmで撹拌した。最初は明赤色である懸濁物は徐々に深青色に変化した。20～22時間後に、撹拌を停止し、該混合物を濾過し、固体を十分な乾燥トルエンで洗浄してから真空中で乾燥させた。

【００５７】
方法Ｂ：乾燥箱内で、Witco社により提供されたシリカ-MAO（TA 02794/HL/04）の1.78gを、ニッケル錯体NC3（全部で約120mgの錯体）の約0.065M溶液の2.5mlに少量ずつ添加した。最後に濃厚なスラリーを真空下に乾燥させると自由流動性の粉末が得られる。

【００５８】
方法Ｃ：乾燥箱内で、トルエン中のニッケル錯体NC3の約0.065M溶液を、Witco社により提供されたシリカ-MAO（TA 02794/HL/04）の1.8gに添加した。添加は、全部で約120mgの錯体となるように1.0ml、1.0mlおよび0.5mlの３回分で行なう。各々の添加後に、反応混合物を撹拌し、スパチラで混合した。最後に濃厚なスラリーを真空下に乾燥させると自由流動性の粉末が得られた。

【００５９】
担持したNiおよびAlの量は誘導結合プラズマ分光法（ICP）技術で各々の場合について分析測定した。

【００６０】
かくして次の不均質触媒系を製造した（表２）。
【００６１】

表２　シリカ-ＭＡＯに基いた触媒系

触媒系	ニッケル錯体	方法	Ni錯体（g）	シリカ-MAO（g）	Ni(%)*	Al(%)*	色
CS1	NC1	A	0,224	4.0	0.57 ± 0.04	22,0 ± 0,9	青
CS2	NC2	A	0,120	1.8	0.54 ± 0,02	19 ± 1	青
CS3	NC3	C	0,120	1,8	0,29 ± 0,01	22 ± 1	青
CS4	NC3	B	0,120	1,8	0,25 ± 0,01	23,0 ± 0,3	青
CS5	NC4	A	0,190	2,5	0,53 ± 0,02	21,7 ± 0,8	青
CS6	NC5	A	0,212	3,0	0,37 ± 0,02	19,5 ± 0,4	青

＊ＩＣＰにより測定した

実施例８
非担持触媒系を用いる重合
一般的手法
反応器の容量：1.3L；溶剤：n-ヘプタン(600ml)；助触媒：Witco社からのトルエン中の10％MAO。反応器に溶剤を充填し、脱ガスし、設定温度で4.0バールでエチレンで飽和させた。次いでジクロロメタンに溶解した最初に助触媒および第２に実施例４または５により製造したニッケル錯体を反応器に注入した。重合中に消費したエチレンガスはエチレン系列からの自由流動により直ちに補充して４バールの圧力を保持する。所与の反応時間後に、第１の迅速な脱ガスおよび反応系の降圧によりしかも第２に重合混合物を数滴のHClと共にメタノールに添加することにより、重合を停止した。重合体が個々の固体粒子形で得られる場合には、該重合体を濾過により回収し、洗浄し、20時間10mmHg/70℃で乾燥した。得られる重合体がゲルまたは非晶質の塊状物を形成する時は、メタノール相およびヘプタン相を分離してから真空下にヘプタン相から溶剤を除去する。実験条件および得られる重合体の特性を表３に示す。

【００６２】
実施例９
４バールのエチレンで焼成シリカ上に担持した触媒前駆体を用いる重合
一般的手法
反応器の容量：1.3L；溶剤：n-ヘプタン(60ml)；助触媒；Witco社からのトルエン中の10％MAO
反応器に所与量の溶剤を充填し、脱ガスし、設定温度で3.75バールのエチレンで飽和させた。次いで助触媒を反応器に注入した。表１からの固体触媒前駆体を添加するには、次の手法に従って行なう；乾燥箱内で、両端に玉弁を取付けた中空の不銹鋼製カラムに所要重量の固体触媒を充填し次いで乾燥ヘプタンで充満させた。両方の玉弁を閉鎖しながらカラムを乾燥箱の外側に取出し、エチレン系列（頂端で）および反応器系（底端で）に垂直方向に接続した。頂部弁を解放してエチレンを４バールで流入させてから、底部弁を解放してエチレン流によって押送された触媒を反応器内部に降下させ得る。重合中に消費されたエチレンガスはエチレン系列からの自由流動により直ちに補充して４バールの圧力を保持する。所与の反応時間後に、第１に迅速な脱ガスおよび反応系の降圧によりおよび第２に重合混合物を数滴のHClと共にメタノールに添加することにより重合を停止した。重合体は濾過により回収し、洗浄し、20時間10mmHg/70℃で乾燥させた。反応条件および得られる重合体の特性は表４に示してある。

【００６３】
実施例１０
焼成シリカに担持した触媒前駆体を用いる重合は、４バールより高い圧力で実施した：

一般的手法
反応器の容量：１L；溶剤：イソブタン(500ml)；助触媒：Witco社からのトルエン中の10％MAO
不銹鋼反応器を用いた。助触媒を反応器に注入した。次いで反応器にイソブタンを充填し、設定温度および設定圧力でエチレンで飽和させた。表１からの触媒前駆体を添加するには、実施例９で用いた手法と同様な手法に従って行なった。所与の反応時間後に、第１に迅速な脱ガスおよび反応系の降圧によりおよび第２に重合混合物を数滴のHCl入りのメタノールに添加することにより、重合を停止させた。重合体は濾過により回収し、洗浄し、20時間10mHg/70℃で乾燥させた。反応条件および得られる重合体の特性を表４に示す。
【００６４】
実施例１１
シリカ-MAOに担持した触媒系を用いる重合は４バールのエチレンで実施した:反応器の容量：1.3L；溶剤：n-ヘプタン(600ml)。反応器に溶剤を充填し、脱ガスし、設定温度で3.75バールのエチレンで飽和させた。次いでトリイソブチルアルミニウム(TIBA)のヘプタン溶液のある容量を反応器に注入した。このアルキルアルミニウムは、場合によってあり得る不純物の掃気剤として作用すると考えられる。アルキルアルミニウムが存在しないと活性低下を生ずることが見出された。表２からの担持した触媒を添加するには、次の手法に従って行なった：乾燥箱体内で、両端に玉弁を取付けた中空不銹鋼製カラムに所要重量の固体触媒を充填し、次いで乾燥ヘプタンで充満させた。両方の弁を閉鎖しながらカラムを箱体の外側に取出し次いでエチレン系列（頂部で）および反応器系（底端で）に垂直方向に接続した。上方弁を解放してエチレンを４バールで流入させてから、下方弁を解放してエチレン流によって押送される触媒を反応器内部に降下させ得る。重合中に消費されたエチレンガスはエチレン系列からの自由流動により直ちに補充して４バールの圧力を保持する。所与の反応時間後に、第１に脱ガスおよび反応系の降圧によりおよび第２に重合混合物を数滴のHCl入りメタノールに添加することにより重合を停止させた。重合体は濾過により回収し、洗浄し、20時間10mmHg/70℃で乾燥させた。実験条件および得られる重合体の特性を表５に示す。
【００６５】
実施例１２
シリカ-MAOに担持した触媒系を用いる重合実験は４バールより高いエチレン圧力で実施した：
反応器の容量：１L；溶剤：イソブタン（約20バールで500ml）。
【００６６】
不銹鋼製反応器を用いた。トリイソブチルアルミニウム(TIBA）のヘプタン溶液のある容量を反応器に注入した。このアルキルアルミニウムは不純物の掃気剤として作用すると考えられる。次いで反応器にイソブタンを充填し、設定温度および設定圧力でエチレンを飽和させた。表２からの固体触媒系を添加するためには、実施例１１で４バールで用いたのと同様な仕方で２個の弁付きの中空不銹鋼製カラムを用いた。所与の反応時間後に、第１に迅速な脱ガスおよび反応系の降圧によりおよび第２に重合混合物を数滴のHCl入りメタノールに添加することにより重合を停止させた。重合体を濾過により回収し、洗浄し、20時間10mmHg/70℃で乾燥させた。実験条件および得られる重合体の特性を表５に示す。
【００６７】

表３　非担持触媒系を用いるエチレン重合実験

試験	金属錯体	Ni (ミリモル)	助触媒	Al/Ni	P (バール)[1]	T (°C)	t (分)	g PE	活性[2]	Mn	全分枝数[3]	Me[3]	Hex+[3]
S1	NC1	0,0019	MAO	870	4	45	15	31,8	1,67E+07	121.700	15,2	12,6	1,2
S2	NC1	0,0019	MAO	870	4	60	15	18,9	9,95E+06	54.500	38,7	27,5	6,0
S3	NC1	0,0019	MAO	870	4	80	15	5,9	3,11E+06	23.700	70,0	47,9	11,1
S4	NC2	0,0034	MAO	735	4	45	15	6,93	2,04E+06	-	89,4	72,5	7,67
S5	NC2	0,0034	MAO	1470	4	45	15	7,11	2,09E+06	-	80,8	65,9	7,80
S6	NC2	0,0067	MAO	735	4	45	15	12,14	1,81E+06	255.400	85,5	67,1	10,86
S7	NC2	0,0067	MAO	368	4	45	15	11,22	1,67E+06	316.300	89,7	72,5	8,72
S8	NC3	0,0016	MAO	768	4	45	15	15,15	9,47E+06	160.100	7,4	7,4	0,00
S9	NC3	0,0016	MAO	768	4	60	15	14,11	8,82E+06	86.200	26,8	21,7	2,24
S10	NC3	0,0016	MAO	768	4	70	15	10,95	6,84E+06	57.500	38,9	28,5	1,59
S11	NC4	0,0006	MAO	1320	4	45	30	9,28	7,73E+06	388.800	37,0	28,2	2,55
S12	NC4	0,0006	MAO	1320	4	60	30	9,08	7.57E+06	144.100	56,9	40,1	8,26
S13	NC4	0,0006	MAO	1320	4	80	30	5,85	4.88E+06	91.700	74,2	55,0	8,49
S14	NC5	0,0031	MAO	836	4	45	15	7,26	2,34E+06	416.100	64,0	50,5	7,83
S15	NC5	0,0031	MAO	836	4	60	15	3,93	1,27E+06	312.500	81,3	56,6	12,50

[1] 大体のエチレン分圧。

[2] gPE/(モルNi・バール・時)で測定した活性

[3] 1000C当りの分枝の個数について^{13}C－NMRにより測定した；Me＝メチル分枝数；
Hex＋＝ヘキシルまたはより長鎖の分枝数

表４　焼成したシリカに担持した触媒前駆体を用いるスラリーでのエチレン重合実験

試験	触媒前駆体	Ni (ミリモル)	助触媒	Al/Ni	P (バール)	T (°C)	t (分)	g PE	活性[2]	Mn	全分枝数[3]	Me[3]	Hex+[3]
E1	CP1	0,0135	MAO	343	4	45	30	13,21	4,89E+05	261.100	88,47	66,29	7,48
E2	CP2	0,0023	MAO	3321	4	45	30	0,96	2.09E+05	-	19,57	19,57	0,00
E3	CP3	0,0128	MAO	599	4	45	60	1,54	3.01E+04	113.600	8,97	7,27	0,57
E4	CP3	0,0141	MAO	797	10	60	60	1,61	1,14E+04	-	0,00	0,00	0,00
E5	CP3	0,0141	MAO	797	27	60	60	1,42	3,73E+03	-	2,48	2,48	0,00

[1] 大体のエチレン分圧。

[2] gPE/(モルNi・バール・時)で測定した活性

[3] 1000C当りの分枝の個数について^{13}C－NMRにより測定した；Me＝メチル分枝数；
Hex＋＝ヘキシルまたはより長鎖の分枝数

JP 3955738 B2 2007.8.8

表５　シリカ-ＭＡＯに担持した触媒系を用いる重合実験

試験	触媒系	ニッケル錯体	Ni (ミリモル)	アルキルアルミニウム	Al/Ni[1]	P[2] (バール)	T (°C)	t (分)	g PE	活性[3]	Mn	全分枝数[4]	Me[4]	Et[4]	Bu[4]	Pen[4]	Hex+[4]
F1	CS1	NC1	0,0049	TIBA	185	4	45	30	9,81	1,01E+06	133.800	12,02	12,02	0,00	0,00	0,00	0.00
F2	CS1	NC1	0,0049	TIBA	185	4	60	30	6,36	6,55E+05	93.300	23,43	19,40	1,98	0,58	0,00	1,47
F3	CS1	NC1	0,0049	TIBA	185	4	80	30	5,95	6,13E+05	27.400	49,10	34,98	4,49	2,55	1,97	5,11
F4	CS1	NC1	0,0120	TIBA	400	27	80	60	37,5	1,15E+05	-	10,55	9,11	1,11	0,00	0,00	0.33
F5	CS1	NC1	0,0120	TIBA	401	27	90	60	17,5	5,38E+04	45.000	21,01	17,36	1,45	0,92	0,00	1,28
F6	CS1	NC1	0,0120	TIBA	400	27	100	60	12,6	3,88E+04	44.100	27,88	22,17	1,77	1,11	1,04	1.79
F7	CS2	NC2	0,0046	TIBA	583	4	45	15	1,4	3,04E+05	354.000	44,65	39,66	2,22	0,00	1,11	1.66
F8	CS2	NC2	0,0120	TIBA	398	27	80	60	20,2	6,25E+04	374.000	39,35	35,81	0,86	0,00	0,53	2,15
F9	CS2	NC2	0,0120	TIBA	398	27	90	60	9,39	2,91E+04	303.200	57,75	47,17	3,05	1,55	1,36	4,62
F10	CS2	NC2	0,0120	TIBA	398	27	100	60	7,03	2,18E+04	252.800	65,60	54,81	3,95	0,77	0,95	5.12
F11	CS3	NC3	0,0027	TIBA	193	4	45	15	2,2	8,05E+05	155.300	11,87	10,77	1,10	0,00	0,00	0,00
F12	CS3	NC3	0,0027	TIBA	194	4	60	15	1,9	6,99E+05	104.200	18,88	17,53	1,35	0,00	0,00	0.00
F13	CS3	NC3	0,0055	TIBA	193	4	70	15	3,96	7,24E+05	66.600	28,88	24,07	2,46	0,68	0,00	1.67
F14	CS3	NC3	0,0054	TIBA	194	4	80	15	3,06	5,63E+05	42.700	42,17	33,54	2,31	1,47	0,75	2.90
F15	CS4	NC3	0,0139	TIBA	404	27	80	60	74,4	1,98E+05	125.700	8,34	8,34	0,00	0,00	0,00	0.00
F16	CS4	NC3	0,0139	TIBA	404	27	90	60	40,2	1,07E+05	104.000	10,31	10,31	0,00	0,00	0,00	0,00
F17	CS4	NC3	0,0042	TIBA	401	27	100	60	8,74	7,62E+04	87.800	18,90	17,77	1,13	0,00	0,00	0,00
F18	CS5	NC4	0,0045	TIBA	443	4	45	30	5,21	5,77E+05	299.500	22,25	20,06	1,68	0,00	0,00	0.51
F19	CS5	NC4	0,0045	TIBA	443	4	60	30	2,8	3,10E+05	188.300	37,90	30,20	2,99	1,64	0,00	3.07
F20	CS5	NC4	0,0045	TIBA	443	4	80	30	1,01	1,12E+05	76.700	64,09	48,22	3,94	3,04	3,30	5,59
F21	CS5	NC4	0,0117	TIBA	400	27	80	60	33,5	1,06E+05	112.700	21,08	16,68	4,40	0,00	0,00	0.00
F22	CS5	NC4	0,0117	TIBA	400	27	90	60	18,9	5,96E+04	135.900	30,71	25,18	2,72	0,00	0,48	2.33

表５続き

F23	CS6	NC5	0.0095	TIBA	424	4	45	15	2,7	2,86E+05	549.600	52.48	40.54	4,22	0,00	0.00	7,72
F24	CS6	NC5	0,0032	TIBA	668	4	60	15	0,51	1,62E+05	228.500	56,72	42.70	3.38	0,00	0.00	10.64
F25	CS6	NC5	0,0063	TIBA	477	4	80	15	0,66	1,05E+05	110.900	71,05	50,39	4,94	4,76	0,00	10.96
F26	CS6	NC5	0,0120	TIBA	397	27	80	60	8,63	2,67E+04	175.700	32,70	29,98	1,41	0,00	0,00	2,01
F27	CS6	NC5	0,0120	TIBA	400	27	90	60	4,02	1,24E+04	240.200	43,70	38,74	1,47	0,00	0,00	3,49
F28	CS6	NC5	0,0120	TIBA	400	27	100	60	2,64	8,17E+03	157.600	53,08	46,32	1,71	0,40	0,78	3.87

[1] TIBAとして添加したAl；[2] 大体のエチレン分圧；[3] gPE/(モルNi・バール・時) で測定した活性；[4] 1000C当りの分枝の個数について^{13}C-NMRにより測定した；Ｍｅ＝メチル分枝数；Ｅｔ＝エチル分枝数；Ｂｕ＝ブチル分枝数；Ｐｅｎ＝ペンチル分枝数；Ｈｅｘ＋＝ヘキシルまたはより長鎖の分枝数

フロントページの続き

(72)発明者 アントニオ ムノスーエスカロナ ラフエンテ
スペイン国 ２８００３ マドリード，ソラノ，１６
(72)発明者 ジュアン カンポラ ペレス
スペイン国 ４１０１８ セヴイラ，ホセ レクエルダ ルビオ エメ２，ペデ
(72)発明者 エルネスト カルモナ グスマン
スペイン国 ４１０１１ セヴイラ，モンテ カルメロ，２９
(72)発明者 マニユエル ロペス レイエス
スペイン国 ４１００９ セヴイラ，デイエゴ プエルタ ３，エスク．３７

審査官 小出 直也

(56)参考文献 Indian J. Chem., Sect. A, １９８１年, 20A(8), 848-851頁
Organometallics, ２０００年, 第19巻第6号, 966-978頁

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
CA(STN)
REGISTRY(STN)