

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-68424
(P2005-68424A)

(43) 公開日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(51) Int.Cl.⁷**C08F 4/70**
C08F 20/10
C08F 32/00

F 1

C08F 4/70
C08F 20/10
C08F 32/00

テーマコード(参考)

4J100
4J128

審査請求 有 請求項の数 12 O L 外国語出願 (全 78 頁)

(21) 出願番号	特願2004-240323 (P2004-240323)	(71) 出願人	590002035 ローム アンド ハース カンパニー ROHM AND HAAS COMPANY N Y アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ ンディペンデンス モール ウエスト 1 OO
(22) 出願日	平成16年8月20日 (2004.8.20)	(74) 代理人	100073139 弁理士 千田 稔
(31) 優先権主張番号	60/496873	(74) 代理人	100112586 弁理士 橋本 幸治
(32) 優先日	平成15年8月21日 (2003.8.21)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	60/559243		
(32) 優先日	平成16年4月2日 (2004.4.2)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	10/857330		
(32) 優先日	平成16年5月28日 (2004.5.28)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】触媒組成物およびその調製およびエチレン性不飽和モノマーからポリマーを調製するための使用

(57) 【要約】

【課題】触媒組成物およびその調製およびエチレン性不飽和モノマーからポリマーを調製するための使用

【解決手段】カチオン性金属対錯体を含む触媒組成物とその調製法。該触媒組成物を用いたエチレン性不飽和モノマーの重合法、およびこれにより製造される付加ポリマーも開示される。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一つのカチオン性金属対錯体を含む触媒組成物であって：

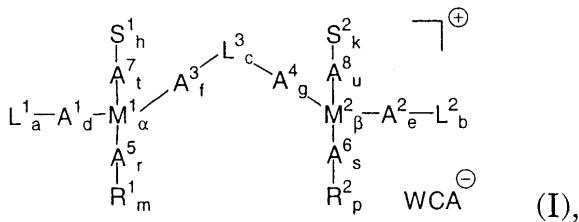
前記カチオン性金属対錯体は少なくとも1つの金属原子対を含み、前記対は第一金属原子M¹、および第二金属原子M²を含み；

前記対の前記第一金属原子および前記第二金属原子は、少なくとも1.5オングストロームかつ2.0オングストローム以下であるスルースペース核間距離を有し；

前記カチオン性金属対錯体は式Iの錯体である触媒組成物：

【化1】

10



式中：

M¹は、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、鉄、コバルト、ロジウム、クロム、およびマンガンからなる群から選択される第一金属原子を表す；

20

M²は、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、鉄、コバルト、ロジウム、クロム、およびマンガンからなる群から選択される第二金属原子を表す；

L¹は一組の第一リガンドを表す；

L²は一組の第二リガンドを表す；

L³は一組の第三リガンドを表す；

R¹は一組の第一のアニオン性ヒドロカルビル含有基を表す；

R²は一組の第二のアニオン性ヒドロカルビル含有基を表す；

S¹は一組の第一反応性リガンドを表す；

S²は一組の第二反応性リガンドを表す；

A¹ - A⁸はそれぞれ一組の配位結合を表す；

30

WCAは弱配位アニオンを表す；

a、b、h、k、m、およびpは0または1から選択される；

、およびcはそれぞれ1に等しい；

d、e、r、s、t、およびuは0、1、2、または3から選択される；

fおよびgは1、2、3、または4から選択される；さらに

ここにおいて、0 d + e 5 ; 1 m + p 2 ; 1 r + s 5 ; 0 t + u 5 ; 2

f + g 7 ; d + f + r + t = 4 ; およびe + g + s + u = 4 である。

【請求項 2】

前記対の前記第一金属原子および前記第二金属原子が少なくとも2オングストロームかつ1.0オングストローム以下のスルースペース核間距離を有する請求項1記載の触媒組成物。

【請求項 3】

請求項1記載の触媒組成物および少なくとも一つのエチレン性不飽和モノマーを含む重合系であって、前記第一金属原子および前記第二金属原子がエチレン性不飽和モノマーの重合の触媒作用中協同作用を示す重合系。

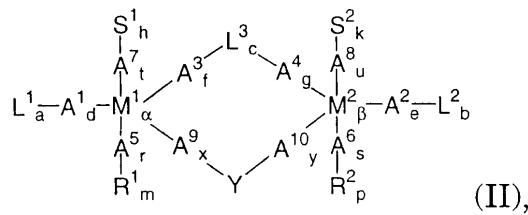
【請求項 4】

請求項1記載の前記触媒組成物の調製法であって：

(i) 式IIの少なくとも一つの前駆錯体を提供する工程

40

【化2】



10

(式中：

M¹ は、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、鉄、コバルト、ロジウム、クロム、およびマンガンからなる群から選択される第一金属原子を表す；

M² は、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、鉄、コバルト、ロジウム、クロム、およびマンガンからなる群から選択される第二金属原子を表す；

L¹ は一組の第一リガンドを表す；

L² は一組の第二リガンドを表す；

L³ は一組の第三リガンドを表す；

R¹ は一組の第一のアニオン性ヒドロカルビル含有基を表す；

R² は一組の第二のアニオン性ヒドロカルビル含有基を表す；

S¹ は一組の第一反応性リガンドを表す；

S² は一組の第二反応性リガンドを表す；

A¹ - A¹⁰ はそれぞれ一組の配位結合を表す；

W C A は弱配位アニオンを表す；

Y は脱離基を表す)；

(i i) 前記前駆錯体を少なくとも一つのアクチベータ成分と組み合わせる工程；

(i i i) 前記脱離基 Y を前記前駆錯体から除去する工程；および

(i v) 前記脱離基 Y を少なくとも一つの置換部分と置換する工程を含む方法。

【請求項5】

前記前駆錯体が、式IIの完全(金属対)前駆錯体である請求項4記載の方法であって 30

、

式中

a、b、h、k、x、およびy は0または1から選択される；

、およびc はそれぞれ1に等しい；

d、e、r、s、t、およびu は0、1、2、または3から選択される；

f およびg は1、2、3、または4から選択される；さらに

ここにおいて、1 m + p 2 ; 0 d + e 4 ; 1 r + s 5 ; 0 t + u 4 ; 1

x + y 2 ; 2 f + g 6 ; d + f + r + t + x = 4 ; および e + g + s + u + y = 4 である方法。

【請求項6】

前記前駆錯体が式IIの第一半(金属対)前駆錯体であって：

式中

、およびx はそれぞれ1に等しい； b、c、k、p、e、f、g、s、u、およびy はそれぞれ0に等しい； a、h、およびm は0または1から選択される； d、r、およびt は0、1、2、または3から選択される； d + f + r + t + x = 4 であり；さらに

前記置換部分が式IIの第二半(金属対)前駆錯体であって：

式中、

は1に等しい； a、c、h、m、d、f、g、r、t、x、およびy はそれぞれ0に等しい； b、k、およびp は0または1から選択される； e は0、1、2、3、または4から選択される； s およびu は0、1、2、または3から選択される； e + g + s + u

40

50

$+ y = 4$ であり；さらに

前記第一半（金属対）錯体の m + 前記第二半（金属対）錯体の p の和は 1 または 2 から選択される請求項 4 記載の方法。

【請求項 7】

少なくとも 1 つの付加ポリマーを調製する方法であって：

(a) (i) 少なくとも 1 つの請求項 1 記載の触媒組成物；および

(ii) 少なくとも 1 つのエチレン性不飽和モノマー

を組み合わせ；さらに

(b) 前記の少なくとも 1 つのエチレン性不飽和モノマーを前記の少なくとも 1 つの触媒組成物の存在下で重合させ前記付加ポリマーを形成する

10

ことを含む方法。

【請求項 8】

前記付加ポリマーが：ポリ [(極性オレフィン) - (非極性オレフィン)] 、ポリ (極性オレフィン) 、ポリ (非極性オレフィン) 、およびそれらの組み合わせから選択されるポリマーであり、前記エチレン性不飽和モノマーが少なくとも一つの極性オレフィンモノマー、少なくとも一つの非極性オレフィンモノマー、またはそれらの組み合わせから選択される請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

前記ポリ [(極性オレフィン) - (非極性オレフィン)] における重合単位として存在する前記の少なくとも一つの極性オレフィンモノマーと少なくとも一つの非極性オレフィンモノマーを合わせたモル百分率が、前記の少なくとも一つの付加ポリマーにおいて重合単位として存在するすべての前記極性オレフィンモノマーと前記非極性オレフィンモノマーの合計モルに基づいて、少なくとも 70 モル % ないし 100 モル % である請求項 8 記載の方法。

20

【請求項 10】

前記付加ポリマーが、重合単位として、少なくとも一つの (メタ) アクリレートモノマーを含み、重合単位として存在する前記の全ての (メタ) アクリレートモノマーと前記の全てのエチレン性不飽和モノマーのモル比が、少なくとも 0.05 : 99.95 ないし 100 : 0 である請求項 7 記載の方法。

30

【請求項 11】

前記付加ポリマーが、重合単位として、少なくとも一つの環状オレフィンモノマーを含み、重合単位として存在する前記の全ての環状オレフィンモノマーと前記の全てのエチレン性不飽和モノマーのモル比が少なくとも 0.05 : 99.95 ないし 100 : 0 である請求項 7 記載の方法。

【請求項 12】

請求項 7 記載の方法により調製されるポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本特許出願は、米国特許出願番号 60/496,873 (2003 年 8 月 21 日出願) ；および米国特許出願番号 60/559,243 (2004 年 4 月 2 日出願) から優先権を得ている。

40

【0002】

本発明は触媒組成物および該触媒組成物の調製法に関する。本発明はさらに、非極性オレフィンモノマー、極性オレフィンモノマー、およびそれらの組み合わせを含むエチレン性不飽和モノマーを触媒組成物の存在下で重合させる方法、およびこれにより製造されるポリマーに関する。

【背景技術】

【0003】

ポリオレフィンおよびポリアクリレートはどちらも 1930 年代に起源を発する。初め

50

は、両ポリマーはフリーラジカル化学を利用して製造されたが、70年後、アクリル系ポリマーは引き続き主にバッチ様式で行われるフリーラジカル化学を主に利用して製造されている。一方、エチレン重合は大きな進展を遂げ、今日製造されるポリエチレンの圧倒的多数(>80%)は、遷移金属触媒を用いた連続プロセスにより調製される。遷移金属触媒の使用により、経済性(低エネルギー、低圧プロセス)が著しく向上され、生成物の特性(例えば、極薄プラスチック袋の強度)が大きく改善され、その結果、これらの触媒により付与されるポリマー構造の分子レベルでの制御により、新規製品(新規グレードのポリエチレン、エラストマー、医薬用梱包用品)およびさらに新しいポリマー(例えば、ポリプロピレン)が得られた。

【0004】

10

カール・チーグラーがノーベル賞を受賞した、1953年になされたエチレンの遷移金属触媒重合の発見以降のオレフィン重合触媒の進化は、ポリマー科学と有機金属化学との大いなる融合が関わっている。成功例としては、酵素の活性に匹敵する触媒、ならびに分子量および立体規則性が制御されたポリオレフィンを产生する系の開発が挙げられる。全く対照的に、利用可能になる新規商品に関して予想された膨大な利益により刺激された50年近い熱心な活動および進歩にもかかわらず、アクリレートの重合または単純なオレフィンと極性官能性モノマーとの制御された共重合についての商業的に有望な触媒はない。

【0005】

最近、エチレンと極性モノマー、例えばアクリレート、メタクリレート、およびビニルアセテートとの共重合についての商業的プロセスは、極性官能基の組み入れが比較的ランダムであるフリーラジカルプロセスを利用する。アクリルポリマー市場全体にわたるフリーラジカル開始剤の使用は、ポリマー構造(立体規則性または結晶性、ブロック性、分子量、および分子量分布)にわたる制御をほとんどまたは全く付与せず、従って物質の性能特性の利用可能な範囲が制限される。これらのフリーラジカルプロセスは極端な圧力を必要とするので、高い資本投資と製造費用を必要とし、もちろん安全上の問題が増大する。

【0006】

20

業界全体にわたり、制御された様式で極性モノマーを重合することができ、および穏やかな反応条件下において、ある立体規則的(タクチック)様式で該モノマーをオレフィン(例えば、エチレン、プロピレン、スチレン、オクテン、ノルボルネン)と共に重合させる、新規分子触媒が必要とされる。ポリマーの特性を修飾するために利用可能な多くの方法のうち、別の非極性の物質に官能基を組み入れるという方法が非常に重要である。極性基は、重要なポリマー特性、例えば、韌性、接着性、バリア特性、および表面特性を制御する。これらのポリマー特性は、ポリマーを組み入れる物質の特性、例えば溶媒耐性、他のポリマーとの混和性、およびレオロジー特性において発揮され、生成物の性能、例えば、塗布適性、印刷適性、光沢、硬度、および表面摩耗抵抗などにつながる。極性基を炭化水素ポリマー、たとえばポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリスチレン中に組み入れることにより、結晶性に関連する重要な特性(モジュラス、強度、溶媒耐性など)が維持されるだけでなく、新規特性も発現される。

30

【0007】

40

近年、-オレフィンの重合のためだけでなく、さらに重要なことには炭化水素モノマーと容易に利用可能な極性モノマー、例えばアクリレート類およびビニルアセテートとの共重合のためにも、後期遷移金属触媒が注目を集めている。ごく最近、これらの1つの金属を中心とした触媒は、遷移金属により触媒された、アクリレートモノマーの直鎖ポリエチレン中への組み入れのまさに最初の例を提示した。残念なことに、これらの報告は全て、不十分な特性、すなわち、低い生産性、低い分子量コポリマーおよび低いレベルの極性モノマーの組み入れを伴う触媒を記載している。

【0008】

50

单一の金属を中心とする触媒に対する全体的な関心は、当該技術分野の多数の論文および論評から明らかである。例えば、Rolf Muelhauptは「Catalytic Polymerization and Post Polymerization

Catalysis Fifty Years After the Discovery of Ziegler's Catalysts」、Macromol. Chem. Phys. 2003, 204, 289-327において、50年の発展を見事に、包括的に論評しており、さらに本発明者らも再度、排他的に単一の金属の触媒または一金属原子性の触媒が記載され、論評されていることを強調しておく（触媒が初期遷移金属、例えばチタンまたはジルコニウムベースであるか、あるいは後期遷移金属、たとえばニッケルおよびパラジウムベースであるか、あるいは触媒が1950年代、60年代、70年代、80年代、90年代、または最近に研究されたかどうかに關係なく）。Muelhaupt文献（上記参照）の298ページの図12および13は、本発明の金属原子対を含有する錯体ではなく、単一金属中心構造に対するこの集中を明らかに要約している。 10

【0009】

米国特許第6303724号は、ノルボルネンおよびアクリレートモノマーの混合物を重合して、ノルボルネン／アクリレート組成物を製造するための特定の一金属カチオン性Pd錯体の使用を開示している。残念なことに、米国特許第6303724号の方法は混合物を製造し、そのコポリマー含量は低く（本明細書の比較例参照）、実際、非常に低いので、これらのポリマー混合物は、純粋なコポリマーを用いて有利な結果が得られる用途に有效でない。実際、ノルボルネンとアクリレートモノマーの両者の存在下で、これらの一金属カチオン性Pd錯体はアクリレートが組み入れられていないノルボルネンのホモポリマーのみ、あるいは最大でも一つのアクリレートモノマーが末端基として組み入れられているホモポリマーを生じる。 20

【0010】

【特許文献1】米国特許第6303724号明細書

【非特許文献1】Rolf Muelhaupt著、「Catalytic Polymerization and Post Polymerization Catalysis Fifty Years After the Discovery of Ziegler's Catalysts」、Macromol. Chem. Phys. 2003, 204, 289-327 20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明者らは驚くべきことに、エチレン性不飽和モノマーの単独重合および共重合において非常に活性な新種のカチオン性金属対錯体を含む触媒組成物を見いだした。本発明の触媒組成物を使用した触媒反応により重合可能なエチレン性不飽和モノマーは、非極性オレフィンモノマー、極性オレフィンモノマー、およびそれらの組み合わせを包含する。この新規触媒組成物群は、カチオン性金属対錯体が少なくとも一つの金属原子対を含み、金属原子対の各金属が4つの被占配位部位を有するカチオン性金属対錯体を包含する。 30

【0012】

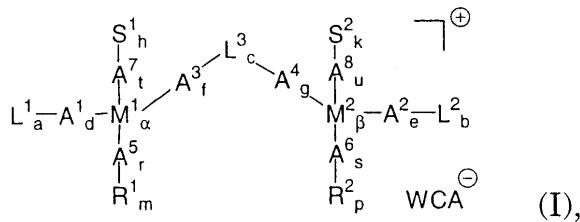
本発明の一つの態様は、少なくとも一つのカチオン性金属対錯体を含む触媒組成物に関し、

前記カチオン性金属対錯体は少なくとも1つの金属原子対を含み、前記対は第一金属原子M¹、および第二金属原子M²を含み； 40

前記対の前記の第一金属原子および第二金属原子は、少なくとも1.5オングストロームおよび、20オングストローム以下であるスルースペース（through-space）核間距離を有し；

前記カチオン性金属対錯体は式Iの錯体である：

【化1】



(式中：

10

M^1 は、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、鉄、コバルト、ロジウム、クロム、およびマンガンからなる群から選択される第一金属原子を表し；

M^2 は、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、鉄、コバルト、ロジウム、クロム、およびマンガンからなる群から選択される第二金属原子を表す；

L^1 は一組の第一リガンドを表す；

L^2 は一組の第二リガンドを表す；

L^3 は一組の第三リガンドを表す；

R^1 は一組の第一アニオン性ヒドロカルビル含有基を表す；

R^2 は一組の第二アニオン性ヒドロカルビル含有基を表す；

S^1 は一組の第一反応性 (1 a b i 1 e) リガンドを表す；

20

S^2 は一組の第二反応性リガンドを表す；

$A^1 - A^8$ はそれぞれ一組の配位結合を表す；

WCA は弱配位アニオンを表す；

a、b、h、k、m、およびpは0または1から選択される；

、およびcはそれぞれ1に等しい；

d、e、r、s、t、およびuは0、1、2、または3から選択される；

f および g は1、2、3、または4から選択される；

ここにおいて、0 d + e 5 ; 1 m + p 2 ; 1 r + s 5 ; 0 t + u 5 ; 2 f + g 7 ; d + f + r + t = 4 ; e + g + s + u = 4 である)。

【0013】

30

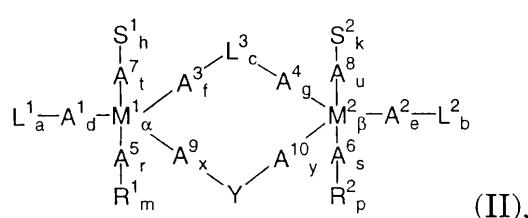
本発明の第二の態様は、請求項1に記載の触媒組成物および少なくとも一つのエチレン性不飽和モノマーを含む重合系に関し、ここにおいて前記第一金属原子および前記第二金属原子は、エチレン性不飽和モノマーの重合の触媒反応中、協同作用を示す。

【0014】

本発明の第三の態様は、請求項1に記載の前記触媒組成物を調製する方法であつて：

(i) 式 I I

【化2】



(式中：

40

M^1 は、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、鉄、コバルト、ロジウム、クロム、およびマンガンからなる群から選択される第一金属原子を表す；

M^2 は、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、鉄、コバルト、ロジウム、クロム、

50

およびマンガンからなる群から選択される第二金属原子を表す；

L^1 は一組の第一リガンドを表す；

L^2 は一組の第二リガンドを表す；

L^3 は一組の第三リガンドを表す；

R^1 は一組の第一アニオン性ヒドロカルビル含有基を表す；

R^2 は一組の第二アニオン性ヒドロカルビル含有基を表す；

S^1 は一組の第一反応性リガンドを表す；

S^2 は一組の第二反応性リガンドを表す；

$A^1 - A^{10}$ はそれぞれ一組の配位結合を表す；

WCA は弱配位アニオンを表す；

Y は脱離基を表す)

の少なくとも一つの前駆錯体を提供する工程；

(i i) 前記前駆錯体を少なくとも一つのアクチベータ成分と組み合わせる工程；

(i ii) 前記脱離基 Y を前記前駆錯体から除去する工程；および

(i v) 前記脱離基 Y を少なくとも一つの置換部分と置換する工程を含む方法に関する。

【0015】

本発明の第四の態様は、少なくとも1つの付加ポリマーを調製する方法であって：

(a) (i) 少なくとも1つの請求項1記載の触媒組成物；および

(ii) 少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマー

を組み合わせ；

(b) 前記エチレン性不飽和モノマーを前記触媒組成物の存在下で重合させて、前記付加ポリマーを形成する工程を含む方法である。

【0016】

本明細書において使用される以下の用語は以下の定義を有する：

「範囲」。本明細書の範囲の開示は、下限と上限の形態をとる。1以上の下限と、独立して1以上の上限が存在し得る。所定の範囲は、1つの下限と1つの上限を選択することにより画定される。選択された下限と上限は次いで特定の範囲の境界を規定する。このようにして画定することができる全ての範囲は両端を含み、組み合わせ可能であり、このことは任意の下限を任意の上限と組み合わせて、ある範囲を表すことができることを意味する。

【0017】

「触媒組成物」とは、少なくとも一つの「カチオン性金属対錯体」を含む組成物であり、ここにおいてカチオン性金属対錯体は、少なくとも一つの「金属原子対」を含む。各金属原子対は、記号「 M^1 」で表される一つの「第一の金属原子」（金属原子 M^1 ）および記号「 M^2 」で表される一つの「第二の金属原子」（金属原子 M^2 ）を含む。

【0018】

カチオン性金属対錯体の金属原子対に関する「スルースペース（through-space）核間金属原子対距離」（本明細書においては互換的に「スルースペース核間距離」と称する）とは、金属原子対の第一金属原子 M^1 の核と、第二金属原子 M^2 の核の間の距離である。このスルースペース核間距離は、結合に沿って測った距離である「スルーボンド核間距離」と等しいか、またはこれより小さい。例えば、金属原子対の M^1 と M^2 の間に金属-金属結合が存在する場合、スルースペース核間距離と金属-金属スルーボンド距離は同じである。この金属原子対が M^1 と M^2 の間の架橋部分として第三のリガンドも有する場合、第三のリガンドの結合に沿った M^1 から M^2 までの距離はスルースペース距離よりも大きくなるであろう。

【0019】

カチオン性金属対錯体の金属対の「スルースペース核間金属原子対距離」は、コンピューター化学の分野の技術者に公知の量子化学計算法を用いて決定することができる。例えば、本発明に関する使用について適当な量子化学計算法としては、密度関数法、例えば Jaguar（商標）ソフトウェア、バージョン5.0が挙げられる。所定のカチオン性金

10

20

30

40

50

属対錯体について、コンピューター化学の分野の技術者は、対応する化学結合則、「L A C V P 基底系」および「B 3 L Y P 関数」を使用して、該カチオン性金属対錯体の金属対の金属-金属原子間距離（すなわち、スルースペース核間金属原子対距離）を計算する。Jaguar（商標）ソフトウェア、バージョン5.0を使用すると、カチオン性金属対錯体の構造が、適当な原子結合性を有する構造を出発点として使用して、幾何学的に最適化される。該錯体の金属対の金属-金属原子間距離（すなわち、スルースペース核間金属対距離）を次いで幾何学的に最適化された構造の原子直交座標から決定することができる。Jaguar（商標）ソフトウェア、バージョン5.0およびJaguar 5.0操作マニュアル（2003年1月）はSchroedinger, L. L. C., 120 West 45th Street, 32nd Floor, New York, NY 10036から入手可能である。 10

【0020】

金属原子対の第一金属原子および第二金属原子はさらに、エチレン性不飽和モノマーの重合中に「協同作用」を示し、ここにおいて協同作用とは、第一金属原子が第二金属原子のエチレン性不飽和モノマーを重合させる能力にプラスの影響を及ぼすか、または第二金属原子が第一金属原子のエチレン性不飽和モノマーを重合させる能力にプラスの影響を及ぼすか、またはその両方を意味する。したがって、かかる具体例としては、本発明の触媒組成物および少なくとも一つのエチレン性不飽和モノマーを包含する重合系が挙げられ、ここにおいて第一金属原子および第二金属原子は、エチレン性不飽和モノマーの重合の触媒作用中、協同作用を示す。特定の理論に限定されることを望まないが、金属原子対の2つの金属が協同作用を示す場合、この協同作用は、例えば、該対の金属が、該対の他の金属もしくは挿入するエチレン性不飽和モノマー、または金属原子対から成長する任意のポリマー鎖の一部か、もしくは金属原子対と関連する任意のポリマー鎖の一部の、電子、立体、または他の空間的環境を有利に変更する形態をとり得ることが考えられる。ある具体例において、一つのエチレン性不飽和モノマーは、該金属原子対により触媒される挿入重合によりポリマー中に組み入れられる間に、金属原子対の構成要素のそれぞれと、連続的または同時のいずれかで接触するかさもなくば関連する。 20

【0021】

「配位結合」は、第一金属原子M¹の「配位部位」と以下：第一リガンド；架橋部分；第一アニオン性ヒドロカルビル基（radical）；第一反応性リガンド；あるいは金属原子M²；のうちのいずれかとの間の結合である。「配位結合」は、第二金属原子M²の「配位部位」と以下：第二リガンド；架橋部分；第二アニオン性ヒドロカルビル基；第二反応性リガンド；あるいは金属原子M¹；のうちのいずれかとの間の結合であってもよい。一組の配位結合は、記号「A」で表され、「カチオン性金属対錯体式」（下記参照）における結合の位置を示す上付文字と、配位結合の数を示す下付文字を有する。 30

【0022】

「リガンド」なる用語は、有機金属化学におけるその通常の意味を有する。「リガンド」は1以上の「ドナー部位」を有する部分であり、ここにおいて「ドナー部位」とは、金属原子上の占有されていない（すなわち電子不足の）「配位部位」に電子密度を供与することにより、金属原子と「配位結合」を形成することができる電子リッチな部位（例えば孤立電子対）である。リガンドは、該金属原子上の「該配位部位を占有する」と言われる。あるいは、リガンドは金属原子と「配位的に結合する」と言われる。リガンドと金属原子間に1以上の配位結合が存在する場合、該リガンドと該金属原子はどちらもこれらの配位結合のそれぞれに「関与する」と言われる。 40

【0023】

「中性電子ドナーリガンド」は、その閉殻電子構造において金属原子から除去された（すなわち、1以上の配位結合が破断された）場合に、中性の電荷を有する任意のリガンドである。例えば、トリフェニルホスフィンは中性電子ドナーリガンドである。

【0024】

「一座配位（monodentate）リガンド」とは、一つの「ドナー部位」を有す 50

るリガンドである。例えば、トリフェニルホスフィンは一座配位リガンドであり、そのリン孤立電子対は、金属原子と配位作用することができる（すなわち金属の配位部位を占有することができる）ドナー部位である。

【0025】

「二座配位（bidentate）リガンド」とは、2つのドナー部位を有するリガンドである。例えば、1,2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタンは二座配位リガンドである。二座配位リガンドの2つのドナー部位のそれぞれは、同じ金属原子に対して配位結合を形成することができる。あるいは、二座配位リガンドの一つのドナー部位は一つの金属原子と配位結合を形成することができ、一方、同じ二座配位リガンドの他のドナー部位は異なる金属原子と配位結合を形成することができる。

10

【0026】

「多座配位（multi-dentate）リガンド」は2以上のドナー部位を有し、そのそれが金属原子と配位結合することができる。例えば、ペンタメチルジエチレントリアミンは3つのかかるドナー部位を有する多座配位リガンドである。立体的および電子的要因などの事項が許容する限り、多座配位リガンドのドナー部位のそれぞれは同じ金属原子と配位結合を形成することができる。あるいは、多座配位リガンドの少なくとも一つのドナー部位は一つの金属原子と配位結合を形成することができ、一方、同じ多座配位リガンドの少なくとも一つの他のドナー部位は異なる金属原子と配位結合を形成することができ、これらの2つの金属原子のそれぞれは同じ金属原子対にあるか、または1以上の金属原子対を含有する錯体の2つの異なる金属原子対にある。「二座配位リガンド」は「多座配位リガンド」の特別な場合である。

20

【0027】

さらに、リガンドのドナー部位の全部より少ないものが配位結合に実際に関与することができる。したがって、任意のリガンドについて、該リガンドの「ドナー部位の有効数」は、配位結合に実際に関与するドナー部位の数に等しい。「有効な一座配位リガンド」は、配位結合に関与するドナー部位を合計1つ有するリガンドである。同様に、たとえば「有効な二座配位」、「有効な三座配位」、「有効な四座配位」、「有効な五座配位」、および「有効な六座配位」リガンドは、配位結合に関与するドナー部位をそれぞれ2、3、4、5、および6つ有する。さらなる例として、ペンタメチルジエチレントリアミンは、ドナー部位として3のアミン孤立電子対を有し、従って三座配位リガンドである。このトリアミンのアミン孤立電子対の2つのみが金属原子対の一つの金属、または二つの金属との配位結合に関与する場合、トリアミンは該金属原子対に関して有効な二座配位である。これらの電子対の1つのみが金属との配位結合に関与する場合、トリアミンは有効な一座配位である。さらなる例として、アリルアニオンはその¹-アリル形態において有効な一座配位であるが、その³-アリル形態において有効な二座配位である。

30

【0028】

「第一のリガンド」は、金属原子対の金属原子M¹との1以上の配位結合に関与することができるが、同じ金属原子対の金属原子M²との配位結合に同時に関与しない任意のリガンドである。

40

【0029】

「第二のリガンド」は、金属原子対の金属原子M²との1以上の配位結合に関与することができるが、同じ金属原子対の金属原子M¹との配位結合に同時に関与しない任意のリガンドである。

【0030】

本発明の「第三のリガンド」は、同じ金属原子対の金属原子M¹と金属原子M²のそれとの少なくとも一つの配位結合に同時に関与することができる任意のリガンドである。

【0031】

「反応性中性電子ドナーリガンド」は金属原子（たとえば、M¹またはM²）と強力に結合せず、これらから容易に置換される任意の中性電子ドナーリガンドである。「反応性

50

中性電子ドナーリガンド」および「反応性リガンド」なる用語は本発明において互換的に用いられる。

【0032】

「第一反応性リガンド」とは、金属原子M¹との配位結合に関与することができるが、同時に金属原子M²との配位結合に関与しない反応性リガンドである。

【0033】

「第二反応性リガンド」とは、金属原子M²との配位結合に関与することができるが、同時に金属原子M¹との配位結合に関与しない反応性リガンドである。

【0034】

アニオン性リガンドは、その閉殻電子構造において金属原子（たとえば、M¹またはM²）から除去された場合に、負の電荷を有する任意のリガンドである。 10

【0035】

本明細書において用いられる「多（金属対）カップリング部分」は、互換的に「ペアカップリング部分」とも称し、一つの錯体の少なくとも二つの金属原子対のそれぞれとの少なくとも一つの配位結合において同時に関与することができる任意の多座配位部分である。「ペアカップリング部分」としては、1以上のこれらのドナー部位が一つの金属原子対との配位結合に関与し、同時に1以上のその他のドナー部位が別の金属対との配位結合に関与することを可能にする制約（例えば、立体的制約、電子的制約、またはその両者）を有する複数のドナー部位が挙げられる。特定の理論に限定されることを望まないが、同じペアカップリング部分との1以上の配位結合に同時に関与することができる金属対の数は、例えば：ペアカップリング部分の立体的制約；ペアカップリング部分のドナー部位の電子的制約；同じ錯体中に複数の金属原子対がある場合には、その金属原子対内および金属原子対間での金属原子M¹およびM²の電子的および空間的特徴；それぞれの金属原子対の金属原子M¹もしくはM²のいずれかとの1つの配位結合もしくは両方の配位結合に同時に関与する、任意の他の第一リガンド、第二リガンド、架橋部分、第一アニオン性ヒドロカルビル含有基、第二アニオン性ヒドロカルビル含有基、第一反応性リガンド、第二反応性リガンド、または脱離基の立体的および電子的特徴；ペアカップリング部分の金属対に対するモル比；およびドナー部位のアクセシビリティー（例えば、ペアカップリング部分は、いくつかのドナー部位が金属原子対に接近できない多孔性ポリマー構造であり得る）等の事項により支配される。さらに、一つのペアカップリング部分と配位結合する可能性のある金属原子対の最大数は、該ペアカップリング部分上のドナー部位の数に等しい。しかしながら前記の1以上の制約は一つのペアカップリング部分に実際に結合する金属原子対の数を最大値より少ない数に制限するように介在する場合がある。一つのペアカップリング部分が一つの金属原子対の金属原子M¹およびM²の一方または双方との複数の配位結合に関与し得る場合もあり得る。ペアカップリング部分の大きさに関して特に制限はない。例えば、ペアカップリング部分は、ドナー部位を有するマクロレティキュラー樹脂（前述）、クラウンエーテル、または他の複数のドナー部位を有するマクロ構造である場合がある。 20 30

【0036】

「ペアカップリング部分」は、もちろん錯体が少なくとも2つの金属原子対を有し、列挙したような制約により複数の金属原子対に対する配位結合が可能になる限り、本発明の錯体の2以上の金属原子対との配位結合に関与することができる部分である。本発明の以下の錯体：カチオン性金属対錯体；ならびに完全（金属対）前駆錯体；第一の半（金属対）前駆錯体；および第二の半（金属対）前駆錯体を包含する前駆錯体は、1以上のペアカップリング部分を含むことができる。2以上の金属原子対が本発明の錯体において存在する場合：金属原子M¹の全ては同一であり得る（たとえば全てNiである）；金属原子M²は全て同一であり得る；金属原子M¹は対ごとに異なり得る（例えば一つはNiであり、もう一つはPdである）；そして金属原子M²は対ごとに異なることができる。第一および第二の半（金属対）錯体の場合、金属原子M¹またはM²の両方でなく、どちらかは、半（金属対）錯体の各対において存在する。「ペアカップリング部分」は以下：第一リ 40 50

ガンド、第二リガンド、第三リガンド、第一反応性リガンド、第二反応性リガンド、第一ヒドロカルビル基、第二ヒドロカルビル基、またはそれらの組み合わせのうちの任意のものであることができる。

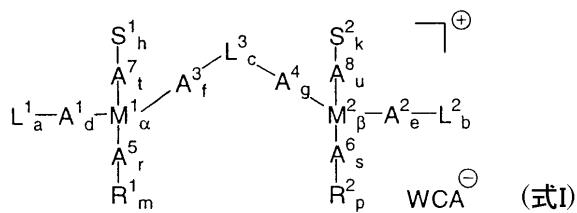
【0037】

「弱配位アニオン（WCA）」は、カチオン性金属対錯体と弱くしか結合しないアニオンである。WCAは、中性のルイス塩基、溶媒またはモノマーにより置換するために十分反応性である。さらに詳細には、WCAはカチオン性金属対錯体に対する安定化アニオンとして機能し、カチオン性金属対錯体に対して十分な電子密度を移動させて中性の生成物を形成することはない。WCAは、非酸化性、非還元性、および非求核性であるので、比較的不活性である。

【0038】

「カチオン性金属対錯体」は、次の「カチオン性金属対錯体式」（式I）：

【化3】



により表される錯体であり、次の記号および下付き文字はカチオン性金属対錯体式において次の意味である：

記号「M¹」および「M²」は、それぞれ、金属原子対の第一金属原子および金属原子対の第二金属原子を表す。記号「M¹」のカチオン性金属対式下付き文字「」は、カチオン性金属対錯体の金属原子対に金属原子M¹が存在するか（=1）あるいは存在しないか（=0）を示す。記号「M²」のカチオン性金属対式下付き文字「」は、カチオン性金属対錯体の金属原子対に金属原子M²が存在するか（=1）あるいは存在しないか（=0）を示す。金属原子M¹とM²はどちらもカチオン性金属対錯体の任意の金属原子対において存在しなければならないので、次の関係が存在する： = = 1。

【0039】

記号「L¹」は、「第一リガンドの組」を表し、ここにおいて「第一リガンド」とは、金属原子M¹と配位結合するが、金属原子M²と配位結合しないリガンドである。この第一リガンドの組は互換的に「L¹組」と称する。「L¹_a」のカチオン性金属対錯体式下付き文字「a」は、整数0または1に等しい。「a」=1の場合、L¹組は、1以上の第一リガンドを包含する。「a」=0である場合、L¹組は「空」である。リガンド組が空である場合、該リガンド組はリガンドを含まない。たとえば、「a」=0である場合、L¹組は第一リガンドを含有しない。

【0040】

記号「L²」は、「第二リガンドの組」を表し、ここにおいて「第二リガンド」とは、金属原子M²と配位結合するが、金属原子M¹と配位結合しないリガンドである。この第二リガンドの組は互換的に「L²組」と称する。「L²_b」のカチオン性金属対錯体式下付き文字「b」は0または1のいずれかに等しい。「b」=1である場合、L²組は1以上の第二リガンドを包含する。「b」=0である場合、L²組は空である。

【0041】

記号「L³」は、「架橋部分の組」を表す。「架橋部分」は、同じ金属原子対の金属原子M¹および金属原子M²の両方と配位結合する部分である。金属-金属結合は、該部分が結合自体である架橋部分の特別な場合であり、金属-金属結合の2つの金属原子以外の他の原子を含まない。この架橋部分の組は、互換的に「L³組」と称する。「L³_c」のカチオン性金属対錯体式下付き文字「c」は、カチオン性金属対錯体式において1であり、このことはL³組が1以上の架橋部分を含むことを意味する。

10

20

30

40

50

【0042】

記号「 R^1 」は金属原子 M^1 と配位結合するが、金属原子 M^2 と配位結合しない「第一アニオン性ヒドロカルビル含有基（radical）の組」を表す。この第一アニオン性ヒドロカルビル含有基の組は、互換的に「 R^1 組」と称する。本明細書において、「第一ヒドロカルビル基」なる用語は、「第一アニオン性ヒドロカルビル含有基」なる用語と互換的に用いられる。「 R^1_m 」のカチオン性金属対錯体式下付き文字「 m 」は、0または1のいずれかである。「 m 」=1である場合、 R^1 組は、1以上の第一ヒドロカルビル基を包含する。「 m 」=0である場合、 R^1 は空である。

【0043】

記号「 R^2 」は、金属原子 M^2 と配位結合するが、金属原子 M^1 と配位結合しない「第二アニオン性ヒドロカルビル含有基（radical）の組」を表す。この第二アニオン性ヒドロカルビル含有基の組は、互換的に「 R^2 組」と称する。本明細書において、「第二ヒドロカルビル基」なる用語は、「第二アニオン性ヒドロカルビル含有基」なる用語と互換的に用いられる。「 R^2_p 」の下付き文字「 p 」は、整数0または1に等しい。下付き文字「 p 」=1である場合、 R^2 組は1以上の第二ヒドロカルビル基を含む。下付き文字「 p 」=0である場合、 R^2 組は空である。 R^1 および R^2 組の一方が空である場合、他方の組は少なくとも一つのヒドロカルビル基を含有しなければならないという関係は、次の関係式により表される： $1 \leq m + p \leq 2$ 。

【0044】

ヒドロカルビル基が、同じ金属原子対の第一金属原子 M^1 および第二金属原子 M^2 のそれぞれの少なくとも一つの配位結合に同時に関与することも可能である。この場合は、本明細書においては「第三アニオン性ヒドロカルビル含有基」、あるいは「第三ヒドロカルビル基」として記載される。「第三ヒドロカルビル基」は、「架橋部分」 L^3 の特別な場合である。

【0045】

「アニオン性ヒドロカルビル含有基」（互換的に「ヒドロカルビル基」）は、その閉殻電子構造において金属原子（例えば、 M^1 または M^2 ）から除去された場合に負の電荷を有する任意のヒドロカルビル基である。これらが双方とも存在する本発明の任意の錯体において、第一ヒドロカルビル基と第二ヒドロカルビル基は、同一であってもよいし、異なっていてもよい。 R^1 組が1より多い第一ヒドロカルビル基を含有する場合、これらの第一ヒドロカルビル基は全て同一であるか、または1以上が該 R^1 組の少なくとも1つの他の第一ヒドロカルビル基と異なっていてもよい。 R^2 組が1より多い第二ヒドロカルビル基を含有する場合、これらの第二ヒドロカルビル基は全て同じであってもよいし、1以上が該 R^2 組の少なくとも1つの他の第二ヒドロカルビル基と異なっていてもよい。

【0046】

記号「 S^1 」は「第一反応性リガンドの組」を表し、ここにおいて「第一反応性リガンド」は金属原子 M^1 と配位結合するが、金属原子 M^2 とは配位結合しない反応性リガンドである。この第一反応性リガンドの組は、互換的に「 S^1 組」とも称する。「 S^1_h 」のカチオン性金属対錯体式下付き文字「 h 」は0または1のいずれかである。「 h 」=1である場合、 S^1 組は1以上の第一反応性リガンドを含む。「 h 」=0である場合、 S^1 組は空である。反応性リガンドの組が空である場合、反応性リガンドの組はリガンドを含有しない。例えば、「 h 」=0である場合、 S^1 組は空である。 S^1 組が1より多い第一反応性リガンドを含有する場合、これらの第一反応性リガンドは全て同じであってもよいし、あるいは1以上が S^1 組の少なくとも1つの他の第一反応性リガンドと異なっていてもよい。

【0047】

記号「 S^2 」は「第二反応性リガンドの組」を表し、ここにおいて「第二反応性リガンド」は金属原子 M^2 と配位結合するが、金属原子 M^1 とは配位結合しない反応性リガンドである。この第二反応性リガンドの組は、互換的に「 S^2 組」とも称する。「 S^2_k 」のカチオン性金属対錯体式下付き文字「 k 」は0または1のいずれかである。「 k 」=1で

10

20

30

40

50

ある場合、 S^2 組は1以上の第二反応性リガンドを含む。「 k 」=0である場合、 S^2 組は空である。 S^2 組が1より多い第二反応性リガンドを含有する場合、これらの第二反応性リガンドは全て同じであってもよいし、あるいは1以上が S^2 組の少なくとも一つの他の第二反応性リガンドと異なっていてもよい。これらが双方とも存在する本発明の任意のカチオン性金属対錯体において、第一反応性リガンドと第二反応性リガンドは同一であってもよいし、異なっていてもよい。

【0048】

反応性リガンドが同じ金属原子対の第一金属原子 M^1 および第二金属原子 M^2 のそれぞれの少なくとも一つの配位結合に同時関与することも可能である。この場合は本明細書においては「第三反応性リガンド」として記載される。「第三反応性リガンド」は「架橋部分」 L^3 の特別な場合である。 10

【0049】

記号「 A^1 」は、カチオン性金属対錯体の、 L^1 組の任意の第一リガンドと金属原子対の第一金属原子 M^1 の間の一組の配位結合を表す。

【0050】

記号「 A^2 」は、カチオン性金属対錯体の、 L^2 組の任意の第二リガンドと金属原子対の第二金属原子 M^2 の間の一組の配位結合を表す。

【0051】

記号「 A^3 」は、カチオン性金属対錯体の、 L^3 組の任意の架橋部分と金属原子対の第一金属原子 M^1 の間の一組の配位結合を表す。 20

【0052】

記号「 A^4 」は、カチオン性金属対錯体の、 L^3 組の任意の架橋部分と金属原子対の第二金属原子 M^2 の間の一組の配位結合を表す。

【0053】

記号「 A^5 」は、カチオン性金属対錯体の、 R^1 組の任意の第一ヒドロカルビル基と金属原子対の第一金属原子 M^1 の間の一組の配位結合を表す。

【0054】

記号「 A^6 」は、カチオン性金属対錯体の、 R^2 組の任意の第二ヒドロカルビル基と金属原子対の第二金属原子 M^2 の間の一組の配位結合を表す。 30

【0055】

記号「 A^7 」は、カチオン性金属対錯体の、 S^1 組の任意の第一反応性リガンドと金属原子対の第一金属原子 M^1 の間の一組の配位結合を表す。

【0056】

記号「 A^8 」は、カチオン性金属対錯体の、 S^2 組の任意の第二反応性リガンドと金属原子対の第二金属原子 M^2 の間の一組の配位結合を表す。

記号「 A 」で表される任意の配位結合の組は、互換的に「 A 組」とも称される。例えば、記号「 A^1 」で表される配位結合の組は、互換的に「 A^1 組」とも称される。

【0057】

L^1 、 L^2 、 R^1 、 R^2 、 S^1 、および S^2 組のいずれかが空である場合、この組と直接関連する任意の配位結合を表す記号「 A 」のカチオン式下付き文字は0である。例えば、 L^1 組が空である場合、「 L^1_a 」の「 a 」は0であり、「 A^1_d 」の「 d 」も0である。カチオン性金属対錯体式下付文字「 a 」、「 b 」、「 h 」、「 k 」、「 m 」、および「 p 」のいずれかが0である場合、対応するカチオン性金属対錯体式下付き文字「 d 」、「 e 」、「 t 」、「 u 」、「 r 」、および「 s 」はそれぞれ0である。「前駆錯体式」(下記参照)の前駆体式下付文字の間にこれらとの関係が存在する。 40

【0058】

L^1 、 L^2 、 L^3 、 R^1 、 R^2 、 S^1 、および S^2 組のいずれかが占有されている、すなわちその組の少なくとも一つの構成要素を含有する場合、この組の構成要素と直接関連する任意の配位結合を表す記号「 A 」のカチオン性金属対錯体式下付き文字は少なくとも1である。すなわち、占有されている L^1 、 L^2 、 L^3 、 R^1 、 R^2 、 S^1 、および S^2 50

組のいずれかについて、対応するカチオン性金属対錯体式下付き文字d、e、f、g、r、s、t、またはuはそれぞれ少なくとも1である。例えば、「カチオン性金属対錯体」のL¹組が占有されている場合、「L¹_a」の「a」は1であり、「A¹_d」の「d」は少なくとも1である。さらに、L¹、L²、L³、R¹、R²、S¹、およびS²組のいずれかが占有され、この組の構成要素と直接関連する配位結合を表す記号「A」のカチオン性金属対錯体式下付文字が少なくとも2である場合、該下付き文字により示される複数の配位結合はすべて該組の一つの構成要素から生じるか、あるいは該組の1より多い構成要素から生じる。例えば、「A²_e」の「e」が整数3である場合、L²組は1、2、または3の第二のリガンドを含有し得る。この例において、L²組は以下の組み合わせのいずれかを含有し得る：3つの有効な一座配位第二リガンド（前述）；1つの有効な一座配位第二リガンドおよび一つの有効な二座配位第二リガンド；または1つの有効な三座配位第二リガンド。

10

20

30

【0059】

カチオン性金属対錯体の金属原子対の第一金属原子M¹と第二金属原子M²間に「金属-金属結合」が存在する場合、金属-金属結合の存在は、下付き文字「f」および「g」の両方を1まで増加させることによりカチオン性金属対錯体式において示される。金属-金属結合のこの特定の場合において、A³結合およびA⁴結合の組み合わせは、架橋部分において原子が存在しないので、一つの単結合を表す、すなわち金属原子M¹と金属原子M²の間の結合の電子雲が架橋部分である。両下付き文字「f」および「g」が1まで増大して一つの金属-金属結合を示すこの同じ形式は、本発明の「前駆錯体」の第一金属原子M¹と金属原子M²の間に金属-金属結合が存在する場合（すなわち、前駆錯体が完全（金属対）前駆錯体である場合）にも保持される。

20

30

【0060】

「カチオン性金属対錯体式下付文字」は正の整数または0のいずれかである値を有し；a、b、h、k、m、およびpは0または1から選択され；、、およびcはそれぞれ1であり；d、e、r、s、t、およびuは0、1、2、または3から選択され；fおよびgはそれぞれ1、2、3、または4から選択され；0 d + e 5；1 m + p 2；1 r + s 5；0 t + u 5；2 f + g 7；d + f + r + t = 4；e + g + s + u = 4である。

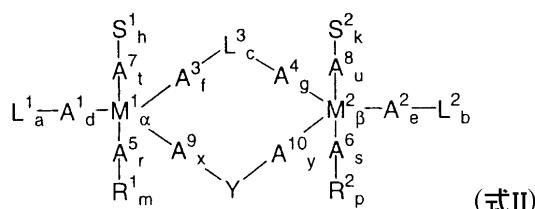
30

40

【0061】

「前駆錯体」は、次の「前駆錯体式」（式II）：

【化4】



によって示される錯体である。

40

【0062】

「前駆錯体式」の記号「M¹」、「M²」、「R¹」、「R²」、「L¹」、「L²」、「L³」、「S¹」、および「S²」はそれぞれ「カチオン性金属対錯体式」の記号M¹、M²、R¹、R²、L¹、L²、L³、S¹、およびS²と同じ意味を有する。

【0063】

「前駆錯体式」の記号「A¹」、「A²」、「A³」、「A⁴」、「A⁵」、「A⁶」、「A⁷」、および「A⁸」はそれぞれ「カチオン性金属対錯体式」のA¹、A²、A³、A⁴、A⁵、A⁶、A⁷、およびA⁸と同じ意味を有する。

【0064】

「カチオン性金属対錯体」の少なくとも一つの金属原子対のM¹およびM²はどちらも

50

常に「カチオン性金属対錯体」に存在するが、「前駆錯体」の少なくとも一つの金属原子対の一構成要素は存在しない場合がある。この理由から、前駆体式下付き文字「 α 」および「 β 」がそれぞれ「前駆錯体式」において「 M^1 」および「 M^2 」に付加される。記号「 M^1 」の前駆体式下付き文字「 α 」は、前駆錯体の金属原子対に金属原子 M^1 が存在するか($\alpha = 1$)または存在しないか($\alpha = 0$)を示す。記号「 M^2 」に関して、前駆体式下付き文字「 β 」は前駆錯体の金属原子対に金属原子 M^2 が存在するか($\beta = 1$)または存在しないか($\beta = 0$)を示す。金属原子 M^1 および M^2 の一方または双方が前駆錯体の任意の金属原子対において存在しなければならぬので、次の関係が存在する：
 $\alpha + \beta = 2$ 。

【0065】

10

記号「Y」は前駆錯体の脱離基を表す。

【0066】

「脱離基」は「アクチベータ成分」の作用により本発明の前駆錯体から除去することができる部分である。

【0067】

記号「 A^9 」は、前駆錯体の脱離基Yと金属原子対の第一金属原子 M^1 の間の一組の配位結合を表す。

【0068】

記号「 A^{10} 」は、前駆錯体の脱離基Yと金属原子対の第二金属原子 M^2 の間の一組の配位結合を表す。

【0069】

「アクチベータ成分」は、前駆錯体の金属原子 M^1 ；前駆錯体の金属原子 M^2 ；または前駆錯体の金属原子 M^1 および金属原子 M^2 の各々の「配位部位」から脱離基Yを除去することができる成分である。

【0070】

「完全(金属対)前駆錯体」は、前駆錯体式(式II)の前駆錯体であり、式中、前駆体式下付き文字は次のような値を有する：a、b、h、k、x、およびyは0または1から選択される； α 、 β 、およびcはそれぞれ1である；d、e、r、s、t、およびuは0、1、2、または3から選択される；fおよびgは1、2、3、または4から選択される； $1 - m + p = 2$ 、 $0 - d + e = 4$ ； $1 - r + s = 5$ ； $0 - t + u = 4$ ； $1 - x + y = 2$ ； $2 - f + g = 6$ ； $d + f + r + t + x = 4$ ； $e + g + s + u + y = 4$ 。

20

【0071】

「第一半(金属対)前駆錯体」は、前駆錯体式(式II)による前駆錯体であり、式中、前駆体式下付き文字は次のような値を有する： α およびxはそれぞれ1である； β 、b、c、k、p、e、f、g、s、u、およびyはそれぞれ0である；a、h、およびmは0または1から選択される；d、r、およびtは0、1、2、または3から選択される； $d + f + r + t + x = 4$ である。

【0072】

「第二半(金属対)前駆錯体」は、前駆錯体式(式II)による前駆錯体であり、式中、前駆体式下付き文字は次のような値を有する： α は1である； β 、a、c、h、m、d、f、g、r、t、x、およびyはそれぞれ0である；b、k、およびpは0または1から選択される；eは0、1、2、3または4から選択される；sおよびuは0、1、2、または3から選択される； $e + g + s + u + y = 4$ である。

30

【0073】

本発明のカチオン性金属対錯体の調製法において、カチオン性金属対錯体を調製するために第一半(金属対)前駆錯体および第二半(金属対)前駆錯体が用いられる場合、該第一半(金属対)前駆錯体および該第二半(金属対)前駆錯体は次のような関係である：前記第一半(金属対)錯体の「m」と前記第二半(金属対)錯体の「p」の和は1または2から選択される；少なくとも一つの第一半(金属対)錯体の前記第一リガンドまたは第二半(金属対)前駆

40

50

錯体の少なくとも一つの前記第二リガンドは、前記第一半（金属対）前駆錯体の前記脱離基Yにより空位になった金属配位部位を埋めるために利用可能である少なくとも一つのドナー部位を有する。

【0074】

「置換部分」は、次のうちのいずれかになることができる部分である：第一リガンド、第二リガンド、第一ヒドロカルビル含有基、第二ヒドロカルビル含有基、第一反応性リガンド、第二反応性リガンド、および架橋部分。「置換部分」は、完全（金属対）前駆錯体または第一半（金属対）前駆錯体から脱離基を除去する際、または除去後に該脱離基と置換することができる。

【0075】

L³組の「架橋部分」は、第三リガンド、架橋反応性リガンド、架橋アニオン性ヒドロカルビル基、架橋半反応性リガンド、または金属-金属結合であってもよい。

【0076】

「エチレン性不飽和モノマー」とは、1以上の炭素-炭素二重結合を有し、挿入付加重合が可能な分子を意味する。「モノエチレン性不飽和モノマー」なる用語は、挿入付加重合が可能な1つの炭素-炭素二重結合を有するエチレン性不飽和モノマーを意味する。「多エチレン性不飽和モノマー」なる用語は、挿入付加重合が可能な2以上の炭素-炭素二重結合を有するエチレン性不飽和モノマーを意味する。

【0077】

「非極性オレフィンモノマー」（あるいは「非極性オレフィン」）なる用語は、排他的に水素および炭素原子からなるエチレン性不飽和モノマーを意味する。本発明の非極性オレフィンモノマーは、本発明のカチオン性金属対錯体を用いて重合することができ、「ポリ（非極性オレフィン）」または「ポリ[（極性オレフィン）-コ-（非極性オレフィン）]」を形成する任意の非極性オレフィンモノマーである。

【0078】

「極性オレフィンモノマー」（あるいは「極性オレフィン」）なる用語は、炭素または水素以外の少なくとも一つの原子を含むエチレン性不飽和モノマーである。本発明の極性オレフィンモノマーは、本発明のカチオン性金属対錯体を用いて重合することができ、「ポリ（非極性オレフィン）」または「ポリ[（極性オレフィン）-コ-（非極性オレフィン）]」を形成する任意の非極性オレフィンモノマーである。

【0079】

「（メタ）アクリル」なる用語は、「アクリル」と「メタクリル」の両方を意味する。例えば、「ブチル（メタ）アクリレート」とは、「ブチルアクリレート」と「ブチルメタクリレート」の両方を意味する。「（メタ）アクリル」型モノマーは、本発明の「極性オレフィンモノマー」の例である。

【0080】

「付加ポリマー」は、付加重合により調製することができるポリマーであり、ポリ（非極性オレフィン）、ポリ（極性オレフィン）、ポリ[（極性オレフィン）-コ-（非極性オレフィン）]およびそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0081】

「ポリ（非極性オレフィン）」は1以上の非極性オレフィンモノマーを重合単位として含むポリマーである。従って、「ポリ（非極性オレフィン）」はホモポリマーまたはコポリマーであることができ、コポリマーは、例えばランダム、交互、またはブロックコポリマーであることができる。

【0082】

「ポリ（極性オレフィン）」は重合単位として1以上の極性オレフィンモノマーを含むポリマーである。従って、「ポリ（極性オレフィン）」はホモポリマーまたはコポリマーであることができ、コポリマーは、例えばランダム、交互、またはブロックコポリマーであることができる。

【0083】

10

20

30

40

50

「ポリ[（極性オレフィン）-（非極性オレフィン）]」は重合単位として1以上の非極性オレフィンモノマーと1以上の極性オレフィンモノマーを含むコポリマーであり、該コポリマーは、例えばランダム、交互、またはブロックコポリマーであることができる。本発明の付加ポリマーは：ポリ（非極性オレフィン）、ポリ（極性オレフィン）、ポリ[（極性オレフィン）-（非極性オレフィン）]、およびそれらの組み合わせからなる群から選択されるポリマーである。

【0084】

次の式は、ポリマー鎖の集合の分子量「重量平均分子量」、「 M_w 」および「数平均分子量」、「 M_n 」を説明する。これらは：

【数1】

10

$$M_w = \sum(W_i M_i) / \sum W_i = \sum(N_i M_i^2) / \sum N_i M_i$$

$$M_n = \sum W_i / \sum(W_i / M_i) = \sum(N_i M_i) / \sum N_i$$

（式中：

M_i = 分布の i 番目の成分のモル質量

W_i = 分布の i 番目の成分の重量

N_i = i 番目の成分の鎖の数）

20

のように定義され、総和は分布における成分全てに及ぶ。 M_w および M_n は典型的にはゲル透過クロマトグラフィーにより測定されるMWDから計算される（実験の項を参照）。

「 M_w / M_n 」の値は「MWD多分散性」と称する。

【0085】

ポリマー粒子の集合について決定される「平均粒子サイズ」は、決定法（例えば、D C P または B I - 90、以下に記載）によって多少変わるが、「重量平均粒子サイズ」、「 d_w 」（これも以下に記載）とほぼ、または全く同じである。

【0086】

本明細書において、「粒子サイズ分布」および頭文字「P S D」なる用語は互換的に用いられる。本明細書において用いられる場合、「P S D多分散性」は、本発明の複数のポリマー粒子についての粒子サイズの分布を説明するものである。P S D多分散性は、重量平均粒子サイズ d_w および数平均粒子サイズ d_n から、式：

$$P S D \text{ 多分散性} = (d_w) / (d_n)$$

（式中、 $d_n = n_i d_i / n_i$

$$d_w = n_i d_i d_i / n_i d_i$$

（式中、 n_i は粒子サイズ d_i を有する粒子の数である））

にしたがって計算される。

30

【0087】

「单分散性」分布（本明細書においてはMWDまたはP S D）とは、多分散性がちょうど1である分布を意味する。

40

【0088】

「超臨界流体」（「S C F」）は、その臨界温度および臨界圧（すなわち、その「臨界点」）を超えた物質である。二酸化炭素については、臨界温度は31 °C であり、臨界圧は1070 psi である。流体の臨界点以上では、さらに圧縮しても液体の形成は起こらない（Chem. Rev., 1999, 99, pp. 565-602 参照）。

【0089】

本発明のカチオン性金属対錯体の各金属原子対は、記号「 M^1 」により表される1つの「第一金属原子」（金属原子 M^1 ）と記号「 M^2 」により表される1つの「第二金属原子」（金属原子 M^2 ）を含む。第一金属原子は4つの被占配位部位を有し、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、鉄、コバルト、ロジウム、クロム、およびマンガンからなる

50

群；ニッケル、パラジウム、銅、鉄、およびコバルトからなる群；またはニッケルおよびパラジウムからなる群から選択される金属原子である。第二金属原子も4つの被占配位部位を有し、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、鉄、コバルト、ロジウム、クロム、およびマンガンからなる群；ニッケル、パラジウム、銅、鉄、およびコバルトからなる群；またはニッケルおよびパラジウムからなる群から選択される金属原子である。第一金属原子と第二金属原子は同じ元素であってもよいし、あるいは異なる元素であってもよい。

【0090】

本発明のカチオン性金属対錯体は、本発明の前駆錯体から調製され、カチオン性金属対錯体の金属原子M¹およびM²はそれぞれ、該カチオン性金属対錯体が調製される前駆錯体の金属原子M¹およびM²と同じということになる。従って、前駆錯体の第一金属原子は4つの被占配位部位を有し、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、鉄、コバルト、ロジウム、クロム、およびマンガンからなる群；ニッケル、パラジウム、銅、鉄、およびコバルトからなる群；またはニッケルおよびパラジウムからなる群から選択される金属原子である。前駆錯体の第二金属原子も4つの被占配位部位を有し、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、鉄、コバルト、ロジウム、クロム、およびマンガンからなる群；ニッケル、パラジウム、銅、鉄、およびコバルトからなる群；またはニッケルおよびパラジウムからなる群から選択される金属原子である。第一金属原子と第二金属原子は同一元素であってもよいし、あるいは異なる元素であってもよい。前駆錯体は完全（金属対）前駆錯体、第一半（金属対）前駆錯体、または第二半（金属対）前駆錯体であることができる。完全（金属対）前駆錯体においては第一金属原子M¹と第二金属原子M²がどちらも存在する。対照的に、第一半（金属対）前駆錯体においては第一金属原子M¹のみが存在し、第二半（金属対）前駆錯体においては第二金属原子M²のみが存在する。

【0091】

本発明の触媒組成物である任意の触媒錯体中に存在する全M¹型金属原子とM²型金属原子の合計に基づいた、本発明のカチオン性金属対錯体において存在する第一金属原子M¹と第二金属原子M²の合計モル百分率は、M¹とM²の合計モル数に基づいて少なくとも25%、少なくとも50%、少なくとも75%、少なくとも90%、または少なくとも95%であり；100%以下、99%以下、または97%以下である。

【0092】

本発明の金属原子対の「スルースペース核間距離」は：少なくとも1.5オングストローム（1 = 0.0001ミクロン = 1×10^{-10} メートル）、少なくとも2、少なくとも3、または少なくとも4であり；20以下、15以下、10以下、または6以下である。

【0093】

任意の所定のカチオン性金属対錯体、または前駆錯体におけるリガンドについて存在する制約（例えば、電子的、立体的、および他の空間的制約）によって、一座配位または多座配位リガンドが対応する金属原子対の金属原子（リガンド組L¹についてはM¹；リガンド組L²についてはM²）との少なくとも一つの配位結合に関与することが可能な限り、任意の一座配位または多座配位リガンドが、本発明のL¹組の第一リガンドまたはL²組の第二リガンドとなることができる。

【0094】

L¹組およびL²組がどちらも同じカチオン性金属対錯体または同じ前駆錯体において存在する場合、それぞれがこれらの組の構成要素である第一および第二リガンドは、所定の組（すなわち、L¹、L²）内で同一または異なるリガンドであってもよく、L¹組のリガンドはL²組のリガンドと同一であってもよいし、異なっていてもよい。第一リガンドおよび第二リガンドは、独立して、次のリガンドタイプの非網羅的リストから選択することができ、ここにおいて14、15、16、および17族から選択される少なくとも一つの原子が本発明の少なくとも一つの配位結合に関与する。

【0095】

10

20

30

40

50

任意の特定のカチオン性金属対錯体、または完全（金属対）前駆錯体におけるリガンドについて得られる制約（例えば、電子的、立体的、および他の空間的制約）によって、多座配位リガンドが該錯体の金属原子対の金属のそれぞれとの少なくとも一つの配位結合に同時に関与することが可能な限り、任意の多座配位リガンドが本発明の L^3 組の第三リガンドとなることができる。

【0096】

同様に、本明細書に記載される反応性リガンド、半反応性リガンド、アニオン性ヒドロカルビル含有基、アクチベータ、弱配位アニオン、希釈剤、およびモノマータイプのリスト、ならびに具体例は、例示的であって、非網羅的である。さらに、所定の反応性リガンド、半反応性リガンド、またはアニオン性ヒドロカルビル含有基が本発明の特定のカチオン性金属対錯体または前駆錯体の金属原子対の一方、または両方の金属原子と配位結合を形成することができる能力は、反応性リガンド、半反応性リガンド、またはアニオン性ヒドロカルビル含有基について存在する制約（例えば、電子的、立体的、および他の空間的制約）に依存する。

【0097】

一座および多座配位リガンドが構造的または化学名により本明細書において示される場合、その用法は、上付文字を伴ってもしくは伴わずに、大文字「R」により示される「R基」としてのリガンド上の1以上の置換基の表示からなり得る。かかる表記法は、有機金属化学および化学一般の分野において一般的であり、リガンドの置換基を記載するために本明細書において使用されるが、本明細書においてこれらの「R基」表記は、本発明のカチオン性錯体または前駆錯体の R^1 および R^2 組の第一または第二アニオン性ヒドロカルビル含有基のそれぞれを意味しないと理解される。同様に、例えば反応性リガンドの置換基、または半反応性リガンドの置換基、またはアクチベータの置換基、または弱配位アニオンの置換基、またはエチレン性不飽和モノマーの置換基を記載するために本明細書において使用されるR基表記は、本発明の R^1 組および R^2 組の第一または第二アニオン性ヒドロカルビル含有基のそれぞれを意味しないと理解される。

【0098】

代表的な中性電子ドナーリガンドとしては、アミン、ピリジン、有機リン含有化合物、ならびに式：E（R3）3のアルシンもしくはスチビンが挙げられ、ここで式中、Eはヒ素またはアンチモンであり、R3は独立して、水素、直鎖および分岐鎖 $C_1 - C_{10}$ アルキル、 $C_5 - C_{10}$ シクロアルキル、直鎖および分岐鎖 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ、アリル、直鎖および分岐鎖 $C_2 - C_{10}$ アルケニル、 $C_6 - C_{12}$ アリール、 $C_6 - C_{12}$ アリールオキシ、 $C_6 - C_{12}$ アリールスルフイド（例えば、PhS）、 $C_7 - C_{18}$ アルアルキル、環状エーテルおよびチオエーテル、トリ（直鎖および分岐鎖 $C_1 - C_{10}$ アルキル）シリル、トリ（ $C_6 - C_2$ アリール）シリル、トリ（直鎖および分岐鎖 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ）シリル、トリアリールオキシシリル、トリ（直鎖および分岐鎖 $C_1 - C_{10}$ アルキル）シロキシ、およびトリ（ $C_6 - C_{12}$ アリール）シロキシから選択され、前記置換基の各々は任意に、直鎖または分岐鎖 $C_1 - C_5$ アルキル、直鎖または分岐鎖 $C_1 - C_5$ ハロアルキル、 $C_1 - C_5$ アルコキシ、ハロゲン、およびそれらの組み合わせから選択される置換基で置換することができる。

【0099】

代表的なピリジンとしては、ピリジン、ルチジン（2,3-；2,4-；2,5-；2,6-；3,4-；および3,5-置換ルチジンを包含する）、ピコリン（2-、3-、または4-置換ピコリンを包含する）、2,6-ジ-t-ブチルピリジン、および2,4-ジ-t-ブチルピリジンが挙げられる。

【0100】

代表的なアルシンとしては、トリフェニルアルシン、トリエチルアルシン、およびトリエトキシシリルアルシンが挙げられる。

【0101】

代表的なスチビンとしては、トリフェニルスチビンおよびトリチオフェニルスチビンが

10

20

30

40

50

挙げられる。

【0102】

適当なアミンリガンドは、式 $N(R^4)^3$ のアミンから選択することができ、ここで式中、 R^4 は独立して、水素、直鎖および分岐鎖 $C_1 - C_{20}$ アルキル、直鎖および分岐鎖 $C_1 - C_{20}$ ハロアルキル、置換および非置換 $C_3 - C_{20}$ シクロアルキル、置換および非置換 $C_6 - C_{18}$ アリール、ならびに置換および非置換 $C_7 - C_{18}$ アルアルキルを表す。置換されている場合、シクロアルキル、アリールおよびアルアルキル基は、一置換または多置換することができ、ここにおいて置換基は、水素、直鎖および分岐鎖 $C_1 - C_{12}$ アルキル、直鎖および分岐鎖 $C_1 - C_5$ ハロアルキル、直鎖および分岐鎖 $C_1 - C_5$ アルコキシ、 $C_6 - C_{12}$ アリール、ならびに塩素、臭素、およびフッ素から選択されるハロゲンから独立して選択される。代表的なアミンとしては、これらに限定されるわけではないが、エチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルアミン、トリブチルアミン、 N, N -ジメチルアニリン、 N, N -ジメチル-4-*t*-ブチルアニリン、 N, N -ジメチル-4-*t*-オクチルアニリン、および N, N -ジメチル-4-ヘキサデシルアニリンが挙げられる。10

【0103】

有機リン含有リガンドとしては、ホスフィン、ホスファイト、ホスホナイト、ホスフィナイトおよび式 $P(R_3)^g[X'(R_3)^h]^3-g$ のリン含有化合物が挙げられ、式中、 X' は酸素、窒素、またはケイ素であり、 R_3 は前記定義の通りであり、各 R_3 置換基は他と独立し、 g は 0、1、2、または 3 であり、 h は 1、2、または 3 である（ただし、 X' がケイ素原子である場合、 h は 3 であり、 X' が酸素原子である場合、 h は 1 であり、 X' が窒素原子である場合、 h は 2 であるとする）。 g が 0 であり、 X' が酸素である場合、 R_3 のうちの任意の 2 つまたは 3 つはこれらが結合している酸素原子と一緒にになって、環状部分を形成することができる。 g が 3 である場合、 R_3 のうちの任意の 2 つはこれらが結合しているリン原子と一緒にになってホスファサイクルを表すことができる。20

【0104】

ホスフィンリガンドの例としては、これらに限定されるわけではないが、トリメチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ（トリフルオロメチルフェニル）ホスフィン、アリルジフェニルホスフィン、トリス（トリメチルシリル）ホスフィン、およびトリス（ペンタフルオロフェニル）ホスフィンが挙げられる。30

【0105】

ホスフィンリガンドは、水溶性であって、これにより結果として得られるカチオン性金属対錯体に水性メディア中の溶解性を付与するホスフィン化合物から選択することもできる。この種類のホスフィンの例としては、これらに限定されるわけではないが、イオン性またはイオン化可能な置換ホスフィン、例えば 4-（ジフェニルホスフィン）安息香酸、2-（ジシクロヘキシルホスフィノ）エタンスルホン酸ナトリウム、および 2-（ジシクロヘキシルホスフィノ）-N, N, N-トリメチルエタナミニウムヨージドが挙げられる。40

【0106】

ホスファイトリガンドの例としては、トリエチルホスファイト、ジシクロヘキシルホスファイト、およびトリ（ヘキサフルオロイソプロピル）ホスファイトが挙げられる。

【0107】

ホスフィナイトリガンドの例としては、メチルジフェニルホスフィナイトおよびエチルジフェニルホスフィナイトが挙げられる。

【0108】

ホスホナイトリガンドの例としては、ジフェニルフェニルホスホナイトおよびジエチルフェニルホスホナイトが挙げられる。

【0109】

本発明の多座配位リガンドとしては、14、15、16、および17族原子から選択さ50

れる同一または異なるドナー原子を含有する多座配位リガンドが挙げられる。14、15、16、および17族原子から選択されるこれらのドナー原子と共有結合する置換基は、本発明の一 座配位リガンドの14、15、16、および17族原子と結合する任意のものであることができる。

【0110】

本発明の二座配位ホスフィンリガンドの例としては、(R)-(+)-2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチ、および1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンが挙げられる。

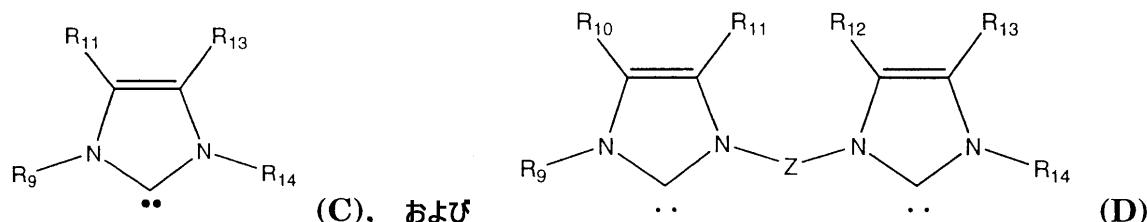
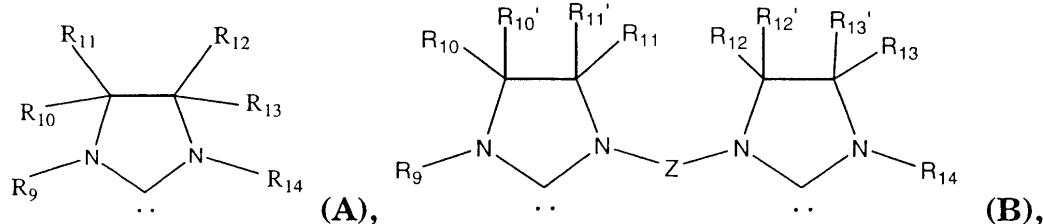
【0111】

本発明において有用なさらなる中性電子リガンドは米国特許第6,455,650号に開示されている。

【0112】

本発明についての使用に適したN-ヘテロサイクリックカルベンリガンドとしては、構造式(A)～(D)のうちのひとつの構造を有する飽和および不飽和、置換および非置換イミダゾリジンが挙げられる：

【化5】



(式中、R9、R10、R10'、R11、R11'、R12、R12'、R13、R13'およびR14はそれぞれ独立して水素あるいはC1-C20アルキル、C2-C20アルケニル、C2-C20アルキニル、アリール、C1-C20カルボキシレート、C1-C20アルコキシ、C2-C20アルケニルオキシ、C2-C20アルキニルオキシ、アリールオキシ、C2-C20アルコキシカルボニル、C1-C20アルキルチオ、C1-C20アルキルスルホニル、C1-C20アルキルスルフィニル、およびシリルから選択される置換または非置換の置換基であり；結合基Zは、C1-C20アルキル、アリール、C1-C20カルボキシレート、C1-C20アルコキシ、C2-C20アルケニルオキシ、C2-C20アルキニルオキシ、アリールオキシ、C2-C20アルコキシカルボニル、C1-C20アルキルチオ、C1-C20アルキルスルホニル、C1-C20アルキルスルフィニル、およびシリルから選択される)。

【0113】

一態様において、R9、R10、R10'、R11、R11'、R12、R12'、R13、R13'およびR14置換基の少なくとも一つは、C1-C10アルキル、C1-C10アルコキシ、およびアリールから選択される少なくとも一つの部分で置換されており、これらはそれぞれさらに、ハロゲン、C1-C5アルキル、C1-C5アルコキシおよびフェニルから選択される少なくとも一つの基で置換されていてもよい。

【0114】

他の態様において、R9、R10、R10'、R11、R11'、R12、R12'、

20

30

40

50

R 13、R 13' および R 14 置換基のうちの少なくとも一つはさらに、少なくとも一つの官能基を含む。これらの置換基における使用に適した官能基としては、たとえば、ヒドロキシル、チオール、アルコール、スルホン酸、ホスフィン、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、イミド、イミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、アセタール、ケタール、ボロネート、シアノ、シアノヒドリン、ヒドラジン、オキシム、ヒドラジド、エナミン、スルホン、スルフィド、スルフェニルおよびハロゲンが挙げられる。

【0115】

他の態様において、R 10、R 10'、R 11、R 11'、R 12、R 12'、R 13 10 および R 13' はそれぞれ独立して、水素、メチル、アルアルキルおよびアリールから選択され、R 9 および R 14 はそれぞれ独立して置換または非置換 C 1 - C 10 アルキル、C 1 - C 10 シクロアルキル、C 2 - C 10 アルケニル、アルアルキルおよびアリールから選択される。

【0116】

他の態様において、R 10、R 10'、R 11、R 11'、R 12、R 12'、R 13 10 および R 13' はそれぞれ水素であり、R 9 および R 14 置換基は、それぞれ独立して、置換または非置換であり、フェニル、ビニル、メチル、イソプロピル、tert-ブチル、ネオペンチルおよびベンジルから選択される。

【0117】

他の態様において、R 10、R 10'、R 11、R 11'、R 12、R 12'、R 13 10 および R 13' はそれぞれ水素であり、R 9 および R 14 置換基は、それぞれ独立して置換または非置換であり、フェニル、ビニル、メチル、イソプロピル、tert-ブチル、ネオペンチルおよびベンジルから選択され；ここで置換基 R 9 および R 14 の少なくとも一つは、C 1 - C 5 アルキル、C 1 - C 5 アルコキシ、フェニルおよびある官能基から選択される少なくとも一つの部分で置換される。本発明のこの態様についての使用に適した官能基としては、たとえば、ヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメートおよびハロゲンが挙げられる。

【0118】

他の態様において、R 9 および R 14 はそれぞれ独立して置換または非置換アリールである。

【0119】

他の態様において、R 9、R 10、R 10'、R 11、R 11'、R 12、R 12'、R 13、R 13' および R 14 は結合して置換または非置換、飽和または不飽和環構造を形成する。

【0120】

他の態様において、R 9、R 10、R 10'、R 11、R 11'、R 12、R 12'、R 13、R 13' および R 14 は結合して、置換または非置換、飽和または不飽和環構造を形成し、ここにおいて該環構造は、水素、メチルおよび置換または非置換アリール、アルアルキル、C 2 - C 10 アルケニル、C 1 - C 10 シクロアルキルおよび C 1 - C 10 アルキルから選択される置換基を含有する。

【0121】

他の態様において、R 9、R 10、R 10'、R 11、R 11'、R 12、R 12'、R 13、R 13' および R 14 は結合して置換または非置換、飽和または不飽和環構造を形成し、ここにおいて、該環構造は、アルコキシ、アリールオキシ、ならびにヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメートおよびハロゲンから選択される官能基から

10

20

30

40

50

選択される置換基を含有する。

【0122】

他の態様において、R₁₀、R_{10'}、R₁₃およびR_{13'}はそれぞれ独立して、水素、フェニルであるかまたは一緒にになってシクロアルキルまたはアリール（任意に、C₁-C₁₀アルキル、C₁-C₁₀アルコキシ、アリールならびに、ヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、およびハロゲンから選択される官能基から選択される少なくとも一つの部分により置換されていてもよい）を形成する；R₉およびR₁₄はそれぞれ独立して、C₁-C₁₀アルキルまたはアリール（任意に、C₁-C₅アルキル、C₁-C₅アルコキシ、アリールまたは、ヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、およびハロゲンから選択される官能基で置換されていてもよい）である。

10

【0123】

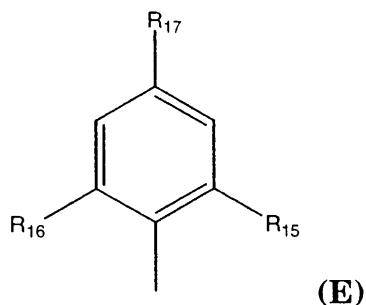
他の態様において、R₁₀、R_{10'}、R₁₄およびR_{14'}は水素またはフェニルであるか、あるいは一緒にになってシクロアルキル基を形成し；存在する場合、R₁₁、R_{11'}、R₁₂およびR_{12'}はそれぞれ水素であり；R₉およびR₁₄はそれぞれ置換または非置換アリールから選択される。

20

【0124】

他の態様において、R₉およびR₁₄は独立して構造（E）：

【化6】



30

（式中、R₁₅、R₁₆、およびR₁₇はそれぞれ独立して、水素、C₁-C₁₀アルキル、C₁-C₁₀アルコキシ、アリールまたは、ヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、およびハロゲンから選択される官能基である）である。

【0125】

他の態様において、R₉およびR₁₄は独立して構造（E）を有し、ここにおいて、R₁₅、R₁₆、およびR₁₇はそれぞれ独立して、水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヒドロキシルおよびハロゲンから選択される。

40

【0126】

他の態様において、R₉およびR₁₄は独立して構造（E）を有し、ここにおいて、R₁₅、R₁₆、およびR₁₇はそれぞれメチルである。

【0127】

他の態様において、結合基Zは、C₁-C₁₀アルキル、C₁-C₁₀アルコキシおよびアリールから選択される1以上の部分で置換されていてもよく；これはそれぞれさらに、ハロゲン、C₁-5アルキル、C₁-5アルコキシおよびフェニルから選択される1以

50

上の基で置換されてもよい。

【0128】

他の様において、結合基Zはさらに1以上の官能基を含むことができる。結合基Zにおける使用に適した官能基としては、例えば、ヒドロキシル、チオール、アルコール、スルホン酸、ホスフィン、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、イミド、イミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネット、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、アセタール、ケタール、ボロネート、シアノ、シアノヒドリン、ヒドラジン、オキシム、ヒドラジド、エナミン、スルホン、スルフィド、スルフェニルおよびハロゲンが挙げられる。

【0129】

架橋リガンドとして適したさらなる基としては、メチレン、アルキレン、ハライド、およびシュードハライドが挙げられる。メチレン(すなわち、 CR_2)およびアルキレン(すなわち、 $(\text{CR}_2)_n$ 、 $n = 1 \sim 24$)は、独立して、C1-C20アルキルまたは分岐鎖アルキル、一および多環アリールであるR基を有してもよい。さらに、これらのメチレンおよびアルキレンの任意の炭素は、官能基でさらに置換することができる。ハライドおよびシュードハライドは第一リガンド、第二リガンド、または架橋部分であってもよい。適当なハライドとしては、例えばフルオリド、クロリド、プロミド、およびヨージドが挙げられる。適当なシュードハライドとしては、例えばシアニド、イソシアニド、アルコキシド、チオアルコキシド、アミン、およびホスファイドが挙げられる。ヒドリドはさらに橋架け部分であってもよい。

【0130】

半反応性リガンドは、少なくとも2つの異なる種類のドナー部位を含有し、ここにおいて少なくとも1つのドナー部位は、本発明の第一、第二、および第三リガンドのドナー部位などの「非反応性ドナー部位」として作用することができる、少なくとも1つのドナー部位は、本発明の第一および第二反応性リガンドのドナー部位などの「反応性ドナー部位」として作用することができる。典型的には、反応性ドナー部位は、金属との配位結合から、例えば反応性リガンドのドナー部位(例えば、溶媒分子)により、およびエチレン性不飽和モノマーにより容易に置換される。従って、半反応性リガンドの反応性ドナー部位は、強配位リガンド、例えば本発明の第一、第二、および第三リガンドにより容易に置換される。対照的に、非反応性ドナー部位は金属との配位結合から置換することが困難である。従って、半反応性リガンドが本発明のカチオン性金属対錯体または前駆錯体の金属対と結合する場合、任意のカチオン性金属対錯体または前駆錯体の下付き文字の形式は次の通りである:半反応性リガンドが金属原子対の1つの金属原子と結合する場合、該半反応性リガンドの任意のドナー部位(反応性または非反応性)により形成される任意の配位結合は第一または第二リガンドの配位結合として処理され;半反応性リガンドが金属原子対の両金属原子と結合する場合、該半反応性リガンドの任意のドナー部位(反応性または非反応性)により形成される任意の配位結合は橋架け部分の配位結合として処理される。半反応性リガンドのさらなる説明は: *Braunstein, P.; Naud, F. Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 680; Slone, C. S.; Weinberger, D. A.; Mirkin, C. A. Prog. Inorg. Chem. 1999, 48, 233*において見いだすことができ、本発明の半反応性リガンドはここに記載されているものを包含する。

【0131】

本発明の半反応性リガンドが任意の半反応性リガンドであってもよいということを有機金属化学の当業者は認識するであろう。例示の目的で、半反応性ホスフィンリガンドの非網羅的リストを記載する。他の14、15、16、および17族原子を含有するリガンドについて同様のリストが存在する。半反応性ホスフィンリガンドとは、金属原子と弱く錯体を形成することができるさらなる複素原子置換基(たとえば、酸素または硫黄)を含有するホスフィンリガンドを意味する。本発明の半反応性ホスフィンリガンドとしては、式 $P(\text{R}^{2-4})_2\text{Q}$ により表される半反応性ホスフィンリガンドが含まれ、式中、 R^{2-4} は

10

20

30

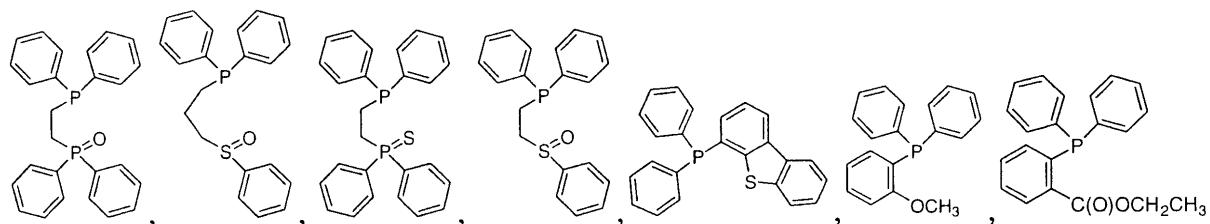
40

50

独立して直鎖および分岐鎖（C₁ - C₁₋₂）アルキル、シクロアルキルおよび（C₆ - C₁₋₄）アリールおよび置換アリールを表し、Qは、リン、酸素、および硫黄から選択される複素原子ならびにそれらの組み合わせを含有する有機基部分を表す。Q置換基の例としては、これらに限定されないが、ジベンゾチオフェン、オルト-アルコキシフェニル、オルト-アルコキシカルボニルフェニル-を包含し、ここにおいて、アルコキシ基は、直鎖または分岐鎖（C₁ - C₅）アルコキシ；-（CH₂）_qS（=O）C₆H₅、-（CH₂）_qSC₆H₅、-（CH₂）_qP（=O）（C₆H₅）₂、-（CH₂）_qP（=S）（C₆H₅）₂が挙げられ、式中qは2または3である。この種類の半リガンドから除外されるリガンドの例としては、強力にキレートを形成するリガンド、例えば、ジホスフリン類、例えばジフェニルホスフィノエタンおよびジフェニルホスフィノプロパンである。適当な半反応性ホスフリンリガンドの具体例を以下に示す：

10

【化 7】

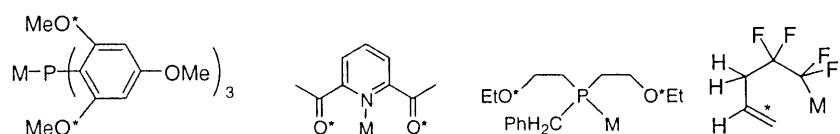


20

[0 1 3 2]

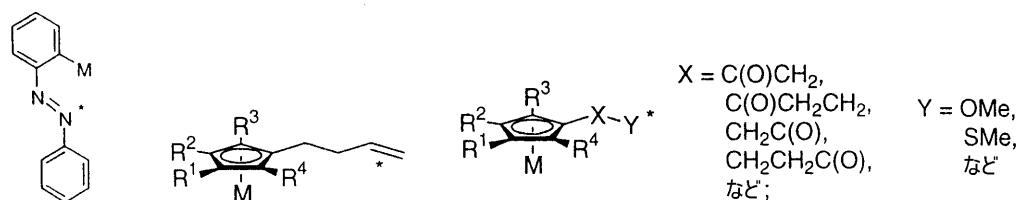
次の半反応性リガンドは金属原子Mと非反応性ドナー部位を介して配位することが示される。同じ金属原子、または別の金属原子に対する弱い結合に利用可能な反応性ドナー部位を星印により示す。

【化 8】

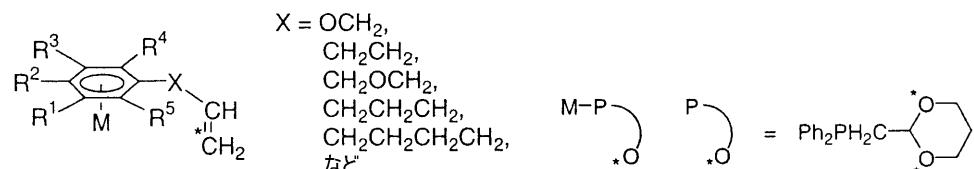


30

【化 9】



40



【 0 1 3 3 】

さらに本発明の架橋部分を示すリガンドの非網羅的リストを表Iに示す。表Iの架橋部

50

分の一部は、Gavrilova, A. L.; Bosnich, B. Chem. Rev. 2004, 104, 349に開示され、ここにおいてはさらなる適当な架橋基が開示されている。

【表1】

表I 本発明の架橋部分の例

架橋単位名	架橋単位	金属結合様式
ハライド、シュードハライド	$\begin{array}{c} \ominus \\ X \end{array}$ $X = F, Cl, Br, I, NCO, NCS, N_3, \text{など}$	$\begin{array}{c} X \\ \diagup \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$ $X = F, Cl, Br, I, NCO, NCS, N_3, \text{など}$
メチレン、(メチレン) _n	$\begin{array}{c} \ominus \\ \begin{array}{c} R_{k1} \\ \diagup \\ \{C\}_n \\ \diagdown \\ R_{k2} \end{array} \end{array}$ $\begin{array}{c} \ominus \\ CH_2, \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots, 24 \\ \diagup \quad \diagdown \\ k = 1, \dots, n \end{array}$	$\begin{array}{c} R_{k1} \\ \diagup \\ \{C\}_n \\ \diagdown \\ M^1 \quad R_{k2} \quad M^2 \end{array}$ $M^1 \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ M^2 \end{array} \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots, 24$ $M^1 \quad M^2, \quad k = 1, \dots, n$
カルボキシレート	$\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ O \ominus \\ \diagdown \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ O \quad O \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$ シン, シン $M^1 \begin{array}{c} R \\ \diagup \\ O \quad O \\ M^2 \end{array}$ シン, アンチ $M^1 \begin{array}{c} R \\ \diagup \\ O \quad O \\ M^2 \end{array}$ アンチ, アンチ
ホルムアミジネート	$\begin{array}{c} R^2 \\ \diagup \\ R^1 \quad N \ominus \\ \diagdown \\ N \quad R^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} R^2 \\ \diagup \\ R^1 \quad N \quad R^3 \\ \diagdown \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$ シン, シン
ピラゾレート	$\begin{array}{c} R^2 \\ \diagup \\ R^1 \quad N \quad N \\ \diagdown \\ N \quad R^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} R^2 \\ \diagup \\ R^1 \quad N \quad N \\ \diagdown \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$
トリアゾレート	$\begin{array}{c} R^1 \quad N \quad R^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \quad N \end{array}$	$\begin{array}{c} R^1 \quad N \quad R^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \quad N \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$
オキサジアゾール	$\begin{array}{c} R^1 \quad O \quad R^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \quad N \end{array}$	$\begin{array}{c} R^1 \quad O \quad R^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \quad N \\ M^1 \quad M^2 \end{array}$

10

20

30

【表2】

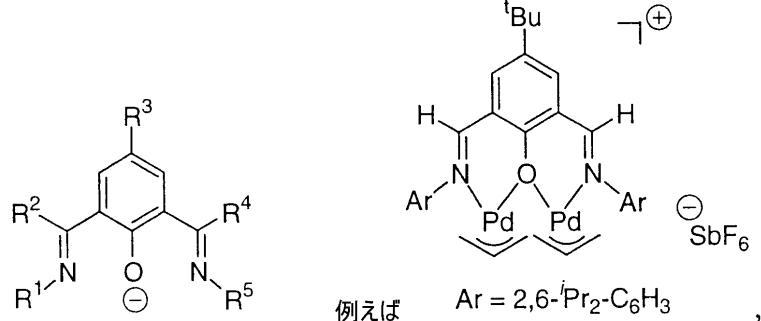
表Iの続き

トリアジアゾール		
ピリダジンおよびフタラジン		
1,8-ナフチリジン		
フェノレート、アルコキシド		
チオフェノレート、チオアルコキシド		
ジスルファイド		
ホスファイド		

【0134】

架橋リガンドのさらなる例は、「N O N」：

【化10】



であり、ここでは M^1 と M^2 がどちらもパラジウムであるカチオン性金属対錯体で図示する。

【0135】

任意の所定のカチオン性金属対錯体、または前駆錯体における該反応性リガンドについて

10

20

30

40

50

て存在する制約（例えば、電子的、立体的および他の空間的制約）によって、一座配位または多座配位リガンドが対応する金属原子対の金属原子（反応性リガンド組 S¹ については M¹；反応性リガンド組 S² については M²）との少なくとも一つの配位結合に関与することが可能な限り、任意の一座配位または多座配位反応性リガンドが、本発明の S¹ 組の第一反応性リガンドまたは S² 組の第二リガンドとなることができる。さらに、任意の多座配位反応性リガンドは、金属原子対における各金属原子の少なくとも一つの配位結合に同時に関与する。このような場合、反応性リガンドは、架橋部分として作用し、したがって任意のカチオン性金属対錯体または前駆錯体の下付き文字を指定する形式は次の通りである：反応性リガンドが金属原子対の両金属原子と結合する場合、該反応性リガンドの反応性ドナー部位により形成される任意の配位結合は架橋部分（すなわち、L³ 組）の配位結合として処理される。 10

【 0 1 3 6 】

本発明の反応性中性電子ドナーリガンドの非網羅的リストとしては、溶媒、例えば塩化メチレン、C₁H₃Cl、ClCH₂CH₂Cl、アクリロニトリル、テトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、クロロベンゼン、および極性モノマー、ならびに本明細書における希釈剤のリストにおいて見いだされるものが代表例である他の希釈剤が挙げられ、これらは金属原子配位部位に対して電子密度を供与し、配位結合を形成することができる。さらに、例えば、ジオキサン、クラウンエーテル、他のポリエーテル、およびシクロデキストリンなどの分子は、金属原子対の金属原子間を架橋することができる反応性リガンドの代表例であり、ここにおいて金属原子対間に電子的、立体的、および空間的制約がなされる。有機金属化学分野の当業者らは、該反応性リガンドが金属原子対の一方または両方の金属原子との配位結合に関与することができることを理解するであろう。あるいは、反応性リガンドは、場合によっては任意の本発明のカチオン性金属対錯体または前駆錯体を取り囲むことができる溶媒和域の一部としてさらに緩く結合することができる。当該分野の一般的な方法にしたがって、溶媒和域のこれらのさらに緩く結合した分子は、カチオン性金属対錯体または前駆錯体において明らかには示されない。 20

【 0 1 3 7 】

R¹ は、本発明の前駆錯体、第一半（金属対）、およびカチオン性金属対錯体の式においてみられるアニオン性ヒドロカルビル含有リガンドである。R² は、本発明の第二の半（金属対）、カチオン性金属対錯体、および任意に前駆錯体の式において見られるアニオン性ヒドロカルビル含有リガンドである。R¹ および R² の両方が同じ前駆錯体または同じカチオン性金属対錯体において存在する場合、これらは実体的に同一であってもよいし、実体的に異なっていてもよい。R¹ および R² は独立して、アニオン性ヒドロカルビル含有リガンドのタイプおよびアニオン性ヒドロカルビル含有リガンドの特定例についての以下の非網羅的リストおよびから選択することができる。 30

【 0 1 3 8 】

第一および第二アニオン性ヒドロカルビル含有基としては、これらに限定されるわけではないが、水素、直鎖および分岐鎖 C₁ - C₂₀ アルキル、C₅ - C₁₀ シクロアルキル、直鎖および分岐鎖 C₂ - C₂₀ アルケニル、C₆ - C₁₅ シクロアルケニル、アリルおよびメタリルリガンド、クロチルリガンド、またはそのカノニカル型、C₆ - C₃₀ アリール、C₆ - C₃₀ ヘテロ原子含有アリール、および C₇ - C₃₀ アルアルキルが挙げられ、前記基のそれぞれは、好ましくは直鎖または分岐鎖 C₁ - C₅ アルキル、直鎖または分岐鎖 C₁ - C₅ ハロアルキル、直鎖または分岐鎖 C₂ - C₅ アルケニルおよびハロアルケニル、ハロゲン、硫黄、酸素、窒素、リンおよびフェニル（任意に直鎖または分岐鎖 C₁ - 5 アルキル、直鎖または分岐鎖 C₁ - 5 ハロアルキル、およびハロゲンで置換されていてもよい）から選択されるヒドロカルビル含有および/または複素原子置換基で任意に置換することができる。R¹ および R² はまた、式 R² C(O)O、R² C(O)、C₁H₂C(O)R²、R² C(O)S、R² C(S)O、R² C(S)S、R² O および R² N のアニオン性含有リガンドを表す。 40

【 0 1 3 9 】

10

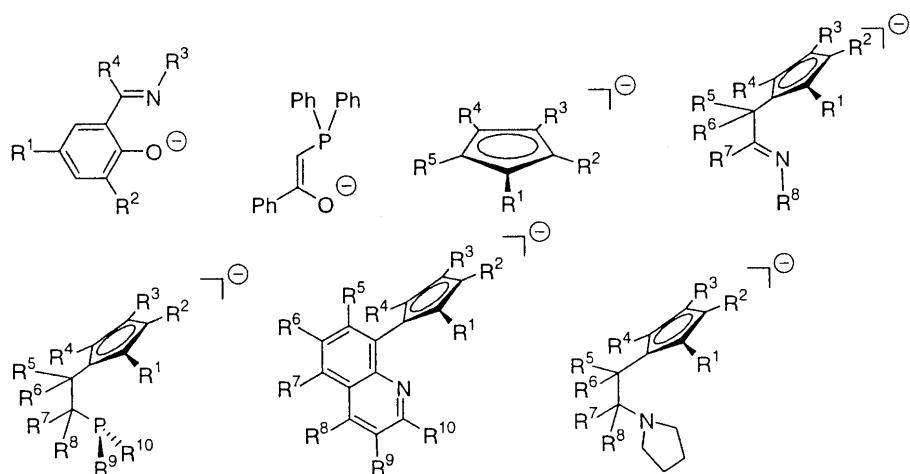
20

30

40

50

アニオン性リガンドのさらなる代表例：
【化11】



10

(式中、さまざまなR基は：C1-C12直鎖、分岐鎖、または環式および多環式アルキル；アリールまたは多環式アリール；あるいは官能基であってもよく；アルキルおよびアリール基はさらに官能基で置換されていてもよい)。 20

【0140】

「脱離基」(Y)は、アクチベータ成分の作用により本発明の前駆錯体から除去することができる。脱離基(たとえば、ハライドまたはシュードハライド)は、完全(金属対)前駆錯体の金属対の両金属または一つの金属と結合することができるか、または半(金属対)前駆錯体の一つの金属原子と結合することができる。

【0141】

アニオン性ヒドロカルビル含有リガンドのさらなる例は、米国特許第6,455,650号；R.G.GuyおよびB.L.Shaw、Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry、第4巻、Academic Press Inc., New York、1962；J.Birmingham、E.de Boer、M.L.H.Green、P.B.King、R.Koster、P.L.I.Nagy、G.N.Schrauzer、Advances in Organometallic Chemistry、第2巻、Academic Press Inc., New York、1964；W.T.Dent、R.LongおよびA.J.Wilkinson、J.Chem.Soc., (1964) 1585；およびH.C.Volger、Rec.Trav.Chim.Pay Bas. 88 (1969) 225に開示されている。 30

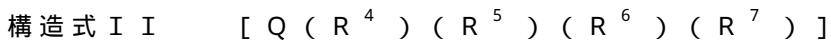
【0142】

「WCA」は「弱配位アニオン」である。弱配位アニオンは、カチオン性金属対錯体と弱くしか配位しないアニオンである。WCAは中性のルイス塩基、溶媒またはモノマーにより置換するために十分反応性である。さらに詳細には、WCAはカチオン性金属対錯体に対して安定化アニオンとして機能し、中性生成物を形成するためにカチオン性金属対錯体に移動しない。WCAは非酸化性、非還元性、および非求核性であるという点で比較的不活性である。 40

【0143】

弱配位アニオンは、例えば、ボレートおよびアルミネート、ボレートベンゼンアニオン、カルボランハロカルボランアニオン、ハロゲン化アンチモンアニオン(例えばSbF₆)、ハロゲン化リンアニオン(例えばPF₆)、およびハロゲン化ホウ素アニオン(例え 50

ば $B F_4$) から選択することができる。ボレートおよびアルミニート弱配位アニオンは、次の構造式 I I および I I I により表される：



(構造式 I I において、Q はホウ素またはアルミニウムであり、 R^4 、 R^5 、 R^6 、および R^7 は独立して、フッ素、直鎖および分岐鎖 C 1 - C 10 アルキル、直鎖および分岐鎖 C 1 - C 10 アルコキシ、直鎖および分岐鎖 C 3 - C 5 ハロアルケニル、直鎖および分岐鎖 C 3 - C 12 トリアルキルシロキシ、C 18 - C 36 トリアリールシロキシ、置換および非置換 C 6 - C 30 アリール、ならびに置換および非置換 C 6 - C 30 アリールオキシ基を表し、 R^4 ~ R^7 は全て同時にアルコキシまたはアリールオキシ基を表さない。置換する場合、アリール基は一置換または多置換することができ、ここにおいて置換基は独立して、直鎖および分岐鎖 C 1 - C 5 アルキル、直鎖および分岐鎖 C 1 - C 5 ハロアルキル、直鎖および分岐鎖 C 1 - C 5 アルコキシ、直鎖および分岐鎖 C 1 - C 5 ハロアルコキシ、直鎖および分岐鎖 C 1 - C 12 トリアルキルシリル、C 6 - C 18 トリアリールシリル、ならびに塩素、臭素、およびフッ素から選択されるハロゲン(好ましくはフッ素)から選択される。構造式 I I の代表的なボレートアニオンとしては、これらに限定されないが、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、テトラキス(2-フルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3-フルオロフェニル)ボレート、テトラキス(4-フルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 5-ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 4, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボレート、メチルトリス(パフルオロフェニル)ボレート、エチルトリス(パフルオロフェニル)ボレート、フェニルトリス(パフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(1, 2, 2-トリフルオロエチレン)ボレート、テトラキス(4-トリ-i-プロピルシリルテトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(4-ジメチル-tert-ブチルシリルテトラフルオロフェニル)ボレート、(トリフェニルシロキシ)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、(オクチルオキシ)トリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス[3, 5-ビス[1-メトキシ-2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル]フェニル]ボレート、テトラキス[3-[1-メトキシ-2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル]-5-(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、およびテトラキス[3-[2, 2, 2-トリフルオロ-1-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)-1-(トリフルオロメチル)エチル]-5-(トリフルオロメチル)フェニル]ボレートが挙げられる。

【0144】

構造式 I I の代表的アルミニートアニオンとしては、これらに限定されないが、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミニート、トリス(パフルオロビフェニル)フルオロアルミニート、(オクチルオキシ)トリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニート、テトラキス(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)アルミニート、およびメチルトリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニートが挙げられる。

【0145】

構造式 I I I において、Q はホウ素またはアルミニウムであり、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、および R^{11} は独立して直鎖および分岐鎖 C 1 - C 10 アルキル、直鎖および分岐鎖 C 1 - C 10 ハロアルキル、C 2 - C 10 ハロアルケニル、置換および非置換 C 6 - C 30 アリール、ならびに置換および非置換 C 7 - C 30 アルアルキル基を表す(ただし、 R^8 ~ R^{11} の少なくとも 3 つはハロゲン含有置換基を含まなければならない)。置換する場合、アリールおよびアルアルキル基は、一置換または多置換することができ、ここにおいて置換基は独立して、直鎖および分岐鎖 C 1 - C 5 アルキル、直鎖および分岐鎖 C 1 - C 5 ハロアルキル、直鎖および分岐鎖 C 1 - C 5 アルコキシ、直鎖および分岐鎖 C 1 - C 10 ハロアルコキシ、ならびに塩素、臭素およびフッ素から選択されるハロゲン(好ましくは

10

20

30

40

50

フッ素)から選択される。OR⁸およびOR⁹基は一緒になって-O-RR¹²-O-により表されるキレート化置換基を形成し、式中、酸素原子はQと結合し、R¹²は置換および非置換C₆-C₃0アリールならびに置換および非置換C₇-C₃0アルアルキルから選択される二価基である。好ましくは、酸素原子は直接またはアルキル基を介して芳香環のオルトまたはメタ位に結合する。置換する場合、アリールおよびアルアルキル基は一置換または多置換することができ、ここにおいて置換基は独立して直鎖および分岐鎖C₁-C₅アルキル、直鎖および分岐鎖C₁-C₅ハロアルキル、直鎖および分岐鎖C₁-C₅アルコキシ、直鎖および分岐鎖C₁-C₁₀ハロアルコキシ、ならびに塩素、臭素、およびフッ素から選択されるハロゲン(好ましくはフッ素)から選択される。

【0146】

10

構造式I I Iでの代表的なボレートおよびアルミニートアニオンとしては、これらに限定されないが、[B(OC(CF₃)₃)₄]⁻、[B(OC(CF₃)₂(CH₃))₄]⁻、[B(OC(CF₃)₂H)₄]⁻、[B(OC(CF₃))(CH₃)H]₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₂Ph)₄]⁻、[B(OCH₂(CF₃)₂)₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₂C₆H₄CH₃)₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻、[Al(OC(CF₃))(CH₃)H₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₂H₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₂C₆H₄-4-i-Pr)₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₂C₆H₄-4-t-ブチル)₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₂C₆H₄-4-SiMe₃)₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₂C₆H₄-4-Si-i-Pr₃)₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₂C₆H₂-2,6-(CF₃)₂-4-Si-i-Pr₃)₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₂C₆H₃-3,5-(CF₃)₂)₄]⁻、[Al(OC(CF₃)₂C₆H₂-2,4,6-(CF₃)₃)₄]⁻、および[Al(OC(CF₃)₂C₆F₅)₄]⁻が挙げられる。

【0147】

20

代表的ボレートベンゼンアニオンとしては、これらに限定されないが、[1,4-ジヒドロ-4-メチル-1-(ペンタフルオロフェニル)]-2-ボレート、4-(1,1-ジメチル)-1,2-ジヒドロ-1-(ペンタフルオロフェニル)-2-ボレート、1-フルオロ-1,2-ジヒドロ-4-(ペンタフルオロフェニル)-2-ボレート、および1-[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]-1,2-ジヒドロ-4-(ペンタフルオロフェニル)-2-ボレートが挙げられる。

30

【0148】

弱配位アニオンとして有用なカルボランおよびハロカルボランアニオンとしては、これらに限定されないが、CB₁₁(CH₃)₁₂⁻、CB₁₁H₁₂⁻、1-C₂H₅CB₁₁H₁₁⁻、1-Ph₃SiCB₁₁H₁₁⁻、1-CF₃CB₁₁H₁₁⁻、12-BrCB₁₁H₁₁⁻、12-BrCB₁₁H₁₁⁻、7,12-Br₂CB₁₁H₁₀⁻、12-C₁CB₁₁H₁₁⁻、7,12-C₁₂CB₁₁H₁₀⁻、1-H-CB₁₁F₁₁⁻、1-CH₃-CB₁₁F₁₁⁻、1-CF₃-CB₁₁F₁₁⁻、12-CB₁₁H₁₁F₁₁⁻、7,12-CB₁₁H₁₁F₁₂⁻、7,9,12-CB₁₁H₁₁F₃⁻、CB₁₁H₆Br₆⁻、6-CB₉H₉F⁻、6,8-CB₉H₈F₂⁻、6,7,8-CB₉H₇F₃⁻、6,7,8,9-CB₉H₆F₄⁻、2,6,7,8,9-CB₉H₅F₅⁻、CB₉H₅Br₅⁻、CB₁₁H₆C₁₆⁻、CB₁₁H₆F₆⁻、CB₁₁H₆F₆⁻、CB₁₁H₆I₆⁻、CB₁₁H₆Br₆⁻、6,7,9,10,11,12-CB₁₁H₆F₆⁻、2,6,7,8,9,10-CB₉H₅F₅⁻、1-H-CB₉F₉⁻、12-CB₁₁H₁₁(C₆H₅)⁻、1-C₆F₅-CB₁₁H₅Br₆⁻、CB₁₁Me₁₂⁻、CB₁₁(CF₃)₁₂⁻、Co(B₉C₂H₁₁)₂⁻、CB₁₁(CH₃)₁₂⁻、CB₁₁(C₄H₉)₁₂⁻、CB₁₁(C₆H₁₃)₁₂⁻、Co(C₂B₉H₁₁)₂⁻、Co(Br₃C₂B₉H₈)₂⁻およびドデカヒドロ-1-カルバドデカボレートが挙げられる。本発明の弱配位アニオンはさらに、米国特許第6,455,650号に開示されているものを包含する。

【0149】

50

本発明の「アクチベータ成分」の例示的、非制限的例は、Chen および Marks の例えれば Chem. Rev., 100, 1391 - 1434, 2000、Coates の例えれば Chem. Rev., 100, 1223 - 1252, 2000、Resconi らの例えれば Chem. Rev., 100, 1253 - 1346, 2000、Fink らの例えれば、Chem. Rev., 100, 1377 - 1390, 2000、Alt および Koeppel の例えれば Chem. Rev., 100, 1205 - 1222, 2000 および Hatch の Chem. Rev., 100, 1347 - 1376, 2000 等の刊行物に開示されており、これに記載されているものは本発明に従って有用に用いられる。本発明のカチオン性金属対錯体の調製法において有用なアクチベータ成分としては、例えれば：アルミニウムアルキル、例えれば Al (C₂H₅)₃、Al (CH₂CH(CH₃)₂)₃、Al (C₃H₇)₃、Al ((CH₂)₃CH₃)₃、Al ((CH₂)₅CH₃)₃、Al (C₆F₅)₃、Al (C₂H₅)₂Cl、Al₂(C₂H₅)₃Cl₂、AlCl₃；アルミノキサン、例えればメチルアルミノキサン (MAO)、改質メチルアルミノキサン (MMAO)、イソブチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、ヘプチルアルミノキサンおよびメチルブチルアルミノキサン；およびそれらの組み合わせが挙げられる。化学量論的量および非化学量論的量のアクチベータ成分が本発明において有用に用いられる。化学的および構造的に有用なアルミニウム化合物ならびに 13 族元素の他のアクチベータ成分は、そのそれぞれの化学構造およびカチオン性金属対錯体の調製における活性に基づいて当業者には明らかであろう。

【0150】

10

アクチベータ成分はさらに、ヒドロキシアルミノキサンを含む。ヒドロキシアルミノキサン、およびその調製法は、US-A-6, 160, 145 号に開示されている。ヒドロキシアルミノキサンは少なくとも一つのそのアルミニウム原子と結合したヒドロキシル基を有する。

20

【0151】

30

ヒドロキシアルミノキサン反応物質の形成において用いられるアルキルアルミニウム化合物は、トリメチルアルミニウム以外の任意の適当なアルキルアルミニウム化合物である。従って、少なくとも一つのアルキル基は 2 以上の炭素原子を有する。好ましくは、アルキルアルミニウム化合物における各アルキル基は、少なくとも 2 個の炭素原子を有する。さらに好ましくは、各アルキル基は 2 ~ 約 24 の範囲、より一層好ましくは 2 ~ 約 16 の範囲の炭素原子を有する。最も好ましいものは、2 ~ 約 9 の範囲の炭素原子をそれぞれ有するアルキル基である。アルキル基は、環状（例えればシクロアルキル、アルキル置換シクロアルキル、またはシクロアルキル置換アルキル基）あるいは非環状、直鎖または分岐鎖アルキル基であり得る。好ましくは、アルキルアルミニウム化合物は、少なくとも 1、望ましくは少なくとも 2、最も好ましくは 3 の分岐鎖アルキル基を分子中に含む。最も好ましくは、アルミニウムアルキルの各アルキル基は第一級アルキル基である。すなわち、各アルキル基の - 炭素原子は 2 個の水素原子を有する。

30

【0152】

40

ヒドロキシアルミノキサン反応物質を形成するために用いることができる適当なアルミニウムアルキル化合物としては、ジアルキルアルミニウムヒドリドおよびアルミニウムトリアルキルが挙げられる。ジアルキルアルミニウムヒドリドの例としては、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジプロピルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジ(2, 4, 4 - トリメチルペンチル)アルミニウムヒドリド、ジ(2 - エチルヘキシル)アルミニウムヒドリド、ジ(2 - ブチルオクチル)アルミニウムヒドリド、ジ(2, 4, 4, 6, 6 - ペンタメチルヘプチル)アルミニウムヒドリド、ジ(2 - ヘキシルデシル)アルミニウムヒドリド、ジシクロプロピルカルビニルアルミニウムヒドリド、ジシクロヘキシルアルミニウムヒドリド、ジシクロペンチルカルビニルアルミニウムヒドリド、およびジアルキルアルミニウムヒドリド類似体が挙げられる。ヒドロキシアルミノキサンを形成するために用いることができるトリアルキルアルミニウム化合物の例としては、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリペ

50

ンチルアルミニウム、トリヘキシリアルミニウム、トリヘプチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、およびそれより高級の直鎖相同物；トリイソブチルアルミニウム、トリス(2,4,4-トリメチルペンチル)アルミニウム、トリ-2-エチルヘキシリアルミニウム、トリス(2,4,4,6,6-ペンタメチルヘプチル)アルミニウム、トリス(2-ブチルオクチル)アルミニウム、トリス(2-ヘキシリルデシル)アルミニウム、トリス(2-ヘプチルウンデシル)アルミニウム、およびそれより高級の分岐鎖相同物；トリ(シクロヘキシリカルビニル)アルミニウム、トリ(2-シクロヘキシリルエチル)アルミニウムおよびその類似脂環式アルミニウムトリアルキル；ならびにトリ(ペントフルオロ)アルミニウムが挙げられる。トリイソブチルアルミニウムは、ヒドロキシリアルミニノキサンを製造するために特に望ましいアルキルアルミニウム化合物であることが判明している。ヒドロキシリソブチルアルミニノキサン(HOIBAO)は好ましいヒドロキシリアルミニノキサンである。ヒドロキシリソブチルアルミニノキサンは本質的に未反応トリイソブチルアルミニウムを有していない。10

【0153】

有用なアクチベータ成分としてはさらに、米国特許第5,922,631号に開示されているようなアルミニノキサン塩組成物(アルミニノキシネート)が挙げられる。有用なアクチベータ成分としてはさらに米国特許第5,670,682号に開示されているような液体クラスレートアルミニノキサンが挙げられる。20

【0154】

本発明において有用なアクチベータ成分としてはさらに、有機ボラン化合物、無機ボラン化合物、およびボレートアニオンが挙げられる。本発明のカチオン性金属対錯体の調製法において用いられるホウ素含有アクチベータ成分の好ましい例は、トリフルオロボラン、トリフェニルボラン、トリス(4-フルオロフェニル)ボラン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(ペントフルオロフェニル)ボラン、トリス(トリル)ボラン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボラン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラン、トリス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ボラン、ジメチルアニリニウム(ペントフルオロフェニル)ボレート、ナトリウム[B{3,5-(CF₃)₂C₆F₃}₄]、[H(OEt₂)₂{B{3,5-(CF₃)₂C₆F₃}₄}である。化学量論的量および非化学量論的量のアクチベータが有用に用いられ、これにはトリアリールカルベニウムテトラアリールボレート、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、例えばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(ペントフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ボレート、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボレートおよび化学的に関連する13族化合物；ジアルキルアンモニウム塩、例えばジ(i-プロピル)アンモニウムテトラ(ペントフルオロフェニル)ボレート、ジシクロヘキシリアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素および化学的に関連する13族化合物；トリアリールホスホニウム塩、例えばトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムテトラ(フェニル)ボレート、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラ(フェニル)ボレートおよび化学的に関連する13族化合物が用いられる。任意の錯体アニオンまたは金属化合物を取り出し、活性化する能力を示すようなアニオンを形成する化合物は本発明の「アクチベータ成分」の範囲内に含まれる。化学的および構造的に有用なホウ素化合物は、そのそれぞれの化学構造およびオレフィン重合における活性に基づいて当業者には明らかであろう。30

【0155】

本発明の方法において、アクチベータ成分は脱離基Yに基づいて：少なくとも0.1モル当量、少なくとも0.3モル当量、少なくとも0.7モル当量、または少なくとも1.0モル当量；脱離基Yに基づいて5000モル当量以下、500モル当量以下、5モル当量以下、または2モル当量以下の量で存在する。40

【0156】

本発明の非極性オレフィンモノマーとしては、例えば、2~12の炭素原子を有する非50

分岐鎖脂肪族オレフィン、4～12の炭素原子を有する分岐鎖脂肪族オレフィン、2～12の炭素原子を有する非分岐および分岐鎖脂肪族 - オレフィン、4～12の炭素原子を有する共役オレフィン、8～20の炭素を有する芳香族オレフィン、3～12の炭素原子を有する非分岐および分岐鎖シクロオレフィン、2～12の炭素原子を有する非分岐および分岐鎖アセチレン、およびそれらの組み合わせが挙げられる。本発明の非極性オレフィンモノマーの非網羅的リストとしては、エチレン、プロパン、1-ブテン、1-ヘキセン、ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、イソブレン、スチレン、アルファ-メチルスチレン、シクロ penten、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、シクロオクタジエン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、アセチレン、ジアセチレン、アルキニルベンゼン、ジアルキニルベンゼン、エチレン/1-ブテン、エチレン/イソプロパン、エチレン/1-ヘキセン、エチレン/1-オクテン、エチレン/プロパン、エチレン/シクロ penten、エチレン/シクロヘキセン、エチレン/ブタジエン、エチレン/1,5-ヘキサジエン、エチレン/スチレン、エチレン/アセチレン、プロパン/1-ブテン、プロパン/スチレン、プロパン/ブタジエン、プロピレン/1-ヘキセン、プロパン/アセチレン、エチレン/プロパン/1-ブテン、エチレン/プロパン/1-ヘキセン、エチレン/プロパン/1-オクテン、およびこれらの様々な組み合わせが挙げられる。

【0157】

本発明の極性オレフィンモノマーとしては、2～60の炭素原子および少なくとも1つのO、N、B、A1、S、P、Si、F、C1、Br、およびこれらの組み合わせをはじめとする原子を有するエチレン性不飽和モノマーが挙げられる。これらの極性オレフィンモノマーとしては、例えば：C₁-C₂直鎖または分岐鎖アルキル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、およびイソボルニル(メタ)アクリレート；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリルアミドまたは置換(メタ)アクリルアミド；エポキシ含有(メタ)アクリレート、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート；スチレンまたは置換スチレン；ブタジエン；ビニルアセテートまたは他のビニルエステル；塩化ビニル；塩化ビニリデン；フッ化ビニリデン；N-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジ(メチル)アミノエチル(メタ)アクリレート；スマート、マレート、シンナメートおよびクロトネットなどの，-不飽和カルボニル官能基を含有するモノマー；および(メタ)アクリロニトリルが挙げられる。酸官能性メタクリルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、ホスホエチル(メタ)アクリレート、スルホエチル(メタ)アクリレート、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、スマート酸、無水マレイン酸、モノメチルマレート、およびマレイン酸が挙げられる。

【0158】

本発明の極性オレフィンモノマーとしてはさらに：アクリル酸5-オキソ-テトラヒドロ-フラン-3-イルエステル、アクリル酸1,1,2-トリメチル-プロピルエステル、アクリル酸2-エチル-1,3,3-トリメチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、アクリル酸2-エチル-アダマンタン-2-イルエステル、アクリル酸2-メチル-アダマンタン-2-イルエステル、アクリル酸4-ヒドロキシ-アダマンタン-1-イルエステル、アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル、アクリル酸5-ヒドロキシ-2-メチル-アダマンタン-2-イルエステル、5H-フラン-2-オン、3-メチレン-ジヒドロ-フラン-2-オン、アクリル酸1,7,7-トリメチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、アクリル酸1-メチル-シクロ pentenチルエステル、アクリル酸5-オキソ-4-オキサ-トリシクロ[4.2.1.03,7]ノン-2-イルエステル、アクリル酸1,2,3,3-テトラメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、アクリル酸tert-ブチルエステル、アクリル酸1-エチルシクロ pentenチルエステル、アクリル酸3-オキソ-4-オキサ-トリシクロ[5.2.1.02,6]デシ-8-イルエステル、およびアクリル酸1-(2-オキソ-テトラヒドロ-フラン-3-イル)-エチルエステルが挙げられる。

【0159】

本発明において有用な適当なフッ素化(メタ)アクリルモノマーとしては、これらに限定されないが：フルオロアルキル(メタ)アクリレート；フルオロアルキルスルホアミドエチル(メタ)アクリレート；フルオロアルキルアミドエチル(メタ)アクリレート；フルオロアルキル(メタ)アクリルアミド；フルオロアルキルプロピル(メタ)アクリレート；フルオロアルキルエチルポリ(アルキレンオキシド)(メタ)アクリレート；フルオロアルキルスルホエチル(メタ)アクリレート；フルオロアルキルエチルビニルエーテル；フルオロアルキルエチルポリ(エチレンオキシド)ビニルエーテル；ペンタフルオロスチレン；フルオロアルキルスチレン；フッ化ビニリデン；フッ素化-オレフィン；パーフルオロブタジエン；1-フルオロアルキルパーフルオロブタジエン；-H-パーフルオロアルカンジオールジ(メタ)アクリレート；および-H-置換フルオロアルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。置換基として用いられるフルオロアルキル基は、1~20の炭素原子を有し、フルオロアルキル基はモノ、ジ、トリ、またはテトラフッ素化物であることができるか、または過フッ素化組成物以下の任意の数のフッ素原子を含有することができる。

10

20

【0160】

本発明において有用なケイ素含有極性オレフィンモノマーとしては、例えば、トリメトキシシリルエチル(メタ)アクリレートおよびトリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレートが挙げられる。

20

【0161】

本明細書において用いられる「環式オレフィン」、「多環式」、「多環式オレフィン」、および「ノルボルネン型」モノマーなる用語は交換可能であり、少なくとも一つの以下：

【化12】



のノルボルネン部分を含有するモノマーを意味し、式中、W'''は、これらに限定されないが、酸素、水素が結合した窒素、直鎖C₁-C₁₀アルキル基が結合した窒素、分岐鎖C₁-C₁₀アルキル基が結合した窒素、硫黄および式-(CH₂)_n'-(式中、n'は1~5の整数である)を有するメチレン基である。

30

【0162】

本発明の多環式モノマーとしては非極性モノマーである多環式モノマーおよび極性モノマーである多環式モノマーの両方が挙げられる。

40

【0163】

本発明についての使用に適した多環式モノマーとしては、二環式モノマー、例えばビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(ノルボルネンとも称する)が挙げられる。

【0164】

本明細書および請求の範囲において用いられる「ノルボルネン型モノマー」なる用語は、ノルボルネン、置換ノルボルネン、ならびにその任意の置換および非置換高級環状誘導体を意味する(ただし、対象となるモノマーは少なくとも一つのノルボルネン型部分または置換ノルボルネン型部分を含有する)。

【0165】

本発明に関する使用に適したノルボルネン型モノマーとしては、置換ノルボルネン型モノマーおよびペンダント炭化水素基または酸素原子を含有するペンダント官能置換基を含有するその高級環状誘導体が挙げられる。

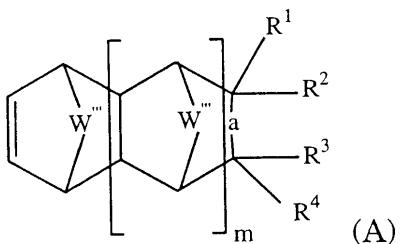
【0166】

本発明に関する使用に適したノルボルネン型モノマーはノルボルネン型を包含し、ある

50

いはポリシクロオレフィンモノマーは次の構造式：

【化13】



10

により表され、式中、各 W' は独立して前記定義の通りであり；「a」は単結合または二重結合であり； R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 はそれぞれ独立して水素、ヒドロカルビルまたは官能性置換基を表す； m は 0 ~ 5 の整数である。ただし、「a」が二重結合である場合、(i) R^1 および R^2 の一方は存在せず、かつ(ii) R^3 および R^4 の一方は存在しないとする。

【0167】

本明細書および請求の範囲において用いられる「炭化水素基」なる用語は、水素、炭化水素基、ハロ炭化水素基、パーハロ炭化水素基およびパーハロカルビル基を包含する。一具体例において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および / または R^4 は独立して水素、直鎖または分岐鎖 $C_1 - C_{10}$ アルキル、直鎖または分岐鎖 $C_2 - C_{10}$ アルケニル、直鎖または分岐鎖 $C_2 - C_{10}$ アルキニル、 $C_4 - C_{12}$ シクロアルキル、 $C_4 - C_{12}$ シクロアルケニル、 $C_6 - C_{12}$ アリール、および $C_7 - C_{24}$ アルアルキルを表す。一具体例において、 R^1 および R^2 または R^3 および R^4 は集合的に、 $C_1 - C_{10}$ アルキリデニル基を表す。代表的アルキル基としては、これらに限定されるわけではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニルおよびデシルが挙げられる。代表的アルケニル基としては、これらに限定されるわけではないが、ビニル、アリル、ブテニルおよびシクロヘキセニルが挙げられる。代表的アルキニル基としては、これらに限定されるわけではないが、エチニル、1-プロピニル、2-プロピニル、1-ブチニルおよび2-ブチニルが挙げられる。代表的シクロアルキル基としては、これらに限定されるわけではないが、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびシクロオクチル置換基が挙げられる。代表的アリール基としては、これらに限定されるわけではないが、フェニル、ナフチルおよびアントラセニルが挙げられる。代表的アルアルキル基としては、これらに限定されるわけではないが、ベンジルおよびフェネチルが挙げられる。代表的アルキリデニル基としては、これらに限定されるわけではないが、メチリデニルおよびエチリデニル基が挙げられる。

【0168】

一具体例において、パーハロ炭化水素基としては、パーハロゲン化フェニルおよびアルキル基が挙げられる。本発明において有用なハロゲン化アルキル基は、部分的または完全にハロゲン化され、直鎖または分岐鎖であり、式 $C_z W''_{2z+1}$ を有し、式中、 W'' は独立してハロゲンおよび水素から選択され、 z は 1 ~ 20 の整数である。他の具体例において、各 W'' は独立して水素、塩素、フッ素および臭素から選択される。他の具体例において、各 W'' は独立して水素およびフッ素から選択される。

【0169】

一具体例において、パーフッ素化置換基としては、パーフルオロフェニル、パーフルオロメチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチルおよびパーフルオロヘキシルが挙げられる。ハロゲン置換基に加えて、本発明のシクロアルキル、アリール、およびアルアルキル基はさらに直鎖または分岐鎖 $C_1 - C_5$ アルキルおよびハロアルキル基、アリール基およびシクロアルキル基で置換することができる。

【0170】

20

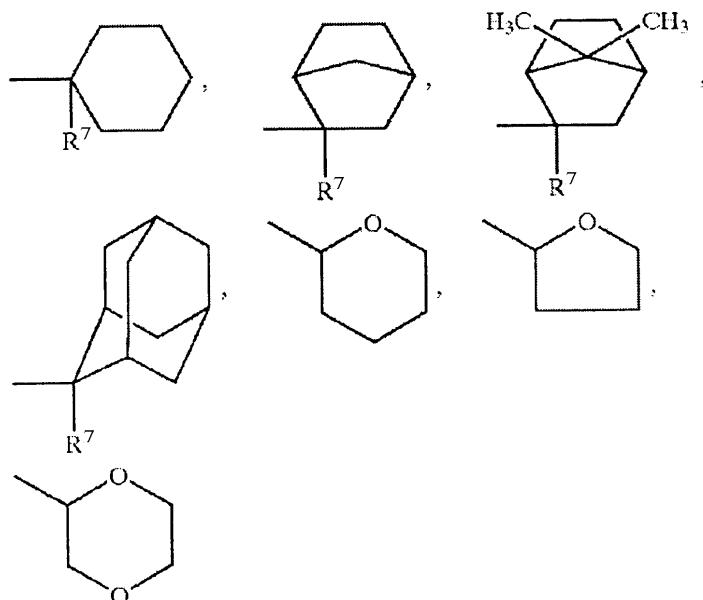
30

40

50

ペンダント基が官能置換基である場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は独立して、 $(C_{H_2})_n - CH(CF_3)_2 - O - Si(Me)_3$ 、 $- (CH_2)_n - CH(CF_3)_2 - O - C(O) - O - C(CH_3)_3$ 、 $- (CH_2)_n - C(CF_3)_2 - OH$ 、 $- (CH_2)_n C(O)NH_2$ 、 $- (CH_2)_n C(O)Cl$ 、 $- (CH_2)_n C(O)OR^5$ 、 $- (CH_2)_n OR^5$ 、 $- (CH_2)_n OC(O)R^5$ 、 $- (CH_2)_n C(O)R^5$ 、 $- (CH_2)_n OC(O)OR^5$ 、 $- (CH_2)_n Si(R^5)_3$ 、 $- (CH_2)_n Si(OR^5)_3$ 、 $- (CH_2)_n O - Si(R^5)_3$ および $- (CH_2)_n C(O)OR^6$ (式中、 n は独立して 0 ~ 10 の整数を表し、 R^5 は独立して水素、直鎖または分岐鎖 $C_1 - C_{20}$ アルキル、直鎖または分岐鎖 $C_1 - C_{20}$ ハロゲン化またはパー-ハロゲン化アルキル、直鎖または分岐鎖 $C_2 - C_{10}$ アルケニル、直鎖または分岐鎖 $C_2 - C_{10}$ アルキニル、 $C_5 - C_{12}$ シクロアルキル、 $C_6 - C_{14}$ アリール、 $C_6 - C_{14}$ ハロゲン化またはパー-ハロゲン化アリール、および $C_7 - C_{24}$ アルアルキルを表す) から選択される基を表す。 R^5 の定義下で記載される代表的炭化水素基は、 R^1 ~ R^4 の定義下ですでに特定されたものと同じである。 R^1 ~ R^4 すでに記載したように、 R^5 について定義される炭化水素基は、ハロゲン化およびパー-ハロゲン化することができる。例えば、 R^5 が $C_1 - C_{20}$ ハロゲン化またはパー-ハロゲン化アルキルである場合、 R^5 は式 $C_z W^{2z+1}$ (式中、 z および W は前記定義の通りであり、アルキル基上の少なくとも一つの W はハロゲンである) により表すことができる。アルキル基がパー-ハロゲン化されている場合、全ての W 置換基はハロゲン化されていると理解される。パー-ハロゲン化アルキル基の例としては、これらに限定されるわけではないが、トリフルオロメチル、トリクロロメチル、 $-C_7F_{15}$ 、および $-C_{11}F_{23}$ が挙げられる。パー-ハロゲン化アリール基の例としては、これらに限定されるわけではないが、ペンタクロロフェニルおよびペンタフルオロフェニルが挙げられる。 R^6 基は、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-CH(R^7)OCCH_2CH_3$ 、 $-CH(R^7)OC(CH_3)_3$ または次の環状基：

【化 14】



(式中、 R^7 は水素あるいは直鎖または分岐鎖 ($C_1 - C_5$) アルキル基を表す) から選択される酸反応性基を表す。アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、i-ブチル、t-ブチル、ベンチル、t-ベンチルおよびネオベンチルが挙げられる。前記構造式において、環状基から伸びている単結合線は、環状保護基が酸置換基と結合する位置を示す。 R^6 基の例としては、1-メチル-1-シクロヘキシリル、イ

10

20

30

40

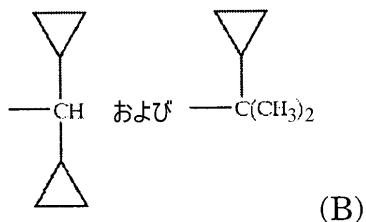
50

ソボルニル、2-メチル-2-イソボルニル、2-メチル-2-アダマンチル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロピラノイル、3-オキソシクロヘキサノニル、メバロニックラクトニル、1-エトキシエチルおよび1-t-ブトキシエチルが挙げられる。

【0171】

R^6 基は、次の構造式：

【化15】



10

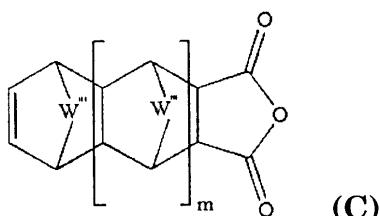
により表されるジシクロプロピルメチル (Dcpm)、およびジメチルシクロプロピルメチル (Dmcp) 基も表す。

【0172】

前記構造式 (B) において、 R^1 および R^4 はこれらが結合している 2 つの環炭素原子と一緒にになって、4 ~ 30 の環炭素原子を含有する置換または非置換脂環式基、6 ~ 18 の環炭素原子を含有する置換または非置換アリール基、あるいはそれらの組み合わせを表すことができる。脂環式基は、単環式または多環式であり得る。不飽和である場合、環状基は一不飽和または多不飽和を含むことができる。一具体例において、不飽和環状基は一不飽和環状基である。置換されている場合、環は一置換または多置換を含み、ここにおいて置換基は独立して水素、直鎖または分岐鎖 C_1 - C_5 アルキル、直鎖または分岐鎖 C_1 - C_5 ハロアルキル、直鎖または分岐鎖 C_1 - C_5 アルコキシ、ハロゲンおよびそれらの組み合わせから選択することができる。 R^1 および R^4 は一緒にになって二価架橋基 - $C(O)-Q-(O)C-$ を形成することができ、これはこれらが結合している 2 つの環炭素原子と一緒にになった場合に五環式環を形成し、式中、Q は酸素原子または $N(R^8)$ 基を表し、 R^8 は水素、ハロゲン、直鎖または分岐鎖 C_1 - C_{10} アルキル、および C_6 - C_{18} アリールから選択される。代表的構造を以下に構造式 (C) として示す：

【化16】

20



30

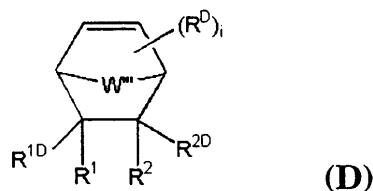
式中、各 W'' は独立して前記定義の通りであり、 m は 0 ~ 5 の整数である。

【0173】

ノルボルネン型部分上の少なくとも一つの水素原子および / または R^1 ~ R^4 で記載されたペンドント炭化水素基上の少なくとも一つの水素原子が重水素原子により置換されている重水素リッチ化ノルボルネン型モノマーは、本発明の範囲内に含まれる。一具体例において、ノルボルネン型部分上および / または炭化水素基上の水素原子の少なくとも 40 % が重水素により置換される。他の具体例において、ノルボルネン型部分上および / または炭化水素基上の水素原子の少なくとも約 50 % が重水素により置換される。さらに他の具体例において、ノルボルネン型部分上および / または炭化水素基上の水素原子の少なくとも約 60 % が重水素により置換される。一具体例において、重水素化モノマーは次の構造式 (D) により表される：

40

【化17】

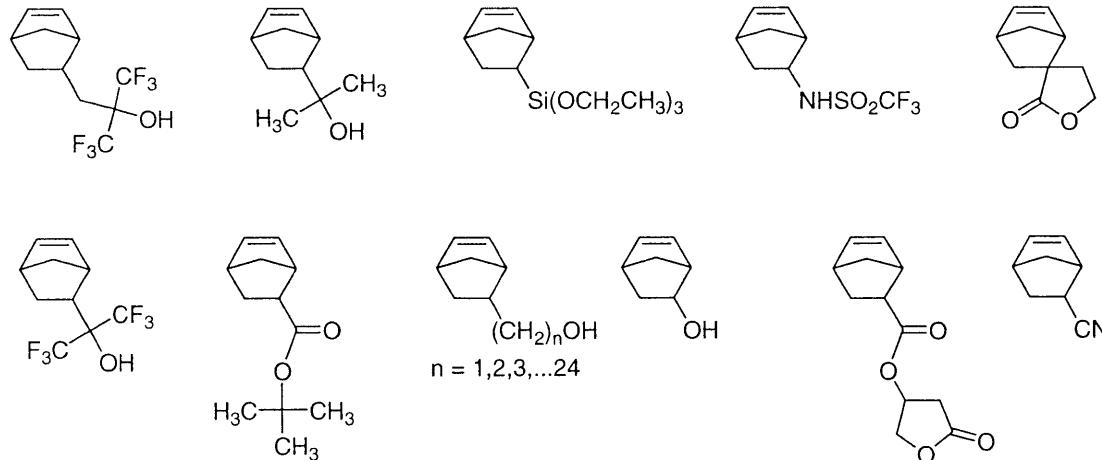


式中、W'''は前記定義の通りであり、R^Dは重水素であり、「i」は0～6の整数であり、R¹およびR²は独立してヒドロカルビルまたは前記定義の官能基を表し、R^{1D}およびR^{2D}は存在しても、しなくてよく、独立して、重水素原子または少なくとも一つの重水素原子を含有する重水素リッチ化炭化水素基を表す；ただし、「i」が0である場合、R^{1D}およびR^{2D}の少なくとも一方は存在しなければならないとする。一具体例において、重水素化炭化水素基は、直鎖または分岐鎖C₁～C₁₀アルキルから選択され、ここにおいて炭素主鎖上の水素原子の少なくとも40%は重水素により置換されている。他の具体例において、重水素化炭化水素基は、直鎖または分岐鎖C₁～C₁₀アルキルから選択され、ここにおいて炭素主鎖上の水素原子の少なくとも50%は重水素により置換されている。さらに他の具体例において、重水素化炭化水素基は、直鎖または分岐鎖C₁～C₁₀アルキルから選択され、ここにおいて炭素主鎖上の水素原子の少なくとも60%は重水素により置換されている。

【0174】

ノルボルネン型モノマーのさらなる例を以下に示す：

【化18】



【0175】

本発明のノルボルネン型モノマーのさらなる例としては：ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0]3,7]ノン-2-イルエステル、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸2-メトキシ-エチルエステル、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸2-オキソ-テトラヒドロ-フラン-3-イルエステル、4-オキサ-トリシクロ[5.2.1.0]2,6]デシ-8-エン-3,5-ジオン、4-オキサ-トリシクロ[5.2.1.0]2,6]デシ-8-エン-3-オン、1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロ-1,4-メタノ-ナフタレン-5-オール、2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル-プロパン-2-オール、2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イルメチル-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-プロパン-2-オール、2-ビ

シクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸1,1,2-トリメチル-プロピルエステル、2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸tert-ブチルエステル、2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸2-エチル-アダマンタン-2-イルエステル、2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸2-メチル-アダマンタン-2-イルエステル、2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸1,2,3,3-テトラメチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、および2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸2-ヒドロキシ-エチルエステルが挙げられる。

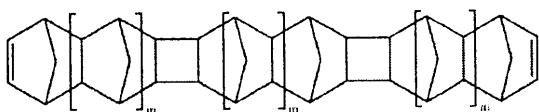
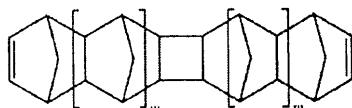
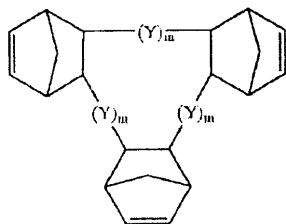
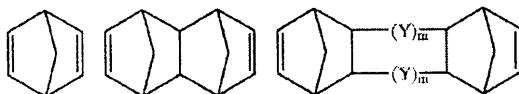
【0176】

本発明の多エチレン性不飽和モノマーを本発明の付加ポリマー中に組み入れて、重合中、または重合後のいずれか、あるいはその両方で架橋を提供することができる。多エチレン性不飽和モノマーは、極性オレフィンまたは非極性オレフィンモノマーであってよく、エチレン性不飽和基は同一であっても、異なっていてもよい。有用な(メタ)アクリル多エチレン性不飽和モノマーとしては、これらに限定されるわけではないが、アリル(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、1,4-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、および1,1,1-トリメチロールプロパントリ(メチル)アクリレートが挙げられる。

【0177】

架橋ポリマーは、前記構造式(B)で記載されたノルボルネン型モノマーを多官能性ノルボルネン型架橋モノマーと共に重合させることにより調製することができる。多官能性ノルボルネン型架橋モノマーとは、架橋モノマーが少なくとも2つのノルボルネン型部分(ノルボルネン型二重結合)を含有することを意味し、そのそれぞれの官能基が本発明の触媒系の存在下で重合可能である。架橋可能なモノマーとしては、縮合多環式環系および結合多環式環系が挙げられる。縮合架橋剤の例を以下の構造式において説明する。簡潔のために、ノルボルナジエンは縮合多環式架橋剤として含められ、2つの重合可能なノルボルネン型二重結合を含有すると考えられる。

【化19】



30

40

式中、Yはメチレン(-CH₂-)基を表し、mは独立して0~5の整数を表し、mが0である場合、Yは単結合を表す。前記式の代表的モノマーは、例えば、B-11ら、米国特許第6,350,832号に開示されている。

【0178】

炭化水素基Rとしては、例えば、水素、直鎖および分岐鎖C₁-C₂₀アルキル、C₅-C₁₀シクロアルキル、直鎖および分岐鎖C₂-C₂₀アルケニル、C₆-C₁₅シクロアルケニル、アリルリガンドまたはそのカノニカル型、C₆-C₃₀アリール、C₆-

50

$C_{3,0}$ 複素原子含有アリールおよび $C_7 - C_{3,0}$ アルアルキルが挙げられ；前記基のそれぞれは任意に、直鎖または分岐鎖 $C_1 - C_5$ アルキル、直鎖または分岐鎖 $C_1 - C_5$ ハロアルキル、直鎖または分岐鎖 $C_2 - C_5$ アルケニルおよびハロアルケニル、ハロゲン、硫黄、酸素、窒素、リン、およびフェニル（任意に直鎖または分岐鎖 $C_1 - C_5$ アルキル、直鎖または分岐鎖 $C_1 - C_5$ ハロアルキル、およびハロゲンで置換されていてもよい）から選択されるヒドロカルビルおよび／または複素原子置換基で置換することができる；ここにおいて、シクロアルキルおよびシクロアルケニル基は単環式であっても、多環式であってもよい；ここにおいて、アリール基は、単環（例えばフェニル）または縮合環系（例えばナフチル）であり得る；シクロアルキル、シクロアルケニルおよびアリール基は一緒になって縮合環系を形成することができる；ここにおいて、単環式、多環式およびアリール環系のそれぞれは任意に、水素、直鎖および分岐鎖 $C_1 - C_5$ アルキル、直鎖および分岐鎖 $C_1 - C_5$ ハロアルキル、直鎖および分岐鎖 $C_1 - C_5$ アルコキシ、塩素、フッ素、ヨウ素、臭素、 $C_5 - C_{1,0}$ シクロアルキル、 $C_6 - C_{1,5}$ シクロアルケニルおよび $C_6 - C_{3,0}$ アリールから独立に選択される置換基で一置換または多置換されていてもよい。
 【0179】

本発明の重合法において、カチオン性金属対錯体を使用して：1以上の「非極性オレフィンモノマー」；1以上の「極性オレフィンモノマー」；または1以上の非極性オレフィンモノマーと1以上の極性オレフィンモノマーの組み合わせ；を重合させ本発明の付加ポリマーを形成することができる。本発明の付加ポリマーの数平均分子量、 M_n 、は：少なくとも500、少なくとも1,000、少なくとも10,000、または少なくとも20,000であり；5,000,000以下、1,000,000以下、500,000以下、または200,000以下である。本発明の付加ポリマーのMWDの多分散性は：少なくとも1.000、少なくとも1.001、少なくとも1.01、または少なくとも1.05であり；1.0以下、2.5以下、1.5以下、または1.1以下である。本発明の付加ポリマーのMWDは単モード形または多モード形であり、ここにおいて多モード形は二モード形および三モード形、ならびにさらに高次のモダリティーを包含し；各モードのMWDの多分散性は前記定義の上限および下限を有することができる。
 【0180】

本発明の「ポリ（非極性オレフィン）」は、本発明の任意の非極性オレフィンモノマーから調製することができる任意のポリマーである。以下は、ポリ（非極性オレフィン）の具体例の簡単な非網羅的リストであり、ホモポリマーまたはコポリマーであってもよい：ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-プロピレン-（非共役ジエンモノマー）（E P D M）コポリマー、L L D P E、ポリスチレンホモ-およびコポリマー、ポリブタジエンホモ-およびコポリマー、ならびにポリノルボルネン。実際、ポリ（非極性オレフィン）としては、本発明のカチオン性金属対錯体の存在下で挿入付加重合することができる任意の非極性オレフィンが挙げられる。
 【0181】

本発明の「ポリ（極性オレフィン）」は、本発明の極性オレフィンモノマーから調製することができる任意のポリマーである。以下は、ポリ（極性オレフィン）の具体例の簡単な非網羅的リストであり、ホモポリマーまたはコポリマーであってもよい：ポリ[（メタ）アクリレート]、例えばポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（ブチルアクリレート-コ-メチルメタクリレート）、ポリ[ビニリデンハライド]、ポリ（ビニルアセテート）およびポリ（ビニルエーテル）。実際、ポリ（極性オレフィン）としては、本発明のカチオン性金属対錯体の存在下で挿入付加重合することができる任意の極性オレフィンが挙げられる。
 【0182】

本発明の「ポリ[（極性オレフィン）-（非極性オレフィン）]」は、少なくとも一つの本発明の非極性オレフィンモノマーと少なくとも一つの本発明の極性オレフィンモノマーから調製することができる任意のポリマーである。以下は、コポリマーであるポリ[（極性オレフィン）-（非極性オレフィン）]の具体例の簡単な非網羅的リストである：ポリ
 50

[エチレン-コ-メチル(メタ)アクリレート]、ポリ[オクテン-コ-メチル(メタ)アクリレート]、ポリ[プロピレン-コ-(メタ)アクリレート]、ポリ[ノルボルネン-コ-(メタ)アクリレート]。実際、ポリ[(極性オレフィン)-(非極性オレフィン)]としては、本発明のカチオン性金属対錯体の存在下で挿入付加重合することができる任意の極性オレフィンおよび任意の非極性オレフィンが挙げられる。本発明のポリ[(極性オレフィン)-(非極性オレフィン)]において重合単位として存在する極性オレフィンモノマーと非極性オレフィンモノマーのモル比は：少なくとも0.05:99.95、少なくとも0.5:99.5、少なくとも10:90、少なくとも20:80、または少なくとも40:60；あるいは99.95:0.05以下、99.5:0.5以下、90:10以下、80:20以下、または60:40以下である。

10

【0183】

本発明の付加ポリマーがコポリマーである場合、該コポリマーは重合単位として、2、3、4、または4より多い異なるモノマーを包含することができ、異なるモノマーの数に特に制限はない。例えば、本発明の一具体例において、ポリ[(極性オレフィン)-(非極性オレフィン)]は、重合単位として、ノルボルネン、1-オクテン、およびメチルアクリレートを含むターポリマーである。

【0184】

「ポリ(極性オレフィン)-(非極性オレフィン)」を形成するために本発明の方法により重合される少なくとも一つの極性モノマーが(メタ)アクリレートモノマーである場合、本発明のポリ[(極性オレフィン)-(非極性オレフィン)]において重合単位として存在する(メタ)アクリレートモノマーと非極性オレフィンモノマーのモル比は：少なくとも0.05:99.95、少なくとも0.5:99.5、少なくとも10:90、少なくとも20:80、または少なくとも40:60；あるいは99.95:0.05以下、99.5:0.5以下、90:10以下、80:20以下、または60:40以下である。

20

【0185】

さらに、本発明の重合法において極性オレフィンモノマーと非極性オレフィンモノマーの両方が一緒に重合される場合、ポリ[(極性オレフィン)-(非極性オレフィン)]中に組み入れられるモノマーのモル百分率は、重合中に製造される全ポリマー中に組み入れられるモノマーの合計モル数に基づいて：少なくとも70、少なくとも80、少なくとも90または少なくとも95であり；100以下、99以下、97以下である。

30

【0186】

特に、極性オレフィンモノマーと非極性オレフィンモノマーの両方が本発明の重合法において一緒に重合され、極性オレフィンモノマーの少なくとも一つが(メタ)アクリレートモノマーである場合、ポリ[(極性オレフィン)-(非極性オレフィン)]中に組み入れられるモノマーのモル百分率は、重合中に製造される全ポリマー中に組み入れられるモノマーの合計モル数に基づいて：少なくとも70、少なくとも80、少なくとも90または少なくとも95であり；100以下、99以下、97以下である。

【0187】

さらに、本発明の付加ポリマーがポリ(極性オレフィン)であり、重合単位として組み入れられる極性オレフィンモノマーの少なくとも一つが(メタ)アクリレートモノマーである場合、重合単位として存在する全ての(メタ)アクリレートモノマーと、重合単位として存在する全ての非(メタ)アクリレートモノマーのモル比は：少なくとも0.05:99.95、少なくとも0.5:99.5、少なくとも10:90、少なくとも20:80、または少なくとも40:60；または100:0以下、99.5:0.5以下、90:10以下、80:20以下、または60:40以下である。

40

【0188】

同様に、本発明の付加ポリマーがポリ[(極性オレフィン)-(非極性オレフィン)]であり、重合単位として組み入れられる極性オレフィンモノマーの少なくとも一つが(メタ)アクリレートモノマーである場合、重合単位として存在する全ての(メタ)アクリレ

50

ートモノマーと、重合単位として存在する全ての非(メタ)アクリレートモノマーのモル比は少なくとも0.05:99.95、少なくとも0.5:99.5、少なくとも10:90、少なくとも20:80、または少なくとも40:60；または99.95:0.05以下、99.5:0.5以下、90:10以下、80:20以下、または60:40以下である。

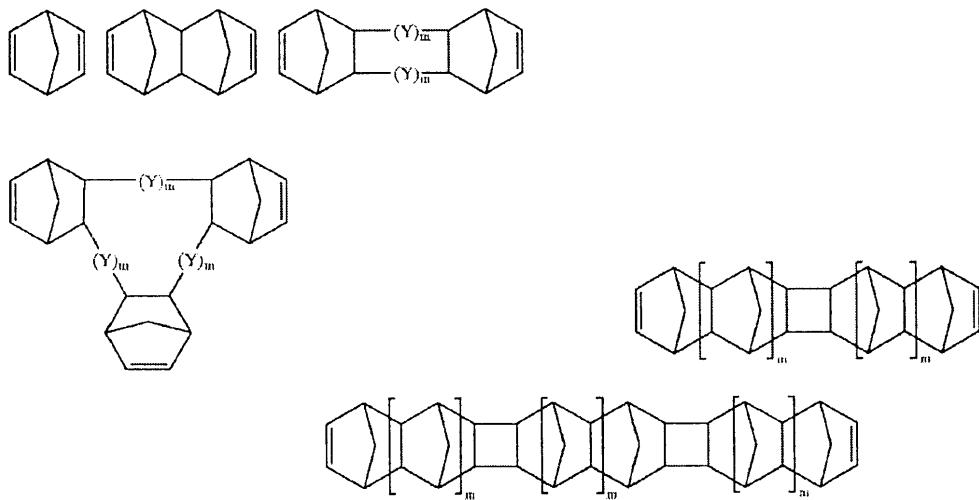
【0189】

本発明の付加ポリマーが、重合単位として組み入れられた少なくとも一つの環状オレフィンを重合単位として含む場合、重合単位として存在する全ての環状オレフィンモノマーと重合単位として存在する全ての非(環状オレフィン)モノマーのモル比は：少なくとも0.05:99.95、少なくとも0.5:99.5、少なくとも10:90、少なくとも20:80、または少なくとも40:60であり；または100:0以下、99.5:0.5以下、90:10以下、80:20以下、または60:40以下である。

【0190】

架橋ポリマーは構造式(B)で記載したノルボルネン型モノマーを多官能性ノルボルネン型架橋モノマーと共に重合することにより調製することができる。多官能性ノルボルネン型架橋モノマーにより、架橋モノマーが少なくとも2つのノルボルネン型部分(ノルボルネン型二重結合)を含有することを意味し、各官能基は本発明の触媒系の存在下で重合可能である。架橋可能なモノマーとしては、縮合多環式環系および結合多環式環系が挙げられる。縮合架橋剤の例を以下の構造式において示す。簡潔には、ノルボルナジエンは縮合多環式架橋剤として挙げられ、2つの重合可能なノルボルネン型二重結合を含有すると考えられる。

【化20】



式中、Yはメチレン(-CH₂-)基を表し、mは独立して0~5の整数を表し、mが0である場合、Yは単結合を表す。前記式での代表的モノマーは、例えばBellら、米国特許第6,350,832号に開示されている。

【0191】

本発明に関する使用に適した炭化水素基Rとしては、例えば、水素、直鎖および分岐鎖C1-C20アルキル、C5-C10シクロアルキル、直鎖および分岐鎖C2-C20アルケニル、C6-C15シクロアルケニル、アリルリガンドまたはそのカノニカル型、C6-C30アリール、C6-C30ヘテロ原子含有アリールおよびC7-C30アルアルキルが挙げられ：前記基のそれぞれは任意に、直鎖または分岐鎖C1-C5アルキル、直鎖または分岐鎖C1-C5ハロアルキル、直鎖または分岐鎖C2-C5アルケニルおよびハロアルケニル、ハロゲン、硫黄、酸素、窒素、リン、およびフェニル(任意に直鎖または分岐鎖C1-C5アルキル、直鎖または分岐鎖C1-C5ハロアルキル、およびハロゲンで置換されていてもよい)から選択されるヒドロカルビル置換基および/または複素原子置換基で置換することができる；ここにおいて、シクロアルキルおよびシクロアルケニ

10

20

30

40

50

ル基は単環式であっても、多環式であってもよい；ここにおいて、アリール基は、単環（例えばフェニル）または縮合環系（例えばナフチル）であり得る；ここにおいて、シクロアルキル、シクロアルケニルおよびアリール基は一緒になって縮合環系を形成することができる；単環式、多環式およびアリール環系のそれぞれは任意に、水素、直鎖および分岐鎖C1-C5アルキル、直鎖および分岐鎖C1-C5ハロアルキル、直鎖および分岐鎖C1-C5アルコキシ、塩素、フッ素、ヨウ素、臭素、C5-C10シクロアルキル、C6-C15シクロアルケニルおよびC6-C30アリールから独立して選択される置換基で一置換または多置換することができる。

【0192】

本発明の付加ポリマーの調製法は：少なくとも-100、少なくとも-50、少なくとも0、または少なくとも20であり；200以下、160以下、140以下、または120以下の反応温度で行うことができる。この方法は：少なくとも0.01、少なくとも0.1、少なくとも0.5、少なくとも1.0であり、1000以下、100以下、10以下、5以下の圧力（大気中、すなわち、1.0の値については反応容器の内部の圧力は1.0気圧である）で行うことができる。さらに、エチレン性不飽和モノマーと本発明のカチオン性金属対錯体のモル比は、少なくとも50:1、少なくとも200:1、少なくとも250:1、または少なくとも1,000:1であり、5,000,000:1以下、2,000,000:1以下、500,000:1以下、250,000:1以下、または100,000:1以下である。高圧、特に、例えば400psi以上の一定の高圧での気体状モノマーについて、エチレン性不飽和モノマーと本発明のカチオン性金属対錯体のモル比は、5,000,000:1以上、例えば6,000,000:1以下、8,000,000:1以下、またはさらに高くてもよい。本発明の重合法において、希釈剤の量は、本発明のカチオン性金属対錯体1ミリモルあたりの希釈剤の体積（ミリリットル）で表すと：少なくとも0.0、少なくとも10、少なくとも50、少なくとも100であり；10,000,000以下、1,000,000以下、100,000以下、10,000以下、または5,000以下である。

【0193】

付加ポリマーの粒子が本発明の付加ポリマーの調製法により製造される場合、該方法の詳細に応じて、ポリマー粒子は（ミクロンで表すと）：少なくとも0.002、少なくとも0.04、少なくとも0.1、または少なくとも0.8であり；500以下、20以下、10以下、5以下、または3以下の平均粒子直径（すなわち、平均粒子サイズ）を有する。該粒子のPSD多分散性は：少なくとも1、少なくとも1.001、少なくとも1.01、または少なくとも1.05であり；10以下、5以下、1以下、1.3以下、または1.1以下である。本発明の付加ポリマーのPSDは単モード形または多モード形であり、ここにおいて多モード形は二モード形および三モード形、四モード形、ならびにさらに高次のモダリティーを包含し、各粒子サイズモードについてのPSDの多分散性は前記定義のような上限および下限を有する。触媒重合分野の当業者は、1000ミクロン（1ミリメートル）より大きな平均粒子直径を有する粒子を調製することさえも可能であることをさらに認識するであろう。これは、例えば、溶液またはバルク重合、あるいはポリマー沈殿を伴う重合の最中またはその後の蒸発の結果として起こり得る。このようにして、一層大きなモノリシックポリマー構造を形成することができる。

【0194】

本発明の付加ポリマーの調製法は、バルクまたは希釈剤中で行うことができる。触媒組成物が重合される1以上のエチレン性不飽和モノマー中で可溶性である場合、重合をバルクで行うのが好都合である。かかるバルク重合は、例えばバッチまたは連続様式において、あるいは反応射出成形または他の成形をベースとした技術により行うことができる。本発明の他の具体例において、重合は希釈剤中で行われる。触媒組成物に悪影響を及ぼさず、モノマーの溶媒となる任意の有機または水性希釈剤を用いることができる。有機溶媒の具体例は：脂肪族（非極性）炭化水素、例えばヘキサンおよびヘプタン；脂環式炭化水素、例えばシクロヘキサン；芳香族炭化水素、例えばトルエン；ハロゲン化（極性）炭化水

10

20

30

40

50

素、例えば塩化メチレンおよびクロロベンゼンである。触媒組成物が分解されない重合系について、希釈剤としては水、水と混和性の溶媒、およびそれらの組み合わせであることができる。希釈剤はさらに、例えば米国特許出願番号 2002/0110690 に開示されている不安定物質、例えば、2,2-ジメチリルプロパン、1,1-ジフルオロエタン、1,1,1,2-テトラフルオロエチレンプロパン(-42.1)、二酸化炭素、およびテトラフルオロメタン(-130)が挙げられる。

【0195】

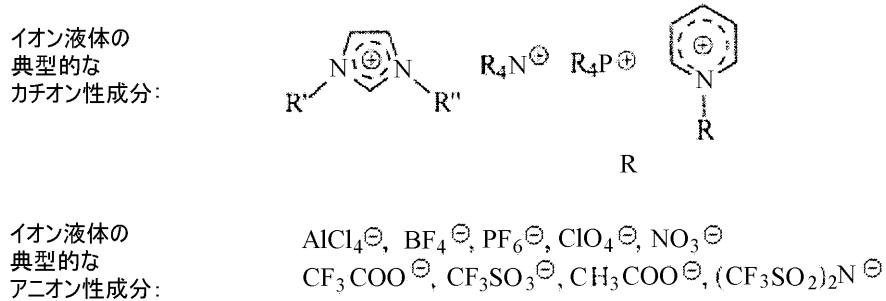
本発明の希釈剤は、「イオン液体」であってもよい。イオン液体は、室温または室温付近で流体であり、有機塩または塩の混合物のいずれかである (Dupont, J. Chem. Rev. 2002, 102, 3667; Kabisa, P. Prog. Polym. Sci. 2004, 29, 3 参照)。イオン液体の特性はそのゼロ蒸気圧であり、これらをゼロ(揮発性有機)化学プロセスの潜在的な溶媒にし、また超臨界 CO_2 の代替とならしめるものである。イオン液体は、例えば、嵩高い 1,3-ジアルキルイミダゾリウム、アルキルアンモニウム、アルキルホスホニウムまたはアルキルピリジニウム有機カチオンおよび無機アニオン、例えば、最も頻繁には AlCl_4^- 、 BF_4^- または PF_6^- だけでなく NO_3^- 、 ClO_4^- 、 CF_3CO_2^- 、 CF_3SO_3^- または CH_3CO_2^- および他のアニオンが挙げられる。最も一般的に用いられる中性イオン液体としては、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートまたはテトラフルオロボレート(それぞれ相応して [bmim] [PF6] および [bmim] [BF4] と略記する)が挙げられる。

10

20

30

【化21】



【0196】

本発明の付加ポリマーの調製において用いられる場合、本発明のモノマーおよび/または触媒組成物は希釈剤中に完全に可溶性でなくともよく、あるいは不溶性であってさえよい。この状態は、例えば、重合の場所が触媒組成物とエチレン性不飽和モノマーの両方により接近可能でなければならない異種系において起こる。このような場合において、モノマー、または触媒組成物の錯体を、所望の重合の場所に輸送するために、1以上の輸送剤を用いるのが有利である。例えば、水性乳化重合中に、水性相を横切ってポリマー粒子へ、水溶性が低いかまたは非常に低いエチレン性不飽和モノマーを輸送するためにシクロデキストリンなどの輸送剤を有利に用いることができる。

40

【0197】

バルクおよび溶液重合として行われることに加えて、本反応の重合は、例えば流動床または攪拌槽リアクター中で、形成されるポリマーのサイズおよび形状を制御するためのプレポリマーの任意存在下で、気相において行うことができる。ポリエチレン、ポリブテン、ポリヘキセン、および関連するコポリマー(たとえば、メチルメタクリレートを含有するコポリマーを包含する)を気相重合により調製することができる。

【0198】

本発明の付加ポリマーのさらなる製造法としては、これらに限定されるわけではないが

50

、乳化重合、懸濁重合、ミクロエマルジョン重合、ミニエマルジョン、およびスラリー重合を包含する当該分野において公知の任意の適当な方法を挙げることができる。乳化重合法の説明は、Blackley, D. C. Emulsion Polymerization; Applied Science Publishers: London, 1975; Odian, G. Principles of Polymerization; John Wiley & Sons: New York, 1991; Emulsion Polymerization of Acrylic Monomers; Rohm and Haas, 1967に開示されている。本発明の方法は、さらに米国特許出願番号US2003/0007990に開示されている方法も包含する。

【0199】

10

本発明のカチオン性金属対錯体は、担持されていない物質として適当に用いられる。別法として、本発明の任意の錯体は、反応条件下で通常固体であり、異種である、すなわち反応媒体中に実質的に不溶性である「無機固体担体」（無機担体）または「有機ポリマー固体触媒担体」（有機担体）上に担持させることができる。本明細書において用いられる場合、「担体」および「担持体」なる用語は互換的に用いられる。適当な無機担体の例は、無機酸性酸化物、例えばアルミナおよび耐火性酸化物として知られる無機物質である。適当な耐火性酸化物としては、合成成分ならびに酸処理クレーおよび類似の物質、例えば珪藻土またはモレキュラーシーブとして当該分野において公知の結晶性マクロレティキュラーアルミノシリケートが挙げられる。一般に、合成触媒担体が天然に存在する物質またはモレキュラーシーブよりも好ましい。合成触媒担体の例としては、アルミナ、シリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア、シリカ-アルミナ-チタニア、シリカ-アルミナ-ジルコニア、シリカ-チタニア-ジルコニア、シリカ-マグネシア-アルミナ、塩化マグネシウムなどが挙げられる。有機担体としては、例えば、極性官能基または炭素-炭素二重結合の有無にかかわらずマクロレティキュラー樹脂が挙げられる。

20

【0200】

30

一般に、本発明のカチオン性金属対錯体、または前駆錯体の割合（重量%）は、触媒担体の重量に基づいて：少なくとも0.001%、少なくとも0.01%、少なくとも0.1%、または少なくとも1.0%であり；500%以下、100%以下、70%以下、20%以下、または5%以下である。カチオン性金属対錯体は任意の適当な方法で担体上に導入される。一つの修飾法において、あらかじめ形成されたカチオン性金属対錯体と担体を不活性希釈剤（該カチオン性金属対錯体の調製に使用した不活性希釈剤と同じであっても、同じでなくてもよい）中でよく接触させることにより、担持されたカチオン性金属対錯体を調製する。他の修飾法において、カチオン性金属対錯体前駆体を触媒担体の存在下で適当な不活性希釈剤中で接触させ、カチオン性金属対錯体を触媒担体担持体表面上で直接調製することができる。前記の担持体に加えて、本発明のカチオン性金属対錯体は、公開された米国特許出願番号US2002/60226997、US2002/0052536、米国特許出願番号US60/383650およびUS60/440142、およびChenおよびMarks, Chem. Rev., 100, 1391-1434, 2000において開示された任意の担持体またはマトリックス上に担持させることができる。

【0201】

40

当業者は、本発明の付加ポリマーを調製するために水性エマルジョン重合およびミクロエマルジョン重合を用いる場合、界面活性剤は任意に反応媒体中に存在してもよいことを認めるであろう。モノマーの重合前、重合中、および重合後にエマルジョン重合系を安定化するために従来の界面活性剤を用いることができる。エマルジョンポリマーについて、これらの従来の界面活性剤は通常、合計モノマーの重量に基づいて0.1重量%～6重量%のレベルで存在するが、ミクロエマルジョン重合は、30重量%もの高レベルを必要とする。有用な界面活性剤としては：アニオン性界面活性剤、例えばラウリル硫酸ナトリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム；非イオン性界面活性剤、例えばグリセロール脂肪族エステルおよびポリオキシエチレン脂肪族エステル；および両性界面活性剤、例えばアミノカルボン酸、イミダゾリン誘導体、およびベタインが挙げられる。

50

【0202】

カチオン性一金属錯体の中性前駆体を化学量論的量(すなわち、金属原子につき1当量)または過剰量のアクチベータ成分で処理することによるカチオン性一金属錯体の生成法は、Chen, E. Y. - X.; Marks, T. J. Chem. Rev. 2000, 100, 1391およびMecking, S. Coord. Chem. Rev. 2000, 203, 325に開示されている。

【0203】

本発明の触媒組成物の調製法において、カチオン性金属対錯体は、脱離基Yを除去するために適当な量のアクチベータ成分を用いて前駆錯体を処理することにより生成する。脱離基Yは、前記脱離基Yの除去により空になった金属原子M¹およびM²の任意の配位部位を少なくとも満たすために十分な量の少なくとも1つの置換部分で置換され、前記カチオン性金属対錯体が形成される。

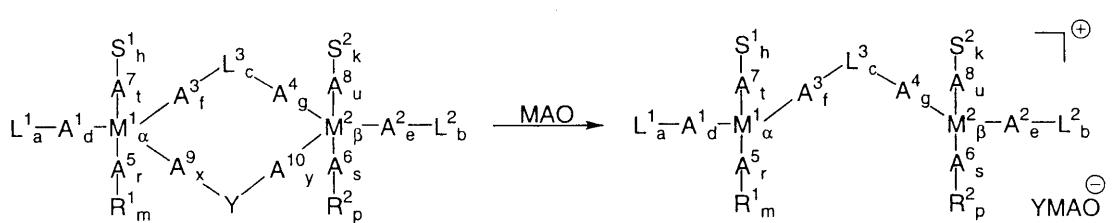
【0204】

脱離基Yが除去される前駆錯体は、完全(金属対)錯体または第一半(金属対)錯体である。前駆体が第一半(金属対)錯体である場合、脱離基Yは第二半(金属対)錯体で置換される。カチオン性金属対錯体を生成する反応温度()は:少なくとも-100、少なくとも-50、少なくとも0、または少なくとも20であり;200以下、160以下、140以下、または120以下である。本発明のカチオン性金属対錯体の調製法において、希釈剤の量(カチオン性金属対錯体1ミリモルあたりの体積(ミリリットル)で表す)は:少なくとも0.0、少なくとも2、少なくとも5、少なくとも10であり;1000以下、500以下、200以下、または100以下である。有用な希釈剤としては、本発明のエチレン性不飽和モノマーの重合を行うのに有用な非水性希釈剤(前出)の任意のものが挙げられる。前駆錯体もカチオン性金属対錯体も悪影響を受けない場合、水または水混和性希釈剤を同様に使用することができる。

【0205】

完全(金属対)前駆錯体から、カチオン性金属対錯体を調製するための本発明の方法の一具体例において、脱離基Yの除去は、次の反応スキームにより表される:

【化22】



式中、アクチベータ成分はMAOまたは改質MAOである。

【0206】

本発明の方法の他の別の具体例において、カチオン性金属対錯体は:完全(金属対)前駆錯体の第一金属原子M¹と脱離基Yの間の結合、および第二金属原子M²と脱離基Yの間の結合の酸化的開裂により形成される。この具体例は、次の反応スキームにより表される:

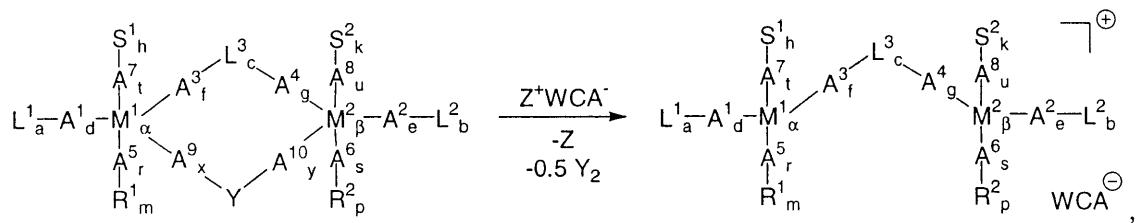
10

20

30

40

【化23】



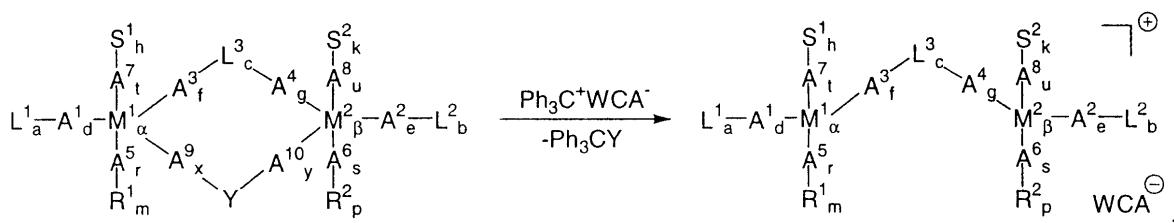
10

式中、アクチベータ成分は $Z^+ WCA^-$ であり、 Z^+ は、例えば Ag^+ または Cp_2Fe^+ であり得る。本明細書において使用する場合、「 Cp 」は「シクロペンタジエニル」を意味し、 Cp_2Fe^+ は「フェリセニウムイオン」を意味する。

【0207】

本発明の方法のさらなる他の具体例において、カチオン性金属対錯体は：完全（金属対）前駆錯体の第一金属原子 M^1 と脱離基 Y の間の結合、および第二金属原子 M^2 と脱離基 Y の間の結合の抽出的開裂により形成される。この具体例は、次の反応スキームにより表される：

【化24】



20

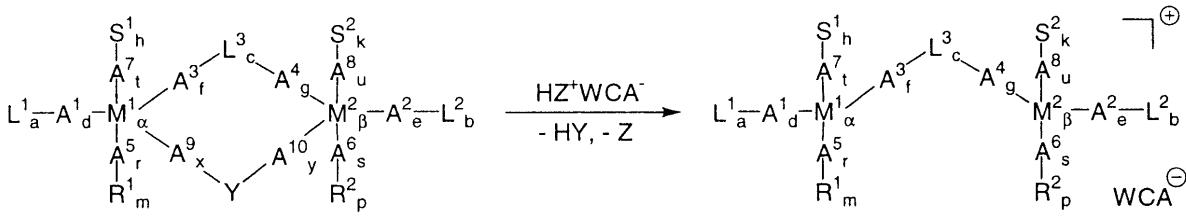
式中、アクチベータ成分は例えば $Ph_3C^+ WCA^-$ である。本明細書において使用する場合、 Ph_3C^+ は「トリチルカチオン」であり、「トリフェニルカルボカチオン」とも表示される。

30

【0208】

本発明の方法のさらに別の具体例において、カチオン性金属対錯体は、完全（金属対）前駆錯体の第一金属原子 M^1 と脱離基 Y の間の結合、および第二金属原子 M^2 と脱離基 Y の間の結合のプロトン分解により形成される。この具体例は、次の反応スキームにより表される：

【化25】



40

式中、例えば、 Z は： NR_jAr_k （式中、 R はメチルまたは他のアルキル基であり； Ar はフェニルまたは他のアリール基である）； $(OEt_2)_2$ ；第一または第二反応性リガンド；存在するが、カチオン性金属対錯体の一部とならない他の反応性中性電子ドナリガンドである。

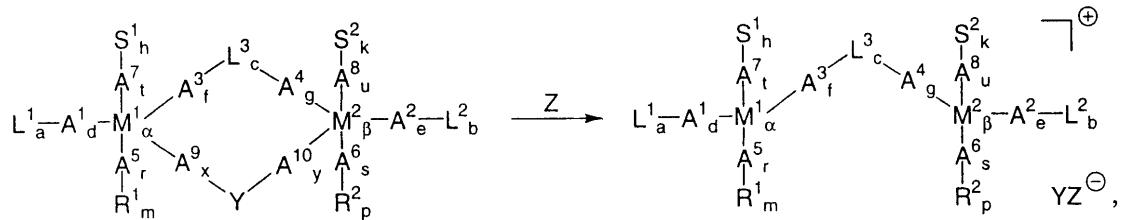
【0209】

本発明のさらに他の具体例において、カチオン性金属対錯体は、中性ルイス酸により完

50

全(金属対)前駆錯体の脱離基Yを引き抜くことにより形成される。この具体例は、次の反応スキームにより表される：

【化26】



10

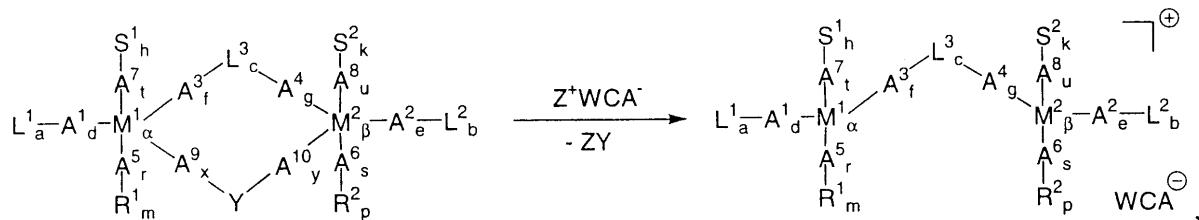
式中、Zはルイス酸であり、例えばZ = B(C₆F₅)₃または他のB(Ar^F)₃化合物である。「Ar^F」は「フルオロアリール」を表し、「YZ⁻」は弱配位アニオンWC⁻としての働きをする。

【0210】

本発明の他の具体例において、銀、タリウムまたはアルカリ金属塩による完全(金属対)前駆錯体の脱離基Yの、引き抜きにより、カチオン性金属対錯体が形成される。この具体例は次の反応スキームにより表される：

【化27】

20



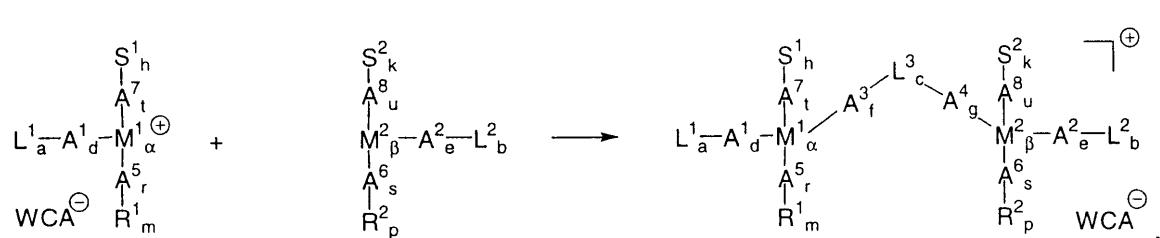
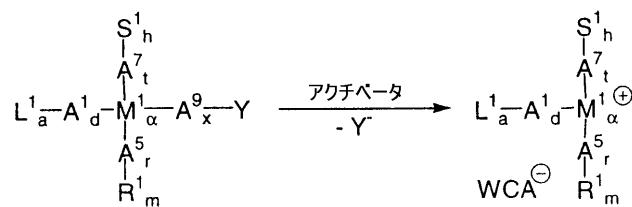
式中、例えばZ = Ag、Tl、Li、Na、K、またはCsである。

【0211】

本発明の方法の他の具体例において、第一半(金属対)前駆錯体を任意の前記アクトベータ成分(例えば銀塩)と組み合わせて脱離基Yを除去し、脱離基Yを第一半(金属対)錯体から除去する際または除去後に第二半(金属対)前駆錯体により脱離基Yを置換する。次のスキームにおいて架橋部分L³は前駆錯体の第一リガンドまたは第一アニオン性ヒドロカルビル基から誘導される。

30

【化28】



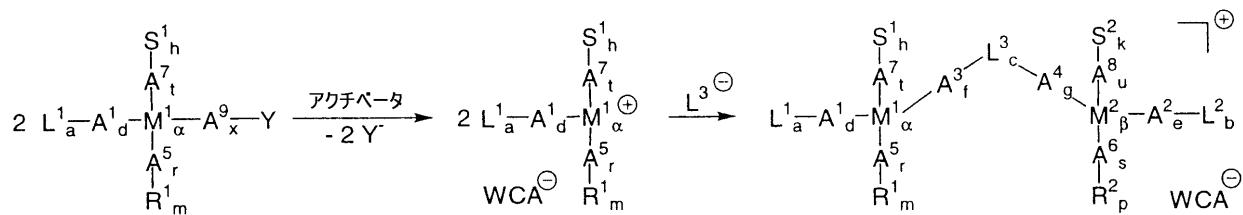
10

【0212】

本発明のカチオン性金属対錯体生成の追加のスキームの非網羅的リストとしては次のものが挙げられる：

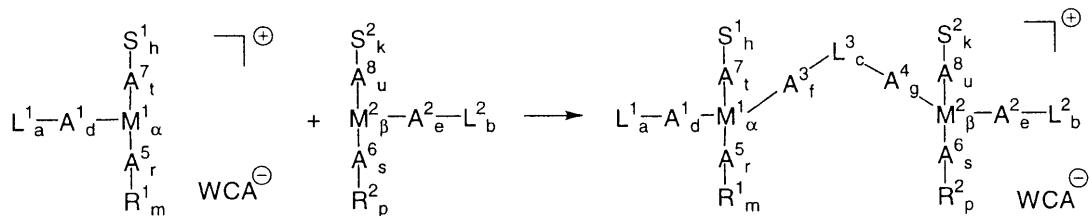
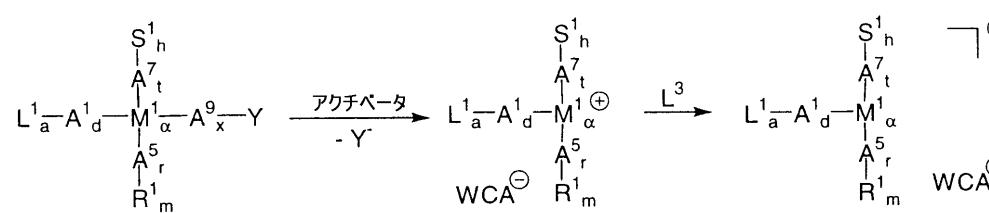
20

【化29】



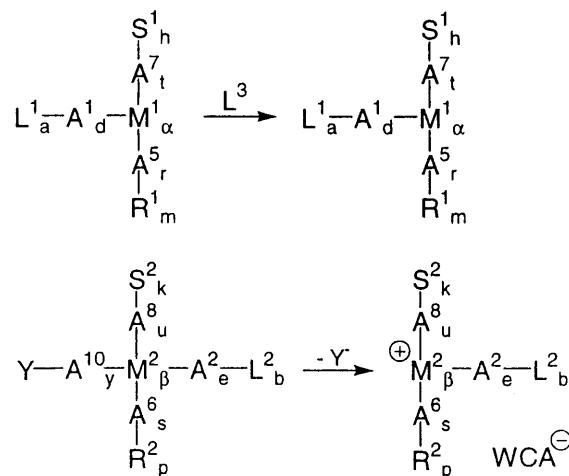
$M^1 = M^2, L^1 = L^2, A^1 = A^2, R^1 = R^2, A^5 = A^6$
 $a = b, d = e, m = p, r = s$

30



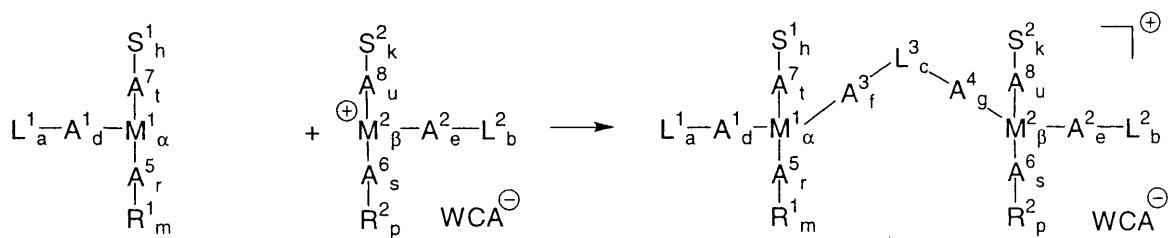
40

【化 3 0】



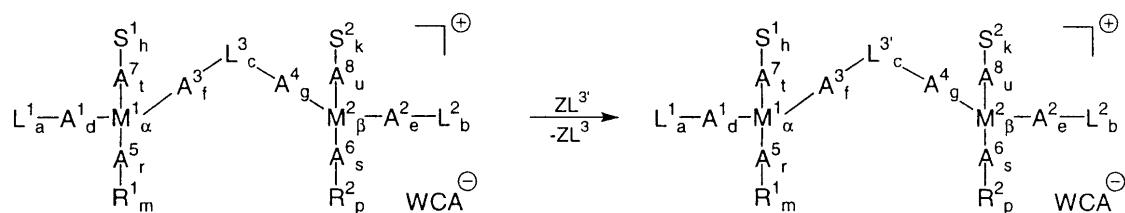
10

【化 3 1】



20

【化 3 2】

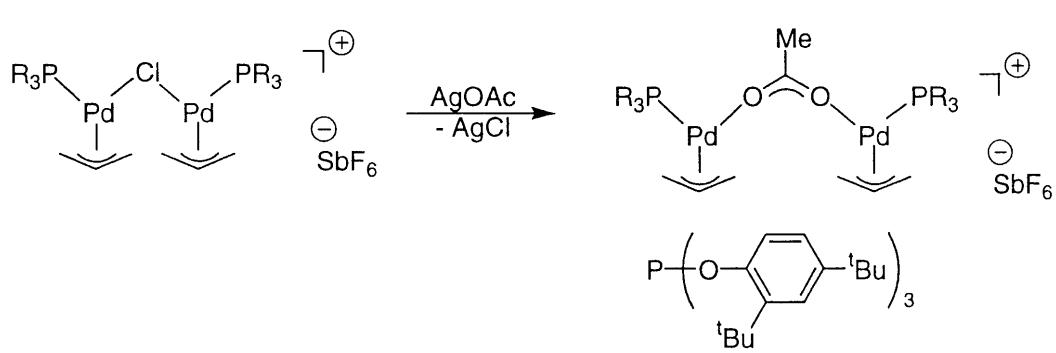


30

【 0 2 1 3 】

以下は、ZL³（直前に記載）を用いた反応の一例である：

【化 3 3】



40

【 0 2 1 4 】

50

本発明のカチオン性金属対錯体の調製法の他の具体例において、前記反応スキームの任意のものを、無機担持体、有機ポリマー担持体、ペアカップリング部分、またはそれらの組み合わせの存在下で行うことができる。この具体例の範囲内で、担持体またはペアカップリング部分を使用することができる方法の非網羅的リストとしては：前駆錯体を組み合わせ、続いてアクチベータ成分を添加する；アクチベータ成分と組み合わせ、続いて前駆体成分を添加する；第一半（金属対）前駆錯体が含まれ、第一半（金属対）前駆錯体が担持体と前もって結合していない場合、第一半（金属対）前駆錯体を担持体と組み合わせ、次いでこれを第二半（金属対）前駆錯体と反応させるか、または第一半（金属対）前駆錯体を担持された第二半（金属対）前駆錯体と組み合わせるか；あるいはカチオン性金属対錯体と担持体を組み合わせることが挙げられる。

10

【0215】

本発明の触媒組成物を用いて調製された付加ポリマーは、現在得られない多数の新規生成物および市場機会を提供する。ポリマーの用途としては、フォトレジストの調製に有用なポリマー、エレクトロニクスにおいて有用なポリマー、コンピューター部品およびマイクロ部品において有用なポリマー、プラスチック添加剤（例えば、熱変形温度向上剤、衝撃改良剤、および加工助剤）として有用なポリマー、UV安定熱可塑性エラストマー、着色可能な（可染性を含む）ポリオレフィンプラスチックおよび他のポリマー、および新規低価格高融点光学ポリマーが挙げられる。本発明のポリマーとしては、ポリオレフィン型特性を有するが、塗装可能であり、あるいは別の方法では、費用がかかり、しばしば環境公害を生じる前処理を必要とせずにコーティング可能なポリマーが挙げられる。用途としてはさらに、造膜助剤の非存在下でフィルム形成可能であるが、例えば、塗料特性を犠牲にすることなく揮発性有機化合物（VOC）の濃度が減少しているかまたは0である水性および粉末処方物の製造を可能にする、耐久性で汚染耐性である塗料を提供する塗料バインダーが挙げられる。本発明のポリマーから選択されるポリマーは、非極性および極性熱可塑性、熱硬化性プラスチック、他の有機および無機ポリマー、ガラス、石、セラミック、木材、パーティクルボード、紙、皮革、コンクリート、アスファルト、セメント、および金属を包含する本質的にどんな基体についても、コーティング（塗料、ステイン、ワニス、接着剤およびマスチック）の主成分、単独成分または副成分であり得る。本発明のポリマーがコーティング、基体、または両者中に含まれるかどうかによらず、結果として得られるコーティングされた基体は、例えば装飾的でありおよび/または耐久性が向上され、この特性は、例えば車両、器具、建築、家庭用、装置外被（電子用品を含む）、装飾的デザイン、および観賞用途において大変望ましいものである。

20

【0216】

本発明のポリマーは、極端な強靭性（例えばゴルフボールカバー）または優れた密封特性（例えばペーパン包装）を必要とする用途のイオノマーとしてさらに有用である。これらは熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂として、ならびに成分ポリマーと比較して向上された性質を有する非極性および極性ポリマーの相溶性ブレンドを提供する相溶化剤としてもさらに有用である。熱可塑性および熱硬化性樹脂についての衝撃および加工向上添加剤としても有用である。適切に官能化される場合、これらのポリマーは着色剤、UVおよび他の放射線吸収剤、および光増感剤として挙動する。様々な種類の活性成分と組み合わせる場合、これらは標的とされる場所にこれらの成分を送達することができる。かかる活性成分としては、医薬品、農薬、他の生物学的に活性な物質、着色剤および他の光学的に活性な物質、および分析用標識が挙げられる。

30

【0217】

本発明のポリマーはとりわけエレクトロニクスおよび光学用途において有用である。これらは集積回路（IC）の製造において用いられるレジスト材料における成分として有用である。ICのパターン化は当該分野において公知の様々なリソグラフィー技術にしたがって行われる。主鎖からペンドントな酸反応性基を含有する本発明のポリマーは、放射線感受性フォトレジスト組成物において使用することができる（J. V. Crivelloら、Chemically Amplified Electron-Beam Pho

40

50

to resists, Chem. Mater., 1996, 8, 376-381)。エレクトロニクス用途としてはさらに、これらに限定されないが、誘電性フィルム(すなわちマルチチップモジュールおよびフレキシブル回路)、チップ取付用接着剤、アンダーフィル接着剤、チップカプセル化材料、グロブトップ、近密封性ボードおよびチップ保護コーティング、埋め込みパッジ、ラミネート接着剤、キャパシター誘電体、高周波数絶縁体/コネクター、高圧絶縁体、高温ワイヤコーティング、導電性接着剤、補修可能な接着剤、感光性接着剤および誘電性フィルム、レジスター、インデューサー、キャパシター、アンテナおよびプリント配線板基体が挙げられる。光学用途において、用途としては、これらに限定されないが、光学フィルム、眼科用レンズ、導波路、光ファイバー、感光性光学フィルム、特殊レンズ、窓、高屈折率フィルム、レーザー光学オプティック、カラーフィルター、光学接着剤、および光学コネクターが挙げられる。
10

【実施例】

【0218】

本発明のいくつかの具体例を次の実施例において詳細に説明する。実施例において使用するいくつかの化学物質を表IIに列挙する。

【表3】

表Ⅱ 実施例の調製に使用される化学物質

化学物質(純度)	供給源	CAS #
(アリル)パラジウム(トリシクロヘキシルホスфин)クロリド	(a)	
1,3-ビス(3,5-ジ-tert-ブチルピラゾリル-1-カルボニル)ベンゼン	(b)	
アリルパラジウムクロリドダイマー(99%)	Strem, Newburyport, MA 01950-4098	12012-95-2
4-tert-ブチル-2,6-ジホルミルフェノール(96%)	Aldrich, Milwaukee, WI 53201	84501-28-0
クロロベンゼン	Aldrich	108-90-7
ジクロロメタン(99+%)	Aldrich	75-09-2
ジエチルエーテル(99+%)	Aldrich	60-29-7
2,6-ジイソプロピルアニリン(97%)	Aldrich	24544-04-5
ヘキサン(98+%)	Aldrich	73513-42-5
ヘキサフルオロイソプロパノールノルボルネン、5-R-NB (R = CH ₂ C(CF ₃) ₂ OH)		196314-61-1
リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートエーテラート	Boulder Scientific, Boulder, CO BSC-353	
メタリルニッケルクロリドダイマー	Strem	12145-60-7
メチルアルミニオキサン(トルエン中30重量%)	Albemarle, Baton Rouge, LA	
ペンタン(99+%)	Aldrich	109-66-0
Q-5 酸素スカベンジャー	Engelhard, Iselin, NJ 08830	
ヘキサフルオロアンチモン酸銀(98%)	Aldrich	12005-82-2
ヘキサフルオロリン酸銀(99.99%)	Aldrich; Acros Organics, Belgium	26042-63-7
水素化ナトリウム(60%鉱油中分散液)	Aldrich	7646-69-7
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(98+%)	Aldrich	79060-88-1
テトラヒドロフラン(99+%)	Aldrich	109-99-9
p-トルエンスルホン酸一水和物(98%)	Aldrich	55415-4
トリシクロヘキシルホスфин(97%)	Strem	2622-14-2
トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(98+%)	Strem	31570-04-4
1-オクテン(99+%)	Acros	111-66-0

10

20

30

40

50

(a) Di Renzo, G. M.; White, P. S.; Brookhart, M. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 6225) の文献の方法に従って調製。
 (b) Guzei, I. A., ら、 S. F. Dalton Trans., 2003, 715-722 の文献の方法に従って調製。

【0219】

一般法

比較例 1 ~ 5 および実施例 1 ~ 19 の重合反応を、窒素雰囲気下でドライボックス内で準備した。反応を準備した後、ガラス容器を密封し、ドライボックスから取り出し、ドラフト中水浴を用いて加熱した。

【0220】

活性化モレキュラーシーブおよび Q - 5 酸素スカベンジャーを含むカラムを通すことにより、窒素を精製した。活性化モレキュラーシーブ (4) / アルミナ / O₂リムーバー (例えば Q - 5) のカラムを通すことによりトルエンを精製し、活性化アルミナのカラムを通すことにより塩化メチレンを精製した。リチウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートエーテラートを Boulder Scientific から購入し、アリルパラジウムクロリドダイマー (99%) およびトリシクロヘキシルホスフィン (97%) を Stem から購入し、ヘキサフルオロリン酸銀 (98%) を Acros から購入し、全てさらに精製せずに使用した。メチルアクリレート (99%) を Aldrich から購入し、MEHQ 阻害剤リムーバーおよび活性化モレキュラーシーブ (4) のカラムを通すことにより精製し、窒素で 0.5 時間パージした。ノルボルネン (99%) を Acros から購入し、次の 2 つの方法のうちの一つを用いて精製した: 1) 水素化カルシウムを用いて 60 で一夜乾燥し、凍結ポンプ融解を 2 回することにより脱気し、50 で乾燥ガラス受器に真空輸送した; 2) 少量のトルエン中に溶解させて、無色透明溶液を得、これを活性化モレキュラーシーブ (4) のカラムに通し、窒素で 0.5 時間パージした。このノルボルネンのトルエン溶液の濃度を ¹H NMR 分析により決定した。ヘキサフルオロイソプロパノールノルボルネンおよびクロロベンゼンをそれぞれ窒素で 0.5 時間スパージし、次いでアルミナとモレキュラーシーブ (3) を含有するカラム上に通すことにより精製した。1-オクテンを窒素で 0.5 時間スパージし、次いでアルミナとモレキュラーシーブ (4) を含有するカラム上に通すことにより精製した。

【0221】

核磁気共鳴 (NMR) 分光分析

特に記載しない限り、NMR スペクトルを Varian 600、Bruker DMX - 400 または DRX - 500 分光計で 23 で記録した。 ¹H および ¹³C 化学シフトを SiMe₄ に対して記録し、残存 ¹H および ¹³C 溶媒シグナルを基準にして決定した。

【0222】

ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) を用いた分子量決定

ゲル透過クロマトグラフィーは、サイズ排除クロマトグラフィーとしても知られ、そのモル質量ではなく、溶液中のその流体力学的サイズにしたがってポリマー鎖の分布の構成要素を実際に分離する。系を次いで分子量および組成が既知のスタンダードで校正して、溶出時間を分子量に関して換算する。GPC の技術は Modern Size Exclusion Chromatography, W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. D. Bly; Wiley - Interscience, 1979、および A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis, J. P. Sibilia; VCH, 1988, p 81-84 において詳細に議論されている。

【0223】

全てのサンプルを THF またはクロロホルム (HPLC 等級) 中 2 mg / mL の濃度で調製し、穏やかに攪拌してポリマーサンプルを完全に溶解させた。1 μm PTFE フィルターを用いて全てのポリマー溶液を濾過した。2 PL ゲル Mixed B カラムおよび蒸

10

20

30

40

50

発光散乱検出器 (E L S D) を用いて G P C 分離を行った。典型的なクロマトグラフィー条件 : 2 P L ゲル M I X E D B カラム、粒子サイズ 5 μ m ; 溶離剤 : T H F または C H C l ₃ (H P L C 等級) 、 1 . 0 m l / 分 ; サンプル溶液の注入体積 : 5 0 μ L ; 5 8 0 ~ 2 5 6 0 0 0 0 g / モル (T H F または C H C l ₃ 中 0 . 5 m g / m L) の範囲の分子量を有する P S スタンダードを使用して検量線を作成した ; E L S 検出、 (T N = 4 0 、 T E C H = 8 0 、 F 窒素 = 1 L / 分) 。

【 0 2 2 4 】

液体クロマトグラフィー - N M R

典型的な L C - N M R 実験条件 : サンプルを C D C l ₃ 中に溶解させて溶液 (約 1 %) を形成し、 0 . 2 ミクロンフィルターを通して濾過した。ポリマー分離を S U P L E C O S I L 逆相 C - 1 8 カラム (2 5 c m × 4 . 6 m m) 上で 1 m l / 分の流速で行った。蒸発光散乱検出 (E L S D) および U V 検出器を 2 4 分で 9 5 / 5 / 0 から 0 / 0 / 1 0 0 のアセトニトリル / 水 / T H F の溶媒勾配で使用した。 V a r i a n U N I T Y I N O V A 6 0 0 M H z N M R 分光計で L C - H ¹ N M R スペクトルを得た。

【 0 2 2 5 】

示差走査熱量測定法 (D S C) :

T A I n s t r u m e n t s により製造された Q - 1 0 0 0 シリーズ D S C で被変調示差走査熱量分析を行った。 2 5 m L / 分の流速で、窒素の不活性雰囲気下、サンプルを流した。サンプルを - 9 0 から + 3 8 0 まで 7 / 分の割合で、 1 の変調振幅、および 4 0 秒の期間で加熱した。

【 0 2 2 6 】

比較例 1

モノマー-メチルアクリレートおよびノルボルネンの重合用触媒としての米国特許番号 U S 6 3 0 3 7 2 4 の触媒前駆体の使用。

該触媒前駆体を使用して以下のように製造されるポリマー混合物は、メチルアクリレートとノルボルネンのコポリマーではなくむしろ、 2 成分の混合物であり、これはこの比較例 1 において用いられるさらに綿密な分析により明らかにされている。

2 m L バイアルにアリルパラジウムクロリドダイマー (9 . 6 m g 、 0 . 0 2 6 ミリモル) を入れた。トルエン (1 m L) を添加して、透明黄色溶液を得た。第二の 2 m L バイアルにトリシクロヘキシルホスフィン (1 4 . 6 m g 、 0 . 0 5 2 ミリモル) を入れた。トルエン (1 m L) を第二のバイアルに添加して、無色透明溶液を得た。第三の 2 m L バイアルにリチウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートエーテラート (4 3 . 4 m g 、 0 . 0 5 2 ミリモル) を入れた。トルエン (1 m L) を第三のバイアルに添加して無色スラリーを得た。 3 つの触媒前駆体を 5 m L バイアル中で混合して、瞬時に黄褐色溶液を得た。この黄褐色溶液を次いでノルボルネン (1 . 1 3 g 、 1 2 ミリモル) 、メチルアクリレート (1 . 0 g 、 1 2 ミリモル) およびトルエン (1 7 m L) を含有する 1 0 0 m L セラムボトルに添加して、透明黄色溶液を得た。このボトルを密封し、 5 0 で 1 7 . 5 時間攪拌し、その後、反応混合物を酸性化メタノール (2 5 0 m L ; H C l 、 1 M) 中に注いで、黄色溶液と微細な白色固体を得た。混合物を濾過して、黄色固体を得、これを真空下、 5 0 で一夜乾燥した。黄色固体 (0 . 1 3 4 g) を集めた。 H ¹ N M R 分析により生成物は 4 4 (ノルボルネン) : 5 6 (メチルアクリレート) の総モル比を有することが明らかになった。 G P C 分析により二モード形パターンが明らかになった : ピーク 1 、 M w 2 5 0 0 0 、 M n 2 0 0 0 0 、 M w / M n 1 . 2 5 ; ピーク 2 、 M w 1 3 0 0 、 M n 1 0 0 0 、 M w / M n 1 . 3 0 。ピーク 1 と 2 の下の面積の比はおよそ 1 : 1 であった。

【 0 2 2 7 】

比較例 2

モノマー-メチルアクリレートおよびノルボルネンの重合用触媒としての米国特許番号 U S 6 3 0 3 7 2 4 の触媒前駆体の使用。

該触媒前駆体を使用して以下のように製造されるポリマー混合物は、 2 成分の混合物で

10

20

30

40

50

あり、これはこの比較例 2 において用いられるさらに綿密な分析により明らかにされている。

2 mL バイアルにアリルパラジウムクロリドダイマー (9.6 mg、0.026 ミリモル) を入れた。トルエン (1 mL) を添加して、透明黄色溶液を得た。第二の 2 mL バイアルにトリシクロヘキシルホスフィン (14.6 mg、0.052 ミリモル) を入れた。トルエン (1 mL) を添加して、無色透明溶液を得た。第三の 2 mL バイアルにリチウムテトラキス (ペントフルオロフェニル) ボレートエーテラート (43.4 mg、0.052 ミリモル) を入れた。CH₂Cl₂ (2 mL) を添加して、無色透明溶液を得た。3 つの触媒前駆体を 5 mL バイアル中で混合して、瞬時に黄褐色溶液を得、これを次いでノルボルネン (1.13 g、12 ミリモル)、メチルアクリレート (1.0 g、12 ミリモル) およびトルエン (16 mL) を含有する 100 mL セラムボトルに添加して、透明黄色溶液を得た。このボトルを密封し、50 で 20 時間攪拌し、その後、反応混合物を酸性化メタノール (250 mL; HCl、1 M) 中に注いで、黄色溶液と微細な白色固体を得た。混合物を濾過して、黄色固体および無色濾液を得た。固体を真空下、60 で一夜乾燥した。黄色固体 (0.247 g) を集めた。¹H NMR 分析により、生成物は 37 (ノルボルネン) : 63 (メチルアクリレート) の総モル比を有することが示された。GPC 分析は二モード形パターンを示した：ピーク 1、M_w 26500、M_n 20000、M_w / M_n 1.33；ピーク 2、M_w 1300、M_n 900、M_w / M_n 1.44。ピーク 1 と 2 の下の面積の比はおよそ 1 : 1 であった。2 成分を分取スケールでの GPC により分離した。¹H NMR 分析により、高 MW フラクションはメチルアクリレート : ノルボルネンについて 89 : 11 のモル比を有し、低 MW フラクションは本質的にノルボルネンのホモポリマーであることが明らかになった。各フラクションは HPLC クロマトグラムにおいて一つのピークを維持した。 10 20

【0228】

比較例 3

モノマー-メチルアクリレートおよびノルボルネンの重合用触媒としての米国特許番号 U S 6 3 0 3 7 2 4 の触媒前駆体の使用。

この比較例は、特許番号 U S 6 3 0 3 7 2 4 の実施例 8 に記載された触媒調製法および触媒前駆体を使用する。すなわち、アリルパラジウムクロリドダイマーとトリシクロヘキシルホスフィンをまず組み合わせ、次いでリチウムテトラキス (ペントフルオロフェニル) ボレートエーテラートを添加する。該触媒前駆体を使用して以下のように製造されるポリマー混合物は 2 成分の混合物であり、これはこの比較例 3 において用いられるさらに綿密な分析により明らかにされている。 30

それぞれの触媒前駆体について CH₂Cl₂ を使用して、アリルパラジウムクロリドダイマー (9.6 mg / mL)、トリシクロヘキシルホスフィン (14.6 mg / mL) およびリチウムテトラキス (ペントフルオロフェニル) ボレートエーテラート (43.4 mg / mL) のストック溶液を調製した。アリルパラジウムクロリドダイマー (4 mL) およびトリシクロヘキシルホスフィン (4 mL) の溶液を、混合する前に -35 に予冷して透明黄色溶液を得、これをリチウムテトラキス (ペントフルオロフェニル) ボレートエーテラート溶液 (4 mL) に添加して、黄色溶液中白色スラリーを得た。ノルボルネン (2.26 g、24 ミリモル、トルエン中にあらかじめ溶解、86 重量 %)、メチルアクリレート (2.0 g、24 ミリモル) およびトルエン (15 mL) を含有する 100 mL セラムボトルに 3 mL の混合物を添加して、透明黄色溶液を得た。このボトルを密封し、60 で 18 時間攪拌し、その後、反応混合物をメタノール (250 mL) 中に注いで、無色溶液中黄色スラリーを得た。混合物を濾過して、黄色固体および淡黄色濾液を得た。固体を真空下、60 で一夜乾燥した。黄色固体 (0.565 g) を集めた。GPC 分析により二モード形パターンが明らかになった：ピーク 1、M_w 38000、M_n 27000、M_w / M_n 1.41；ピーク 2、M_w 1280、M_n 860、M_w / M_n 1.48。 40

【0229】

比較例 4

モノマー・メチルアクリレートおよびノルボルネンの重合用触媒としての米国特許番号 U S 6 3 0 3 7 2 4 の触媒前駆体の使用。

この比較例は、特許番号 U S 6 3 0 3 7 2 4 の実施例 8 に記載された触媒調製法および触媒前駆体を使用する。すなわち、アリルパラジウムクロリドダイマーをトリシクロヘキシルホスフィンとまず組み合わせ、次いでリチウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレートエーテラートを添加する。該触媒前駆体を使用して以下のように製造されるポリマー混合物は、2成分の混合物であり、これはこの比較例 4 において用いられるさらに綿密な分析により明らかにされている。

5 mL バイアルにアリルパラジウムクロリドダイマー(9.6 mg、0.026ミリモル)およびトリシクロヘキシルホスフィン(14.6 mg、0.052ミリモル)を入れた。CH₂Cl₂(-35℃で予冷、2 mL)を添加し、混合物を穏やかに攪拌して、透明黄色溶液を得た。リチウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレートエーテラートの溶液(CH₂Cl₂、1 mL、43.4 mg/mL)を添加して、黄色溶液を得、これは透明ではなかったが、目に見える粒子は観察されなかった。CH₂Cl₂(1 mL)を追加した。トルエン(15 mL)、ノルボルネン(2.03 g、21.6ミリモル、トルエン中にあらかじめ溶解、86重量%)およびメチルアクリレート(1.0 g、12ミリモル)を含有するセラムボトルに触媒溶液を添加すると黄色溶液が形成され、これを50℃で攪拌した。17時間後、反応混合物をメタノール(200 mL)中に注ぐと、瞬時に黄色溶液中淡黄色スラリーが形成された。懸濁液を濾過した。固体を集め、真空下、60℃で一夜乾燥し、黄色固体(0.129 g)を得た。¹H NMR分析により、生成物が総モル比6.4(ノルボルネン):3.6(メチルアクリレート)を有することが明らかになった。GPC実験は二モード形パターンを示した:ピーク1、M_w 24800、M_n 19300、M_w/M_n 1.28; ピーク2、M_w 1600、M_n 1100、M_w/M_n 1.45。

【0230】

実施例 1

本発明の方法に従った、触媒組成物の調製、ならびにメチルアクリレートおよびノルボルネンのコポリマーを調製するための該触媒組成物の使用。

比較例4と対照的に、この実験から、メチルアクリレートとノルボルネンのコポリマーを調製するために重要なことは、まず完全(金属対)前駆錯体(ここにおいては、M¹とM²がどちらもパラジウムであるダイマー)およびアクチベータ成分(この場合はLi塩)をまず組み合わせ、次いでホスフィンリガンドを活性化パラジウム種に添加することであるということがわかる。

5 mL バイアルにアリルパラジウムクロリドダイマー(9.6 mg、0.026ミリモル)およびリチウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレートエーテラート(43.4 mg、0.052ミリモル)を入れた。CH₂Cl₂(-35℃で予冷、2 mL)を添加し、混合物を穏やかに攪拌して、淡黄色スラリーを得た。CH₂Cl₂(1 mL)を追加した。トルエン(15 mL)、ノルボルネン(2.03 g、21.6ミリモル、トルエン中にあらかじめ溶解、86重量%)およびメチルアクリレート(1.0 g、12ミリモル)を含有するセラムボトルに触媒組成物溶液を添加して、淡黄色溶液を形成し、これを50℃の水浴中で攪拌した。17時間後、反応混合物をメタノール(200 mL)中に注いで、瞬時に黄色溶液中淡黄色スラリーが形成された。懸濁液を濾過した。固体を集め、真空下、60℃で一夜乾燥し、淡黄色固体(0.716 g)を得た。¹H NMR分析により、生成物がモル比8.4(ノルボルネン):1.6(メチルアクリレート)を有することが明らかになった。GPC分析は単モード形パターンを示した: M_w 11700、M_n 6100、M_w/M_n 1.92。

【0231】

実施例 2

本発明の方法に従った、触媒組成物の調製ならびにメチルアクリレートおよびノルボル

10

20

30

40

50

ネンのコポリマーを調製するための該触媒組成物の使用。

比較例4と対照的に、この実験から、メチルアクリレートとノルボルネンのコポリマーを調製するために重要なことは、完全（金属対）前駆錯体（ここにおいては、M¹とM²がどちらもパラジウムであるダイマー）およびアクチベータ成分（この場合はLi塩）をまず組み合わせ、次いでホスフィンリガンドを活性化パラジウム種に添加すること、すなわち、本発明の触媒組成物調製法を使用することであるということがわかる。実験は前記実施例1に記載された手順に従い、モノマーの量と反応時間を変えた。

5 mLバイアルにアリルパラジウムクロリドダイマー（9.6 mg、0.026ミリモル）およびリチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートエーテラート（43.4 mg、0.052ミリモル）を入れた。CH₂Cl₂（-35で予冷、1 mL）を添加し、混合物を穏やかに攪拌して、淡黄色溶液と微細粒子を得た。トリシクロヘキシルホスフィンの溶液（CH₂Cl₂、1 mL、14.6 mg/mL）を添加して、淡黄色スラリーを得た。トルエン（10 mL）、ノルボルネン（2.26 g、24ミリモル、トルエン中にあらかじめ溶解、86重量%）およびメチルアクリレート（2.0 g、24ミリモル）を含有するセラムボトルに触媒組成物溶液を添加すると、淡黄色溶液が形成され、これを50で攪拌した。1時間後、反応混合物をメタノール（150 mL）中に注ぐと、瞬時に黄色溶液中淡黄色スラリーが形成された。固体を濾過により単離し、真空下、60で一夜乾燥し、黄色固体（0.281 g）を得た。¹H NMR実験により、生成物が19（ノルボルネン）：81（メチルアクリレート）のモル比を有することが明らかになった。GPC分析は単モード形パターンを示した：M_w 57500、M_n 41000、M_w / M_n 1.4。 10 20

【0232】

実施例3

本発明の方法に従った、触媒組成物の調製ならびにメチルアクリレートおよびノルボルネンのコポリマーを調製するための該触媒組成物の使用。

この実験は、モル比および反応時間が異なっているが、実施例1および2（前記）と同様である。ここでも、ノルボルネンとメチルアクリレートの真正コポリマーの調製は、本発明に従った触媒組成物の生成および使用方法により達成することができる事が示された。

2 mLバイアルにアリルパラジウムクロリドダイマー（9.6 mg、0.026ミリモル）およびリチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートエーテラート（43.4 mg、0.052ミリモル）を入れた。CH₂Cl₂（-35で予冷、1 mL）を添加し、混合物を穏やかに攪拌して、淡黄色溶液と微細粒子を得た。トリシクロヘキシルホスフィンの溶液（CH₂Cl₂、1 mL、14.6 mg/mL）を添加すると、瞬時に黄褐色スラリーが形成された。トルエン（10 mL）、ノルボルネン（1.70 g、18ミリモル、トルエン中にあらかじめ溶解、86重量%）およびメチルアクリレート（1.0 g、12ミリモル）を含有するセラムボトルに触媒組成物溶液を添加すると、黄色溶液が形成され、これを50で攪拌した。19時間後、反応混合物を新鮮なメタノール（200 mL）中に注ぐと、瞬時に黄色スラリーが形成された。固体を濾過により単離し、真空下、60で一夜乾燥し、淡黄色固体（0.778 g）を得た。¹H NMR分析により、生成物が67（ノルボルネン）：33（メチルアクリレート）のモル比を有することが示された。GPC分析は単モード形パターンを示した：M_w 15000、M_n 8500、M_w / M_n 1.76。 30 40

【0233】

実施例4

本発明の方法に従った、触媒組成物の調製ならびにノルボルネンおよびtert-ブチルアクリレートのコポリマーを調製するための該触媒組成物の使用。

この実験において、本発明の方法に従って生成される触媒組成物を用いることにより、ノルボルネンとtert-ブチルアクリレートのコポリマーを調製した。ノルボルネンとtert-ブチルアクリレートのコポリマーの調製は、本発明の触媒組成物の生成および 50

使用方法により達成することができる事が示された。

2 mL バイアルにアリルパラジウムクロリドダイマー (19.2 mg、0.052ミリモル) およびリチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートエーテラート (86.8 mg、0.104ミリモル) を入れた。CH₂Cl₂ (-35 で予冷、1 mL) を添加し、混合物を穏やかに攪拌すると、淡黄色溶液と微細粒子が形成された。トリシクロヘキシルホスфинの溶液 (CH₂Cl₂、1 mL、29.2 mg / mL) を添加すると、瞬時に黄褐色スラリーが形成された。トルエン (10 mL)、ノルボルネン (3.40 g、36ミリモル、トルエン中にあらかじめ溶解、86重量%) およびtert-ブチルアクリレート (3.08 g、24ミリモル) を含有するセラムボトルに触媒組成物溶液を添加すると、黄色溶液が形成され、これを50 で攪拌した。3時間後、反応混合物を新鮮なメタノール (200 mL) 中に注ぐと、瞬時に黄色スラリーが形成された。固体を単離し、真空下、60 で一夜乾燥し、黄色固体 (0.938 g) を得た。¹³C NMR 分析により、生成物が28 (ノルボルネン) : 72 (tert-ブチルアクリレート) のモル比を有することが明らかになった。GPC およびLC-NMR 分析から単モード形パターンが明らかになった: M_w 57500、M_n 42000、M_w / M_n 1.37。

【0234】

実施例5

本発明の方法に従った、触媒組成物の調製、ならびにアクリレート、ノルボルネンおよび置換ノルボルネンのターポリマーを調製するための該触媒組成物の使用。

この実験において、本発明の方法に従って生成される触媒組成物を用いて、ノルボルネン、tert-ブチルアクリレートおよび5-R-ノルボルネン [R = -CH₂C(CF₃)₂(OH)] のターポリマーを調製した。ノルボルネン、tert-ブチルアクリレートおよび第三のモノマー (この場合は、5-R-ノルボルネン [R = -CH₂C(CF₃)₂(OH)]) のターポリマーの調製は、本発明の触媒組成物の生成および使用方法により達成することができる事が示された。

2 mL バイアルにアリルパラジウムクロリドダイマー (19.2 mg、0.052ミリモル) およびリチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートエーテラート (86.8 mg、0.104ミリモル) を入れた。CH₂Cl₂ (-35 で予冷、1 mL) を添加し、混合物を穏やかに攪拌すると、淡黄色溶液と微細粒子が形成された。トリシクロヘキシルホスфинの溶液 (CH₂Cl₂、1 mL、29.2 mg / mL) を添加すると、黄褐色スラリーが形成された。トルエン (10 mL)、ノルボルネン (3.40 g、36ミリモル、トルエン中にあらかじめ溶解、86重量%)、tert-ブチルアクリレート (3.08 g、24ミリモル) および5-R-ノルボルネン (R = -CH₂C(CF₃)₂(OH)、3.28 g、12ミリモル) を含有するセラムボトルに触媒組成物溶液を添加すると、黄色溶液が形成され、これを50 で攪拌した。3時間後、反応混合物を新鮮なメタノール (200 mL) 中に注ぐと、黄色スラリーが形成された。固体を濾過により単離し、真空下、60 で一夜乾燥し、黄色固体 (0.692 g) を得た。¹³C NMR 分析により、生成物が43 (ノルボルネン) : 55 (tert-ブチルアクリレート) : 2 (5-R-ノルボルネン) のモル比を有することが示された。GPC 実験は、M_w 48500、M_n 35500、M_w / M_n 1.37 に主ピーク、M_w 2000、M_n 1300、M_w / M_n 1.54 に小さなピークを示した (両ピークの合計面積に基づいて10面積%未満)。

【0235】

実施例6

本発明の方法に従った、触媒組成物の調製、ならびにアクリレート、ノルボルネンおよび置換ノルボルネンのターポリマーを調製するための該触媒組成物の使用。

この実験において、本発明の方法に従って生成されるカチオン性金属対錯体を用いて、ノルボルネン、tert-ブチルアクリレートおよび5-R-ノルボルネン [R = -CH₂C(CF₃)₂(OH)] のターポリマーを調製した。銀塩がリチウム塩に代わって使用された。ノルボルネン、tert-ブチルアクリレートおよび第三のモノマー (この場

10

20

40

50

合においては $5 - R - \text{ノルボルネン}$ [$R = - \text{CH}_2 \text{C}(\text{CF}_3)_2 (\text{OH})$] のターポリマーの調製は、本発明の触媒組成物の生成および使用方法により達成することができる事が示された。

10 mL バイアルにアリルパラジウムクロリドダイマー (40.0 mg、0.109 ミリモル)を入れた。 CH_2Cl_2 (1 mL) を添加して、透明黄色溶液を得た。5 mL バイアルに、トリシクロヘキシルホスフィン (61.2 mg、0.218 ミリモル)を入れた。 CH_2Cl_2 (1 mL) を添加して、無色透明溶液を得た。1 mL バイアルに、ヘキサフルオロリン酸銀 (27.6 mg、0.109 ミリモル)を入れた。ヘキサフルオロリン酸銀溶液をアリルパラジウムクロリドダイマーの溶液に添加し、これを約1分間攪拌すると、黄/白色スラリーが形成された。トリシクロヘキシルホスフィンの溶液を添加すると、黄褐色溶液と白色スラリーが形成された。 CH_2Cl_2 (1 mL) を追加した。トルエン (10 mL)、ノルボルネン (2.26 g、24 ミリモル、トルエン中にあらかじめ溶解、86 重量%)、tert-ブチルアクリレート (3.08 g、24 ミリモル) および $5 - R - \text{ノルボルネン}$ ($R = - \text{CH}_2 \text{C}(\text{CF}_3)_2 (\text{OH})$ 、1.64 g、6 ミリモル) を含有するセラムボトルに触媒組成物溶液 (1 mL) を添加すると、黄色溶液が形成され、これを 50 で攪拌した。3.5 時間後、反応混合物をメタノール (25 mL) で急冷して、黄色スラリーを得た。固体を濾過により単離し、真空下、60 で一夜乾燥し、黄色固体 (1.729 g)を得た。 ^{13}C NMR 分析により、生成物が 87 (ノルボルネン) : 9 (tert-ブチルアクリレート) : 4 ($5 - R - \text{ノルボルネン}$) のモル比を有することが明らかになった。GPC 分析により、単モード形パターンが明らかになった: $M_w 66000$ 、 $M_n 47000$ 、 $M_w / M_n 1.40$ 。

【0236】

実施例 7

本発明の方法に従った、触媒組成物の調製、ならびにノルボルネンのホモポリマーを調製するための該触媒組成物の使用。

この実験において、実施例 6 に記載された手順と類似の手順にしたがってノルボルネンのホモポリマーを調製した。このポリマーは NMR 分光分析により、本発明以外のパラジウムまたはニッケル触媒を使用して調製されるホモポリマー (ノルボルネン) と異なる微細構造を有することが示された (Goodall, B. L. Cycloaliphatic Polymers via Late Transition Metal Catalysts in Late Transition Metal Polymerization Catalysts; Rieger, B.; Baugh, L. S.; Kacker, S.; Striegler, S. 編; WILEY-VCH: Weinheim, 2003, pp 101-192 参照)。

10 mL バイアルにアリルパラジウムクロリドダイマー (20.0 mg、0.0546 ミリモル) およびヘキサフルオロリン酸銀 (13.8 mg、0.0546 ミリモル)を入れた。 CH_2Cl_2 (1 mL) を添加すると、黄色スラリーが直ちに形成された。5 mL バイアルに、トリシクロヘキシルホスフィン (30.6 mg、0.109 ミリモル)を入れた。 CH_2Cl_2 (1 mL) を添加すると、無色透明溶液が形成され、これをアリルパラジウムクロリドダイマーおよびヘキサフルオロリン酸銀の溶液に添加した。混合物を約1分間攪拌すると、淡黄色スラリーが形成された。トルエン (20 mL) およびノルボルネン (1.13 g、12 ミリモル、トルエン中にあらかじめ溶解、86 重量%) を含有する 50 mL セラムボトルに触媒組成物溶液 (1 mL) を添加し、これを次いで 50 で攪拌した。2 時間後、反応混合物をメタノール (50 mL) で急冷して、灰白色スラリーを得た。固体を濾過により単離し、真空下、60 で一夜乾燥し、灰白色固体 (0.900 g)を得た。 ^1H および ^{13}C NMR 実験により、このポリマーは、本発明の触媒組成物ではない他のパラジウムまたはニッケル触媒により調製されたホモポリ (ノルボルネン) と異なる微細構造を有することが示された。生成物を CHCl_3 中に溶解させ、GPC 分析により単モード形パターンが明らかになった: $M_w 39000$ 、 $M_n 32000$ 、 $M_w / M_n 1.22$ 。

【0237】

実施例8

本発明の方法に従った、アリルパラジウムクロリドダイマーに基づいて1.0当量の銀塩を用いた触媒組成物の調製、ならびにノルボルネンおよびtert-ブチルアクリレートのコポリマーを調製するための該触媒組成物の使用。

この実験において、実施例6において記載したのと類似の手順を使用して、ノルボルネンとtert-ブチルアクリレートのコポリマーを調製した。

バイアル#1にアリルパラジウムクロリドダイマー(20.0mg、0.0546ミリモル)を入れた。CH₂Cl₂(1mL)を添加すると、透明黄色溶液が形成された。バイアル#2にトリシクロヘキシルホスフィン(30.6mg、0.109ミリモル)を入れた。CH₂Cl₂を添加すると、無色透明溶液が形成された。バイアル#3にヘキサフルオロリン酸銀(13.8mg、0.0546ミリモル)を入れた。CH₂Cl₂を添加すると、無色透明溶液が形成された。ヘキサフルオロリン酸銀の溶液をアリルパラジウムクロリドダイマーの溶液に添加した。混合物を約1分間室温で攪拌すると、黄/白色スラリーが形成された。トリシクロヘキシルホスフィンの溶液を添加すると、淡黄色溶液中白色スラリーが形成された。トルエン(30mL)、ノルボルネン(3.39g、36ミリモル、トルエン中にあらかじめ溶解、86重量%)およびtert-ブチルアクリレート(4.61g、36ミリモル)を含有するセラムボトルにCH₂Cl₂(3mL)中の触媒組成物を添加すると黄色溶液と少量の固体が形成され、これを次いで50で攪拌した。3時間後、反応混合物をメタノール(約450mL)で急冷すると、黄色懸濁液が形成された。固体を濾過により単離し、真空下、60で一夜乾燥し、淡黄色固体(2.402g)を得た。¹³C NMR分析により、生成物は、84(ノルボルネン):16(tert-ブチルアクリレート)のモル比を有することが明らかになった。GPC実験は、単モード形パターンを示した: M_w 56000、M_n 41000、M_w / M_n 1.37。

【0238】

実施例9

本発明の方法に従った、(アリル)パラジウム(トリシクロヘキシルホスフィン)クロリドに基づいて0.5当量の銀塩を使用した触媒組成物の調製、およびノルボルネンおよびメチルアクリレートのコポリマーを調製するための該触媒組成物の使用。

この実験において、(アリル)パラジウム(トリシクロヘキシルホスフィン)クロリドとヘキサフルオロリン酸銀(0.5当量)を組み合わせることによりカチオン性金属対錯体が生成する手順を用いて、ノルボルネンおよびメチルアクリレートのコポリマーを調製した。

バイアル#1に(アリル)パラジウム(トリシクロヘキシルホスフィン)クロリド(10mg、0.0216ミリモル)を入れた。CH₂Cl₂(1mL)を添加すると、透明淡黄色溶液が形成された。バイアル#2にヘキサフルオロリン酸銀(2.7mg、0.0108ミリモル)を入れた。CH₂Cl₂(2mL)を添加すると、無色透明溶液が形成された。ヘキサフルオロリン酸銀の溶液を(アリル)パラジウム(メチル)クロリドの溶液に添加した。混合物を約1分間室温で攪拌すると、淡黄色スラリーが形成された。トルエン(10mL)、ノルボルネン(1.13g、12ミリモル、トルエン中にあらかじめ溶解、86重量%)およびメチルアクリレート(1.03g、12ミリモル)を含有する100mLセラムボトルにCH₂Cl₂(1mL)中の触媒組成物を添加して淡黄色溶液を得、これを次いで50で攪拌した。3時間後、反応混合物をメタノール(200mL)で急冷すると、無色溶液中灰白色固体の塊が得られた。固体を濾過により単離し、真空下、60で一夜乾燥し、白色固体(0.692g)を得た。¹H NMR実験により、生成物は、85(ノルボルネン):15(メチルアクリレート)のモル比を有することが示された。GPCおよびLC分析から、単モード形パターンが明らかになった: M_w 121000、M_n 91000、M_w / M_n 1.33。

【0239】

比較例5

10

20

30

40

50

(アリル)パラジウム(トリシクロヘキシルホスフィン)クロリドに基づいて1.0当量の銀塩を使用した錯体の調製、ならびにノルボルネンおよびメチルアクリレートを重合するための該錯体の使用。

実施例9と対照的に、(アリル)パラジウム(トリシクロヘキシルホスフィン)クロリドとヘキサフルオロリン酸銀(実施例9の0.5当量に換え1.0当量)を組み合わせるこの方法により、ノルボルネンおよびtert-ブチルアクリレートのコポリマーを製造する触媒は生成しなかった。

2 mLバイアルに(アリル)パラジウム(トリシクロヘキシルホスフィン)クロリド(5.0mg、0.011ミリモル)およびヘキサフルオロリン酸銀(2.7mg、0.011mL)を入れた。CH₂Cl₂(1mL)を添加し、混合物を穏やかに攪拌すると、淡黄色溶液と白色微細粒子が形成された。トルエン(10mL)、ノルボルネン(3.40g、36ミリモル、トルエン中にあらかじめ溶解、86重量%)およびtert-ブチルアクリレート(3.08g、24ミリモル)を含有するセラムボトルに触媒溶液を添加し、これを22℃で攪拌した。3.5時間後、反応混合物をメタノール(100mL)で急冷すると、黄色スラリーが形成された。固体を濾過により単離し、真空下、60℃で一夜乾燥し、黄色固体(1.618g)を得た。IR分析により、tert-ブチルアクリレートから得られるごく小さなカルボニルピークしか示されなかった。¹H、PFGおよびHETCOR NMR分析により、ポリマーは、ホモポリ(ノルボルネン)と、該ポリマーの一部でなく、残存するモノマーであるらしいtert-ブチルアクリレートであることが明らかになった。

【0240】

実施例10

触媒組成物により触媒されるノルボルネンおよびメチルメタクリレートの重合によるノルボルネンとメチルメタクリレートのコポリマーの調製。

この実験において、(アリル)パラジウムクロリドダイマーとヘキサフルオロリン酸銀(ダイマーの2つのパラジウム原子に基づいて0.5当量、)を組み合わせ、次いで2当量のトリシクロヘキシルホスフィンを添加することによりカチオン性金属対錯体がまず生成される手順を用いて、ノルボルネンおよびメチルメタクリレートのコポリマーを調製した。

バイアル#1にアリルパラジウムクロリドダイマー(10.0mg、0.0273ミリモル)を入れた。CH₂Cl₂(2mL)を添加すると、透明淡黄色溶液が形成された。バイアル#2にヘキサフルオロリン酸銀(6.9mg、0.0273ミリモル)を入れた。CH₂Cl₂(2mL)を添加すると、無色透明溶液が形成された。バイアル#3にトリシクロヘキシルホスフィン(15.3mg、0.0546ミリモル)を入れた。CH₂Cl₂(2mL)を添加すると、無色透明溶液が形成された。ヘキサフルオロリン酸銀の溶液をアリルパラジウムクロリドダイマーの溶液に添加し、続いて約1分間室温で攪拌すると、黄白色スラリーが形成された。この混合物にトリシクロヘキシルホスフィンの溶液を添加すると、淡黄色溶液中白色スラリーが形成された。トルエン(10mL)、ノルボルネン(1.13g、12ミリモル、トルエン中にあらかじめ溶解、86重量%)およびメチルメタクリレート(1.20g、12ミリモル)を含有する100mLセラムボトルにCH₂Cl₂(1mL)中の触媒組成物を添加すると透明淡黄色溶液が形成され、これを次いで50℃で攪拌した。5時間後、反応混合物は黄色溶液中黄色スラリーになり、メタノール(150mL)で急冷すると、淡黄色溶液中白色スラリーが形成された。混合物を濾過した。固体を集め、真空下、70℃で一夜乾燥し、白色固体(1.313g)を得た。¹H NMR実験により、生成物は、8.4(ノルボルネン)：1.6(メチルメタクリレート)のモル比を有することが明らかになった。GPC実験は単モード形パターンを示した: M_w 130000、M_n 100000、M_w / M_n 1.30。

【0241】

実施例11

第一金属原子と第二金属原子がどちらもパラジウムであり、第一リガンドと第二リガンド

10

20

30

40

50

ドがどちらもトリクロヘキシルホスフィンであり、第一ヒドロカルビル基と第二ヒドロカルビル基がどちらもアリルであり、架橋部分がクロリドであり、WCA⁻がヘキサフルオロホスフェートである本発明のカチオン性金属対錯体の調製法。

実施例11および12の調製法において、全ての操作は、大気中5 ppm未満の酸素および2 ppm未満の水を伴う窒素含有グローブボックス中で行った。使用前にペンタンを3モレキュラシーブ上で乾燥し、窒素で脱気した。ジクロロメタンを窒素下アルミナのカラムに通すことにより精製した。セライトを真空下(<50 m torr)、125で2時間乾燥した。

アリルパラジウムクロリドダイマー(0.300 g、0.819ミリモル)を5 mLのジクロロメタン中に溶解させて、黄色溶液を得た。別に、ヘキサフルオロリン酸銀(0.208 g、0.819ミリモル)を5 mLのジクロロメタン中に溶解させて、透明溶液を得た。銀塩の溶液をパラジウム含有溶液に添加すると、直ちに沈殿が形成された。黄色スラリーをドライボックス中で15分間攪拌した。一方、トリクロヘキシルホスフィン(「PCy₃」、0.459 g、1.638ミリモル)をジクロロメタン(5 mL)中に溶解させた。透明ホスフィン溶液を、反応混合物に添加すると、これは黄色いままであった。反応混合物をさらに15分間攪拌した後、スラリーをセライトを通してSchlenkフラスコ中に真空濾過した。淡黄色濾液を真空ライン上で濃縮乾固して、レモン黄色粉末を得、これをを集め、ドライボックス中で保存した。ペンタンの相を生成物のジクロロメタン溶液中に室温で拡散させることによりX線品質結晶を成長させた。NMRピークの次の組は所望の構造と一致した。¹H NMR(d₆-アセトン、500 MHz): 1.30-2.28(m、66 H、Cy)、3.03(br s、2 H、アリル)、3.79(br s、2 H、アリル)、3.89(dd、2 H、アリル)、4.82(dd、2 H、アリル)、5.83(m、2 H、アリル) ppm。³¹P{¹H、¹³C}NMR: -140(7重線、PF6-)、42(s、PCy) ppm。

【0242】

実施例12

第一および第二金属原子がどちらもパラジウムであり、第一および第二リガンドがどちらも存在せず(すなわち、下付き文字a=b=0)、第一および第二ヒドロカルビル基がどちらもアリルであり、WCA⁻がヘキサフルオロアンチモン酸塩であり、架橋部分が1,3-ビス(3,5-ジ-tert-ブチルピラゾリル-1-カルボニル)ベンゼンおよびクロリドである本発明のカチオン性金属対錯体の調製法。

アリルパラジウムクロリドダイマー(0.100 g、0.273ミリモル)を5 mLのジクロロメタン中に溶解させて、黄色溶液を得た。別に、ヘキサフルオロアンチモン酸銀(0.0939 g、0.273ミリモル)を5 mLのジクロロメタン中に溶解させて、透明溶液を得た。銀塩の溶液をパラジウム含有溶液に添加し、直ちに沈殿が形成された。黄色スラリーをドライボックス中で15分間攪拌した。一方、1,3-ビス(3,5-ジ-tert-ブチルピラゾリル-1-カルボニル)ベンゼン(0.134 g、0.273ミリモル)をジクロロメタン(5 mL)中に溶解させた。結果として得られる透明溶液を反応混合物に添加するとこれは黄色いままであった。反応混合物をさらに15分間攪拌した後、スラリーをセライトを通してSchlenkフラスコ中に真空濾過した。黄色濾液を真空ライン上で濃縮乾固して、淡黄色粉末を得、これをを集め、ドライボックス中で保存した。X線品質結晶をd-クロロホルムから-35で成長させた。NMRピークの次の組は所望の構造と一致した。¹H NMR(CDC₁₃、500 MHz): 1.30(ブロード、9 H、t-ブチル)、1.42(ブロード、9 H、t-ブチル)、2.96(ブロード s、4 H、アリル)、3.94(ブロード s、4 H、アリル)、5.47(ブロード s、2 H、アリル)、6.31(s、2 H、ピラゾリル)、8.8.8(ブロード、4 H、アリール) ppm。Guzei, I. A. ら、S. F. Dalton Trans., 2003, 715-722の文献の方法に従って、1,3-ビス(3,5-ジ-tert-ブチルピラゾリル-1-カルボニル)ベンゼンを調製した。

【0243】

10

20

30

40

50

実施例 1 3

本発明の方法に従った、1当量のヘキサフルオロアンチモン酸銀の溶液および2当量のトリシクロヘキシルホスフィンの溶液を、アリルパラジウムクロリドダイマーの溶液に連続して添加することによるカチオン性金属対錯体の調製、および非常に高分子量で、MWD多分散性が狭いノルボルネンのホモポリマーを調製するための該触媒組成物の使用。

バイアル#1にアリルパラジウムクロリドダイマー(40.0mg、0.109ミリモル)を入れた。CH₂Cl₂(1mL)を添加すると、透明黄色溶液が形成された。バイアル#2にアクチベータヘキサフルオロアンチモン酸銀(37.6mg、0.109ミリモル)を入れた。CH₂Cl₂(1mL)を添加すると、無色透明溶液が形成された。バイアル#3にトリシクロヘキシルホスフィン(61.2mg、0.218ミリモル)を入れた。CH₂Cl₂(1mL)を添加すると、無色透明溶液が形成された。ヘキサフルオロアンチモン酸銀の溶液を、アリルパラジウムクロリドダイマーの溶液に添加した。混合物を約1分間室温で攪拌すると、黄色溶液中白色スラリーが形成された。トリシクロヘキシルホスフィンの溶液を次いで、アリルパラジウムクロリドダイマーおよびヘキサフルオロアンチモン酸銀の混合物に添加すると、黄色溶液中褐色スラリーが形成された。新鮮なCH₂Cl₂(5mL)を添加した(触媒溶液A、8mL)。シリジンを用いて触媒溶液Aの上清0.2mLを別の清浄なバイアルに移し、これをCH₂Cl₂で2mLに希釈した。0.2mLの希釈溶液を再び第三の清浄なバイアルに移し、これをCH₂Cl₂で2mLに希釈した。ノルボルネン(12ミリモル、あらかじめトルエン中に溶解、86重量%)を含有する溶液および追加のトルエン(10mL)を希釈された触媒溶液(1mL、触媒溶液A中1.25%の触媒組成物を含有)に添加して、無色透明溶液を得た。反応混合物を室温で約5分間放置した後、セラムボトルを密封し、グローブボックスから取り出し、ドラフト中50の水浴中で攪拌した。21.5時間後、反応混合物は粘稠性淡黄色スラリーになり、これをメタノール(300mL)で急冷して、無色溶液中白色スラリーを得た。固体を濾過により単離し、真空下、60で一夜乾燥して、白色固体を得た(0.966g、85%)。GPC実験は、単モード形パターンを示した: M_w 143500、M_n 1040000、M_w / M_n 1.38。

【0244】

実施例 1 4

本発明の方法に従って、非常に狭い多分散性のノルボルネンのホモポリマーを多量の水の存在下で調製するためのカチオン性金属対錯体の使用。

ガラスバイアルに実施例11の触媒組成物(10mg、0.0089ミリモル)を入れた。CH₂Cl₂(2mL)を添加すると、透明淡黄色溶液が形成された。ノルボルネン(12ミリモル、トルエン中にあらかじめ溶解、86重量%)および追加のトルエン(10mL)を含有する100mLセラムボトルに触媒溶液(1mL)を添加すると、透明淡黄色溶液が形成された。反応混合物をセプタムで密封し、ドラフトに移した。H₂O(5mL、窒素で1時間バージして脱酸素化)を反応混合物に添加すると、2つの区別できる相が形成された。反応混合物を50(水浴)で2時間攪拌した。2時間後、反応混合物を室温に冷却し、攪拌を終わらせ; 次いでこれは黄色溶液と底部で白色液体層になった。反応混合物をメタノール(300mL)中に注ぐと、ほぼ無色の溶液中淡黄色スラリーが形成され、これを濾過して、淡黄色固体とほぼ無色の溶液を得た。固体を集め、真空下、65で2時間乾燥して、淡黄色固体を得た(113mg、10%)。¹H NMR実験により、生成物はノルボルネンのホモポリマーであることが明らかになった。GPC実験は単モード形パターンを示した: M_w 39000、M_n 37000、M_w / M_n 1.05。

【0245】

実施例 1 5

本発明の方法に従って、非常に狭い多分散性のノルボルネンおよびメチルアクリレートのコポリマーを多量の水の存在下で調製するためのカチオン性金属対錯体の使用。

ガラスバイアルに実施例11の触媒組成物(10mg、0.0089ミリモル)を入れ

た。CH₂Cl₂ (2 mL) を添加すると、透明淡黄色溶液が形成された。ノルボルネン (12ミリモル、トルエン中にあらかじめ溶解、86重量%) および追加のトルエン (10mL) を含有する100mLセラムボトルに触媒溶液 (1mL) を添加すると、透明淡黄色溶液が形成された。反応混合物をセプタムで密封し、ドラフトに移した。H₂O (5mL、窒素を1時間バージして脱酸素化) を反応混合物に添加すると、2つの区別できる相が形成された。反応混合物を50 (水浴) で2時間攪拌した。2時間後、反応混合物を室温に冷却し、攪拌を終わらせる; するとこれは底部に白色液体層を有する黄色溶液になった。反応混合物をメタノール (300mL) 中に注ぐと、ほぼ無色の溶液中淡黄色スラリーが形成され、これを濾過して、淡黄色固体とほぼ無色の溶液を得た。固体を集め、真空下、65 で2時間乾燥して、黄色固体を得た (234mg、10%)。¹H NMR 実験により、生成物は51 (ノルボルネン) : 49 (メチルアクリレート) のモル比を有することが明らかになった。GPC 実験は単モード形パターンを示した: M_w 40000、M_n 33000、M_w / M_n 1.21。

【0246】

実施例16

本発明の方法に従って、ノルボルネンと5-R-ノルボルネン (R = Si(OCH₂CH₃)₃、トリエトキシシリル) のコポリマーを調製するためのカチオン性金属対錯体の使用。

ガラスバイアルAに実施例11の触媒組成物 (7.0mg、0.0062ミリモル)を入れた。CH₂Cl₂ (4mL) を添加すると、透明淡黄色溶液が形成された。混合物を室温で0.5分間攪拌し、これを触媒溶液Aと標識した。触媒溶液Aを-35で保存した。約5分後、ノルボルネン (24ミリモル、トルエン中にあらかじめ溶解、79%)、5-R-ノルボルネンおよびトルエン (10mL) を含有する100mLセラムボトルに触媒溶液A (1mL) を添加すると、透明淡黄色溶液が形成された。反応混合物をゴム製セプタムで密封し、ドラフトに移した。10分後、触媒組成物を添加し、ドラフト中水浴を使用して反応混合物を50 で攪拌した。半時間後、反応混合物は透明淡黄色溶液のままであった。3時間後、反応混合物をメタノール (約150mL) で急冷すると、無色溶液中淡黄色ポリマー凝集物が形成された。溶液をデカントし、残存するポリマーをメタノール (100mL) で4回リーンスした。生成物を真空下、室温で一夜乾燥して、白色固体 (1.61g、19%)を得た。¹H NMR 実験により、生成物は42 (ノルボルネン) : 58 (5-R-ノルボルネン) のモル比を有することが明らかになった。GPC 実験は単モード形パターンを示した: M_w 500000、M_n 400000、M_w / M_n 1.3。TGA 実験は、窒素下、様々な加熱段階中の重量損失を示した: 4.079% (300、60分)、3.830% (350、60分)、86.99% (425)。

【0247】

実施例17

本発明の方法にしたがって、連鎖移動剤を用いることによる低分子量のホモポリマーを調製するためのカチオン性金属対錯体の使用。

ガラスバイアルAに実施例24の触媒組成物 (下記参照) (5.3mg、0.0028ミリモル)を入れた。CH₂Cl₂ (2.5mL) を添加すると、無色透明溶液が形成された。混合物を室温で0.5分間攪拌し、これを触媒溶液Aと標識し、周囲温度で約1分間保存した。ノルボルネン (6ミリモル、トルエン中にあらかじめ溶解、79重量%)、1-オクテン (60ミリモル) および追加のトルエン (15mL) を含有する100mLセラムボトルに触媒溶液A (0.5mL) を添加すると、周囲温度で無色透明溶液が形成された。セラムボトルをゴム製セプタムで密封し、ドラフトに移した。触媒組成物を添加した5分後、ドラフト中水浴を使用して反応混合物を50 で攪拌した。20.5時間後、反応混合物は無色透明溶液のままであり、これをメタノール (約100mL) で急冷すると、無色溶液中白色スラリーが形成された。固体を濾過により単離し、真空下、65で一夜乾燥して、白色固体 (463mg、82%)を得た。生成物は変性クロロホルム中に可溶性であり、¹H NMR 実験により、ビニル末端基を有するノルボルネンのホモポ

10

20

30

40

50

リマーであることが明らかになった。GPC実験は単モード形パターンを示した：Mw 3000、Mn 1600、Mw / Mn 1.9。

【0248】

実施例18

本発明の方法に従って、ノルボルネンと5-R-ノルボルネン($R = CH_2C(CF_3)_2(OH)$)のコポリマーを調製するための触媒カチオン性金属対錯体の使用。

ガラスバイアルAにアリルパラジウムクロリドダイマー(19.2mg、0.052ミリモル)を入れた。 C_6H_5Cl (1mL)を添加すると、ほぼ無色の溶液と黄色固体が形成された。ガラスバイアルBにリチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートエーテラート(86.8mg、0.104ミリモル)を入れた。 C_6H_5Cl (1mL)を添加すると、黄褐色溶液が形成された。ガラスバイアルCにトリ(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(67.3mg、0.104ミリモル)を入れた。 C_6H_5Cl (1mL)を添加すると、無色透明溶液が形成された。ガラスバイアルB中の溶液をガラスバイアルA中の溶液と混合すると、透明黄褐色溶液が形成され、これをガラスバイアルA中で保存した。ガラスバイアルBを C_6H_5Cl (1mL)でリーンし、該溶液をガラスバイアルAに添加した。混合物を室温で1分間攪拌した。ガラスバイアルC中の溶液をガラスバイアルAに添加すると、透明黄褐色溶液が形成された。ガラスバイアルCを C_6H_5Cl (1mL)でリーンし、溶液をガラスバイアルAに添加した。混合物を室温で攪拌し、これを触媒溶液Aと標識した。15mLセラムボトルにノルボルネン(3ミリモル、トルエン中にあらかじめ溶解)およびクロロベンゼン(2mL)を入れると、無色透明溶液が形成され、これをゴム製セプタムで密封し、ドラフトに移した。5-R-ノルボルネン(3ミリモル、受け取ったまま使用)をシリジンによりボトル中に注入した。触媒溶液A(0.5mL)をモノマー溶液に添加すると、透明淡黄色溶液が形成された。触媒を添加した1分後、反応混合物は橙黄色ゲルになり、これをメタノール(約100mL)で洗浄し、濾過により単離し、真空下で一夜乾燥した。

【0249】

実施例19

本発明の方法に従って、5-R-ノルボルネン($R = CH_2C(CF_3)_2(OH)$)のホモポリマーを調製するためのカチオン性金属対錯体の使用。

ガラスバイアルAにアリルパラジウムクロリドダイマー(19.2mg、0.052ミリモル)を入れた。 C_6H_5Cl (1mL)を添加すると、ほぼ無色の溶液と黄色固体が形成された。ガラスバイアルBにリチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートエーテラート(86.8mg、0.104ミリモル)を入れた。 C_6H_5Cl (1mL)を添加すると、黄褐色溶液が形成された。ガラスバイアルCにトリ(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(67.3mg、0.104ミリモル)を入れた。 C_6H_5Cl (1mL)を添加すると、無色透明溶液が形成された。ガラスバイアルB中の溶液をガラスバイアルA中の溶液と混合すると、透明黄褐色溶液が形成され、これをガラスバイアルA中で保存した。ガラスバイアルBを C_6H_5Cl (1mL)でリーンし、該溶液をガラスバイアルAに添加した。混合物を室温で1分間攪拌した。ガラスバイアルC中の溶液をガラスバイアルAに添加すると、透明黄褐色溶液が形成された。ガラスバイアルCを C_6H_5Cl (1mL)でリーンし、溶液をガラスバイアルAに添加した。混合物を室温で攪拌し、これを触媒溶液Aと標識した。15mLセラムボトルにクロロベンゼン(2ミリモル)を入れ、これをゴム製セプタムで密封し、ドラフトに移した。5-R-ノルボルネン(3ミリモル、受け取ったまま使用)をシリジンによりボトル中に注入した。触媒溶液A(0.5mL)をモノマー溶液に添加すると、透明淡黄色溶液が形成された。反応混合物を90で15分間攪拌すると、黄色固体になり、これをメタノール(約100mL)で洗浄し、濾過により単離し、真空下で一夜乾燥した。

実施例20～30において特に記載しない限り、全ての操作は大気中窒素を含有するグローブボックス中で行った(O_2 5ppm未満、 H_2O 2ppm未満)。ペンタン、ヘキサン、ジエチルエーテル、およびテトラヒドロフラン(THF)を使用前に3モレキュー

10

20

30

40

50

ラシーブ上で乾燥し、窒素でスパージした。ジクロロメタンを窒素下アルミナのカラムを通してにより精製した。セライトを125で一夜乾燥した。水素化ナトリウムをヘキサンで洗浄して鉱油を除去し、使用前に真空中で乾燥した。使用前にメチルアルミノキサンからトルエンを真空中で除去して、白色粉末を得た。

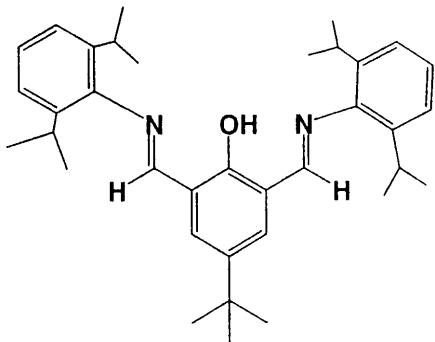
【0250】

実施例20

4-tert-ブチル-2,6-ビス-[(2,6-ジイソプロピル-フェニルイミノ)-メチル]フェノールの調製。

4-tert-ブチル-2,6-ビス-[(2,6-ジイソプロピル-フェニルイミノ)-メチル]フェノールは次の化学構造を有する：

【化34】



10

20

4-tert-ブチル-2,6-ジホルミルフェノール(5g、24.2ミリモル)を、テフロン(登録商標)コーティングされたマグネチック攪拌子を含み、コンデンサーとディーン・スタークトラップを備えた250mL丸底フラスコ中にはかり取った。トルエン(50mL)をフラスコに添加し、続いて2,6-ジイソプロピルアニリン(10g、56.4ミリモル)を添加した。50mLのトルエンを反応混合物に追加し、続いてp-トルエンスルホン酸一水和物(0.046g、0.24ミリモル)を添加した。反応混合物を短時間窒素でスパージし、次いで静圧の窒素をコンデンサーの頭頂部に加えた。反応を40時間還流した。ディーン・スターク装置中にトラップされた湿潤トルエンをドレンし、次いで反応をさらに8時間還流した。約50mLのトルエンを反応混合物から蒸留により除去すると、後に濃オレンジ色溶液が残った。溶媒の残りを真空中で除去して、濃厚な明黄色油状物を得、これはゆっくり結晶化し、鮮やかな黄色の結晶となった。約4gの粗生成物を200mLの熱エタノール中に溶解させることにより生成物を再結晶させた。溶液をカニューレからもう一つのフラスコへ濾過し、窒素下で室温に冷却した。結果として得られる明黄色針状晶を5mLの冷エタノールで2回洗浄し、次いで真空中で乾燥した。結晶の¹H NMRスペクトルは、所望の生成物と一致した。¹H NMR(d-クロロホルム、500MHz)：1.2(d、24H、CH₃)、1.42(s、9H、tert-ブチル)、3.02(7重線、4H、CH)、7.2-8.7(m、10H、アリール+イミン)、13.3(s、1H、OH)、ppm。

30

40

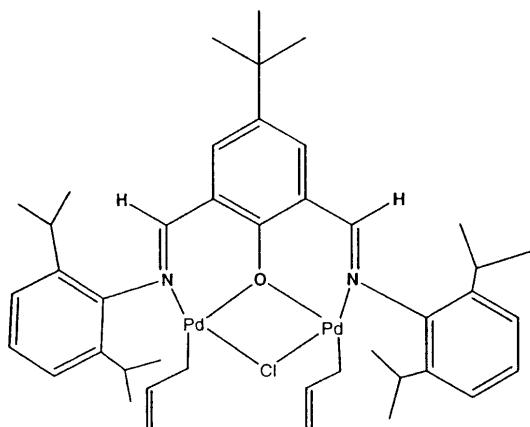
【0251】

実施例21

M¹およびM²がどちらもパラジウムであり、L¹およびL²がどちらも存在せず(すなわち、下付き文字a、b=0)、R¹およびR²がどちらもアリルであり、Yがクロリドであり、WCA⁻がヘキサフルオロリン酸塩であり、L³が4-tert-ブチル-2,6-ビス-[(2,6-ジイソプロピル-フェニルイミノ)-メチル]フェノキシドである本発明の前駆錯体の調製。

実施例21の前駆錯体の化学構造は次の通りである：

【化35】



10

4 - t e r t - プチル - 2 , 6 - ビス - [(2 , 6 - ジイソプロピル - フェニルイミノ) - メチル] - フェノール (0 . 2 g 、 0 . 381 ミリモル) を、 50 mL ジャー中、 THF (10 mL) 中に溶解させた。別に、水素化ナトリウム (0 . 0114 g 、 0 . 476 ミリモル) を THF (10 mL) 中でスラリー化した。リガンド溶液を水素化ナトリウムスラリーに添加した。直ちに気体の発生が観察された。20分後、セライトを通して混合物を真空濾過した。セライトを 10 mL の THF でリinzした。合わせた濾液を真空下で濃縮乾固した。残留物を 10 mL のジエチルエーテル中に溶解させた。別に、 5 mL のジエチルエーテル中でアリルパラジウムクロリドダイマー (0 . 130 g 、 0 . 355 ミリモル) の懸濁液を調製した。ナトリウム塩溶液をパラジウム含有スラリーに添加した。室温で 4 時間攪拌して反応させた。セライトを通して物質を濾過した。溶媒が透明になるまでセライトをジエチルエーテルでリinzした。濾液を真空下で濃縮した。ペンタン (10 mL) を添加し、次いで真空下で除去して、 ¹ H NMR スペクトルが所望の生成物と一致する明黄色粉末を得た。

20

【0252】

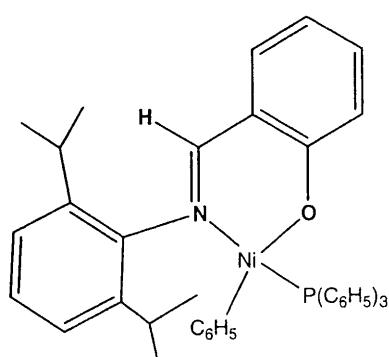
実施例 22

M^1 がニッケルであり、 M^2 がパラジウムであり、 L^1 が存在せず (すなわち、下付き文字 $a = 0$) 、 L^2 がトリフェニルホスフィンであり、 R^1 がフェニルであり、 R^2 がアリルであり、 WCA^- がヘキサフルオロリン酸塩であり、 L^3 が 2 - [(2 , 6 - ジイソプロピル - フェニルイミノ) - メチル] フェノキシドである本発明のカチオン性錯体の調製。

30

(Sal) Ni (C₆H₅) (P (C₆H₅)₃) の化学構造は次の通りである：

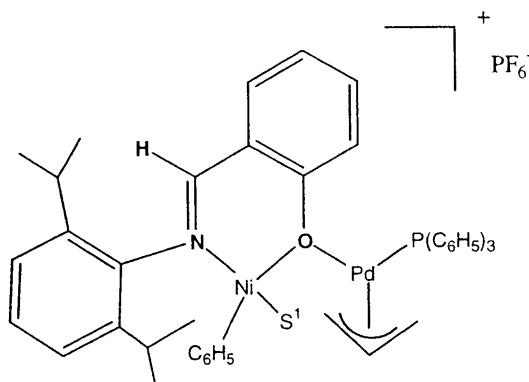
【化36】



40

実施例 22 のカチオン性錯体の化学構造式は次の通りである (S¹ は反応性リガンドを表す) :

【化37】



Wang, C. ら、Organometallics, 1998, 17, 3149-3151 の文献の方法に従って、2-[(2,6-ジイソプロピル-フェニルイミノ)-メチル] フェノール (Sal-H) および (Sal)Ni(C₆H₅) (P(C₆H₅)₃) を調製した。テフロン (登録商標) コーティングされた攪拌子を備えた、オープン乾燥された 1 オンスのガラスバイアル中に (Sal)Ni(C₆H₅) (P(C₆H₅)₃) (0.100 g, 0.15 ミリモル) を秤取した。錯体を 5 mL の冷塩化メチレン (-35) で希釈して、赤/黒色溶液を得た。別に、アリルパラジウムクロリドダイマー (0.027 g, 0.07 ミリモル) を、オープン乾燥された 1 オンスのバイアル中、約 2 mL の冷塩化メチレン中に溶解させて、明黄色溶液を得た。第三のバイアル中、ヘキサフルオロリリン酸銀 (0.037 g, 0.15 ミリモル) を 2 mL の冷塩化メチレン中に溶解させた。アリルパラジウムクロリドダイマー溶液を (Sal)Ni(C₆H₅) (P(C₆H₅)₃) 溶液に添加し、バイアルを 2 mL の塩化メチレンでリーンスした。銀塩溶液を次いで添加し、バイアルを 2 mL の塩化メチレンでリーンスした。暗色沈殿が直ちに溶液から沈殿した。約 5 分後、反応バイアルを -35 のフリーザー中に入れた。約 15 分後、セライトを通して反応混合物を濾過し、赤褐色濾液を真空中で濃縮乾固した。生成物をペンタンで洗浄し、ミディアムフリット上で真空中で濾過して、赤褐色粉末と明黄色濾液を得た。粉末をドライボックス中 4 時間真空中で乾燥した。赤/褐色物質を 1 オンスのオープン乾燥されたバイアル中に集めた。赤/褐色粉末はトルエン中に本質的に不溶性であった。対照的に、(Sal)Ni(C₆H₅)P(C₆H₅)₃ はトルエン中に容易に溶解し、明黄色溶液を得た。赤/褐色物質の¹H および³¹P NMR スペクトルは、d₆-アセトン中で測定すると、所望の生成物と一致した。

【0253】

実施例 2 3

実施例 2 1 の前駆錯体を活性化することにより触媒されるエチレンの重合によるエチレンのホモポリマーの調製。

メチルアルミニオキサン (117 mg) およびトルエン (4 mL) を、メカニカルスターを備えたスチール製圧力容器のガラスライナー (8 mL 容量) に入れた。圧力容器を密封し、80 に加熱した。エチレン圧 (350 psig) を導入した。オープン乾燥された気密性シリンジを用いて実施例 2 1 の前駆錯体 (0.25 mL のトルエン中 8 マイクロモル) を圧力容器に注入した。0.75 mL のトルエンをシリンジにより添加して、注入孔をリーンスした。これらの反応条件下で 2 時間、重合を進行させた。この後、リアクターをベントし、ガラスライナーの内容物を、塩酸で酸性化したメタノールに添加した。一夜攪拌後、沈殿したポリマーを真空中で一夜乾燥した。乾燥ポリマー (0.11 g) を 1 オンスのバイアル中に集めた。物質の小サンプルを示差走査熱量分析 (DSC) により分析した。このサンプルについて、融解転移 (T_m) = 132 、融解熱 (H_f) = 147 J/g が測定された。

10

20

30

40

50

【0254】

実施例24

M^1 および M^2 がどちらもパラジウムであり、 L^1 および L^2 がどちらもトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトであり、 R^1 および R^2 がどちらもアリルであり、WCA⁻ がヘキサフルオロアンチモン酸塩であり、 L^3 がクロリドである本発明のカチオン性錯体の調製。

アリルパラジウムクロリドダイマー(0.5 g、1.37ミリモル)を、オーブン乾燥された1オンスのバイアル中、5 mLの塩化メチレン中に溶解させた。別に、ヘキサフルオロアンチモン酸銀(0.469 g、1.367ミリモル)を5 mLの塩化メチレン中に溶解させた。銀塩含有溶液を明黄色パラジウム含有溶液に添加して、レモン黄色のスラリーを得た。銀塩溶液を含有するバイアルを3 mLの塩化メチレンでリンスした。リンス液を反応混合物に添加した。室温で15分間攪拌して反応させた。一方、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(1.77 g、2.73ミリモル)を5 mLの塩化メチレン中に溶解させ、次いで反応混合物に添加した。バイアルを3 mLの塩化メチレンでリンスし、リンス液を反応に添加した。リガンドを添加すると、重い沈殿の多くが溶液中で消滅した。15分間攪拌し反応させた。反応混合物を次いでミディアムフリットを通して真空濾過した。均一な黄色濾液を真空下で濃縮乾固して、粘着性黄色固体を得た。ペンタン(5 mL)を残留物に添加して、暗黄色溶液を得た。重い白色沈殿が15分かかって形成された。白色固体をペンタンで希釈し、ミディアムフリットを通して真空濾過した。固体を真空下で1時間乾燥した(収量 = 2.24 g = 88%)。¹H NMR (d₆-アセトン、500 MHz) : 1.27 (s, 54 H, tert-ブチル)、1.53 (s, 54 H, tert-ブチル)、3.12 (br s, 2 H, アリル)、3.51 (t, 2 H, アリル)、4.10 (br s, 2 H, アリル)、4.18 (br s, 2 H, アリル)、5.67 (m, 2 H, アリル)、7.25 (d, 6 H, アリル)、7.5 (s, 6 H, アリール)、7.65 (d, 6 H, アリール) ppm。³¹P {¹H, ¹³C} NMR : 118 (s) ppm。

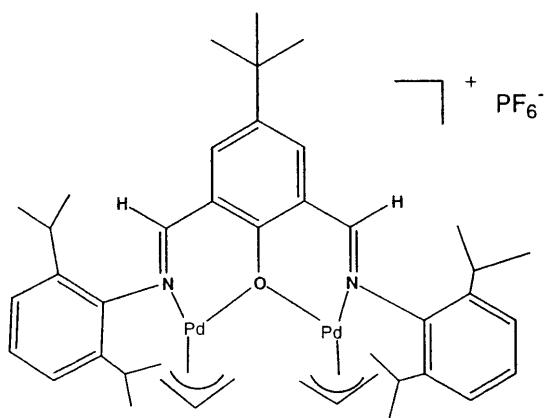
【0255】

実施例25

M^1 および M^2 がどちらもパラジウムであり、 L^1 および L^2 がどちらも存在せず(すなわち、下付き文字 a、b = 0)、 R^1 および R^2 がどちらもアリルであり、WCA⁻ がヘキサフルオリン酸塩であり、 L^3 が4-tert-ブチル-2,6-ビス[(2,6-ジイソプロピルフェニルイミノ)-メチル]-フェノキシドである本発明のカチオン性金属対錯体の調製。

実施例24の前駆錯体の化学構造は次の通りである：

【化38】



4-tert-ブチル-2,6-ビス[(2,6-ジイソプロピル-フェニルイミノ)-メチル]-フェノキシド 50

) - メチル] フェノール (0.300 g、0.572 ミリモル) を、50 mL ジャー中、THF (10 mL) 中に溶解させた。別に、水素化ナトリウム (0.0172 g、0.715 ミリモル) を THF (10 mL) 中でスラリー化した。リガンド溶液を水素化ナトリウムスラリーにゆっくりと添加した。直ちに気体の発生が観察された。20 分後、セライトを通して混合物を真空濾過した。セライトを 10 mL の THF でリーンした。合わせた濾液を真空下で濃縮乾固した。残留物を 10 mL の塩化メチレン中に溶解させた。別に、5 mL の塩化メチレン中でアリルパラジウムクロリドダイマー (0.200 g、0.547 ミリモル) およびヘキサフルオロリン酸銀 (0.138 g、0.547 ミリモル) の溶液を調製した。銀塩溶液をパラジウム含有溶液に添加して、黄色スラリーを得た。10 分後、4-tert-ブチル-2,6-ビス-[(2,6-ジイソプロピル-フェニルイミノ) - メチル] - フェノールのナトリウム塩を含有する溶液にスラリーを添加した。15 分後、結果として得られるオレンジ色スラリーをセライトを通して濾過し、真空下で濃縮乾固して、明るいオレンジ色の粉末を得た。d₆ - ベンゼン中で測定した¹ H および³¹P NMR スペクトルは所望の生成物と一致した。
10

【0256】

実施例 26

実施例 25 のカチオン性錯体により触媒されるノルボルネンの重合によるノルボルネンのホモポリマーの調製。

トルエン中 4.6 g のノルボルネン (49 重量%) を、テフロン (登録商標) コーティングされたマグネチック攪拌子を備えた、オープン乾燥された 50 mL クリンプトップバイアル中に秤取した。トルエン (10 mL) を容器に添加した。バイアルをセプタムキャップで密封し、ドライボックスから取り出した。バイアルを 50 の温度に調節された水浴中に入れた。1 mL の塩化メチレン中 7.2 マイクロモルの実施例 25 のカチオン性錯体をシリジにより添加した。4 時間後、バイアルの内容物をメタノールに添加し、一夜攪拌した。ポリマーを真空濾過により集め、60 の真空オープン中で一夜乾燥した (収量 = 1.35 g)。ポリマーは周囲温度でクロロホルム中に本質的に不溶性であった。
20

【0257】

実施例 27

実施例 21 の前駆錯体を活性化することにより触媒されるノルボルネンの重合によるノルボルネンのホモポリマーの調製。
30

リチウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートエーテラート (2 mg、2.9 マイクロモル) を、テフロン (登録商標) コーティングされたマグネチック攪拌子を備えた、オープン乾燥された 50 mL クリンプトップバイアル中に入れた。トルエン中 2.81 g のノルボルネン (79 重量%) を添加し、続いてトルエン (10 mL) を添加した。バイアルをセプタムキャップで密封し、ドライボックスから取り出した。バイアルを 50 に調節された水浴中に入れた。0.25 mL のトルエン中 1.2 マイクロモルの実施例 21 のカチオン性錯体をシリジにより添加した。15 時間後、バイアルの内容物をメタノールに添加し、一夜攪拌した。ポリマーを真空濾過により集め、60 の真空オープン中で一夜乾燥した (収量 = 2.47 g)。ポリマーは周囲温度でクロロホルム中に本質的に不溶性であった。
40

【0258】

実施例 28

実施例 21 の前駆錯体を活性化することにより触媒されるノルボルネンとエチレンの重合によるノルボルネンとエチレンのコポリマーの調製。

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 (14.2 mg、16 マイクロモル) およびトルエン (1 mL) を、メカニカルスターを備えたスチール製圧力容器のガラスライナー (容量 8 mL) 中に入れた。圧力容器は密封され、80 に加熱された。オープン乾燥された気密性シリジを使用して、トルエン中 1 mL のノルボルネン (79 重量%) を添加した。トルエン (3.25 mL) を用いて注入孔をリアクター中に洗い流した。エチレン圧 (350 psig) を導入した。オープ
50

ン乾燥された気密性シリンジを使用して、実施例21の前駆錯体（0.25mLのトルエン中8マイクロモル）を圧力容器中に注入した。0.75mLのトルエンをシリンジにより添加して、注入孔をリヌスした。これらの反応条件下で重合を2時間進行させた。この後、リアクターをベントし、ガラスライナーの内容物を塩酸で酸性化されたメタノールに添加した。一夜搅拌後、沈殿したポリマーを真空濾過により集め、メタノールで洗浄した。ポリマーを60℃に加熱された真空オーブン中で一夜乾燥した。乾燥ポリマー（0.39g）を1オンスのバイアル中に集めた。該物質の小サンプルを示差走査熱量分析（DSC）により分析した。このサンプルについて、ガラス転移温度（T_g）=76℃が測定された。ポリマーは周囲温度でクロロホルム中に完全に溶解した。ポリマーの¹H NMRスペクトルの分析は、55モル%ノルボルネンと45%エチレンの組成を示した。

10

【0259】

実施例29

実施例24のカチオン性錯体により触媒されるノルボルネンの重合によるノルボルネンのホモポリマーの調製。

トルエン中2.81gのノルボルネン（79重量%）を、テフロン（登録商標）コーティングされたマグネチック搅拌子を備えた、オーブン乾燥された30mLクリンプトップバイアル中に秤取した。トルエン（10mL）をバイアルに添加し、これを次いでセブタムキャップで密封し、ドライボックスから取り出した。バイアルを50℃の温度に調節された水浴中に入れた。実施例24のカチオン性錯体（1mLの塩化メチレン中5マイクロモル）をシリンジにより添加した。2時間後、バイアルの内容物をメタノールに添加した。ポリマーを真空濾過により集め、65℃の真空オーブン中で一夜乾燥した（収量=2.43g）。ポリマーは周囲温度でクロロホルム中に本質的に不溶性であった。

20

【0260】

実施例30

実施例24のカチオン性錯体により触媒されるエチレンの存在下でのノルボルネンの重合によるノルボルネンのポリマーの調製。

トルエン中2mLのノルボルネン（49重量%）およびトルエン（1mL）を、メカニカルスターラーを備えたスチール製圧力容器のガラスライナー（容量8mL）中に入れた。圧力容器を密封し、50℃に加熱した。オーブン乾燥された気密性シリンジを使用してトルエン（1mL）を添加した。エチレン圧（350psig）を導入した。実施例24のカチオン性錯体（1mLの塩化メチレン中7.2マイクロモル）をシリンジにより圧力容器に注入した。トルエン（1mL）をシリンジにより添加して、注入孔をリヌスした。これらの反応条件下で2時間、重合を進行させた。この後、リアクターをベントし、ガラスライナーの内容物を、メタノールに添加した。一夜搅拌後、沈殿したポリマーを真空濾過により集め、メタノールで洗浄した。ポリマーを60℃に加熱された真空オーブン中で一夜乾燥した。乾燥ポリマー（0.81g）を1オンスのバイアル中に集めた。該物質の小サンプルを示差走査熱量分析（DSC）により分析した。このサンプルについて、ガラス転移点（T_g）=242℃が測定された。ポリマーは周囲温度でクロロホルム中に完全に溶解した。GPC分析により、M_n=1300、M_w=7300、M_w/M_n=5.6であることが明らかになった。

30

【0261】

実施例31

本発明の方法に従った、触媒組成物の調製法、およびノルボルネンのホモポリマーおよびノルボルネンとメチルアクリレートのコポリマーを調製するための該触媒組成物の使用。

第一半（金属対）前駆錯体の調製：ドライボックス中-35℃で清浄な乾燥40mLセラムバイアルに：0.2g（1.34ミリモル）のメタリルニッケルクロリド；および0.375g（1.34ミリモル）のP₂C₁₂H₂₆+15mLのテトラヒドロフラン（THF）を添加した。別のバイアル中に、0.46g（1.34ミリモル）のAgSbF₆+10mL THFを量り取った。メタリルニッケルクロリド溶液を第一のバイアルに添加した後

40

50

、バイアルの内容物をドライボックスフリーザー中 - 35 に冷却した。このバイアルに、攪拌しながら PCy_3 を含有する溶液をゆっくりと添加し、これもフリーザー中で - 35 に冷却した。暗褐色固体が直ちに溶液から沈殿し始めた。結果として得られる混合物を 15 分間攪拌し、その後、これを 100 mL Kjeldahl フラスコに移し、THF を真空下で除去した。フラスコを次いでドライボックス中に戻し、20 mL の CH_2Cl_2 で固体を抽出し、セライト上で濾過し、追加の 10 mL の CH_2Cl_2 でリーンスした。黄／褐色液体を次いで 100 Kjeldahl フラスコ中に移し、真空を用いて約 2 mL に濃縮した。その後、30 mL のジエチルエーテルを添加すると、オレンジ／褐色固体が沈殿した。この物質を濾過により単離し、過剰のジエチルエーテルで洗浄し、真空下で乾燥し、メタリル $\text{Ni-PCy}_3^+ \text{SbF}_6^-$ と同定した。 10

【0262】

第一半（金属対）前駆錯体の第二半（金属対）前駆錯体との反応：

ドライボックス中清浄な乾燥 5 mL セラムバイアルに、9.1 mg (14.4 マイクロモル) のメタリル $\text{Ni-PCy}_3^+ \text{SbF}_6^-$ および 6.6 mg (14.4 マイクロモル) のアリル $\text{PdCl-PCy}_3^+ 2.0$ mL の CH_2Cl_2 を添加した。バイアルを混合した（約 3 分間振とうしながら）。結果として得られる溶液はオレンジ／褐色であり、溶液 A と確認された。 20

【0263】

溶液 A を用いたノルボルネンの単独重合

ドライボックス中清浄な乾燥 50 mL セラムバイアル（攪拌子を備える）に、2.8 g (14.6 ミリモル) のノルボルネン（トルエン中 49 重量%）；および 8.0 mL のトルエンを添加した。バイアルを 55 の水浴中に入れ、平衡化させた。平衡後、1.0 mL の前記項からの溶液 A (7.2 マイクロモル Ni および Pd) をシリジンにより注入した。反応を 18 時間進行させ、その後、0.5 mL の酸性化メタノール (10 重量% HCl) を添加することにより終結させた。結果として得られる溶液を 200 mL の高速で攪拌されたメタノール中で沈殿させた。60 分間攪拌後、混合物を濾過し、過剰のメタノールで洗浄し、真空下、60 で 18 時間乾燥した。白色固体としてのポリマーの収量は 1.35 g であった。 30

【0264】

溶液 A を用いたノルボルネンとメチルアクリレートの共重合

ドライボックス中清浄な乾燥 50 mL セラムバイアル（攪拌子を備える）に：2.3 g (12.0 ミリモル) のノルボルネン（トルエン中 49 重量%）；1.03 g (12.0 ミリモル) のメチルアクリレート；および 8.0 mL のトルエンを添加した。バイアルを 55 の水浴中に入れ、平衡化させた。平衡後、1.0 mL の前記項からの溶液 A (7.2 マイクロモル Ni および Pd) をシリジンにより注入した。反応を 18 時間進行させ、その後、0.5 mL の酸性化メタノール (10 重量% HCl) を添加することにより終結させた。結果として得られる溶液を 200 mL の高速で攪拌されたメタノール中に沈殿させた。60 分間攪拌後、混合物を濾過し、過剰のメタノールで洗浄し、真空下、60 で 18 時間乾燥した。白色固体としてのポリマーの収量は 0.22 g であった。メチルアクリレートの取り込みは、 $^1\text{H NMR}$ により、63.5 モル% であり、 $M_w = 36,000$ 、 $M_n = 24,000$ 、 $M_w/M_n = 1.5$ であることが確認された。 40

【0265】

実施例 32

本発明の方法に従って、ノルボルネン、1-オクテンおよびメチルアクリレートのターポリマーを調製するための触媒カチオン性金属対錯体の使用。

ガラスバイアル A にアリルパラジウムクロリドダイマー (38.4 mg、0.104 ミリモル) を入れた。 CH_2Cl_2 (1 mL) を添加すると、透明黄色溶液が形成された。ガラスバイアル B にリチウムテトラキス（ベンタフルオロフェニル）ボレートエーテラート (173.6 mg、0.208 ミリモル) を入れた。 CH_2Cl_2 (2 mL) を添加すると、黄褐色溶液が形成された。ガラスバイアル C にトリス (2,4-ジ-tert-ブ 50

チルフェニル)ホスファイト(134.6mg、0.208ミリモル)を入れた。CH₂Cl₂(2mL)を添加すると、無色透明溶液が形成された。ガラスバイアルB中の溶液をガラスバイアルA中の溶液と混合すると、黄褐色溶液と白色微細粒子が形成され、これをガラスバイアルA中で保存した。ガラスバイアルBをCH₂Cl₂(2mL)でリンスし、該溶液をガラスバイアルAに添加した。混合物を室温で1分間攪拌した。ガラスバイアルC中の溶液をガラスバイアルAに添加すると、黄褐色溶液と白色微細粒子が形成された。ガラスバイアルCをCH₂Cl₂(2mL)でリンスし、溶液をガラスバイアルAに添加した。混合物を室温で攪拌し、これを触媒溶液Aと標識した。50mLセラムボトルに全量のNB(12ミリモル、トルエン中にあらかじめ溶解、79重量%)、MA(12ミリモル)、1-オクテン(30ミリモル)およびトルエン(1mL)を入れると、無色透明溶液が形成された。反応混合物をゴム製セプタムで密封し、ドラフトに移した。触媒溶液A(0.5mL)を添加すると、透明な淡黄色溶液が形成された。1分後、触媒を添加し、ドラフト中、水浴を用いて、全混合物を50で攪拌した。3時間後、反応混合物は透明で、黄色に見え、これをメタノール(約150mL)で急冷し、固体を濾過により分離し、真空下、65で一夜乾燥して、黄色固体(98mg)を得た。¹H NMR分析により、生成物は9(ノルボルネン)：12(1-オクテン)：79(メチルアクリレート)のモル比を有することが明らかになった。GPC実験は単モード形パターンを示した：Mw 68400、Mn 47300、Mw/Mn 1.5。

【0266】

実施例33

本発明の方法に従って、アクリレート、ノルボルネン、および置換ノルボルネンのターポリマーを調製するための触媒カチオン性金属対錯体の使用。

ガラスバイアルAにアリルパラジウムクロリドダイマー(15.0mg、41マイクロモル)を入れた。CH₂Cl₂(1mL)を添加すると、黄色溶液が形成された。ガラスバイアルBにリチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートエーテラート(34.2mg、41マイクロモル)を入れた。CH₂Cl₂(1mL)を添加すると、黄褐色溶液が形成された。ガラスバイアルCにトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(53.1mg、82マイクロモル)を入れた。CH₂Cl₂(1mL)を添加すると、無色透明溶液が形成された。ガラスバイアルB中の溶液をガラスバイアルA中の溶液と混合すると、透明黄褐色溶液が形成され、これをガラスバイアルA中で保存した。ガラスバイアルBをCH₂Cl₂(1mL)でリンスし、該溶液をガラスバイアルAに添加した。混合物を室温で1分間攪拌した。ガラスバイアルC中の溶液をガラスバイアルAに添加して、透明黄色溶液を得た。ガラスバイアルCをCH₂Cl₂(1mL)でリンスし、溶液をガラスバイアルAに添加した。混合物を室温で攪拌し、これを触媒溶液Aと標識した。100mLセラムボトルにヘキサフルオロイソプロパノールノルボルネン(12.5ミリモル)、tert-ブチルアクリレート(12.5ミリモル)および1-オクテン(25ミリモル)を入れた。触媒溶液A(5mL)を反応混合物に添加すると、透明な淡黄色溶液が形成され、これをゴム製セプタムで密封し、ドラフトに移した。触媒を添加した約5分後、ドラフト中水浴を用いて反応混合物を50で攪拌した。118時間後、反応混合物は透明で黄色であり、これをメタノールで急冷した。揮発性成分を真空下、周囲温度で一夜除去して、淡黄色固体(430mg)を得た。¹³C NMR分析により、生成物は24(ヘキサフルオロイソプロパノールノルボルネン)：15(1-オクテン)：61(tert-ブチルアクリレート)のモル比を有することが明らかになった。GPC実験は、単モード形パターンを示した：Mw 30000、Mn 23000、Mw/Mn 1.3。

フロントページの続き

(72)発明者 ブライアン・レスリー・グッダル

アメリカ合衆国ペンシルバニア州 19002, アンプラー, ア巴拉チア・ロード・1259

(72)発明者 ジェニファー・リン・ペトフ

アメリカ合衆国ペンシルバニア州 19067, ヤードリー, シナバー・レーン・282

(72)発明者 ハン・シェン

アメリカ合衆国ペンシルバニア州 19446, ランズデール, イースト・メイン・ストリート・757, アパートメント・エイチ301

F ターム(参考) 4J100 AA02Q AA03P AA04P AA16P AA19R AB02P AB03P AB16P AC03P AC04P

AC24P AJ02P AK32P AL03Q AM02P AM15P AR05P AR11P AR11Q AR11R

AS02P AS03P AT02P CA01 CA04 CA05 DA01 DA04 FA10 JA58

4J128 AA01 AB00 AC45 AC48 BA01B BB00B BB01B BC12B BC15B BC25B

EA01 EB02 EB04 EB05 EB07 EB09 EB13 EB14 EB16 EB21

EB22 EB23 EB24 EB25 EB26 EC01 EC02 EC04 FA02 GA01

GA06

【 外国語明細書 】

2005068424000001.pdf

2005068424000002.pdf

2005068424000003.pdf