【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第３区分
【発行日】平成17年10月6日(2005.10.6)

【公表番号】特表2001-512521(P2001-512521A)
【公表日】平成13年8月21日(2001.8.21)
【出願番号】特願平10-536949
【国際特許分類第７版】
　Ｃ０８Ｆ　 4/64
　Ｃ０８Ｆ　 4/645
　Ｃ０８Ｆ　10/00
【ＦＩ】
　Ｃ０８Ｆ　 4/64
　Ｃ０８Ｆ　 4/645
　Ｃ０８Ｆ　10/00

【手続補正書】
【提出日】平成17年2月22日(2005.2.22)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】補正の内容のとおり
【補正方法】変更
【補正の内容】

手　続　補　正　書

平成１７年２月２２日

特許庁長官　　殿

適

１　事件の表示

平成１０年特許願第５３６９４９号

２　補正をする者

名　称　　エクソンモービル・ケミカル・パテンツ・インク

３　代　理　人

住　所　　東京都千代田区永田町１丁目１１番２８号

相互永田町ビルディング ８階

電話　3581-9371

氏　名　　（7101）弁理士　山　崎　行　造

４　補正対象書類名

明細書及び請求の範囲

５　補正対象項目名

明細書及び請求の範囲

６　補正の内容

別紙全文訂正明細書のとおり。

特許庁 17.2.23 出願支援課 受付

全文訂正明細書

架橋ビス（アリールアミド）第４族触媒化合物からのオレフィンコポリマー

本発明の分野

本発明は、少なくとも１つのジェム状二置換オレフィンモノマーを含有するα－オレフィンコポリマー及びそれらを調製するための重合方法に関する。より詳細には、本発明は、α－オレフィンとジェム状二置換オレフィンモノマーとを、架橋ビス（アリールアミド）第４族触媒化合物の存在下で共重合させる方法及びそれにより得られるポリマーに向けられている。

本発明の背景

挿入（又は配位）重合は、エチレン、α－オレフィン、非共役ジオレフィン及び環状オレフィンのポリマー及びコポリマーを調製するための周知の化学反応連鎖である。特に、第４族メタロセン触媒系を用いる配位重合は、現在では周知である。伝統的なチーグラーモノマー、例えばエチレン、及びプロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン及び１－オクテンのようなα－オレフィンは、リガンドとして少なくとも１つのη－５結合シクロペンタジエニルリガンド及び２つの１価アニオン性リガンドを有し、その１価リガンドが、オレフィン挿入重合が可能な活性化触媒化合物が形成されるように共触媒化合物により抽出され得る、第４族遷移金属の存在下で、容易に重合する。

イソブチレンのようなジェム状二置換オレフィンモノマーは、大部分、挿入又は配位メカニズムによる重合をすることができないと考えられてきた。「挿入重合（Insertion Polymerization）」、*Encycl. of Polm. Sci. and Eng.* Vol. 8, p. 175（Wiley Interscience, 1988）に関する章においては、「…１，１－二置換α－オレフィンは、ホモ重合もせず、他のモノオレフィンとの共重合もしない。」と述べられている。その代わり、このような二置換α－オレフィンは、典型的には、カルボカチオンの生成を開始することが知られているルイス酸触媒系を用いるカルボカチオン性又はカチオン性重合により、重合及び共重合する。しかし、エチレ

ンはカチオン性技術により容易に重合しないため（Kennedy, J. P., *Carbocationic Polymerization of Olefins: A Critical Inventory*, p.53 et seq. (John Wiley & Sons, 1975）を参照されたい）、二置換α－オレフィンとのエチレンコポリマーは、ほとんど知られていない。

当業界におけるこの先入観にもかかわらず、ある種のエチレン－イソブチレンコポリマーが例示されていた。ＷＯ９５／２９９４０の実施例Ｅには、共にトリフェニルメチルテトラキス（パーフルオロフェニル）ボロン（triphenylmethyltetrakis (perfluorophenyl) boron）によって活性化されているビス－（シクロペンタジエニル）ハフニウムジメチルとビス－（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチルとを用いる、イソブチレンとエチレンとの両方の－２０℃におけるホモ重合と同時に進行するエチレン／イソブチレン共重合が記載されている。エチレン－イソブチレンコポリマーの生成量は、総ポリマー生成物の１.３重量%未満であった。メチルアルモキサンを用いて活性化された場合にエチレン－ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドを用いる３０℃及び５０℃での２－メチルプロペン（イソブチレン）とエチレンとの共重合は、W. Kaminsky, et al. の「Isotactic Polymerization of Olefins with Homogeneous Zirconium Catalysts」, *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*, p. 291, 296 (Springer-Verlag, 1988)に報告された。イソブチレンの取り込みは、２.８モル%未満であると報告されており、唯一の実施例では１.３５モル%と記載されている。

非メタロセンビス（アミド）第４族触媒化合物もまた、当業界においてα－オレフィン重合について公知である。米国特許第５,３１８,９３５号には、α－オレフィンの挿入重合をすることができる第４族金属の架橋及び非架橋ビスアミド遷移金属触媒化合物が記載されている。その実施例には、エチレン、プロピレン、１－ブテン、及び１－ヘキセンのα－オレフィンコポリマー及びホモポリマーが記載されている。米国特許第４,７７４,３０１号には、式ＺｒＸＲ$_3$（式中、Ｒ基は、１又は２以上の－ＮＲ’$_2$基を含有していてもよく、Ｒ’は炭素原子１２個までのアルキル又はアリールである）に相当するジルコニウム触媒化合物が記載されている。しかし、ビニル芳香族モノマー及びそれらの高度にシンジオタクチ

ックなポリマーについての重合能力は、シンジオタクチックポリスチレンのためのジルコニウムテトラーｎープロポキシドについてのみ記載され、例示されている。「シングルサイト」オレフィン重合について提案された架橋ビス（アリールアミド）第４族化合物は、D. H. McConville, et al., *Organometallics* 1995, 14, 5478-5480 に記載されている。合成方法及び化合物の特徴が記載されている。D. H. McConville, et al., *Macromolecules* 1996, 29, 5241-5243 に示されている更なる研究においては、ルイス酸共触媒での活性化に際し１－ヘキセンの重合のための活性触媒を提供する架橋ビス（アリールアミド）第４族化合物が記載されている。これらの文献の各々を、米国特許実務の目的に関して参照により援用する。

前記のことを鑑みて、ジェム状二置換オレフィンを取り込むポリオレフィンの製造の付加的な手段は、非常に望ましい。α－オレフィン及びジェム状二置換オレフィンを含み、場合によっては他の重合可能なオレフィン性不飽和モノマーをも含むコポリマー組成物は、多くの適用において有用な新規な組成物を提供する。それは、分別により１－ブテン及びイソブチレンの混じり合った流れが生成され得る石油精製方法における本来の供給材料構成を経済的に利用する機能をも提供する。

発明の開示

したがって、本発明は、α－オレフィンと少なくとも１つのジェム状二置換オレフィンモノマーとを、挿入重合条件下で、架橋ビス（アリールアミド）第４族触媒化合物と接触させることを含むことを特徴とする、少なくとも１つのジェム状二置換オレフィンモノマーを含有するα－オレフィンコポリマーを調製するための重合方法である。本発明は、１又は２以上のC_3～C_{20}ポリ－α－オレフィンセグメント及び共重合したジェム状二置換オレフィンモノマーを含む実質的にランダムなオレフィンコポリマーを含む。

本発明及び例の説明

本発明のオレフィンモノマーは、典型的には、１又は２以上のα－オレフィン

及びジェム状二置換オレフィンモノマーを含み、場合によっては１又は２以上の他の配位重合可能なモノマーをも含む、実質的にランダムなオレフィンコポリマーとなる。「実質的にランダム」という用語は、本発明のコポリマーを説明するために用いる場合、コポリマーが、（Ｂ）オレフィンポリマー連鎖によりランダムに中断された（Ａ）エチレン又はα－オレフィン及びジェム状二置換オレフィンモノマーを含む交互コモノマー構造の連鎖を含み、少なくとも１つのエチレン又はα－オレフィンモノマーが各々の取り込まれたジェム状二置換オレフィンモノマーの間に取り込まれるという特徴的な特色を有することを意味する。エチレンコポリマーは、ランダムに取り込まれた－（Ｅ－Ｇ）$_a$－及び－（Ｅ）$_b$－連鎖（式中、Ｅは、エチレンから由来する（－CH_2－CH_2－）単位を表し、Ｇは、ジェム状二置換モノマーから由来する（－CH_2－Ｃ（R_3）（R_4）－）単位を表し、R_3及びR_4は、基本的に以下で更に定義するヒドロカルビル基である）を含むコポリマーとして表され得る。ａ及びｂの値は、それぞれコポリマーを構成する各単位のモル分数であり、ａ＋ｂ＝１である。したがって、「ａ」は、０.０３未満～１.００までであることができ、「ｂ」は、０.００～０.９７まで、及びそれ以上であることができる。例えば、イソブチレンが、エチレンに関して高い取り込みを可能にする量で、５０／５０モル％比に近づくような量で、この反応方法においてジェム状二置換モノマーとして利用可能である場合、「ｂ」の値は、ゼロに近づき、ポリマーは、統計的に交互のエチレン及びイソブチレンのコポリマーに近づく。

更に、本発明の方法によれば、実質的にランダムなα－オレフィン／ジェム状二置換モノマーのコポリマー、例えばプロピレン－イソブチレンコポリマーが調製されるように、プロピレン又はより高分子のα－オレフィンを、ジェム状二置換モノマーと共重合させ得ることが見出された。このようなものは、エチレンコポリマーについて上述した特徴を有するが、プロピレン又はより高分子のα－オレフィンがエチレンと置き換わっている。これらのコポリマーは、ランダムに取り込まれた－（Ｐ－Ｇ）$_a$－及び－（Ｐ）$_b$－連鎖（式中、Ｐは、プロピレン又はより高分子のα－オレフィンから由来する分岐又は直鎖単位を表し、Ｇは、ジェム状二置換モノマーから由来する（－CH_2－Ｃ（R_3）（R_4）－）単位を表し、

R_3及びR_4は、基本的に以下で更に定義するヒドロカルビル基である）を含むコポリマーとして表され得る。これらのコポリマー、及び１又は２以上のC_3～C_{20}ポリ－α－オレフィンセグメント及び共重合したジェム状二置換オレフィンモノマーを含むオレフィンコポリマーは、従来の研究、すなわち背景の記載の当業界の研究及び１９９６年５月２１日に出願された係属中の米国出願第０８／６５１,０３０号の両方の観点からみて、特に驚くべきものであった。その研究は、エチレンが、ジェム状二置換オレフィンモノマーとの必要なコモノマーであり、見かけ上、ジェム状二置換オレフィンモノマーの取り込みを可能にするために必要な挿入メカニズムを容易にするために役立つことを教示する。これらの教示は、エチレン以外のオレフィンを用い得るという改変を伴う本発明の方法の能力を説明するものである。

したがって、本発明の触媒化合物を用いて、制限的方法条件としてのエチレンの必要性が克服され、より高分子のオレフィンを含むコポリマーが可能になる。これらのポリマーは、１つの非エチレンオレフィン及び１又は２以上のジェム状二置換オレフィンモノマーのコポリマー、又は２又は３以上の異なる非エチレンオレフィンとジェム状二置換オレフィンモノマーとのポリマーであってもよい。C_3～C_{20}α－オレフィンポリマーセグメントは、本発明のために行われた研究から、非結晶質であるように見える。すなわち、プロキラルなオレフィンは、本発明の触媒化合物を用いて調製されたポリマーセグメント中で立体規則的に配向されていなかった、ということである。

記載したように、本発明にしたがった実質的にランダムなコポリマーは、１又は２以上の配位又は挿入重合可能なモノマーを更に含んでいてもよく、ジェム状二置換オレフィンモノマーはランダムに取り込まれる。例えば、得られるターポリマー（terpolymers）、テトラポリマー等は、ランダムに取り込まれたエチレン、α－オレフィン及び／又は他の配位重合可能なモノマーセグメントをジェム状二置換オレフィンモノマーとともに含むポリマーとして、１つの態様に表され得る。「ランダムに取り込まれた（る）」という用語は、ここで用いる場合、ホモ重合したジェム状二置換オレフィンモノマーセグメントを除外することを意味する。すなわち、いかなるポリマーセグメントにおいても、隣接するジェム状二置換オレ

フィンモノマーがないか、少なくとも、実質的に、ないということである。

本発明のコポリマーにおけるジェム状二置換オレフィンモノマーの取り込みは、方法条件、特に共重合反応において用いられるコモノマーの濃度によって変化するが、従来技術において教示された低レベル、例えばゼロ（コモノマーが存在しない場合）から１.３又は２.８モル％を含むレベルを達成することができ、それらを容易に超えることができ、例えば3.０～約５０モル％であることができる。８～４４モル％の量は、本願において例示されており、代表的なものである。

取り込まれたジェム状二置換オレフィンモノマー又は複数のモノマーのレベル、及びコモノマーの選択によって、本発明にしたがって結晶（エチレンコポリマー）からエラストマー状の範囲のポリマーを調製することができる。「エラストマー」又は「エラストマー状」という用語の使用は、本願において、当業界で認識されているとおりを意味し、これは、コポリマーが大部分非結晶質であり、有意な量の結晶セグメントを含まないこと、例えば１５重量％以下である、ということである。結晶性に関してのエラストマー状エチレンーαーオレフィンコポリマーの典型的な説明は、１９９５年９月２５日に出願された係属中の特許出願第０８／５４５,９７３号に表されており、その教示は米国特許出願実務の目的のために参照により援用される。当業者には明らかなように、あらゆるポリエチレン結晶構造の破壊は、それもまた、もしくは付加的に、本発明の重合触媒とともに共重合することができる他の配位重合モノマーの更なる取り込みによって達成することができる。

αーオレフィンモノマーは、エチレンとともに又はエチレンの代わりに、本発明のコポリマー中に約５０モル％～９９.９モル％の量で存在することができる。したがって、典型的には８～５０モル％のプロピレン含量を有する伝統的なエチレンープロピレンゴムタイプのポリマーは、プロピレンの代わりに、ジェム状二置換モノマー、例えばイソブチレンを用いて調製することができる。他のαーオレフィン及び配位重合可能なモノマーを少量取り込ませてもよく、典型的には２０モル％未満である。更に、１又は２以上のジェム状二置換モノマー及びC_3～C_{20}αーオレフィンのみ、それに加えて少量の他の配位重合可能なモノマー

を含むコポリマーを調製することができる。ジェム状二置換モノマーが上述のモル量で存在する限りにおいて、それらを含むポリマーは、１又は２以上のC_3～C_{20}α－オレフィン、例えば５０～９０モル％のα－オレフィンとして残りの量を有することができる。

本発明のコポリマーは、約３００～３００,０００ダルトン、典型的には約７００～２００,０００ダルトン、より典型的には１００,０００ダルトン未満のＭｎ（数平均分子量）値を有する。潤滑油及び燃料油組成物において有用なコポリマーのような低分子量での適用のためには、３００～１５,０００ダルトンのＭｎが好ましく、より好ましくは１０,０００以下である。

本発明にしたがって有用なジェム状二置換オレフィンとしては、基本的に一般式：

$$R_1=R_2(R_3)(R_4)$$

（式中、R_1は、CH_2であり、R_2は、Ｃであり、R_3及びR_4は、独立して、基本的に、R_2に結合した少なくとも１つの炭素原子を含有するヒドロカルビル基である）

を有するすべてのものが挙げられる。好ましくは、R_3及びR_4は、直鎖状、分岐状又は環状であり、置換又は非置換である、１～１００個、好ましくは３０個以下の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、場合によっては、R_3及びR_4は、つながって環状構造を形成する。したがって、ジェム状二置換オレフィンという用語は、イソブチレンのようなモノマーと、上述の代表的な構造を有するマクロマーとの両方を含む。R_3及びR_4は基本的にヒドロカルビルであるべきであるが、非ヒドロカルビル原子（例えばＯ、Ｓ、Ｎ、Ｐ、Ｓｉ、ハロゲン等）の包含は、触媒との配位重合反応に干渉しないように、また、炭化水素溶媒中にほとんど可溶性である基本的にヒドロカルビルの特徴を保持するように、それらが二重結合から充分に遠くにある場合に、企図される。ジェム状二置換オレフィンとしては、具体的に、イソブチレン、３－トリメチルシリル－２－メチル１－プロペン、２－メチル－１－ブテン、２－メチル－１－ペンテン、２－エチル－１－ペンテン、２－メチル－１－ヘキセン、２－メチル－１－ヘプテン、６－ジメチルアミノ－２－メチル－１－ヘキセン、α－メチルスチレン等が代表的な化合物として挙げ

られる。

本発明にしたがって共重合させてもよい配位重合可能なモノマーには、C_3及びより炭素数の多いα－オレフィン、スチレン及びヒドロカルビル置換スチレンモノマー（ここで置換基は芳香環上にある）、C_6及びより炭素数の多いα－オレフィン、C_4及びより炭素数の多い内部オレフィン、C_4及びより炭素数の多いジオレフィン、及びC_5及びより炭素数の多い環状オレフィン及びジオレフィン、の１又は２以上が含まれる。好ましいα－オレフィンには、３～３０個の炭素原子、好ましくは３～２０個の炭素原子を有するα－オレフィンが挙げられるが、３０個を超え、約１００個まで、及びそれ以上の炭素原子を有する１－オレフィンのマクロマーは、同様に用いることができる。

したがって、好ましいα－オレフィンには、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセン、１－ドデセン、４－メチル－１－ペンテン、５－メチル－１－ノネン、３－メチル－１－ペンテン、３，５，５－トリメチル－１－ヘキセン、及びビニルシクロヘキサンが含まれる。スチレン及びパラメチルスチレンは、好ましいスチレン性オレフィンである。好ましいジオレフィンには、エチレンコポリマー、特にＥＰ及びＥＰＤＭゴムについて文献に記載されているものが含まれ、１９９５年１０月２０日に出願された係属中の出願第０８／５４５,９７３号の開示は、この点について特に関連があり、米国特許実務の目的のためには参照により援用される。例としては、直鎖非環式ジオレフィン、分岐非環式ジオレフィン、単一環脂環式ジオレフィン、多環脂環式融合及び架橋環ジオレフィン及びシクロアルケニル置換アルケンが挙げられる。好ましい例は、１，４－ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、５－エチリデン－２－ノルボルネン、ビニルシクロヘキセン及び５－ビニル－２－ノルボルネンである。

C_6及びより炭素数の多い置換α－オレフィンには、置換α－オレフィンの炭素原子に結合した少なくとも１つの第１３～１７族原子を含むものが含まれる。例としては、アリルトリメチルシラン、４，４，４－トリフルオロ－１－ブテン、メチルアルキルエーテル、メチルアリルチオエーテル（thiother）及びジメチルアリルアミンが挙げられる。官能基含有α－オレフィンの使用もまた、そのよう

なオレフィンがそのα－オレフィン同族体と同じように取り込まれ得る場合には、本発明の範囲内である。「Metallocene Catalysts and Borane Reagents in The Block/Graft Reactions of Polyolefins」、T. C. Chung, et al., Polym. Mater. Sci. Eng., v. 73, p. 463 (1995)、及び米国特許第５,１５３,２８２号のマスクされたα－オレフィンモノマーを参照されたい。このようなモノマーは、後に誘導体化をすることができる官能基含有の本発明のコポリマー、及びグラフト及びブロックタイプのポリマー状セグメントとして用いることができる官能性マクロマーの両方の調製を可能にする。すべての文献は、米国特許実務の目的のために参照により援用される。

本発明にしたがって共重合させることができる環状オレフィンには、シクロペンテン、ノルボルネン、アルキル置換ノルボルネン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、及び背景文献及び特許文献に更に記載されているものが含まれる。ＷＯ９４／１７１１３、１９９５年３月２９日に出願された係属中の米国出願　第０８／４１２,５０７号及び米国特許第５,２７０,３９３号及び第５,３２４,　８０１号を参照されたい。これらの文献も同様に、米国特許実務の目的のために参照により援用される。

重合方法

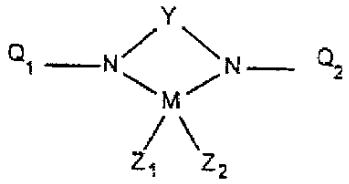
本発明のコポリマーの調製のための包括的な方法は、少なくとも１つのジェム状二置換オレフィンモノマー及び少なくとも１つのオレフィン性不飽和モノマー（好ましくはエチレン又はプロピレン又は他のα－オレフィン）を、場合によっては１又は２以上の更なる配位重合可能なモノマーとともに、オレフィン重合のために活性化された架橋ビス（アリールアミド）第４族触媒化合物を含む触媒化合物と接触させることを含む。この接触は、活性化された触媒組成物を、好適な挿入（又は配位）重合条件下で、重合可能なモノマーと一緒にすることにより行うことができる。

本発明を制限することを意図しないが、触媒構造（上述の文献及び以下の記載及び実施例の両方において例示され、記載されている）は、ジェム状二置換オレフィンの容易な重合を可能にするように作用するが、主に金属配位中心への妨げ

られないアプローチから、触媒化合物リガンド系の立体的制約及びジェム状二置換オレフィンの立体構造によって決定された様式で、作用すると信じられている。挿入時におけるジェム状二置換オレフィンの嵩高さ又は立体構造及び挿入中の触媒リガンド系の立体的制約は、すぐ後に続くジェム状二置換オレフィンモノマーの、触媒の配位中心への進入を阻害するように作用し得る。したがって、後続するジェム状二置換オレフィンの挿入に先立って、一般にエチレン又は他のα－オレフィンの挿入がある。こうすると、後続するジェム状二置換オレフィンは、先に挿入されたモノマーによって阻害されず、容易に進入し、挿入されることができる。本質的に交互の単位であるものを含む記載された配列セグメントを有するコポリマーが得られる。明白な結果として、本発明のコポリマーは、ホモ重合した又は連続的に重合した、ジェム状二置換オレフィンを含む重要でない数の（すなわち、本質的にゼロの）ダイアド、トリアド等を有する。

エチレンとのジェム状二置換オレフィンの共重合のためには、ジェム状二置換オレフィン対エチレンの好ましいモル比は、約１０００：１～１：１０００、より好ましくは約５００：１～１：２０、更により好ましくは１００：１～１：１である。エチレン含有ポリマーのための任意の配位重合可能なモノマーは、所望の取り込み比と一致する任意の比で導入してもよい。C_3～C_{20}α－オレフィン／ジェム状二置換オレフィンモノマーのポリマーについては、それらの比は、エチレンを置き換えるもう１つのα－オレフィンと同じであることができる。スチレン性オレフィン、環状オレフィン及び任意の共重合可能なモノマーは、同様にエチレンを置き換えることができる。環状モノオレフィンについては、好ましくは、ジェム状二置換オレフィンモノマーに加えて、他の何らかの共重合可能なモノマーが存在する。ジェム状二置換オレフィンモノマー及び環状モノオレフィンモノマーの両方の性質は、環状オレフィン／ジェム状二置換オレフィンモノマー反復単位をおそらく除外し得る。

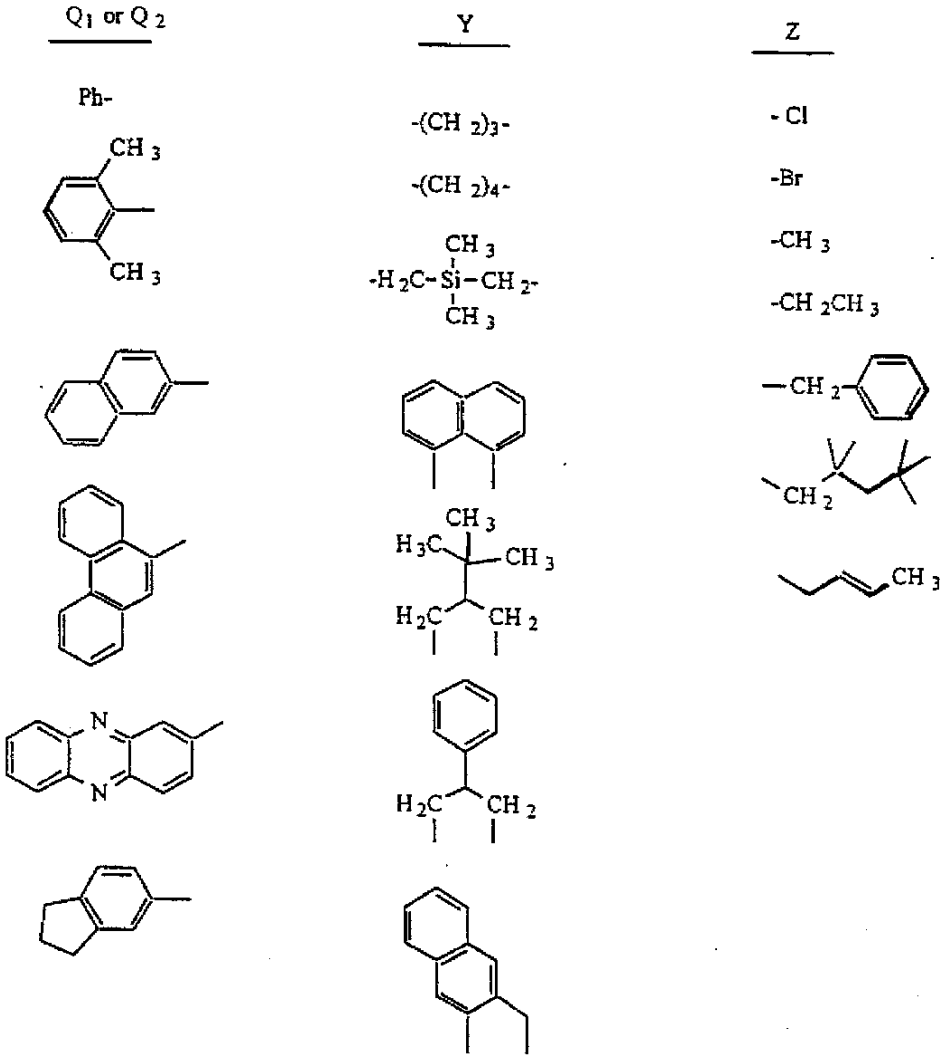
本発明の架橋ビス（アリールアミド）第４族触媒化合物（活性化前の）は、前記で列挙した文献に記載された公知の出発物質及び特許文献中の他の物質から、今では周知の合成技術にしたがって調製することができる。これらの化合物は、一般式：



I.

（式中、Ｍは、Ｚｒ、Ｈｆ又はＴｉであり、好ましくはＴｉであり；
Q_1及びQ_2は、独立して、フェニル基、置換フェニル基又はそれらの第１５族類縁体であり、前記置換基は、基本的にヒドロカルビルであり、好ましくは１～３０個の炭素、珪素又はゲルマニウム原子を有するヒドロカルビル、シリルーヒドロカルビル又はゲルミル（germyl）－ヒドロカルビル、又は１又は２以上の水素原子がハロゲン基、アミド基、ホスフィド基、アルコキシ基、アリールオキシ基又はルイス酸もしくは塩基官能基を含有する他の任意の基で置き換えられている置換ヒドロカルビル、シリルーヒドロカルビル又はゲルミルーヒドロカルビル基；ハロゲン基；又はアルキルボリド（alkylborido）基から選択される基であり、かつ、２つの隣接する置換基は縮合した環系を形成するように共有結合により連結されていてもよい；
Ｙは、第４族遷移金属及び２つのアミドリガンドとともに５～７員金属含有環を形成する２～４個の第１４～１６族元素の原子の骨格を有する架橋基であり、前記原子は、非置換であるか、又はR_1及びR_2として定義される１又は２以上の基本的にヒドロカルビルである基Ｒ’による置換を有し、かつ、更に前記Ｒ’基は、脂環式又はアリール縮合又は側鎖状環構造（それらの第１５族類縁体を含む）であってもよい；
Z_1及びZ_2は、独立して、水素原子；置換又は非置換C_1～C_{30}ヒドロカルビル；アルコキシド；アリールオキシド；アミド；ハロゲン又はホスフィド；第１４族有機半金属からなる群から選択されるモノアニオン性リガンドであり；
２つのZ_1及びZ_2が一緒にアルキリデン又はシクロメタレート化ヒドロカルビル又は他の任意のジアニオン性リガンドを形成してもよいリガンドを含む。）
によって表すことができる。

好ましい化合物には、以下に列挙するものから選択されるリガンドを有する第４族金属化合物が含まれる。



本発明の架橋ビス（アリールアミド）第４族触媒化合物は、配位重合を可能にするのに充分な任意の様式で重合触媒作用について活性化してよい。これは、例えば一方のＺリガンドが抜き取られることができ、他方のＺが不飽和モノマーの挿入を可能にするか、又は不飽和モノマーの挿入を可能にするＺでの置換のために同様に抜き取り可能である場合、達成することができる。メタロセン重合技術の従来の活性化剤は好適であり、それらとしては、典型的には、アルモキサン化

合物のようなルイス酸、及び１つのＺリガンドを抜き取って遷移金属中心をカチオンにイオン化し、電荷のバランスをとる適合性非配位性アニオンを与えるイオン化アニオン前駆体化合物が含まれる。

アルキルアルモキサンは、特にハライドリガンドを含む本発明の金属化合物のために、触媒活性化剤として好適である。触媒活性化剤として有用なアルモキサン成分は、典型的には、一般式（Ｒ”－Ａｌ－Ｏ）$_n$（これは、環状化合物である）、又はＲ”（Ｒ”－Ａｌ－Ｏ）$_n$ＡｌＲ”$_2$（これは直鎖状化合物である）で表されるオリゴマー状アルミニウム化合物である。アルモキサンの一般式において、「Ｒ”」は、独立してＣ$_1$～Ｃ$_{10}$アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル又はペンチルであり、「ｎ」は、１～約５０の整数である。最も好ましくは、「Ｒ”」はメチルであり、「ｎ」は少なくとも４である。アルモキサンは、当業界で公知の種々の方法によって調製することができる。例えば、アルモキサンを得るために、アルミニウムアルキルを、不活性有機溶媒中に溶解した水で処理してもよく、又はそれを不活性有機溶媒中に懸濁した水和硫酸銅のような水和塩と接触させてもよい。一般に、どのようにして調製しても、限られた量の水とのアルミニウムアルキルの反応は、直鎖状及び環状種のアルモキサンの混合物を生じる。メチルアルモキサンが好ましい。更なる記載については、米国特許第４,６６５,２０８号、第４,９５２,５４０号、第５,０４１,５８４号、第５,０９１,３５２号、第５,２０６,１９９号、第５,２０４,４１９号、第４,８７４,７３４号、第４,９２４,０１８号、第４,９０８,４６３号、第４,９６８,８２７号、第５,３２９,０３２号、第５,２４８,８０１号、第５,２３５,０８１号、第５,１５７,１３７号、第５,１０３,０３１号及びＥＰ－０,５６１,４７６Ａ１、ＥＰ－０,２７９,５８６Ｂ１、ＥＰ－０,５１６,４７６Ａ、ＥＰ－０,５９４,２１８Ａ１及びＷＯ９４／１０１８０を参照されたい。これらの各々は、米国特許実務の目的のために参照により援用される。

活性化剤がアルモキサンである場合、好ましい遷移金属化合物対活性化剤のモル比は、１：２０００～１：１０、より好ましくは約１：５００～１：１０、更により好ましくは約１：２５０～１：１０、及び最も好ましくは約１：１００～１：１０である。

イオン化アニオン前駆体化合物について用いる場合、「非配位性アニオン」という用語は、前記遷移金属カチオンに配位しないアニオン又は前記カチオンに弱くしか配位しないアニオンであって、そのため中性ルイス塩基によって充分に置換され易いままであるアニオンを意味するものとして認識される。「適合性」非配位性アニオンは、架橋ビス（アリールアミド）第４族触媒化合物とイオン化アニオン前駆体化合物との間で最初に形成された錯体が分解する場合に、中性に分解されないアニオンである。更に、このアニオンは、カチオンが中性４配位メタロセン化合物、及びそのアニオンからの中性副生成物の形成を引き起こすように、カチオンに、アニオン性置換基又はフラグメントを移さないであろう。本発明にしたがって有用な非配位性アニオンは、適合性であって、メタロセンカチオンを、そのイオン電荷を＋１状態に平衡化する意味において安定化し、重合の間にオレフィン性又はアセチレン性不飽和モノマーによる置換を可能にするのに充分な容易性を維持するものである。更に、本発明において有用なアニオンは、重合工程中に存在し得る重合可能なモノマー以外のルイス塩基によるメタロセンカチオンの中和を防止するのを助けるか又は部分的に阻害するのに充分な分子サイズの意味において、大きい、又は嵩高いものであろう。典型的には、アニオンは、約４オングストローム以上の分子サイズを有する。

配位重合に好適である、遷移金属カチオン及び非配位性アニオンを含むものであるイオン性触媒の説明は、米国特許第５,０６４,８０２号、第５,１３２,３８０号、第５,１９８,４０１号、第５,２７８,１１９号、第５,３２１,１０６号、第５,３４７,０２４号、第５,４０８,０１７号、ＷＯ９２／００３３３及びＷＯ９３／１４１３２中の初期の研究に現れている。これらは、アルキル／ヒドリド基が遷移金属から抜き取られてそれをカチオン性及び非配位性アニオンにより電荷が平衡化されているようにするように、メタロセンがアニオン前駆体によってプロトン化される、調製の好ましい方法を教示する。活性化のための同様のメカニズムは、本発明の触媒に好適である。

活性プロトンを含有しないが活性遷移金属カチオン及び非配位性アニオンの両方を生成することができるイオン化イオン性化合物の使用も、公知である。ＥＰ－Ａ－０,４２６,６３７、ＥＰ－Ａ－０,５７３,４０３及び米国特許第５,３８７,

５６８号を参照されたい。ブレンステッド酸以外の反応性カチオンには、フェロセニウム（ferrocenium）、銀、トロピリウム（tropylium）、トリフェニルカルベニウム及びトリエチルシリリウム、又はナトリウム、マグネシウムもしくはリチウムカチオンのようなアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属カチオンが含まれる。本発明にしたがって好適な非配位性アニオン前駆体の更なるクラスは、アルカリ金属又はアルカリ土類金属カチオン及び上述の非配位性アニオンを含む水和塩である。水和塩は、金属カチオン－非配位性アニオン塩と水との反応、例えば、［Ｌｉ・ｘH_2O］［Ｂ（ｐｆｐ）$_4$］を生じる（ここで、（ｐｆｐ）は、ペンタフルオロフェニル又はパーフルオロフェニルである）市販の又は容易に合成されるＬｉＢ（ｐｆｐ）$_4$の加水分解によって調製することができる。これらの活性化方法もまた、好適である。

水（又は他のブレンステッドもしくはルイス酸）による分解に耐性の配位錯体を形成することができる金属又は半金属を、使用してもよく、アニオン中に含有させてもよい。好適な金属としては、アルミニウム、金、プラチナ等が挙げられるが、これらに限らない。好適な半金属としては、ホウ素、リン、珪素等が挙げられるが、これらに限らない。先のパラグラフの文献の非配位性アニオン及びそれらの前駆体の説明は、米国特許実務の目的のために参照により援用される。

本発明のイオン性触媒を作製する更なる方法は、最初は中性ルイス酸であるが第４族金属化合物とのイオン化反応に際しカチオン及びアニオンを形成するイオン化アニオン前駆体を用いる。例えば、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素は、ヒドロカルビル、水素又はシリルリガンドを抜き取って遷移金属カチオン及び安定化非配位性アニオンを生じるように作用する。類似の方法については、ＥＰ－Ａ－０,４２７,６９７及びＥＰ－Ａ－０,５２０,７３２を参照されたい。配位重合のためのイオン性触媒もまた、アニオン基とともに金属酸化基を含有するアニオン性前駆体による遷移金属化合物の金属中心の酸化によって調製することができる。ＥＰ－Ａ－０,４９５,３７５を参照されたい。これらの文献の非配位性アニオン及びそれらの前駆体の説明は、同様に米国特許実務の目的のために参照により援用される。

イオン性非配位前駆体のカチオン部分が、プロトン又はプロトン化されたルイス塩基（水を除く）のようなブレンステッド酸、又はフェリシニウムもしくは銀カチオンのような還元可能なルイス酸、又はナトリウム、マグネシウムもしくはリチウムカチオンのそれのようなアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属である場合、遷移金属対活性化剤のモル比は、いかなる比でもよいが、好ましくは約１０：１～１：１０、より好ましくは約５：１～１：５、更により好ましくは約２：１～１：２、そして最も好ましくは約1.2：1～1：1.2であり、約１：１の比が最も好ましい。

ジェム状二置換オレフィンは、カルボカチオンにより、エチレン、及び多くの他の配位重合可能なモノマーとは独立に重合する傾向があるので、トロピリウム、トリフェニルカルベニウム、水和アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属、又は水からプロトンを放出させるのに充分強いルイス酸、例えばトリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、のような安定なカルボカチオンの存在下である場合、上述の比は、反応系が基本的に水又はアルコールのようなプロトンを生成することができる化合物を含まない場合にのみ、好ましい。痕跡量のこれらの化合物が存在する場合、好ましい遷移金属化合物対活性化剤のモル比は、１０：１～１：１、より好ましくは約５：１～１：１、更により好ましくは約２：１～１：１、そして最も好ましくは約1.2：1～1：1であり、1.05：1の比が最も好ましい。

Ｚリガンドが、塩素リガンドのように、水素原子、ヒドロカルビル又はシリルヒドロカルビルではなく、イオン化アニオン前駆体化合物との区別されるイオン化抽出をすることができない場合、これらのＺリガンドは、リチウム又はアルミニウムヒドリド又はアルキル、アルキルアルモキサン、グリニャール試薬等のような有機金属化合物との公知のアルキル化反応を介して転換され得る。活性化非配位性アニオン前駆体化合物の添加の前又は添加に伴う、アルキルアルミニウム化合物とジハライド置換メタロセン化合物との反応を説明する類似の方法については、ＥＰ－Ａ－０,５００,９４４、ＥＰ－Ａ１－０,５７０,９８２及びＥＰ－Ａ１－０,６１２,７６８を参照されたい。したがって、好ましい触媒として活性な第４族遷移金属触媒成分は、前述のいずれかの方法において派生する非配位性アニオンで安定化され、電荷のバランスをとられた遷移金属カチオンである。

本発明の第４族金属カチオン及び非配位性アニオンを含むイオン性触媒を用いる場合、総触媒系は、一般に、１又は２以上のスカベンジャー化合物を更に含むであろう。本願及び特許請求の範囲において用いる場合の「スカベンジャー化合物」という用語は、反応環境から極性不純物を除去するために効果的な化合物を含むことを意味する。この用語は、競合するカルボカチオン性重合を抑制するためのプロトンスカベンジャーもまた包含する。ＷＯ９５／２９９４０の記載及び説明を参照されたい。不純物は、あらゆる重合反応成分、特に溶媒、モノマー及び触媒供給材料とともに不注意により導入され得、触媒活性及び安定性に悪影響を与え得る。それは、特にメタロセンカチオン－非配位性アニオン対が触媒系である場合、触媒活性の低下、又は消失さえもたらし得る。極性不純物又は触媒毒としては、水、酸素、金属不純物等が挙げられる。好ましくは、例えば種々の成分の合成又は調製の後又はその最中に化学的処理又は注意深い分離技術による工程を、反応容器中へのこのようなものの供給の前に行うが、何らかの少量のスカベンジャー化合物は、通常、重合方法自体においてなお用いられる。

典型的には、スカベンジャー化合物は、米国特許第５,１５３,１５７号、第５,２４１,０２５号及びＷＯ－Ａ－９１／０９８８２、ＷＯ－Ａ－９４／０３５０６、ＷＯ－Ａ－９３／１４１３２、及びＷＯ９５／０７９４１の第１３族有機金属化合物のような有機金属化合物である。例示的な化合物には、トリエチルアルミニウム、トリエチルボラン、トリイソブチルアルミニウム、メチルアルモキサン、イソブチルアルミニウムオキサン（aluminumoxane)、及びｎ－オクチルアルミニウムが含まれる。金属又は半金属中心に共有結合により結合した嵩高い又はC_8～C_{20}直鎖状ヒドロカルビル置換基を有するスカベンジャー化合物は、活性触媒との悪い相互作用を最小限にするためには好ましい。アルモキサンを活性化剤として用いる場合、存在するメタロセンの量を超える過剰分は、スカベンジャー化合物として作用し、付加的なスカベンジャー化合物は不要となり得る。メタロセンカチオン－非配位性アニオン対とともに用いるべきスカベンジャー剤の量は、重合反応中、活性を強化するのに有効な量まで最小化される。

本発明の触媒は、気相、塊状、スラリー重合方法における使用、又は必要に応じてそれ以外の使用にも耐え得る。オレフィンの共重合方法のため、特にアルモ

キサンによって活性化された触媒のため技術において多数の認められた方法が当業界で公知であり、いずれも最も広い範囲において本発明の方法に好適である。例えば、米国特許第５,０５７,４７５号及び第５,２２７,４４０号を参照されたい。支持されたイオン性触媒の一例は、ＷＯ９４／０３０５６に見られる。特に有効な方法は、１９９５年６月７日に出願された係属中の米国出願第０８／４７４,９４８号及びＷＯ９６／０４３１９に記載されているものである。アルモキサン共触媒で活性化された支持される、ビス－シクロペンタジエニル第４族メタロセンを用いる塊状又はスラリー法は、米国特許第５,００１,２０５号及び第５,２２９,４７８号においてエチレン－プロピレンゴムについて好適であるとして記載されており、これらの方法もさらに、本願の触媒系について好適であろう。無機酸化物及びポリマー状支持体の両方を、当該分野における知識にしたがって利用してもよい。米国特許第５,４２２,３２５号、第５,４２７,９９１号、第５,４９８,５８２号、第５,４６６,６４９号、ともに１９９５年６月２４日に出願された係属中の米国特許出願第０８／２６５,５３２号及び第０８／２６５,５３３号、及び国際公開公報ＷＯ９３／１１１７２及びＷＯ９４／０７９２８を参照されたい。前述の文献の各々は、米国特許実務の目的のために参照により援用される。

本発明の方法の好ましい態様においては、触媒系は、液相（溶液、スラリー、懸濁液、塊相又はそれらの組み合わせ）、高圧液体又は臨界超過流体相で、又は気相で、使用される。これらの方法の各々は、単一、並行又は連続したリアクターにおいて使用してもよい。液体法は、エチレン及びジェム状二置換オレフィンモノマーを、上述の触媒系と、好適な希釈剤又は溶媒中で接触させること、及び前記モノマーを、本発明のポリマーが生成されるのに充分な時間反応させることを含む。ヒドロカルビル溶媒は、脂肪族及び芳香族の両方とも好適であり、ヘキサン及びトルエンが好ましい。塊状及びスラリー法は、典型的には、触媒を液体モノマーのスラリーと接触させることによって行い、この触媒系は支持されている。気相法は、同様に支持された触媒を用い、配位重合により調製されるエチレンホモポリマー又はコポリマーについて好適であることが公知の任意の方式で行われる。具体的な例は、米国特許第４,５４３,３９９号、第４,５８８,７９０号、第５,０２８,６７０号、第５,３８２,６３８号、第５,３５２,７４９号、第５，４３６，

３０４号、第5,４５３,４７１号及び第5,４６３,９９９号、及びＷＯ９５／０７９４２に見出すことができる。それぞれ、米国特許実務の目的のために参照により援用される。

一般的に言って、重合反応温度は、約０℃～約２５０℃まで変化し得る。好ましくは、反応温度条件は、約０℃～２２０℃、より好ましくは２００℃未満である。圧力は、約１ｍｍＨｇ～２５００ｂａｒまで変化し得るが、好ましくは0.1ｂａｒ～１６００ｂａｒ、最も好ましくは1.０～５００ｂａｒである。より低い分子量のコポリマー（例えばM_n≦１０,０００）を求める場合、反応プロセスを約０℃を超える温度及び５００ｂａｒ以下の圧力で行うことが好適であろう。米国特許第5,２７８,１１９号の多ホウ素活性化剤を、本発明の低分子量のコポリマーの調製を容易にするために付加的に使用することができる。

当業者には明らかなように、本発明の触媒化合物及び成分は、１又は２以上の本発明のコポリマーを含むポリマーブレンド又は他のポリマーとのそれらのブレンド及びそのようなブレンドに付随する特性（例えば、改良されたプロセシングポリマー組成物及び改良された耐衝撃性のポリマーブレンド組成物のための広げられた多分散性）を有するコポリマーを調製するために、他の触媒系と混合してもよく、又は、１又は２以上のそのような触媒系を使用する連続の又は並行のリアクターとともに用いてもよい。

産業上の適用性

低分子量α－オレフィン含有コポリマーは、石油製品添加物として、また、接着剤及びシーラント組成物の成分として、有用であることが知られている。そして、石油精製は、分別により高炭素数化合物（５以上）のものから低炭素数化合物（２～４個の炭素）を含むものに分離することができる供給原料流を生成するので、また、低炭素数化合物は、α－オレフィン及びイソブチレンの両方を含むであろうから、それらの供給原料流中に含まれるイソブチレンをその同族体、１－ブテン及び２－ブテンとともに取り込む能力は、産業的に望ましい。例えばＷＯ９３／２４５３９を参照されたい。ここでは、イソブチレンは、ビスシクロペンタジエニルメタロセン配位触媒とともにカルボカチオン性触媒が添加される

のでない限り、明らかに非反応性希釈剤として用いられている。

本発明のコポリマーは、油性組成物改質剤として、例えば燃料又は潤滑油添加剤として、特に基本的にエラストマー状である場合、低分子量態様において有用であろう。

更なる用途は、伝統的に少なくともいくらかのエチレン結晶性の同様の分子量のエチレンーαーオレフィンコポリマー（例えば１－ブテン、１－ヘキセン又は１－オクテンとエチレンとのリニア低密度及び低密度ポリエチレンコポリマー）を用いる分野において生じるであろう。フィルム及び包装材料は、当業界で周知の方法によってこのようなコポリマーから調製することができる。更に、接着剤組成物は、本発明のコポリマーを、メタロセン触媒で調製したより高いαーオレフィン含量のコポリマー、特にそのエラストマー特性のためにプラストマーとして記載されているものについての置換剤として用いて、調製することができる。当業界で公知のとおり、このようなコポリマーは、粘着付与剤樹脂、ワックス又は可塑剤の添加に伴って感圧性接着剤組成物、ホットメルト接着剤組成物等において有用な接着剤組成物を構成するベースポリマーとして用いることができる。例えば、係属中の米国出願である、１９９６年３月２４日に出願された第０８／４１０,６５６号、１９９５年３月２０日に出願された第０８／４０６,８３２号及びそれらの国際出願対応物であるＷＯ９２／１２２１２及びＷＯ９４／１０２５６を参照されたい。これらの各々は、米国特許実務の目的のために参照により援用される。

実施例

本発明を説明するために、以下の実施例を提供する。これらは、いかなる点においても本発明を制限することを意味するものではなく、説明の目的のためにのみ提供されるものである。

ポリマーの特性は、以下の試験方法によって決定した。

すべての分子量は、別途注記されていない限り、重量平均分子量である。分子量（重量平均分子量（M_w）及び数平均分子量（M_n））は、別途注記されていない限り、ポリスチレン標準を用いて較正した、示差屈折率検出器を装備した

Ｗａｔｅｒｓ　１５０ゲル透過クロマトグラフを用いて、ゲル透過クロマトグラフィによって測定した。試料は、一連の３つのＳｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ　ＡＴ－８０Ｍ／Ｓカラムを用いて、試料の溶解性に応じてＴＨＦ（４５℃）中又は１，２，４－トリクロロベンゼン（１４５℃）中のいずれかで供した。この一般的な技術は、「Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials Ⅲ」、J.Cazes編、Marcel Decker、１９８１年、２０７頁に論じられており、これは、米国特許実務の目的のために参照によりここに援用される。カラムの拡散については修正（コレクション）を使用しなかった。しかし、一般に受け入れられている標準（例えばNational Bureau of Standards Polyethylene 1475）に関するデータにより、M_w/M_nについて０．１単位の精度（溶出時間から算出された）であることが明らかになった。数値的解析は、Waters Corporationから市販されているExpert Ease‘ソフトウェアを用いて行った。

すべての重合は、無水溶媒を用いて窒素下で行った。イソブチレン及び２－メチル－１－ペンテンを、酸化バリウムを充填したカラムを通してその蒸気又は液体を通過させ、イソブチレンについては、その気体をイソブチレンの沸点を下回るところまで（ｂ．ｐ．～－１０℃）冷却した浴中で凝縮させることによって、乾燥させた。エチレンは、９９．９％の純度のものを購入し、受け取った状態で使用した。溶媒及びスカベンジャーは、用いた場合、周囲圧力で反応容器中で直接一緒にして、イソブチレンを導入する前に少なくとも５分間混ざり合わせた。イソブチレンは、凝縮した液体として集めた。既知の容量のイソブチレンを、その沸点未満の温度でリアクターに添加するか、加圧シリンダーからの圧力を用いてリアクター中に強制送入した。エチレンは、予め決定した圧力で気体としてリアクターに添加した。プロピレンは、同様に添加した。表に列挙した圧力は、エチレン添加前の発生しようとしているリアクター圧とエチレンゲージ圧との間の差として定義された示差圧力である。触媒は、小容量（～２ｍｌ）の溶媒でリアクターの外で活性化した。

M_n値は、ポリスチレン当量として報告されている。^{1}Ｈ－及びデカップリングした^{13}Ｃ－ＮＭＲ分光分析は、試料の溶解性に応じて、２５０ＭＨｚ（^{13}Ｃ－６３ＭＨｚ）の場強度でＣＤＣｌ$_3$又はトルエン－ｄ$_8$のいずれかの中で周囲温度

で、又は５００ＭＨｚ（^{13}Ｃ－１２５ＭＨｚ）の場強度でテトラクロロエタン－ｄ$_2$中で１２０℃で、実施した。実施例１から１２のエチレンとのコポリマー中へのイソブチレンの取り込み（モル％）は、以下の等式を用いて、メチレンプロトン共鳴の統合とのメチルプロトン共鳴の統合の比較によって決定した。

モル％ＩＢ＝１００×（４Ａ）／（６Ｂ＋２Ａ）

式中、　Ａ：メチル共鳴の統合

　　Ｂ：メチレン共鳴の統合

高炭素数コモノマーの取り込みは、以下の等式を用いて算出した。

プロピレンとのイソブチレン取り込みについての等式

$$\text{モル\%ＩＢ} = \frac{(C-5D)}{(C+3D)} \times 100$$

式中、　Ｃ：０.７～１.４ｐｐｍの統合

　　Ｄ：１.４～１.７ｐｐｍの統合

ともにＣＤＣｌ$_3$中で決定した。

１－ヘキセンとのイソブチレン取り込みについての等式

$$\text{モル\%ＩＢ} = \frac{(9E-3F)}{(7E+3F)} \times 100$$

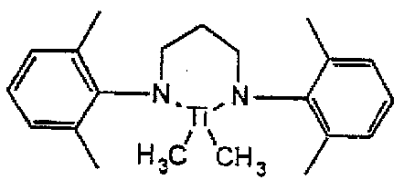
式中、　Ｅ：メチル共鳴の統合

　　Ｆ：メチレン及びメチン共鳴の統合

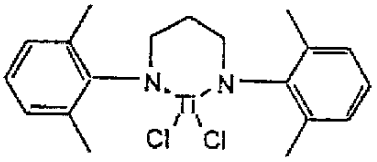
実施例

実施例においては、以下に示す触媒前駆体化合物を使用した。

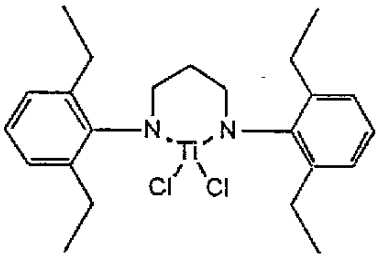
A.



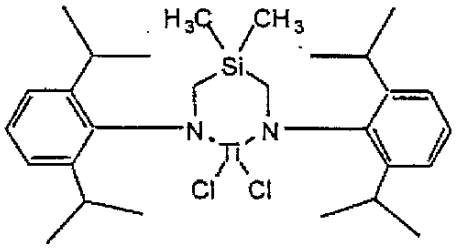
B.



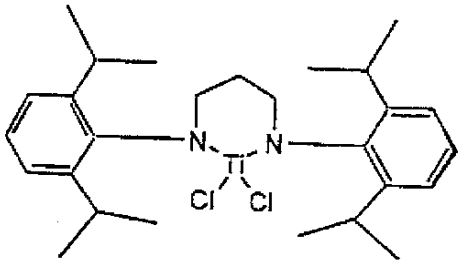
C.



D.



E.



反応は、触媒移動溶媒としてヘキサン、及びモノマー及び溶媒としてイソブチ

レンを用いて、２０～３０℃の間でオートクレーブ中で実施した。すべてのモノマー及び溶媒は、従来のドライボックス技術を用いて乾燥させる。実施例１は、エチレン／イソブチレン共重合のための代表的な手順として掲げる。実施例２～１８は、異なるタイプ及び量の触媒、活性化剤及びコモノマーを用いて同様に行う。これらの変形は、実施例２～１８について表１に注記する。

実施例１

希釈していないＭＡＯの２つの２４０ｍｇアリコートを測り取った。１つのアリコートを、リアクター中で－３０℃で５０ｍｌの液体イソブチレンと混合した。ＭＡＯの他方のアリコートを、１ｍｌのヘキサン中に溶解した３０ｍｇのＡと混合した。活性化剤及び触媒を、５分間混ざり合わせた。次に、このスラリーを、リアクター中に入れた。続いて、リアクターをシールし、２１℃に温めた。この温度で、エチレンを添加して、リアクター中の圧をエチレンなしの圧より更に１０ｐｓｉ上げた。反応物を、９６０分間攪拌した。次に、容器の圧力を抜き、１ｍｌのメタノールを添加した。ポリマーを、トルエン中に溶解し、メタノール中で再沈殿させた。この生成物を、最終的に真空内で乾燥させた。収量：４１.０ｇ。このコポリマーは、^{1}Ｈ－ＮＭＲ（２５０Ｍｈｚ）により、３９モル％ＩＢを含んでいた。

実施例２～１７

これらの実施例は、実施例１の条件下で行ったが、表１に列挙した変更を伴っていた。

表　1

Rxn.	コモノマー	触媒[b]	活性化剤[c]	時間	収量	モル% IB		
	圧 (psi) [a]	(mmol)	(mmol)	(分)	(g)	取り込み	M_n	M_w/M_n
1	E, 10	A, 0.084	S, 8.3	960	41.0	39	11,800	2.4
2	E, 20	B, 0.075	L, 10.5	65	11.2	39	2100	2.6
3	E, 20	C, 0.066	S, 6.6	120	14.0	33	7270	2.2
4[d]	E, 20	C, 0.066	S, 6.6	120	20.6	38	4310	2.3
5[e]	E, 20	C, 0.066	S, 6.6	120	0	---	---	---
6	E, 20	C, 0.066	S, 0.33	120	0	----	---	---
7	E, 20	C, 0.066	S, 1.65	120	1.1	22	8460	1.9
8	E, 20	C, 0.066	S, 4.95	120	6.5	27	8640	2.4
9	E, 20	C, 0.066	S, 13.2	120	17.5	38	4630	2.2
10	E, 20	D, 0.059	S, 5.9	65	2.5	32	2520	2.1
11	E, 20	E, 0.054	S, 5.4	65	1.1	24	4300	2.1
12	P, 10	A, 0.056	S, 5.5	95	4.0	24	7940	1.9
13	P, 10	B, 0.075	L, 10.5	65	1.9	18	1240	2.0
14	P, 10	C, 0.066	S, 6.6	65	4.5	12	4700	2.1
15	P, 10	D, 0.059	S, 5.9	65	4.2	8	3410	2.8
16	P, 10	E, 0.054	S, 5.4	65	0.5	9	6290	2.3
17	H, 1.35	B, 0.075	L, 5.3	73	0.9	44	550	1.3

すべての反応は、別途示していない限り、２５℃で、５０ｍｌのイソブチレンを用いて行った。

ａ）　コモノマーは、Ｅ：エチレン、Ｐ：プロピレン、Ｈ：１－ヘキセン（ｐｓｉではなく、グラムで記載されている。）；

ｂ）　Ａ］１，３－ビス（２，６－ジメチルフェニルアミド）プロパンチタニウムジメチル；Ｂ］　１，３－ビス（２，６－ジメチルフェニルアミド）プロパンチタニウムジクロリド；Ｃ］１，３－ビス（２，６－ジエチルフェニルアミド）プロパンチタニウムジクロリド；Ｄ］１，３－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニルアミド）プロパンチタニウムジクロリド；Ｅ］１，３－ビス（２，６－ジイソプロピルフェニルアミド）メチレンジメチルシランチタニウムジクロリド；

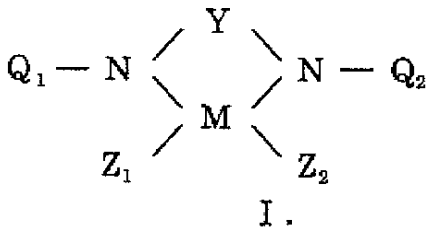
ｃ）　Ｓ］固体ＭＡＯ；Ｌ］ＭＡＯの３０重量％トルエン溶液；

ｄ）　６０℃；

ｅ）　－２０℃

請求の範囲

1. 少なくとも１つのジェム状二置換オレフィンモノマーを含有するオレフィンコポリマーの調製方法であって、少なくとも１つのジェム状二置換オレフィンモノマーとエチレン及びC_3～C_{20}α－オレフィンからなる群から選択される１又は２以上のコモノマーとを、場合によっては１又は２以上の他の配位重合可能なモノマーとともに、架橋ビス（アリールアミド）第４族触媒成分を含む触媒系と接触させることを含む、方法。
2. ジェム状二置換オレフィンモノマー及び１又は２以上のコモノマーが、エチレン及びC_3～C_8α－オレフィン、イソブチレン、２－メチル－１－ブテン、２－メチル－１－ペンテン、２－メチル－１－ヘキセン、２－メチル－１－ヘプテン、α－メチルスチレン、ノルボルネン、アルキル置換ノルボルネン、ビニルノルボルネン、５－エチリデン－２－ノルボルネン、５－ビニル－２－ノルボルネン、スチレン、パラメチルスチレン、１，４－ヘキサジエン、及びジシクロペンタジエンからなる群から選択される、請求項１記載の方法。
3. 前記ビス（アリールアミド）第４族触媒成分が、一般式：



I.

（式中、Mは、Ｚｒ、Ｈｆ又はＴｉであり、好ましくはＴｉであり；
Q_1及びQ_2は、独立して、フェニル基、置換フェニル基又はそれらの第１５族類縁体であり、前記置換基は、基本的にヒドロカルビルであり、好ましくは１～３０個の炭素、珪素又はゲルマニウム原子を有するヒドロカルビル、シリルーヒドロカルビル、ゲルミルーヒドロカルビル、又は１又は２以上の水素原子がハロゲン基、アミド基、ホスフィド基、アルコキシ基、アリールオキシ基又はルイス酸もしくは塩基官能基を含む他の任意の基で置き換えられている置換ヒドロカルビル、シリルーヒドロカルビル又

はゲルミルーヒドロカルビル基；ハロゲン基；又はアルキルボリド（alkylborido）基から選択される基であり；かつ、ここで、２つの隣接する置換基は、縮合した環系を形成するように共有結合により連結されていてもよい；

Ｙは、第４族遷移金属及び２つのアミドリガンドとともに６～７員金属含有環を形成する３～４個の第１４～１６族元素原子の骨格を有する架橋基であり、前記原子は、非置換であるか、又はR_1及びR_2として定義される基本的にヒドロカルビルである基Ｒ’による置換を有し、ここで前記Ｒ’基は、脂環式又はアリール縮合又は側鎖状環構造（それらの第１５族類縁体を含む）であってもよい；

Z_1及びZ_2は、独立して、水素原子；置換又は非置換C_1～C_{30}ヒドロカルビル；アルコキシド；アリールオキシド；アミド；ハロゲン又はホスフィド；第１４族有機半金属からなる群から選択されるモノアニオン性リガンドであり；そして、Z_1及びZ_2が一緒にアルキリデン又はシクロメタレート化ヒドロカルビル又は他の任意のジアニオン性リガンドを形成していてもよいリガンドを含む。）

によって表される化合物に由来する、請求項１記載の方法。

4. 前記他の配位重合可能なモノマーが、C_3～C_{30}α－オレフィン、C_6及びより炭素数の多い置換α－オレフィン、C_5～C_{30}環状オレフィン、及びC_4～C_{30}ジオレフィンからなる群の少なくとも１つのメンバーを含む、請求項１又は２記載の方法。

5. 前記ジェム状二置換オレフィンモノマーが、イソブチレン又は２－メチル－１－ペンテンである、請求項１又は２記載の方法。

6. 前記他の配位重合可能なモノマーが、C_5～C_{30}環状オレフィン又はC_4～C_{30}ジオレフィンである、請求項４記載の方法。

7. 前記架橋ビス（アリールアミド）第４族触媒成分が、非配位性アニオンによって安定化され、電荷のバランスをとられたカチオンである、請求項１又は２記載の方法。

8. 前記架橋ビス（アリールアミド）第４族触媒成分が、アルキルアルモキサン

によって活性化されている、請求項１又は２記載の方法。

9. C_3～C_{20}α－オレフィンとジェム状二置換オレフィンとからの実質的にランダムなコポリマーを含むオレフィンコポリマー組成物。

10. イソブチレン、２－メチル－１－ブテン、２－メチル－１－ペンテン、２－メチル－１－ヘキセン、２－メチル－１－ヘプテン、α－メチルスチレン、ノルボルネン、アルキル置換ノルボルネン、ビニルノルボルネン、５－エチリデン－２－ノルボルネン、５－ビニル－２－ノルボルネン、スチレン、パラメチルスチレン、１，４－ヘキサジエン、及びジシクロペンタジエンからなる群から選択されるジェム状二置換オレフィンとC_3～C_{20}α－オレフィンとからの実質的にランダムなコポリマーをさらに含む、請求項９記載の組成物。