(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2005-509701
(P2005-509701A)
(43)公表日　平成17年4月14日(2005.4.14)

(51)Int.Cl.[7]	F I	テーマコード（参考）
C08F 210/00	C08F 210/00	4J100
C08F 4/70	C08F 4/70	4J128
C08F 230/08	C08F 230/08	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 133 頁）

(21)出願番号	特願2003-545700 (P2003-545700)
(86)(22)出願日	平成14年11月15日 (2002.11.15)
(85)翻訳文提出日	平成15年7月11日 (2003.7.11)
(86)国際出願番号	PCT/US2002/036889
(87)国際公開番号	WO2003/044066
(87)国際公開日	平成15年5月30日 (2003.5.30)
(31)優先権主張番号	60/332,799
(32)優先日	平成13年11月16日 (2001.11.16)
(33)優先権主張国	米国 (US)
(31)優先権主張番号	60/332,798
(32)優先日	平成13年11月16日 (2001.11.16)
(33)優先権主張国	米国 (US)
(31)優先権主張番号	60/407,924
(32)優先日	平成14年9月3日 (2002.9.3)
(33)優先権主張国	米国 (US)

(71)出願人　390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート　１００７
(74)代理人　100060782
弁理士　小田島　平吉
(72)発明者　ジョンソン，リンダ・ケイ
アメリカ合衆国デラウエア州１９８０３ウイルミントン・バーンリーロード７０７

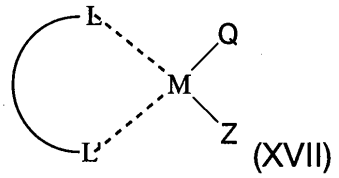
最終頁に続く

(54)【発明の名称】オレフィンとビニルシランおよびアリルシランとのコポリマー

(57)【要約】
エチレンとアリルシランまたはビニルシランは、選択された二座配位子または三座配位子を含む特定の後期遷移金属錯体によって効果的に共重合される。得られた新規ポリマーは、珪素に結合された加水分解性である基をビニルシランが含む時に水分によって架橋されうる。このポリマーは、電線被覆、架橋発泡体、パイプおよび他の用途のために有用である。

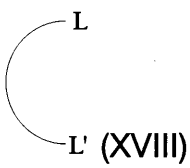
【特許請求の範囲】
【請求項１】
一種以上の炭化水素オレフィンと、アリルシランとビニルシランの一方または両方とを共重合する方法であって、エチレンまたは式$H_2C=CH(CH_2)_tCH_3$（式中、ｔは０または１～２０の整数である）のα－オレフィンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方ならびに任意に一種以上の他の共重合性オレフィンモノマーを含むモノマー混合物と、
第８、９、１０または１１族遷移金属を含む二座配位子または三座配位子の遷移金属錯体を含む活性重合触媒とを配位重合条件下で接触させる工程を含むことを特徴とする方法。
【請求項２】
前記ビニルシランおよび前記エチレンが両方とも存在することを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記ビニルシランは式$H_2C=CHSiR^{63}R^{64}R^{65}$（式中、$R^{63}$、$R^{64}$および$R^{65}$のいずれか二個が一緒になって環を形成してもよいか、またはR^{63}、R^{64}およびR^{65}のすべてが一緒になって環構造を形成してもよいことを条件として、R^{63}は加水分解性基であり、R^{64}およびR^{65}はそれぞれ独立して、加水分解性基、シロキシ、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルである）を有することを特徴とする請求項２に記載の方法。
【請求項４】
前記加水分解性基はヒドロカルビルオキシであることを特徴とする請求項３に記載の方法。
【請求項５】
前記加水分解性基はアルコキシであることを特徴とする請求項４に記載の方法。
【請求項６】
前記加水分解性基はメトキシまたはエトキシであることを特徴とする請求項５に記載の方法。
【請求項７】
R^{63}、R^{64}およびR^{65}はすべて独立して前記加水分解性基であることを特徴とする請求項３に記載の方法。
【請求項８】
前記加水分解性基はアルコキシ基であることを特徴とする請求項７に記載の方法。
【請求項９】
前記配位子は二座配位子であることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項１０】
前記遷移金属はＮｉ、Ｃｕ、ＦｅまたはＰｄであることを特徴とする請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
前記遷移金属はＮｉであることを特徴とする請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
前記配位子はα－ジイミンであることを特徴とする請求項１０に記載の方法。
【請求項１３】
前記配位子は三座配位子であることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項１４】
前記遷移金属はＦｅであり、前記三座配位子は２，６－ジアシルピリジンのビスイミンまたは２，６－ピリジンジカルボキサルデヒドのビスイミンであることを特徴とする請求項１３に記載の方法。
【請求項１５】
約５０℃～約１８０℃の温度で行われることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項１６】

連続法であることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項１７】
気相法であることを特徴とする請求項１６に記載の方法。
【請求項１８】
液相が存在することを特徴とする請求項１６に記載の方法。
【請求項１９】
スラリー法であることを特徴とする請求項１８に記載の方法。
【請求項２０】
溶液法であることを特徴とする請求項１８に記載の方法。
【請求項２１】
前記液相の体積の大部分は飽和炭化水素であることを特徴とする請求項１８に記載の方法。
【請求項２２】
前記エチレンおよび前記ビニルシランのみが共重合性モノマーとして存在することを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項２３】
前記遷移金属錯体は不均一担体上に担持されることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項２４】
一種以上の共触媒および／または活性化剤が存在することを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項２５】
前記共触媒および活性化剤は、ルイス酸、およびそのアニオンが比較的非配位性のアニオンであるプロトン性酸からなる群から選択されることを特徴とする請求項２３または２４に記載の方法。
【請求項２６】
前記共触媒および／または活性化剤は、ルイス酸および比較的非配位性のアニオンのアルカリ金属塩を含むことを特徴とする請求項２４に記載の方法。
【請求項２７】
前記遷移金属錯体は以下の式
【化１】



(XVII)

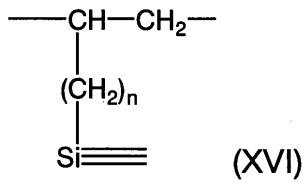
（式中、
【化２】



(XVIII)

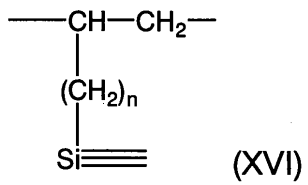
は中性二座配位子であり、ＭはＮｉまたはＰｄであり、ＱおよびＺはそれぞれ独立して（トリメチルシリル）メチルまたはメチルである）を有することを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項２８】

水素も存在することを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項２９】
前記α－オレフィンが存在することを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項３０】
ｔは０であることを特徴とする請求項２９に記載の方法。
【請求項３１】
前記ビニルシランが存在することを特徴とする請求項２９に記載の方法。
【請求項３２】
前記共重合性オレフィンモノマーは一酸化炭素を含むことを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項３３】
前記アリルシランまたは前記ビニルシランは弗素化アルキル基を含むことを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項３４】
前記アリルシランまたは前記ビニルシランは式［R^{43}（CH_2）$_m$］$_x$ R^{44} $_y$ Ｓｉ（ＯＲ）$_z$［（CH_2）$_k$ ＣＨ＝CH_2］（式中、各R^{43}は独立して、一個以上のエーテル基を任意に含むパーフルオロアルキルであり、R^{44}＝は置換ヒドロカルビルまたはヒドロカルビルであり、ｍは２～６の整数であり、ｋは０または１であり、ｘ＋ｙ＋ｚ＝３であることを条件として、ｘは１、２または３であり、ｙは０、１または２であり、ｚは０、１または２である）を有することを特徴とする請求項３３に記載の方法。
【請求項３５】
エチレンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方から誘導された反復単位を含み、密度０．９２ｇ／ｃｃ以上を有することを特徴とするコポリマー。
【請求項３６】
約０．９４０ｇ／ｃｃ以上の密度を有することを特徴とする請求項３５に記載のコポリマー。
【請求項３７】
エチレンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方から誘導された反復単位を含むコポリマーであって、１０００メチレン基当たり少なくとも約１０個の、少なくとも約１０％がメチル分岐であるアルキル分岐を有することを特徴とするコポリマー。
【請求項３８】
以下の反復単位（ＸＶＩ）
【化３】

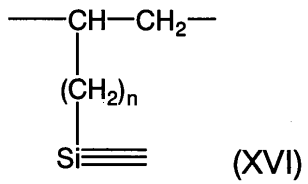


（式中、ｎは０または正の整数である）を含む請求項３７に記載のコポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは１である）中にあり、前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは３である）中にあることを特徴とするコポリマー。
【請求項３９】
エチレンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方から誘導された反復単位を含むコポリマーであって、１０００メチレン基当たり少なくとも２個のメチル分岐を有することを特徴とするコポリマー。
【請求項４０】

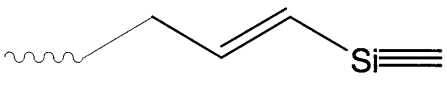
以下の反復単位（ＸＶＩ）
【化４】



（式中、ｎは０または正の整数である）を含む請求項３９に記載のコポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは１である）中にあり、前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは０である）中にあることを特徴とするコポリマー。
【請求項４１】
エチレンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方から誘導された反復単位を含む約１１５℃以上の融点を有することを特徴とするコポリマー。
【請求項４２】
以下の反復単位（ＸＶＩ）
【化５】

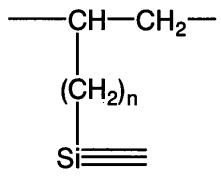


（式中、ｎは０または正の整数である）を含む請求項４１に記載のコポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは１である）中にあり、前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは０である）中にあることを特徴とするコポリマー。
【請求項４３】
エチレンとビニルシランから誘導された反復単位を含むコポリマーであって、以下の基
【化６】



（式中、----はポリマー鎖の残りを表し、Ｓｉ≡はシリル基である）を含むことを特徴とするコポリマー。
【請求項４４】
以下の反復単位（ＸＶＩ）

【化７】



(XVI)

（式中、ｎは０または正の整数である）を含む請求項４３に記載のコポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは１である）中にあり、前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは０である）中にあることを特徴とするコポリマー。

【請求項４５】

エチレン、アリルシランとビニルシランの一方または両方および任意に他の共重合性モノマーのコポリマーであって、合計で少なくとも１モル％以上の組み込まれたアリルシランおよびビニルシランを含むことを特徴とするコポリマー。

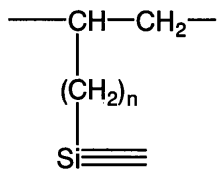
【請求項４６】

合計で少なくとも約３．０モル％以上の組み込まれたアリルシランおよびビニルシランを含むことを特徴とする請求項４５に記載のコポリマー。

【請求項４７】

以下の反復単位（ＸＶＩ）

【化８】



(XVI)

（式中、ｎは０または正の整数である）を含む共重合されたオレフィン系シランを含むコポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは１である）中にあり、前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは３である）中にあることを特徴とするコポリマー。

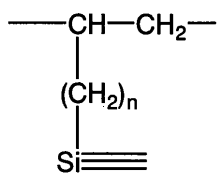
【請求項４８】

１０００メチレン基当たり少なくとも１０個のメチル分岐を有することを特徴とする請求項４７に記載のコポリマー。

【請求項４９】

以下の反復単位（ＸＶＩ）

【化９】



(XVI)

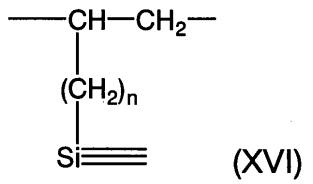
（式中、ｎは０または正の整数である）を含む共重合されたオレフィン系シランを含むコ

ポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは１である）中にあり、前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは０である）中にあることを特徴とするコポリマー。

【請求項５０】

以下の反復単位（ＸＶＩ）

【化１０】



(XVI)

（式中、ｎは０または正の整数である）を含む共重合されたオレフィン系シランを含むコポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約７０モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは０である）中にあることを特徴とするコポリマー。

【請求項５１】

１０００メチレン基当たり少なくとも２個のメチル分岐を有することを特徴とする請求項５０に記載のコポリマー。

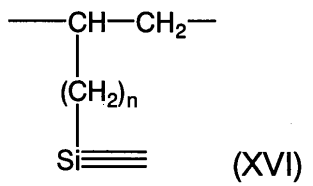
【請求項５２】

一種以上の炭化水素オレフィンとビニルシランから誘導された反復単位を含むコポリマーであって、１０００メチレン基当たり少なくとも約３０個のアルキル分岐を有し、１０００メチレン基当たり少なくとも約１０個のメチル分岐も存在することを特徴とするコポリマー。

【請求項５３】

以下の反復単位（ＸＶＩ）

【化１１】



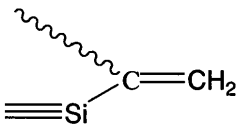
(XVI)

（式中、ｎは０または正の整数である）を含む請求項５２に記載のコポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記コポリマー中の珪素原子の約１０モル％未満は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは１である）中にあり、前記コポリマー中の珪素原子の少なくとも約１０モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは３である）中にあり、前記コポリマー中の少なくとも４０モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは４以上である）中にあることを特徴とするコポリマー。

【請求項５４】

エチレンとビニルシランから誘導された反復単位を含むコポリマーであって、以下の基

【化１２】



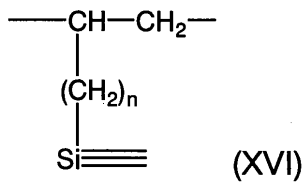
(XXI)

（式中、----はポリマー鎖の残りを表し、Ｓｉ≡はシリル基である）を含むことを特徴とするコポリマー。

【請求項５５】

以下の反復単位（ＸＶＩ）

【化１３】



(XVI)

（式中、ｎは０または正の整数である）を含む請求項５４に記載のコポリマーであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約１０モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは４以上である）中にあり、前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは０である）中にあることを特徴とするコポリマー。

【請求項５６】

式$H_2C=CHSiR^{63}R^{64}R^{65}$（式中、$R^{63}$、$R^{64}$および$R^{65}$のいずれか二個が一緒になって環を形成してもよいか、またはR^{63}、R^{64}およびR^{65}のすべてが一緒になって環構造を形成してもよいことを条件として、R^{63}は加水分解性基であり、R^{64}およびR^{65}はそれぞれ独立して、加水分解性基、シロキシ、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルである）を有する前記ビニルシランから誘導されることを特徴とする請求項３５、３７、３９、４１、４３、４５、４７、４９、５０、５２または５４のいずれか１項に記載のコポリマー。

【請求項５７】

R^{64}とR^{65}の一方または両方は弗素化アルキル基であることを特徴とする請求項５０に記載のコポリマー。

【請求項５８】

前記加水分解性基はアルコキシであることを特徴とする請求項５７に記載のコポリマー。

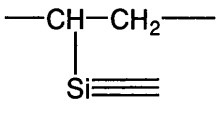
【請求項５９】

架橋されることを特徴とする請求項３５、３７、３９、４１、４３、４５、５２、５４または５６のいずれか１項に記載のコポリマー。

【請求項６０】

電線のための電線被覆、絶縁材または外被、
ハウスサイジング、
液体または気体用のパイプ、
発泡体、
塗料、
安全ガラス用中間膜、
地震ベアリング、

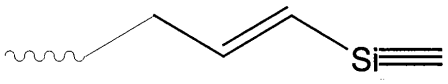
包装フィルム、
他のポリマーのためのポリマー改質剤、ポリマー添加剤または高分子強化剤、
ガスケット、
ゴム弾性シール、
シート、
繊維、
回転成形用粉末、
医療器具または他の装置、
フィルムまたはテープ、
輻射加熱システムのための部品、
接着剤、
剥離フィルム、
耐汚染性不織布、
制音器、
ガラス瓶、金属ワイヤまたはロッドのためのクラッディング、
熱収縮性テープ、
ケーブル外被、
他の基板上に被覆したり、および／または貼合わせたりするためのシート、
コーキング材、
分散剤、
無機ポリマー用の改質剤、
またはワックスの形態をとった物品または組成物を含むことを特徴とする請求項３５、３７、３９、４１、４３、４５、４７、４９、５０、５２、５４、５６または５７のいずれか１項に記載のコポリマー。
【請求項６１】
オレフィン基は前記二座配位子に結合されることを特徴とする請求項２３に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
発明の分野
エチレン、アリルシランまたはビニルシランおよび任意に他のオレフィンモノマーのコポリマーは、選択された後期遷移金属（ｌａｔｅ　ｔｒａｎｓｉｔｉｏｎ　ｍｅｔａｌ）含有重合触媒系を重合において用いることにより調製することが可能である。生成する多くのコポリマーは新規である。
【０００２】
技術的背景
ビニルシランから誘導された基を含むエチレン（コ）ポリマーは、多くの目的のため、例えば、種々の種類の電線被覆（外被層および／または絶縁層）、パイプ、接着剤、ガスケットおよび架橋発泡体のために商業的に用いられる。これらの用途の多くにおいて、珪素原子は、加水分解しその後反応して表面に架橋ポリマーまたは共有結合を形成させることができる一個以上の基が結合されている。
【０００３】
一般的に言うと、ビニルシラン基は、二方法の内の一方法によってエチレンポリマーに「結合」される。第１の方法において、エチレンとビニルシランは、多くの場合ラジカル発生剤の存在下で高温および高圧で重合されてコポリマーを生成させる。例えば、米国特許第３，２２５，０１８号を参照すること。この特許は、完全に記載されたように、すべての目的のために本明細書に引用して援用する。こうしたコポリマー中のビニルシランから誘導された反復単位の幾つかは、
【０００４】
【化１４】



(I)

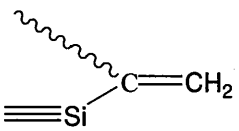
【０００５】
（式中、Ｓｉ≡はシリル基である）
であり、残りの大部分は鎖の末端として存在するか、または珪素原子とメチン炭素原子との間に典型的には２個または４個以上のメチレン基が存在する。この重合法が、いわゆるエチレンの高圧単独重合に非常に似ているので、これらのコポリマーは低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）に似た構造を有する。ＬＤＰＥ中の分岐の分析については、Ｕｓａｍｉら、Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，ｖｏｌ．１７，ｐ．１７５６以下参照（１９８４）を参照すること。
【０００６】
エチレンポリマーを製造する他の方法は、前もって存在するポリエチレン（ＰＥ）上にアリルシランまたはビニルシランをグラフトすることである。例えば、米国特許第３，６４６，１５５号を参照すること。この特許も、完全に記載されたように、すべての目的のために本明細書に引用して援用する。グラフト化は、ＬＤＰＥまたは高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）などのＰＥのいかなる種類もグラフトすることができる利点を有する。欠点は、グラフト化工程がラジカル触媒の使用を必要とし、ビニルシラン含有ＰＥの製造プロセス中の余分の工程であることである。ラジカル触媒作用が小さすぎると、ビニルシランはグラフトされないか、または部分的にのみグラフトされる一方で、ラジカル触媒作用が大きすぎると、従来のラジカル法によるＰＥの架橋を生じさせうる。グラフト化ビニルシランは、通常、式－$CH_2CH_2Si\equiv$（ＸＩＶ）を有するＰＥ上の側鎖として存在することが考えられ、ここで炭素原子の自由結合はＰＥ鎖の炭素原子への結合点である。同様に、グラフト化アリルシランは式－$CH_2CH_2CH_2Si\equiv$（ＸＩＸ）の側鎖として存在することが予想されるであろう。
【０００７】
結合ビニルシランを含むＰＥは特に有用である。水と、通常は架橋反応のための熱と触媒の一方または両方にも供されるまで、こうしたＰＥが標準熱可塑性加工技術によって成形されうる熱可塑性樹脂であるからである（例えば、前に援用した米国特許第３，６４６，１５５号および米国特許第３，２２５，０１８号を参照すること）。一旦こうしたＰＥが架橋されると、こうしたＰＥは、典型的には熱硬化性材料として挙動する。より重要なことは、ツリーイング（高電圧電場に供されることによりもたらされる破壊）に対する耐性、および／または耐応力亀裂性および／または耐クリープ性などの特定の特性は通常改善されることである。従って、アリルシラン含有ポリオレフィンまたはビニルシラン含有ポリオレフィン、特にポリエチレン、および新規ビニルシラン含有ポリオレフィン組成物を調製する新規方法は絶えず求められている。
【０００８】
発明の概要
本発明は、一種以上の炭化水素オレフィンと、アリルシランとビニルシランの一方または両方とを共重合する方法であって、エチレンまたは式$H_2C=CH(CH_2)_tCH_3$（式中、ｔは０または１～２０の整数である）のα－オレフィンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方ならびに任意に一種以上の他の共重合性オレフィンを含むモノマー混合物と、第８、９、１０または１１族（ＩＵＰＡＣ表記法）遷移金属を含む遷移金属錯体を含む活性重合触媒とを配位重合条件下で接触させる工程を含む方法に関連する。
【０００９】
本発明は、エチレンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方から誘導された反復単位を含む密度０．９２ｇ／ｃｃ以上の第１のコポリマーにも関連する。

【００１０】
エチレンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方から誘導された反復単位を含む第２のコポリマーであって、１０００メチレン基当たり少なくとも約１０個の、少なくとも約１０％がメチル分岐であるアルキル分岐を有するコポリマーも本明細書に記載されている。
【００１１】
エチレンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方から誘導された反復単位を含む第３のコポリマーであって、１０００メチレン基当たり少なくとも２個のメチル分岐を有するコポリマーが同様に記載されている。
【００１２】
エチレンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方から誘導された反復単位を含む約１１５℃以上の融点を有する第４のコポリマーも記載されている。
【００１３】
エチレンとビニルシランから誘導された反復単位を含む第５のコポリマーであって、以下の基を含むコポリマーも記載されている。
【００１４】
【化１５】



(XIII)

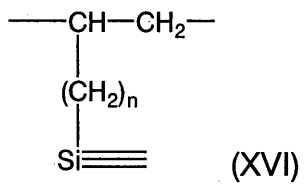
【００１５】
式中、----はポリマー（鎖）の残りを表し、Ｓｉ≡はシリル基である。この出願全体を通したこの構造は、オレフィン結合がシスかトランスかどうかを示唆しようとする積もりはないことに注意すること。
【００１６】
エチレン、アリルシランとビニルシランの一方または両方および任意に他の共重合性モノマーの第６のコポリマーであって、（合計で）少なくとも１．０モル％以上の組み込まれたアリルシランおよび（プラス）ビニルシランを含むコポリマーも本明細書に記載されている。
【００１７】
エチレンとビニルシランから誘導された反復単位を含むコポリマーであって、以下の基を含むコポリマーも本明細書に記載されている。
【００１８】
【化１６】



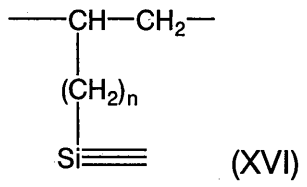
(XXI)

【００１９】
式中、----はポリマー鎖の残りを表し、Ｓｉ≡はシリル基である。
【００２０】
一種以上の炭化水素オレフィンおよびビニルシランから誘導された反復単位を含むコポリマーであって、１０００メチレン基当たり少なくとも約３０個のアルキル分岐を有し、１０００メチレン基当たり少なくとも約１０個のメチル分岐も存在するコポリマーも本明細

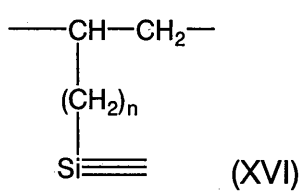
書に記載されている。
【００２１】
以下の反復単位を含む共重合されたオレフィン系シランを含む第１のポリオレフィンであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは１である）中にあり、前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは３である）中にあるポリオレフィンが本明細書で開示されている。
【００２２】
【化１７】



【００２３】
以下の反復単位を含む共重合されたオレフィン系シランを含む第２のポリオレフィンであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは１である）中にあり、前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約５モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは０である）中にあるポリオレフィンも本明細書で開示されている。
【００２４】
【化１８】



【００２５】
以下の反復単位を含む共重合されたオレフィン系シランを含む第３のポリオレフィンであって、オレフィン系珪素含有末端基中の珪素原子を除く前記ポリマー中のすべての珪素原子を基準として前記ポリマー中の珪素原子の少なくとも約７０モル％は反復単位（ＸＶＩ）（式中、ｎは０である）中にあるポリオレフィンも本明細書で開示されている。
【００２６】
【化１９】



【００２７】
本発明のこれらの特徴および利点ならびに他の特徴および利点は以下の詳細な説明を読むことから当業者によってより容易に理解されるであろう。別個の実施形態の文脈において以下で分かりやすくするために記載される本発明の特定の特徴を単一の実施形態中で組み合わせて提供できることも認められるべきである。逆に、単一の実施形態の文脈において簡略のために記載される本発明の種々の特徴も別個にまたはあらゆる下位組み合わせで提供することができる。
【００２８】
好ましい実施形態の詳細な説明
本明細書において特定の用語を用い、それらの幾つかは次の通りである。
「ヒドロカルビル基」とは炭素と水素のみを含む一価の基である。特に指定がないかぎり、本明細書中のヒドロカルビル基が、好ましくは１～約３０個の炭素原子を含むことが好ましい。
【００２９】
本明細書中の「置換ヒドロカルビル」とは、これらの基を含む化合物が供されるプロセス条件下で不活性である一個以上の置換基（例えば、不活性官能基、以下参照）を含むヒドロカルビル基を意味する。置換基は、また、重合法も重合触媒系の作用も実質的に有害なほどに妨げない。特に指定がないかぎり、本明細書中の置換ヒドロカルビル基が、１～約３０個の炭素原子を含むことが好ましい。窒素、酸素および／または硫黄などの一個以上のヘテロ原子を含む鎖または環は「置換」の意味に含まれ、置換ヒドロカルビルの自由原子価はヘテロ原子に対するものであってもよい。置換ヒドロカルビルにおいて、水素のすべてはトリフルオロメチルの場合のように置換されてもよい。
【００３０】
本明細書中の「（不活性）官能基」とは、この基を含む化合物が供されるプロセス条件下で不活性である、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル以外の基を意味する。こうした官能基は、また、官能基が存在する化合物が加わりうる本明細書に記載された一切のプロセスを実質的に妨げない。こうした官能基の例には、ハロ（フルオロ、クロロ、ブロモおよびヨード）、－OR^{25}などのエーテル、－CO_2R^{22}、－NO_2および－NR^{22}_2が挙げられ、ここで各R^{22}は独立してヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルである。こうした官能基が遷移金属原子付近にあってもよい場合、こうした官能基は、金属原子に配位するとして示される化合物中の基より強く金属原子に配位しないのがよい。すなわち、こうした官能基は所望の配位性基を置換しないのがよい。
【００３１】
「共触媒」または「触媒活性化剤（ｃａｔａｌｙｓｔ　ａｃｔｉｖａｔｏｒ）」とは、遷移金属化合物と反応して活性化触媒物質を形成させる化合物を意味する。こうした一種の触媒活性化剤は「アルキルアルミニウム化合物」であり、それは本明細書において少なくとも一個のアルキル基がアルミニウム原子に結合される化合物を意味する。例えば、アルコキシド、水素化物、橋架け酸素原子および水素などの他の基も化合物中のアルミニウム原子に結合されてもよい。
【００３２】
比較的非配位性（または弱く配位する）のアニオンとは、このように技術上一般に呼ばれるようなアニオンを意味し、こうしたアニオンの配位能力は知られており、文献で論じられてきた。例えば、Ｗ．Ｂｅｃｋら、Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．，ｖｏｌ．８８，ｐ．１４０５－１４２１（１９８８）、Ｓ．Ｈ．Ｓｔｒａｕｓｓ，Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．，ｖｏｌ．９３，ｐ．９２７－９４２（１９９３）、およびＥ．Ｙ．－Ｘ．Ｃｈｅｎら、Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．，ｖｏｌ．１００，ｐ．１３９１－１４３（２０００）を参照すること。これらの文献のすべては本明細書に引用して援用する。直ぐ前のパラグラフ中のアルミニウム化合物から形成されたアニオンおよび$R^9_3AlX^-$、$R^9_2AlClX^-$、$R^9AlCl_2X^-$および「R^9AlOX^-」を含むＸ－は、こうしたアニオンの中に入り、ここでR^9はアルキルであり、Ｘは、ハロゲン化物またはメチルなどの、遷移金属から引き抜かれたア

ニオンである。他の有用な非配位性アニオンには、ＢＡＦ$^-$｛ＢＡＦ＝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｝、$Sb F_6^-$、PF_6^-、BF_4^-、トリフルオロメタンスルホネート、ｐ－トルエンスルホネート、$(R_f SO_2)_2 N^-$および$(C_6 F_5)_4 B^-$が挙げられる。

【００３３】

「アリール」とは、自由原子価が芳香族環の炭素原子に対するものである一価の芳香族基を意味する。アリールは、縮合されても、あるいは単結合または９－アントラセニルまたは１－ナフチルなどの他の基によって接続されてもよい一個以上の芳香族環を有してもよい。特に指定がないかぎり、アリール基は、好ましくは５～３０個の炭素原子を含む。

【００３４】

「置換アリール」とは、「置換ヒドロカルビル」の上述した定義で記載したように置換された一価の芳香族基を意味する。適する置換基には、アルキル、フェニルなどのアリール、ハロ、アルコキシ、エステル、ジアルキルアミノおよびニトロが挙げられる。アリールに似て、置換アリールは、縮合されても、あるいは単結合または他の基によって接続されてもよい一個以上の芳香族環を有してもよい。しかし、置換アリールがヘテロ芳香族環を有する時、置換アリール基中の自由原子価は、炭素の代わりにヘテロ芳香族環のヘテロ原子（窒素など）に対するものであることが可能である。特に指定がないかぎり、置換アリール基は、好ましくは５～約３０個の炭素原子を含む。

【００３５】

「モノアニオン配位子」とは、一個の負電荷を有する配位子を意味する。

【００３６】

「中性配位子」とは、帯電されていない配位子を意味する。

【００３７】

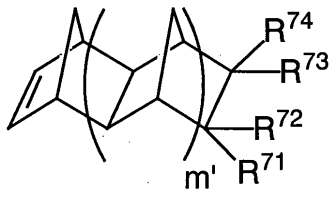
「アルキル基」および「置換アルキル基」は、それらの通常の意味を有する（置換ヒドロカルビルに基づく置換については上を参照すること）。特に指定がないかぎり、アルキル基および置換アルキル基は、好ましくは１～約３０個の炭素原子を含む。

【００３８】

「ノルボルネン型モノマー」とは、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエンまたは式（ＶＩ）の化合物を意味する。

【００３９】

【化２０】



(VI)

【００４０】

式中、ｍ’は０～５の整数であり、R^{71}～R^{74}の各々は独立して、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基を表す。ノルボルネンは、ビニル水素を除いて、残る他の位置で一個以上のヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基によって置換されてもよい。R^{71}～R^{74}の二個以上は、みんな一緒になって環式基を形成してもよい。ノルボルネン（自体）、ジメチルエンド－ノルボルネン－２，３－ジカルボキシレート、ｔ－ブチル５－ノルボルネン－２－カルボキシレートは好ましいノルボルネンであり、ノルボルネン（自体）は特に好ましい。好ましいノルボルネンのもう一つの種類は、弗素化アルキル（アルキレン）基を含む。

【００４１】

「ビニルシラン」とは、少なくとも一個のビニル基（－ＣＨ＝CH_2）が珪素原子に直接

結合される化合物を意味する。他の基も存在する珪素原子に結合されてもよく、化合物は一個より多い珪素原子を含んでもよい。

【００４２】

「アリルシラン」とは、少なくとも一個のアリル基（－ＣＨ$_2$ＣＨ＝ＣＨ$_2$）が珪素原子に直接結合される化合物を意味する。他の基も存在する珪素原子に結合されてもよく、化合物は一個より多い珪素原子を含んでもよい。

【００４３】

「アルキル分岐」とは、アルキル基である分岐を意味し、例えば、珪素原子も他のいかなるヘテロ原子（炭素および水素以外の原子）も含まない。

【００４４】

本明細書中の「二座配位子」とは、遷移金属に潜在的に配位しうる相互位置にある少なくとも二個のヘテロ原子（またはヘテロ原子含有基）を有する配位子を意味する。こうしたヘテロ原子には、Ｏ、Ｓ、Ｎ、ＰおよびＳｅが挙げられ、ヘテロ原子は独立して選択してもよい。あるいは、二座配位子中の配位座の一方または両方は存在する炭素原子を有してもよい。

【００４５】

本明細書中の「三座配位子」とは、遷移金属に潜在的に配位しうる相互位置にある少なくとも三個のヘテロ原子（またはヘテロ原子含有基）を有する配位子を意味する。こうしたヘテロ原子には、Ｏ、Ｓ、Ｎ、ＰおよびＳｅが挙げられ、ヘテロ原子は独立して選択してもよい。あるいは、三座配位子中の配位原子の一個以上は炭素原子であってもよい。

【００４６】

「ヘテロ原子接続一価基」とは、ヘテロ原子（ＣおよびＨ以外の原子）の原子価を通して化合物の残りに接続される一価のラジカルまたは基である置換ヒドロカルビルを意味する。この基は、橋架け基によって接続された環の一部である場合、一価より大きくてもよい。

【００４７】

「配位重合条件下」とは、（本明細書で特に指示がない限り）用いられている特定の重合触媒系のために通常用いられる配位重合のための条件を意味する。これらの条件には、本明細書で規定または提案した条件によって修正される場合を除き、圧力、温度、触媒濃度および共触媒（存在する場合）濃度、バッチ、半バッチ、連続、気相、溶液または液体スラリーなどの方法の種類が挙げられる。ポリマーの分子量制御のための水素の使用などの特定の重合触媒系によって通常行われるか、または用いられる条件も「重合条件下」と考えられる。他の重合触媒の存在などの他の重合条件はこの重合法と合わせて適用可能であり、本明細書に引用した参考文献に見られる。

【００４８】

「Ｅｓ」とは、種々の原子団（ｇｒｏｕｐｉｎｇｓ）の立体効果を定量化するためのパラメータを意味する。Ｒ．Ｗ．Ｔａｆｔ，Ｊｒ．，Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，ｖｏｌ．７４，ｐ．３１２０－３１２８（１９５２）およびＭ．Ｓ．Ｎｅｗｍａｎ，Ｓｔｅｒｉｃ Ｅｆｆｅｃｔｓ ｉｎ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ ＆ Ｓｏｎｓ，Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ，１９５６，ｐ．５９８－６０３を参照すること。これらの文献は両方とも本明細書に引用して援用する。本明細書の目的において、Ｅｓ値は、これらの刊行物中でｏ－置換ベンゾエートのために記載された値である。特定の基のためのＥｓの値が既知でない場合、これらの参考文献中で記載された方法によって決定することが可能である。

【００４９】

「共重合されたオレフィン系シランを含むポリオレフィン」とは、炭化水素オレフィン（炭素または水素のみを含むオレフィン）およびシリル基を含むオレフィンであるオレフィン系シランから誘導された反復単位を含むポリマーを意味する。こうしたオレフィン系シランには、ビニルシラン、アリルシランおよびアルケニルシランが挙げられる。好ましくは、炭化水素オレフィンは、エチレンおよび／または式Ｈ$_2$Ｃ＝ＣＨ（ＣＨ$_2$）$_t$ＣＨ$_3$

（式中、ｔは０または１～２０の整数である）のα－オレフィンであり、より好ましくは、炭化水素オレフィンはエチレンである。１－２０の整数であるｔの選択は、得られたポリマー中の自然発生的長鎖分岐の存在を妨げない。（アルケニルシラン、アリルシランおよび／またはビニルシランとのコポリマー中に）アクリレートエステル、式$H_2C=CHR^{75}CO_2R^{76}$（式中、R^{75}はアルキレン、好ましくはｎ－アルキレンであり、R^{76}はヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルである）およびビニルケトンなどの他の共重合性オレフィンが存在してもよい。他の有用な炭化水素オレフィンには、ノルボルネンおよびシクロペンテンが挙げられる。オレフィンのもう一つの種類は、弗素化オレフィン、特にビニル系弗素原子を含まない弗素化オレフィンである。こうした弗素化モノマーの特に有用な種類は、式$H_2C=CH(CH_2)_a(CF_2)_bF$（式中、ａは２～２０の整数であり、ｂは１～２０の整数である）を有する。弗素化モノマーが製造されたポリマー内に含まれる時、ポリマーの表面特性、例えば、親水性および／または親油性が改質されうる。遷移金属錯体のすべての種類が上述したコモノマーの一部または全部を共重合するとは限らないことは言うまでもないであろう。例えば、本明細書で列挙したこれらの錯体を重合触媒として参照すると、多くの場合、どのコモノマーがこれらの錯体によって共重合されうるかに関する情報を有する。存在してもよいもう一種の共重合性モノマーは一酸化炭素である。

【００５０】

本発明の文脈において、「ａ」または「ａｎ」の使用は特に指定がない限り一つ以上を指す。例えば、「ａ　ビニルシラン」または「ａｎ　アリルシラン」は、それぞれ一種以上のビニルシランまたはアリルシランを指す。

【００５１】

また、本発明の文脈において、「ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ」の使用は、特に指定がない限り、その通常の意味の場合のように制約がない。例えば、「エチレンおよびビニルシランを含むモノマー混合物」は、以下でさらに論じるように一種以上の他の共重合性モノマーも含んでよい。もう一つの例として、「遷移金属錯体を含む活性重合触媒」は、こうした錯体が単独且つ自発的に活性重合触媒である場合に錯体自体を含んでよいか、またはこうした錯体を活性化することが必要な時に一種以上の共触媒を含んでもよい。

【００５２】

本明細書で用いられる重合触媒系は第８、９、１０または１１族遷移金属を含む。第８、９、１０または１１族遷移金属錯体による好ましい一つの変形において、遷移金属原子は二座配位子に配位される。第８または９族遷移金属によるもう一つの好ましい変形において、遷移金属は三座配位子と錯化される。錯体が二座配位子を含む時（アセトニルアセトネート基、π－アリル基またはπ－ベンジル基を含む以外）、好ましい遷移金属はＮｉ、Ｆｅ、ＣｕおよびＰｄであり、ＰｄおよびＮｉは非常に好ましく、Ｎｉは特に好ましい。錯体が三座配位子を含む時、好ましい遷移金属はＦｅおよびＣｏであり、Ｆｅは特に好ましい。

【００５３】

本発明は、オレフィンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方の共重合に関連する。ビニルシランは好ましい。

【００５４】

一般に、ビニルシラン（より少ない程度にアリルシラン）は、共重合されるか、またはポリマー上にグラフトされるのいずれかによってポリマーの一部になることが可能である。本明細書において「共重合される」という言葉は、ポリマーが本来その成分モノマーから形成される時、シランがポリマーに共重合されるモノマーであることを意味する。本明細書において、この重合の生成物をコポリマーと呼ぶ。最も一般的にはラジカル触媒反応によって、シランが既に形成されていたポリマーに結合される時、本明細書においてポリマーをグラフトポリマーまたはグラフト化ポリマーと呼ぶ。このグラフト化ポリマーは、それ自体（二種以上のモノマーから本来形成された）コポリマーであってもよいが、ポリマーに結合されたアリルシランまたはビニルシランは、ポリマーが形成された後までポリマ

ーに結合されたことにならなかった。

【００５５】

ニッケル錯体およびパラジウム錯体のために適する二座配位子には、中性配位子およびモノアニオン配位子が挙げられる。適する中性配位子、こうした配位子の遷移金属錯体、こうした配位子および錯体ならびに活性重合触媒を製造する方法およびそれらを含む重合法の例は、米国特許第２００１０２５２４４号、米国特許第５，７１４，５５６号、米国特許第５，８５２，１４５号、米国特許第５，８８０，２４１号、米国特許第５，９５５，５５５号、米国特許第６，０３０，９１７号、米国特許第６，０３４，２４０号、米国特許第６，０９０，９００号、米国特許第６，１０３，６５８号、米国特許第６，２３２，２５９号、米国特許第６，２００，９２５号、米国特許第６，２４２，３７７号、米国特許第６，２６２，１９４号、米国特許第６，３７２，６８２号、ＪＰ－Ａ－０９０２５７１３号、ＪＰ－Ａ－１１１５８２１３号、ＪＰ－Ａ－１１１５８２１４号、ＷＯ９８４７９３４号、ＷＯ９８４９２０８号、ＷＯ０００６６２０号、ＷＯ００１８７７６号、ＷＯ００２０３７７号、ＷＯ００２１９７１号、ＷＯ００５０４７０号、ＷＯ００５０４７４号、ＷＯ００５９９５６号、ＷＯ００５９９６１号、ＷＯ００６８２８０号、ＷＯ０１１０８７６号、ＷＯ０１２５２９８号、ＷＯ０１４２２５７号、ＷＯ０１７４７４３号、ＷＯ０１７４８３１号、ＷＯ０１８７９９６号、ＷＯ０２１６０３３号および米国仮出願６０／２９４，７９４号（２００１年５月３１日出願）に記載されている。それらのすべては、完全に記載されたように、すべての目的のために本明細書に引用して援用する。

【００５６】

適するモノアニオン配位子、こうした配位子の遷移金属錯体、こうした配位子および錯体ならびに活性重合触媒を製造する方法およびそれらを含む重合法の例は、米国特許第６，０５７，４６６号、米国特許第６，０６０，５６９号、米国特許第６，１７４，９７５号、米国特許第６，１７４，９７６号、米国特許第６，１８４，４２８号、米国特許第６，２４５，８７１号、米国特許第６，２４２，６２３号、ＷＯ０００２０３７７号、ＷＯ００５６７８５号、ＷＯ００５９９５６号、ＷＯ０１１９７８６号、ＷＯ０１３０８６５号、ＷＯ０１７２８５４号、ＷＯ０１４４３２４号、ＷＯ０１４４３２５号、ＷＯ０１８３５７１号、ＷＯ０１９２３４７号、ＷＯ０２０８２３６号、ＥＰ－Ａ－０９５０６６７号、ＥＰ－Ａ－１１０１７６８号、ＪＰ－Ａ－１１１９９５９２号、ＪＰ－Ａ－１１９９５９３号、ＪＰ－Ａ－２０００００８６６７７号、ＪＰ－Ａ－２０００００２８１７０号、米国特許出願第０９／８７１，０９９号（２００１年５月３１日出願）、米国特許出願第０９／８７１，１００号（２００１年５月３１日出願）および米国仮出願第６０／３０８，９７４号（２００１年７月３１日出願）に記載されている。それらのすべては、完全に記載されたように、すべての目的のために本明細書に引用して援用する。

【００５７】

後期遷移金属重合触媒および方法に関する他の有用な一般参考文献は、Ｓ．Ｄ．Ｉｔｔｅｌ，Ｌ．Ｋ．Ｊｏｈｎｓｏｎ ａｎｄ Ｍ．Ｂｒｏｏｋｈａｒｔ，Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．，２０００，１００，１１６９およびＧ．Ｊ．Ｐ．Ｂｒｉｔｏｖｓｅｋら、Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．，ｖｏｌ．３８，ｐ．４２８－４４７（１９９９）である。それらの文献は両方とも本明細書に引用して援用する。配位子と錯体およびそれらを製造する方法を記載することに加えて、これらの参考文献の大部分は、重合できるオレフィンの種類、（必要な場合に）遷移金属錯体を活性化する条件、有用な共触媒および他の重合条件（例えば、圧力、温度）も記載している。これらの参考文献および多くの他の参考文献は、担体、連鎖移動剤、混合（二種以上）触媒、方法（ｐｒｏｃｅｓｓ）種（例えば、気相、液体スラリーなど）などの、これらの重合触媒の使用に関する変形を記載している。重合、特にエチレンの重合を行うためにこれらの文書に記載された条件は、本明細書に記載された第１の方法にも適用可能である。

【００５８】

溶液重合またはスラリー重合において、スラリー化媒体またはスラリー化溶媒（時によって本明細書において包括的に溶媒と呼ぶ）として通常有機液が用いられる。溶液重合とは

、製造されたポリマーが重合中に溶媒に可溶性であることを意味する一方で、スラリー重合とは、製造されたポリマーが存在する液体（溶媒）に（主として）不溶性であることを意味する。最も一般的には、不溶性不均一触媒をスラリー重合のために用い、可溶性触媒を溶液重合のために用いるけれども、重合の種類（ｎａｔｕｒｅ）は必ずしも触媒の状態を意味するとは限らない。有用な溶媒は、好ましくは、重合法条件下で液体であり、方法原料に対して比較的不活性であり、重合法を実質的に妨げない有機化合物を含む。こうした有用な化合物には、トルエン、キシレン、ヘキサン、イソブタン、シクロヘキサン、ペンタンおよび２，２，４－トリメチルペンタンなどの炭化水素、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭素が挙げられ、酢酸エチルおよびジエチルエーテルなどの化合物を含む混合溶媒を含むことが可能である。好ましい溶媒は炭化水素であり、好ましい炭化水素は飽和炭化水素、すなわち、オレフィン系不飽和もアセチレン系不飽和も芳香族不飽和も含まない炭化水素化合物である。こうした化合物には、ヘキサン、イソブタン、シクロヘキサン、ペンタンおよび２，２，４－トリメチルペンタンが挙げられる。例えば、場合によって、幾つかのエチレンコポリマーへのビニルトリアルコキシシランの組み込みが、溶媒として飽和炭化水素を用いる時に改善される。

【００５９】

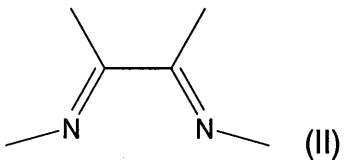
好ましい二座配位子は、中性またはモノアニオン性のいずれかである。

【００６０】

好ましい中性配位子は、前に援用した米国特許第５，８８０，２４１号、米国特許第６，１０３，６５８号、ＷＯ００５０４７０号およびＷＯ０１４２２５７号に記載されたものなどのα－ジイミンである。一般的感覚での「α－ジイミン」とは、以下の構造を有する化合物を意味する。

【００６１】

【化２１】



(II)

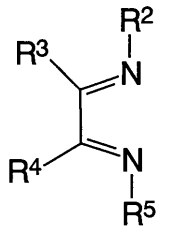
(V)

【００６２】

ここで、炭素原子への自由結合は、あらゆる有機原子団（ヘテロ原子を通して炭素原子に結合される有機原子団、および／またはこうした両方の炭素原子を含む事実上環式である有機原子団を含む）、ハロゲンまたは水素であり、窒素への自由結合は、あらゆる有機原子団（ヘテロ原子を通して炭素原子に結合される有機原子団を含む）である。一つの特に好ましい形態において、（ＩＩ）は以下の構造を有する。

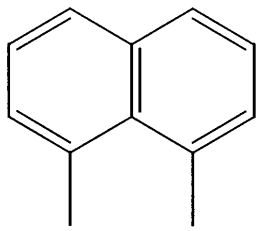
【００６３】

【化２２】



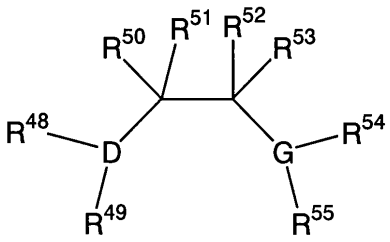
(V)

【００６４】
式中、R^2およびR^5はそれぞれ独立して、イミノ窒素原子に結合されたR^2およびR^5中の原子が少なくとも二個の炭素原子を結合させていることを条件として、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、
【００６５】
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、ヘテロ原子接続一価基、または置換ヒドロカルビルであるか、あるいはR^3およびR^4は一緒になって環を形成するためのヘテロ原子接続二価基、ヒドロカルビレンまたは置換ヒドロカルビレンである。
【００６６】
ヘテロ原子が基R^2、R^3、R^4またはR^5の一個以上の中に存在する時、ヘテロ原子は、好ましくは、周期律表（ＩＵＰＡＣ）の第１４族（炭素および特にＳｉ以外）、１５、１６または１７族からのものであり、より好ましくは、Ｎ、Ｏ、Ｆ、ＣｌまたはＢｒである。
【００６７】
一般に、特定の好ましい配位子（Ｖ）は、前に援用した米国特許第５，８８０，２４１号、米国特許第６，１０３，６５８号、ＷＯ００５０４７０号およびＷＯ０１４２２５７号において好まれたものである。
【００６８】
好ましくは、R^2およびR^5はｏ－二置換（ヘテロ）アリール基（すなわち、イミノ窒素原子に結合された（ヘテロ）アリール原子の原子に隣接する位置が両方とも置換されている）である。R^2およびR^5のための基の好ましい種類は、フェニル環上の他の位置が任意に置換されている２，６－二置換フェニル基である。こうした有用な基には、２，６－ジメチルフェニル、２，４，６－トリメチルフェニル、２，６－ジクロロフェニル、２，６－ジイソプロピルフェニル、２，６－ジメトキシフェニル、２－クロロ－６－メトキシフェニル、２，６－ジブロモフェニル、２－メチル－６－メトキシフェニル、２－クロロ－６－メチルフェニル、２－ブロモ－６－メチルフェニル、および２－フェニル基および６－フェニル基が任意に置換されている２，６－ジフェニルフェニル基が挙げられる。ピリル基または置換ピリル基、特に２，５－二置換ピリル基などのヘテロ原子接続一価基も有用である。
【００６９】
一緒になって環を形成させるR^3およびR^4のために好ましい原子団は、
【００７０】
【化２３】



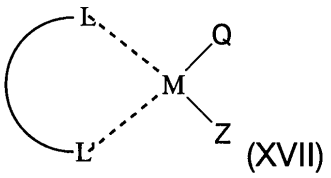
(VI)

【００７１】
であり、本明細書において「Ａｎ」と略称される。
【００７２】
有用な中性配位子は、
【００７３】
【化２４】



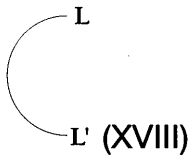
(XII)

【００７４】
であり、式中、Ｇは窒素または酸素であり、Ｄは窒素または燐である。
但し、Ｄが燐であり、Ｇが窒素である時、R^{48}およびR^{49}はそれぞれ独立して約－０．９０以下のＥｓを有するヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、互いに近接または結合したR^{50}、R^{51}、R^{52}、R^{53}、R^{54}およびR^{55}のいずれの二個も環を形成できることを条件として、R^{50}、R^{51}、R^{52}、R^{53}およびR^{54}はそれぞれ独立して水素、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、R^{55}はアリールまたは置換アリールであり、
Ｄが燐であり、Ｇが酸素である時、R^{48}およびR^{49}はそれぞれ独立して約－０．９０以下のＥｓを有するヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、R^{50}およびR^{51}はそれぞれ独立して水素、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、R^{52}およびR^{54}は合わせて二重結合を形成し、R^{55}は存在せず、R^{53}は－OR^{56}、－$NR^{57}R^{58}$、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、ここでR^{56}はヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、R^{57}およびR^{58}はそれぞれ独立して水素、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、
Ｄが窒素である時、R^{49}およびR^{50}が合わせて芳香族環を形成する時、R^{48}およびR^{51}が存在しないことを条件として、R^{48}は約－０．９０以下のＥｓを有するヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、R^{49}およびR^{50}はそれぞれ独立して水素、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであるか、または一緒になって環または二重結合を形成し、R^{51}は水素、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、Ｇは酸素であり、R^{53}およびR^{54}は合わせて二重結合を形成し、R^{55}は存在せず、R^{52}は－OR^{59}、－R^{60}または－$NR^{61}R^{62}$であり、ここでR^{59}およびR^{60}はそれぞれ独立してヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、R^{61}およびR^{62}はそれぞれ水素、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルである。以上を条件とする。
【００７５】
式（ＸＩＩ）の配位子は、これらの配位子および配位子の遷移金属錯体を製造する方法、およびこれらの錯体をオレフィンの重合に用いる方法に加えて、前に援用した米国仮出願６０／２９４，７９４号（２００１年５月３１日出願）に見られる。本明細書において好ましい配位子（ＸＩＩ）は、前に援用した米国仮出願６０／２９４，７９４号（２００１年５月３１日出願）において好まれたのと同じである。
【００７６】
好ましくは中性二座配位子が遷移金属原子に配位される時、および特に単一中性二座配位子が＋２酸化状態を有する金属原子に配位される時、遷移金属錯体は以下の式を有することが好ましい。
【００７７】
【化２５】



(XVII)

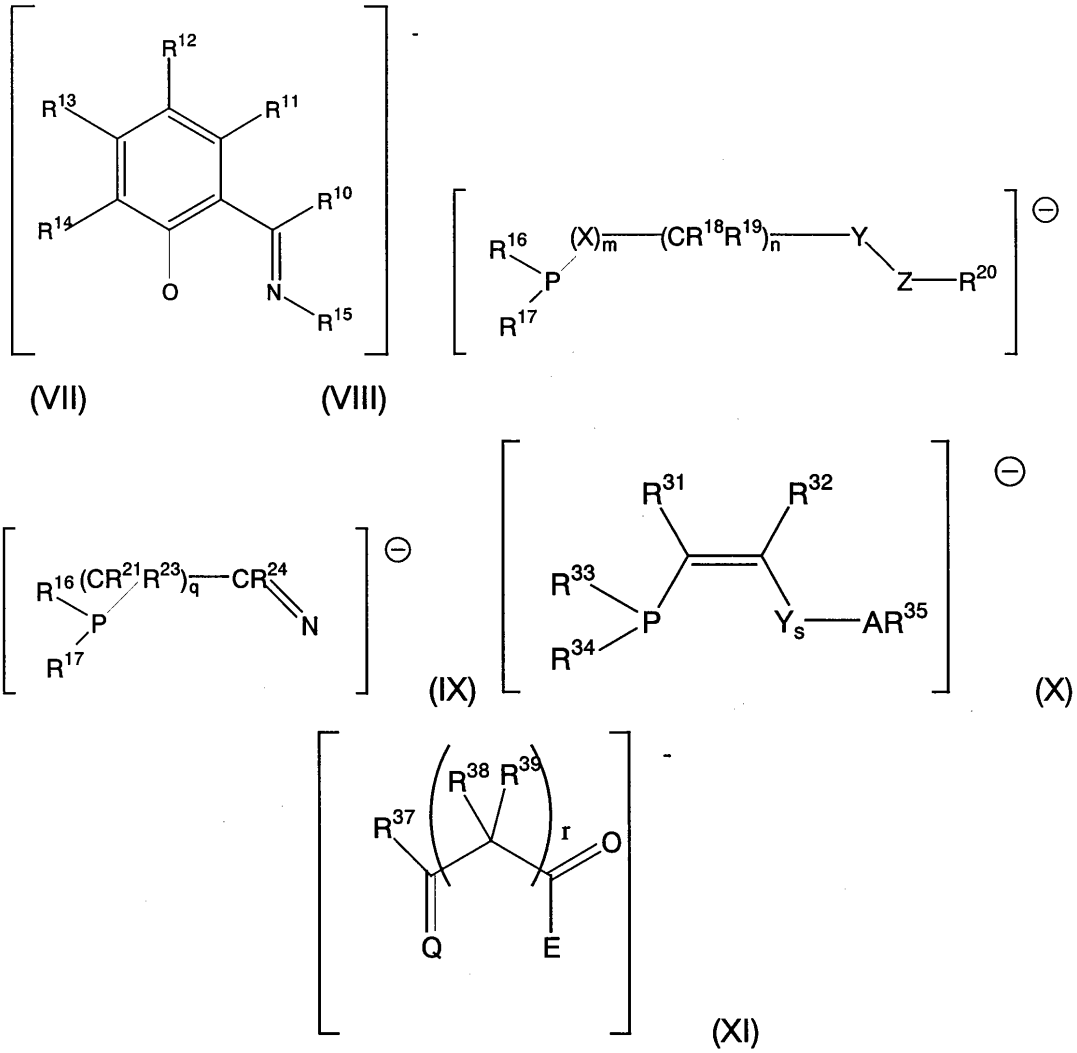
【００７８】
式中、
【００７９】
【化２６】



(XVIII)

【００８０】
は中性二座配位子であり、Ｍは第８、９または１０族遷移金属、好ましくはＮｉまたはＰｄ、特に好ましくはＮｉである。この系のための共触媒は、ルイス酸、またはそのアニオンが比較的非配位性のアニオンであるプロトン性酸であってもよい。共触媒がルイス酸である場合、ルイス酸は、ＱまたはＺアニオンを引き抜くのに十分強いルイス酸であるのがよい。そしてその引き抜きにより、比較的非配位性のアニオンが形成される。ルイス酸対（ＸＶＩＩ）のモル比は、好ましくは約５００：１～約１：１、より好ましくは約１００：１～約２：１である一方で、プロトン性酸対（ＸＶＩＩ）のモル比は、約０．２：１～約１０：１、より好ましくは約０．５：１～約２：１である。遷移金属錯体と共触媒のこの組み合わせを用いると、より高いコポリマー生産性および／またはより高いポリマー分子量がもたらされることが多い。Ｑおよび／またはＺのための好ましい基は、ハロゲン化物（例えば、塩化物または臭化物）、π－アリル、アセチルアセトネート、アリール（フェニルなどのアニオン）、メチル、トリアルキルシリルおよび（トリアルキルシリル）アルキルであり、（トリメチルシリル）メチルおよびメチルは特に好ましく、（トリメチルシリル）メチルは非常に好ましい。有用なルイス酸には、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボラン、トリフェニルボラン、メチル－ビス（ブチル化ヒドロキシトルエン）アルミニウムおよびジ－ｉ－ブチル（ペンタフルオロフェノキシ）アルミニウムが挙げられる。有用なカチオン活性化剤には、水素テトラキス［３，５－ビス（トリフルオロメチル）フェニル］ボレート、水素テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、$[HNMe_2Ph]^+[B(C_6F_5)_4]^-$、$[AlMe_2(Et_2O)_2]^+[MeB(C_6F_5)_3]^-$および$(Ph_3C)^+\{B[(3,5-CF_3)_2-C_6H_4]_4\}$が挙げられる。これらのカチオン触媒は、Ｎｉ原子に結合された二個のメチルアニオンを有するニッケル［ＩＩ］錯体などの、遷移金属に結合されたアルキル基を有する遷移金属錯体を活性化するために特に有用である。活性化剤の好ましい組み合わせは、ルイス酸と非配位性アニオンのアルカリ金属塩である。この組み合わせはルイス酸単独より高いポリマー生産性を有することが多い。例えば、ルイス酸トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランと塩ＮａＢＡＦの組み合わせを使用できよう。重合のための典型的なモル比は、約５：１：１のルイス酸：アルカリ金属塩：遷移金属であろう。この組み合わせはルイス酸を少量しか必要とせず、よってポリマー製品の早期架橋の可能性を低下させる（以下参照）利点も有する。
【００８１】
有用なモノアニオン二座配位子は、
【００８２】

【化２７】



【００８３】

である。

式中、

R^{10}は、水素、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、

R^{11}、R^{12}、R^{13}およびR^{14}は、互いに近接したこれらの基のいずれか二個が一緒になって環を形成できることを条件として、それぞれ独立して、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、不活性官能基であり、

R^{15}は、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたはヘテロ原子接続一価基である。

R^{16}およびR^{17}はそれぞれ独立してヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基であり、

Yは、$CR^{25}R^{26}$、S（T）、S（T）$_2$、P（T）Q、NR^{36}または$NR^{36}NR^{36}$であり、

Xは、O、$CR^{27}R^{28}$またはNR^{27}であり、

Aは、O、S、Se、N、PまたはAsであり、

Zは、O、S、Se、N、PまたはAsであり、

各Qは独立してヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、

R^{18}、R^{19}、R^{27}、R^{28}、R^{25}およびR^{26}はそれぞれ独立して水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基であり、

R^{20}は、ZがO、SまたはSeである時にR^{20}が存在しないことを条件として、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基であり、

R^{21}およびR^{23}はそれぞれ独立して水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまた

は官能基であり、
R^{24}は水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基であり、
各Ｔは独立して＝Ｏまたは＝ＮＲ^{30}であり、
R^{30}は水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基であり、
R^{31}およびR^{32}はそれぞれ独立して水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基であり、
R^{33}およびR^{34}は、各々が独立してアリール基の自由結合に近接した少なくとも一つの位置で置換されたアリールであるか、または各々が独立して－１．０以下のＥｓを有することを条件として、それぞれ独立してヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルであり、
R^{35}は、ＡがＯ、ＳまたはＳｅである時にR^{35}が存在しないことを条件として、水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基であり、
各R^{36}は独立して水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基であり、
ｍは０または１であり、
ｓは０または１であり、
ｎは０または１であり、
ｑは０または１である。
但し、
同じ炭素原子に結合されたR^{18}、R^{19}、R^{27}、R^{28}、R^{21}、R^{23}、R^{25}およびR^{26}のいずれの二個も合わせて官能基を形成することができ、
同じ原子に結合されたか、または互いに近接したR^{16}、R^{17}、R^{18}、R^{19}、R^{27}、R^{28}、R^{20}、R^{21}、R^{23}、R^{25}、R^{26}、R^{31}、R^{32}、R^{33}、R^{34}、R^{35}およびR^{36}のいずれの二個も一緒になって環を形成することができ、
前記配位子が（ＶＩＩＩ）であり、ＹがＣ（Ｏ）であり、ＥがＯであり、R^{16}およびR^{17}がそれぞれ独立してヒドロカルビルである時、R^{16}およびR^{17}はそれぞれ独立してアリール基の自由結合に近接した一つの位置で置換されたアリールであるか、またはR^{16}およびR^{17}はそれぞれ独立して－１．０以下のＥｓを有することを条件として、
Ｑはオキソ、ＮＲ^{41}またはＰＲ^{41}であり、
ＺはＯ、ＮＲ^{42}、ＳまたはＰＲ^{42}であり、
R^{37}、R^{38}およびR^{39}の各々は独立して水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基であり、
ｒは０または１であり、
各R^{41}は独立して水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基であり、
各R^{42}は独立して水素、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルまたは官能基である。
但し、
互いに近接または結合したR^{37}、R^{38}およびR^{39}のいずれの二個も一緒になって環を形成できることを条件とする。

【００８４】

式（ＶＩＩ）の配位子は、これらの配位子および配位子の遷移金属錯体を製造する方法、およびこれらの錯体をオレフィンの重合に用いる方法に加えて、前に援用した米国特許第６，１７４，９７５号およびＷＯ００５６７８５号に見られる。好ましい配位子（ＸＩＩ）は、前に援用した米国特許第６，１７４，９７５号において好まれたものである。式（ＶＩＩＩ）、（ＩＸ）および（Ｘ）の配位子は、これらの配位子および配位子の遷移金属錯体を製造する方法、およびこれらの錯体をオレフィンの重合に用いる方法に加えて、前に援用した米国特許出願０９／８７１，０９９号（２００１年５月３１日出願）に見られる。好ましい配位子（ＶＩＩＩ）、（ＩＸ）および（Ｘ）は、前に援用した米国特許出願０９／８７１，０９９号（２００１年５月３１日出願）において好まれたものである。

【００８５】

式（ＸＩ）の配位子は、これらの配位子および配位子の遷移金属錯体を製造する方法、およびこれらの錯体をオレフィンの重合に用いる方法に加えて、前に援用した米国特許出願

０９／８７１，１００号（２００１年５月３１日出願）に見られる。好ましい配位子（ＸＩ）は、前に援用した米国特許出願０９／８７１，１００号（２００１年５月３１日出願）において好まれたものである。

【００８６】

両方とも中性二座配位子である２，６－ジアシルピリジンのビスイミンまたは２，６－ピリジンジカルボキサルデヒドのビスイミンの鉄錯体またはコバルト錯体、好ましくは鉄錯体も、重合触媒系の一部として有用である。これらの触媒を記載している参考文献には、例えば、米国特許第５，９５５，５５５号、ＷＯ９９１２９８１号およびＷＯ００５０４７０号が挙げられる。これらの特許は、完全に記載されたように、すべての目的のために本明細書に引用して援用する。有用な三座配位子の他の種類は、米国特許第６，２８１，３０３号、米国特許第６，２９４，４９５号、米国特許第６，３１３，２４３号、米国特許第６，３３９，１６１号、米国特許第６，３６５，６９０号、米国特許第６，３６９，１７７号、ＷＯ０１５８８７４号、ＷＯ０１５８９６６号、ＷＯ０１６８７２６号、ＷＯ０１７４８３０号およびＷＯ０１７７１８６号に見られる。これらの特許のすべては本明細書に引用して援用する。さらに、これらの参考文献および多くの他の参考文献には、配位子および配位子の遷移金属錯体の合成ならびに錯体の種々の重合法での使用が記載されている。これらの錯体による重合は、方法条件の同じ種類（温度、圧力など）、（必要ならば）遷移金属錯体を活性化する方法、方法の種類（気、スラリー、溶液）などを用いる、これらの参考文献に記載された類似の条件で行ってもよい。

【００８７】

２，６－ジアシルピリジンまたは２，６－ピリジンジカルボキサルデヒドの好ましいビスイミンは、前に援用した米国特許第５，９５５，５５５号、ＷＯ９９１２９８１号およびＷＯ００５０４７０号に記載されたのと同じ好ましい化合物である。ジアシルピリジンの他の好ましいビスイミンは、２，６－（ビス－１－（Ｎ－（２，４，６－トリメチルフェニル）イミノ）エチル）ピリジンおよび２，６－（ビス－１－（Ｎ－（２，６－ジメチル－４－ｔ－ブチルフェニル）イミノ）エチル）ピリジンである。二座配位子、特に中性二座配位子がアリル基などのオレフィン基を結合されていることが好ましい。

【００８８】

重合は、前述した援用した参考文献に一般的に記載された方法および条件下でこれらの配位子に基づく触媒に関して行ってよい。しかし、これらの参考文献に記載された多くのエチレン単独重合のために用いられるよりも多少高い温度で第１のプロセスを行うことが多くの場合好ましいことは特に注目すべきことである。これは、コポリマーへのアリルシランまたはビニルシランのより高い組み込みをもたらすことが多い。典型的には、これらの「より高い温度」は、約５０℃～約２５０℃、好ましくは約５０℃～約１８０℃、より好ましくは約６０℃～約１４０℃の範囲である。

【００８９】

用いられる触媒および重合法の種類ならびに所望の製品（例えば、分岐、アリルシランまたはビニルシランの組み込み、およびポリマーの分子量のレベル）に特に応じて、特定のあらゆる重合に関する最適条件は異なる場合がある。利用できる参考文献中の情報と合わせて、本明細書に記載された実施例は比較的僅かの実験によって第１のプロセスを最適化することを可能にする。一般的に言うと、第１のプロセス中に存在するアリルシランまたはビニルシランの相対濃度が高ければ高いほど、最終ポリマー製品に組み込まれるアリルシランまたはビニルシランの量は多い。

【００９０】

重合を気相、溶液または液体スラリーで行ってよいけれども、アリルシランおよびビニルシランの比較的低い揮発性のために重合を溶液または液体スラリーで行うことが多くの場合好ましい。

【００９１】

重合法全般において、（アリルシランまたはビニルシラン以外の）一種以上の他のアルケニルシランは、ビニルシランの代わりにまたはビニルシランに加えて存在してもよい。本

明細書中の「アルケニルシラン」とは、（部分）式$H_2C=CHR^{72}Si\equiv$（式中、R^{72}は炭素原子数２以上のアルキレンである）を有する珪素化合物を意味する。好ましい化合物において、R^{72}は－（CH_2）$_f$－（式中、ｆは２～２０の整数である）である。（アルケニル基またはアリル基あるいはビニル基以外の）好ましい基は、ビニルシランについて以下に記載するのと同じである。

【００９２】

重合法全般において、しかし遷移金属錯体の一部として二座配位子が存在する時に特に、他の共重合性モノマーも存在してよい。これらには、好ましくは式$H_2C=CHR^{70}$（式中、R^{70}は炭素原子数１～１９のｎ－アルキルであり、R^{70}がメチル、ｎ－ブチルまたはｎ－ヘキシルであることが好ましい）のα－オレフィン、ノルボルネン、式$H_2C=CH(CH_2)_dC(O)R^{71}$または$H_2C=CH(CH_2)_dR^{73}$（式中、ｄは０または１～２０の整数、好ましくは０であり、R^{71}は、ヒドロカルビルオキシ、好ましくはアルコキシ、置換ヒドロカルビルオキシ、シロキシ、ヒドロキシルであり、R^{73}は、水素または－Ｃ（Ｏ）R^{74}であり、ここでR^{74}は、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルである）の化合物、ならびにシクロペンテンおよび置換シクロペンテンなどの環式オレフィンが挙げられる。存在するエチレン単位およびアリルシラン単位またはビニルシラン単位を基準にしたこれらのすべてのポリマーの構造は、エチレンおよび一種以上のアリルシランまたはビニルシランのみから誘導された反復単位を含むポリマーの構造に似ている。

【００９３】

本重合法において、アリルシランまたはビニルシランは、単にシランを生成ポリオレフィンに共重合する以外の利点をもたらすので重合において特に有用である。アリルシランまたはビニルシラン、特に少なくとも一個のアルコキシ基が珪素原子に結合されているアリルシランまたはビニルシランが、こうしたアリルシランもビニルシランも存在しない時より、または他のアルケニルシランが存在する時より高いエチレンコポリマーの収率を多くの場合与えることが見出された。コポリマーへのアリルシランまたはビニルシラン、特にビニルシランの組み込みも、似た他のアルケニルシランより高い。これらの効果の一部については表３３および３４を参照すること。

【００９４】

ビニルシランの共重合のもう一つの特別な態様は、ビニルシランから誘導された反復単位が（Ｉ）であることが（いわゆるチェーンウォーキングなしに）予想されることである。アリルシランから類似の反復単位（ＸＩＸ）が予想される。しかし、チェーンウォーキングは、通常、中性二座配位子またはモノアニオン二座配位子が遷移金属錯体の一部として存在する時にプロセスにおいて起き、よってビニルシランが式－（CH_2）$_e$Ｓｉ≡（式中、ｅは１以上の整数である）の分岐中に存在するという結果になる。類似の構造はアリルシランから形成され、この場合はチェーンウォーキングなしでｅは１であろうが、ｅが０または２以上である構造が見られる。これは、珪素原子からの活性金属中心のチェーンウォーキングアウェイを示しており、それは、これらの触媒によって共重合される他の官能性（極性）オレフィンと比べて異常に高い程度に起きる。ポリエチレンまたは他のポリオレフィン上の分岐が長ければ長いほど、ポリマーの融点を下げるおよび／または特定の用途のためにポリマーレオロジーを改善するに際して分岐が効果的になる。それは、より速い加水分解によってポリマーが架橋するのを助けることも可能である（以下参照）。

【００９５】

上述した重合法において、遷移金属錯体は、単独且つ自発的に活性触媒であることが可能であるか、または共触媒／活性化剤と接触することにより「活性化」されることが可能である。二種以上のこうした共触媒を組み合わせて用いてもよい。

【００９６】

本明細書における触媒は、シリカ、アルミナ、ポリエチレンまたはポリスチレンなどの固体無機担体または固体有機担体に被覆するか、または別な風に付着させることによって「不均一化」してもよい。アルキルアルミニウム化合物またはルイス酸などの化合物との反

応によって活性触媒物質が形成される場合、アルキルアルミニウム化合物またはルイス酸を最初に上に被覆してよいか、または別な風に上に付着させてよい担体は、遷移金属化合物前駆体と接触して、活性遷移金属触媒が固体担体に「付着」されている触媒系が形成される。これらの担持触媒を有機液中での重合において用いてもよい。こうした担持触媒は、重合されるエチレンおよびあらゆるコモノマーが気体として重合に添加され、液体支持相が存在しない、いわゆる気相重合においても用いてよい。不均一触媒のための材料および不均一触媒を製造する方法については、Ｇ．Ｇ．Ｈｌａｔｋｙ，Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．，ｖｏｌ．１００，ｐ．１３４７－１３７６（２０００）を参照すること。

【００９７】

本明細書において記載された重合法は、バッチ、半バッチおよび連続などの配位オレフィン重合法のために一般的ないかなる方法でも行ってよい。溶液、スラリーまたは気相で方法を行ってもよい。典型的には、気相重合法は、エチレン（または他の気体モノマー）および任意に不活性ガスによってポリマー粒子を流動化する流動層法として行われる。

【００９８】

水素、またはシラン（例えば、トリメチルシランまたはトリエチルシラン）などの他の連鎖移動剤を本明細書の重合法で製造されるポリオレフィンの分子量を下げるために用いてもよい。存在する水素の量が存在するオレフィンの約０．０１～約５０モル％、好ましくは約１～約２０モル％であることが好ましい。エチレンなどの気体オレフィンおよび水素の相対濃度は、それらの分圧を変えることにより調節してもよい。

【００９９】

共触媒および共触媒の使用に関する一層の詳細、ならびに他の種々の触媒および重合法の詳細は前に援用した参考文献に見られる。

【０１００】

本発明において使用するために好ましいビニルシランは、式$H_2C=CHSiR^{63}R^{64}R^{65}$（ＸＸ）を有する。式中、$R^{63}$、$R^{64}$および$R^{65}$のいずれか二個が一緒になって環を形成できるか、またはR^{63}、R^{64}およびR^{65}のすべてが一緒になって環構造を形成できることを条件として、R^{63}は加水分解性基であり、R^{64}およびR^{65}はそれぞれ独立して加水分解性基、シロキシ、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビルである（例えば、以下の実施例１３５参照）。この文脈における加水分解性基とは、２５℃で液体水または水蒸気にさらされた時に加水分解される珪素に結合された基を意味する。有用な加水分解性基には、ヒドロカルビルオキシ、ジアルキルケトキシミノ、アシルオキシ、アミノおよびＮ－アミドが挙げられ、ヒドロカルビルオキシ、特にアルコキシまたはアリールオキシは好ましい加水分解性基である。好ましくは、いかなるビニルシランにおいても、珪素原子に直接結合されたハロゲンは存在しない。もう一種の好ましいビニルシランにおいて、唯一のビニル基が化合物中に存在する。好ましいビニルシランのもう一つの種類において、R^{63}は加水分解性基であり、R^{64}およびR^{65}はそれぞれ独立してヒドロカルビル、特にアルキル、または加水分解性基である。より好ましいビニルシランにおいて、R^{63}はアルコキシであり、R^{64}およびR^{65}はそれぞれ独立してアルキルまたはアルコキシである。好ましいビニルシランのもう一つの種類において、R^{64}および／またはR^{65}は弗素化アルキルである。ビニルシランのために好ましいアルコキシ基は、メトキシ、エトキシ、ｔ－ブトキシおよびｉ－プロポキシであり、メトキシおよびエトキシは特に好ましく、好ましいアルキル基はメチルである。好ましいアリールオキシ基はフェノキシである。（ＸＸ）において、これらの好ましい構造的特徴のいかなる組み合わせも存在してよい。特定の好ましいビニルシランには、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ－ｉ－プロポキシシラン、ビニルトリ－ｔ－ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルフェニルジメトキシシラン、ビニルフェニルジエトキシシラン、ビニルジフェニルメトキシシラン、ビニルジフェニルエトキシシランおよびビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シランが挙げられる。好ましいビニルシランのもう一つの種類は、少なくとも一

個の（好ましくは、一個または二個、より好ましくは一個）ビニル基を有するシロキサンである。本明細書において好ましい重合法およびコポリマーは、コポリマーを製造するためにビニルシランを用いる時、上述した好ましいビニルシランのいずれかも含む。

【０１０１】

本発明において使用するために好ましいアリルシランは、式$H_2C=CHCH_2SiR^{63}R^{64}R^{65}$（ＸＶ）を有する。式中、$R^{63}$、$R^{64}$および$R^{65}$は上で定義された通りである。$R^{63}$、$R^{64}$および$R^{65}$のために好ましい（および好ましくない）基は（ＸＸ）の場合と同じである。（ＸＶ）のために特に好ましい加水分解性基はメトキシである。特定の好ましいアリルシランは特定の好ましいビニルシランに似ている。本明細書において好ましい重合法およびコポリマーは、コポリマーを製造するためにアリルシランを用いる時、上述した好ましいアリルシランのいずれかも含む。

【０１０２】

弗素化基、特に弗素化アルキル基を保持する特定のアリルシランモノマーおよびビニルシランモノマーをオレフィンコモノマーと共重合できることも見出された。置換が弗素であるので、これらの弗素化置換基が置換ヒドロカルビルの定義内に含まれ、恐らく他の置換基も存在することに注意すること。共重合してもよいシランには、$[R^{43}(CH_2)_m]_xR^{44}{}_ySi(OR)_z[(CH_2)_kCH=CH_2]$（式中、各$R^{43}$は独立して、一個以上のエーテル基を任意に含むパーフルオロアルキルであり、R^{44}＝は置換ヒドロカルビルまたはヒドロカルビルであり、ｍは２～６の整数であり、ｋは０または１（ビニルまたはアリル）であり、ｘ＋ｙ＋ｚ＝３であることを条件として、ｘは１、２または３であり、ｙは０、１または２であり、ｚは０、１または２である）が挙げられる。R^{43}のために適する官能基には、エーテル、塩素、臭素または沃素、エステル、スルホン酸（$-SO_3H$）およびハロゲン化スルホニルが挙げられる。パーフルオロアルキル基は水素で置換されてもよい。スルホン酸基含有モノマーは直接重合される必要はない。既に製造されたポリマー中に既に存在するハロゲン化スルホニルの加水分解によって、それは好ましくは製造される。パーフルオロアルキル基が２～２０個の炭素原子を含むことが好ましく、好ましいパーフルオロアルキル基は$-F(CF_2)_b-$（式中、ｂは２～２０である）および$F(CF_2)_dOCF_2CF_2-$（式中、ｄは２～２０である）である。好ましいオレフィンモノマーはエチレンまたは直鎖α－オレフィンであり、エチレンは特に好ましい。重合は、本明細書に記載された多くの触媒を用いて行ってもよい。

【０１０３】

得られた弗素含有ポリマーは、（弗素含有ポリマーと混合することにより）弗素化ポリマーおよび非弗素化ポリマーを相溶化して、弗素化ポリマーまたは非弗素化ポリマーの表面特性を変えるために成形用樹脂などとして有用でありうる。官能基を含むポリマーは、官能基が反応しうるか、または触媒でありうる場合に有用である場合がある。例えば、ポリマーが弗化スルホニル基を用いて製造される場合、こうした基は、高度に弗素化されると非常に強い酸になることが知られているスルホン酸に加水分解されうる。従って、こうしたポリマーは、例えば、テトラヒドロフランなどの環式エーテルの重合のための酸触媒として用いてもよい。

【０１０４】

加水分解性基を含むアリルシランコポリマーおよびビニルシランコポリマーの加水分解反応性は多くの用途で有用である。加水分解は、反応性中間シラノール基の形成に導きうる。このＳｉ－Ｏ－Ｈ官能基は、その後自己縮合を受けることが可能であり、水を発生し安定なＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合を形成してポリマーを架橋させる。あるいは、Ｓｉ－Ｏ－Ｈ官能基は、ガラス、セラミックなどの無機ヒドロキシル含有表面またはこうした表面への接着性結合を形成する表面酸化金属と反応することが可能である。表面酸化金属表面は、露出アルミニウムのＡｌ－Ｏ－ＨおよびＡｌ－Ｏ－官能基、露出スチールのＦｅ－Ｏ－ＨおよびＦｅ－Ｏ官能基ならびに多くの他の似た化学種を含むであろう。

【０１０５】

多くのポリマー用途において、段階硬化または段階接着を有することが望ましい。従って

、二種以上の異なるアリルシランまたはビニルシランモノマーを重合に組み込むことが時によって望ましい。エチレンまたは他のオレフィンとビニルトリメトキシシランおよびビニルメチルジメトキシシランの三元共重合は、より速い開始反応がトリメトキシシリル基で起き、より遅い最終硬化反応がメチルジメトキシシリル基で起きるように反応性が異なる二個の硬化座を提供するであろう。接着剤用途において、この硬化差は、迅速初期粘着、引き続く、より強い接着剤結合のより長期間の形成によって二次加工を助けることができよう。

【０１０６】

シロキサン官能基によって提供される低温架橋反応は、電線・ケーブル用途において有用である。さらに、シロキサン架橋は、ポリオレフィンの発泡のために必要とされる高い溶融強度をもたらす。

【０１０７】

高分子主鎖上でのアルコキシシラン官能基の加水分解および縮合の速度は、通常、それらの濃度、シロキサン微小環境のｐＨ、溶媒または可塑剤の存在、ポリマーの分子量、ポリマーの結晶度、触媒の存在、珪素原子上の有機基の性質およびポリマー中の水の透過性に応じて決まる。例えば、トリアルコキシシリル基の加水分解の速度は、通常、アルコキシ置換基のアルキル鎖の長さまたは酸素原子付近のアルキル鎖中の分岐の存在が増加するにつれて減少する。加水分解の速度は、通常、Ｓｉ（ＯＲ）$_3$　＞　Ｓｉ（ＯＲ）$_2$Ｒ’　＞　Ｓｉ（ＯＲ）Ｒ’$_2$の順序で減少する。式中、ＲおよびＲ’はヒドロカルビル基または置換ヒドロカルビル基である。

【０１０８】

Ｒ’としてのフェニルの存在は、通常、例えばメチルより加水分解の速度を減少させる。Ｒ中の別の極性官能基の存在は、メトキシエチルおよびｎ－ブチルが鎖中に同じ数の原子を有するけれどもメトキシエチルがｎ－ブチルより速く加水分解し、アセトキシとメチルエチルケトキシミノの両方が一層より速く加水分解するので加水分解の速度を増加させる。シラン上の二個以上のアルコキシ基を環構造中に組み込むと、環サイズに応じて加水分解反応を遅くするか、速くすることが可能である。アルキルアルコキシシランにおいて、アルキル基とアルコキシ基の両方を環構造中に組み込むことも可能である。

【０１０９】

また、ポリマーマトリックス中のアルコキシシラン官能基の加水分解および縮合の速度もポリマー主鎖の性質およびポリマー主鎖に対するアルコキシシランの位置に応じて決まりそうである。ポリマー分子の主鎖に直接連結されたアルコキシシラン基は、通常、短鎖の末端で拘束されたアルコキシシランより動きがより少ない。架橋法は、二個のシラノール基の最少が反応してＳｉ－Ｏ－Ｓｉ連結を形成することを必要とするが、多くの場合、これらの縮合はＳｉ－Ｏクラスターの形成をもたらす。主鎖でなく分岐に拘束されることによって与えられた多くの場合に官能基のより高い移動度は、より高い程度のクラスタリングを与えうる。また、ポリマー中のより高い非晶質含有率またはポリマーの結晶領域からのシロキサン官能基の排除はクラスタリングを増加させるであろう。

【０１１０】

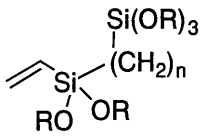
様々な接着および他の用途において、アルコキシビニルシランモノマーによって与えられた官能基に加えて、一個以上の他の官能基を組み込むことは有利でありうる。従って、アルコキシビニルシランおよびアクリル化合物とエチレンまたはα－オレフィンの三元共重合は有利でありうる。例えば、ビニルトリメトキシシランおよびメチルアクリレートとのエチレンの重合から生じるポリマーは、ガラスとアクリルポリマーとの間の接着のために多くの場合有用であろう。

【０１１１】

アリル基またはビニル基に加えて珪素上に少なくとも一個のアルコキシ基を有することは多くの場合有益である一方で、アルコキシシラン官能基はモノマー中で側鎖（ｐｅｎｄａｎｔ）であってもよい。従って、

【０１１２】

【化２８】



【０１１３】
などの分子は、すべて単一モノマー中で反応性が異なる二つの異なる種類のアルコキシシラン基を提供するであろう。

【０１１４】
アリルシランまたはビニルシランは、あらゆる他のオレフィンを導入するのと殆ど同じ方法で重合法に導入してもよい。重合法が気相重合である場合、アリルシランまたはビニルシランを蒸発させてよく、その後、別個のストリームとして導入してもよいか、または反応器に導入する前にエチレンと混合してもよい。あるいは、気相重合を運転する「凝縮相」様式を用いてもよく、そして凝縮相にアリルシランモノマーまたはビニルシランモノマーを導入してもよい。重合において液相（例えば、スラリーまたは溶液）が存在する場合、例えば、液相中の溶液中の液体として、または別個のストリームとして液相を導入してもよい。重合がバッチ法または半バッチ法である場合、液相は重合が開始される前に存在してもよく、または液相は重合反応の開始時または開始近くに添加してもよい。アリルシランまたはビニルシラン自体は液相であってもよいか、または液相の成分として存在してもよい。液相中のアリルシランまたはビニルシランの濃度は、約０．１体積％～約４０体積％、より好ましくは約０．１体積％～約１０体積％であってもよい。

【０１１５】
ポリオレフィン製品の単離は、こうした重合法からポリマーを単離するために通常用いられるいかなる手段で行ってもよい。但し、その時間の大部分は、アリルシランまたはビニルシランに加水分解性基が存在するなら、ポリオレフィンを「早期に」架橋させたくないであろう。従って、早期架橋を引き起こす条件にポリオレフィンをさらさない、例えば、架橋反応のための触媒の添加と挨まった水分および／またはポリオレフィンの過度の加熱にさらさないように注意を払うべきである。

【０１１６】
上述したように、ビニルシランを含む以前のエチレンポリマーを高圧重合法によって製造したか、またはラジカル触媒法を通常は用いて、前もって存在したポリマー上にグラフトさせた。これらのポリマーは特定の構造的特徴を有し、以下の表は、^{13}Ｃ　ＮＭＲ分光分析によって測定して、各ポリマー中のシランを含む種々の構造の百分率を示している。表に示した百分率はポリマー中に存在するシランの全量の％である。表Ａにおいて、Ｇはグラフトポリマーであり、ＨＰは高圧ポリマーである。表の「ｎ」は（ＸＶＩ）中の「ｎ」を指している。

【０１１７】
【表１】

表Ａ

ポリマーの種類	Si コモノマー モル%	他のコモノマー モル%	%分岐				
			n=0	n=1	n=2	n=3	n=4+
HP	VTMoS, 0.5	メチルアクリレート、7.0	16	0	0	0	84
HP	VTMoS, 0.5	ブチルアクリレート、4.6	60	0	0	0	60
G	VTMoS, 0.28	なし	0	0	100	0	0

【０１１８】

ＨＰポリマーに関するｎ＝４＋値は鎖末端であると考えられる、および／またはラジカル型重合に関して知られている「バックバイティング」メカニズムから生じると考えられる。表Ｂ（以下）のデータと比較する時、表Ａのデータは、以前に既知のビニルシラン含有ポリマーの構造が本明細書に記載されたポリマーとは異なることを示している。

【０１１９】

本明細書において用いられる後期金属触媒の多くは、チェーンウォーキングのために高い分岐度を有するビニルシランコポリマーを形成する潜在性を有する。過剰分岐型構造または樹枝型構造さえ可能である。ビニルシラン組み込みのレベルは、これらの非晶質コポリマーにおいて低レベルから高レベルに変えることができ、非晶質コポリマーの状態は、分岐の量および種類、分子量、ビニルシランのレベルおよび他のコモノマーの組み込みなどに応じて固体から易流動性油に変えることができる。高いビニルシラン組み込み、高い分岐レベル、より長い分岐長さの存在、および分岐上の分岐の存在はすべて、典型的には、１－ブテン、１－ヘキセンおよび１－オクテンなどのα－オレフィンの組み込みがそうであるように、コポリマーの結晶度を下げる。これらのビニルシランコポリマーの非晶質的性質は、現行の商用ラジカルビニルシランコポリマーおよびグラフト化ビニルシランポリマーのより高い結晶度と比べて独特である。

【０１２０】

アリルシランまたはビニルシランを組み込んだ多くの新規コポリマーを本明細書において記載している。第１のコポリマーは、０．９２０以上、好ましくは０．９３０以上、および特に好ましくは約０．９４０以上の密度を有する、エチレンおよびアリルシランとビニルシランの一方または両方のコポリマーである。エチレンとビニルシランの以前のコポリマーをこれらのモノマーの高圧ラジカル共重合によって製造した。高圧ラジカル共重合は、共重合された多少のビニルシランを有する低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）型ポリマーに導くものである。高圧重合によって製造されたＬＤＰＥは、本明細書に記載されたポリマーとは異なる分岐パターンを有し、ＬＤＰＥが通常は実質的な数の全分岐を有するので、ＬＤＰＥは典型的には比較的低い密度を有する。本明細書中で製造されたポリマーの幾つかは、比較的少ない量の分岐を有し、従って、より高い密度を有する。三座配位子の鉄錯体またはコバルト錯体を用いて製造されたポリマーは、アリルシランまたはビニルシラン自体のシリル基による「分岐」を除いて本質的に分岐がないと考えられる。非晶質ポリマーは、比較的低い密度を有する傾向がある。

【０１２１】

本明細書における第２のポリマーは、１０００メチレン基当たり少なくとも約１０個のアルキル分岐の分岐レベルを有する［鎖メチル基の末端について補正（差し引き）後、および珪素に直接結合されたより低級のアルキル基を除外後］。こうした分岐レベルはＮＭＲによって測定され、これらの方法はＮＭＲ分析に関する節に記載されている。好ましくは、これらのポリマーは、１０００メチレン基当たり少なくとも約２０個の分岐、より好ましくは、１０００メチレン基当たり少なくとも約４０個の分岐を有する。また、好ましくは、ポリマー中のこれらの分岐の少なくとも約２０モル％がメチル分岐である。

【０１２２】

第３のポリマーは、１０００メチレン基当たり少なくとも２個のメチル分岐、より好ましくは、コポリマー中の１０００メチレン基当たり少なくとも約５個のメチル分岐を有する。これもＮＭＲによって測定され、同じ「補正」および「除外」は、第２のポリマーのように、この第３のポリマーに当てはまる。

【０１２３】

第４のコポリマーは、１０℃／分の加熱速度でＡＳＴＭ　Ｄ３４１７に準拠して示差走査熱分析によって測定する時、少なくとも約１１５℃、より好ましくは少なくとも約１２０℃の融点を有し、融点は溶融吸熱のピークとしてとられる。

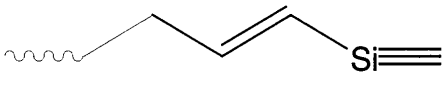
【０１２４】

実施例３４で製造されたポリマーに関する^{13}Ｃ　ＮＭＲスペクトルで示されるように（図２および表１５後の一覧表を参照すること）、第５のコポリマーであるビニルシランコ

ポリマーの少なくとも一部は、基

【０１２５】

【化２９】



【０１２６】

を含む。式中、----はポリマー（鎖）の残りを表し、シリコンに対する三個の自由結合は、珪素に結合された他の基、例えば三個のアルコキシ基を表す。この構造は、オレフィン結合がシスかトランスかどうかを示唆しない。これらの基がポリマー鎖のための末端基であってもよいことが理論上想定される。それは、架橋されたポリマーを確実にする物理的特性の観点から有利であろう。（ＸＩＩＩ）は、ビニルシランが成長するポリマー分子に結合される時、β水素化物排除連鎖移動メカニズムによって（理論的に）発生しうる。幾つかのポリマーにおいて、（ＸＩＩＩ）などの構造は、コポリマーに組み込まれたビニルシランの（ビニルシランの全量を基準にして）約０．５～約５０モル％、好ましくは約１～約３０モル％、特に好ましくは約３～約２０モル％を表す。これらの最少限界および最大限界のすべてを互いに混合してもよい。末端基（ＸＩＩＩ）は、コポリマー中の全反復単位（エチレン、シランおよび他のコモノマー）の好ましくは少なくとも０．００１モル％、より好ましくは少なくとも０．０１モル％、特に好ましくは少なくとも約０．１モル％である。例えば、実施例３４のポリマーにおいて、^{13}Ｃ　ＮＭＲ（図２参照）によると、組み込まれたビニルシランの約１６モル％が（ＸＩＩＩ）として存在することが示されている。

【０１２７】

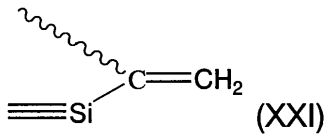
エチレン、アリルシランとビニルシランの一方または両方および任意に他の共重合性モノマーの第６のコポリマーは、少なくとも１．０モル％以上（合計）、より好ましくは少なくとも約２．０モル％、特に好ましくは少なくとも約３．０モル％、非常に好ましくは少なくとも約５．０モル％の組み込まれたアリルシランまたはビニルシランを含む。モル％は、コポリマー中のすべての反復単位の全量を基準にしている。

【０１２８】

実施例３６０および３６１で製造されたポリマーに関する^{13}Ｃ　ＮＭＲスペクトルで示されるように、第７のコポリマーであるビニルシランコポリマーの少なくとも一部は、基

【０１２９】

【化３０】



【０１３０】

を含む。式中、----はポリマー（鎖）の残りを表し、シリコンに対する三個の自由結合は、珪素に結合された他の基、例えば三個のアルコキシ基を表す。これらの基がポリマー鎖のための末端基であってもよいことが理論上想定される。それは、架橋されたポリマーを確実にする物理的特性の観点から有利であろう。幾つかのポリマーにおいて、（ＸＸＩ）などの構造は、珪素原子を含む全末端基の約０．５～約８０モル％を表しうる。末端基（ＸＸＩ）は、コポリマー中の全反復単位（エチレン、シランおよび他のあらゆるコモノマー）の好ましくは少なくとも０．００１モル％、より好ましくは少なくとも０．０１モル％、特に好ましくは少なくとも約０．１モル％である。こうした第７のコポリマーにおいて、組み込み珪素含有基の少なくとも一部が式（ＸＶＩ）の基であり、少なくとも１０モル％以上のこうした基（ＸＶＩ）において、ｎは４以上であり、および／または少なくと

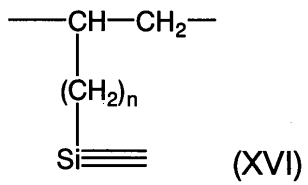
も約５モル％以上の（ＸＶＩ）において、ｎは０である。

【０１３１】

「チェーンウォーキング」と呼ばれる現象（国際特許出願９６／２３０１０号参照）によると考えられる上述したアルキル分岐とは別に、本明細書におけるアリルシランまたはビニルシラン含有コポリマーの多くにおいて、珪素含有モノマーは（これもチェーンウォーキングによるとも考えられる）特別な方法でポリマーに組み込まれる。「通常の」オレフィン配位重合（これらのオレフィン系シランを用いて達成できたなら）において、ビニルシランから誘導される反復単位が

【０１３２】

【化３１】



【０１３３】

であることが予想されるであろう。式中、ｎが０である一方で、アリルシランからの反復単位においてｎは１であろう。これらの結果が時には得られる一方で、非常に多くの場合、ｎは上で示された「予想」数値ではない。これを以下の表Ｂにおいて例示する。表Ｂにおいて、エチレンとの共重合における組み込みオレフィン系シランモノマーに関する分岐分析（不飽和末端基として組み込まれた一切のシランモノマーを差し引いた全組み込みシランモノマーの％）をこの出願から選択された実施例について示している。

【０１３４】

【表２】

表Ｂ

実施例	モノマーの種類	n=0, %	n=1, %	n=2, %	n=3, %	n=4+, %
103	ビニル	25.6	20.0	21.0	7.8	25.6
104	ビニル	29.6	26.2	17.9	9.6	16.7
106	アリル	16.1	41.4	16.3	12.5	13.7
107	アリル	5.9	43.4	26.3	9.1	15.3
108	ビニル	43.3	31.3	16.0	3.4	6.0
109	ビニル	28.9	22.7	19.8	7.5	21.2
111	アリル	6.4	45.8	25.8	8.0	14.0
116	ビニル	36.7	16.5	8.8	11.5	26.5
120	ビニル	31.9	20.7	31.5	5.9	10.0
123	ビニル	100.0				
124	ビニル	100.0				
125	ビニル	28.1	29.6	19.9	7.4	15.1
126	ビニル	34.9	14.8	25.3	7.6	17.4
129	ビニル	40.4	21.3	19.2	1.4	17.6

【０１３５】

これらの結果は、多くの実例においてアリルシランまたはビニルシランからの「予想」反復単位が多くの場合全組み込み単位の少数であることを示している。まさに広範なｎ値が得られている（用いたＮＭＲ法は４以上の値を有する異なるｎの間を区別できない）。例えば、こうしたビニルシランコポリマーは、少なくとも約５モル％、より好ましくは少なくとも約１０モル％の組み込みシランモノマーを有することが多い。ここでｎは０、１、２、３および４＋、あるいは約５モル％以上または約１０モル％以上であるこうしたｎのあらゆる組み合わせまたは単一ｎである。幾つかのビニルシランコポリマーにおいて、ｎ

＝１は、組み込まれた全ビニルシランモノマーの約１５モル％以上、好ましくは約２０モル％以上である、および／またはｎ＝３は、組み込まれた全珪素モノマーの約４モル％以上、好ましくは約１０モル％以上である。このパラグラフで記載された分岐を含むシラン中の「ｎ」の好ましい量のあらゆる組み合わせを他の好ましいあらゆる量（単に「ｎ」の値でなく、アルキル分岐、ポリマー密度、ポリマー融点なども）と組み合わせてもよく、これらのモル％が（ＸＩＩＩ）および（ＸＸＩ）などのオレフィン末端基として組み込まれるオレフィン系シランを含まないことが強調されるべきである。

【０１３６】

アリルシランコポリマーは、少なくとも約５モル％、より好ましくは少なくとも約１０モル％の組み込みシランモノマーを有することが多い。ここでｎは０、１、２、３および４＋、あるいは約５モル％以上または約１０モル％以上であるこうしたｎのあらゆる組み合わせまたは単一ｎである。幾つかのアリルシランコポリマーにおいて、ｎ＝０は、組み込まれた全アリルシランモノマーの約４モル％以上である、および／またはｎ＝２は、組み込まれた全アリルシランモノマーの約５モル％以上、より好ましくは約１０モル％以上である、および／またはｎ＝３は、組み込まれた全珪素モノマーの約５モル％以上である。このパラグラフで記載された分岐を含むシラン中の「ｎ」の好ましい量のあらゆる組み合わせを他の好ましいあらゆる量（単に「ｎ」の値でなく、アルキル分岐、ポリマー密度、ポリマー融点なども）と組み合わせてもよく、これらのモル％が（ＸＩＩＩ）などのオレフィン末端基として組み込まれるアリルシランを含まないことが強調されるべきである。

【０１３７】

オレフィン系シランの組み込みによって形成された分岐の「ｎ値」は、選択されたオレフィン系シランによって多少異なる。例えば、珪素上の他の三個の基がアルキルである時、ｎは「正規」重合からの値、例えば、ビニルシランが用いられる時、０である傾向がある。アリルシランまたはビニルシランの珪素に結合された三個のアルコキシ基が存在する時、ｎの値は広い範囲である傾向がある。比較的低い温度および／または特に高いエチレン圧力を用いる（特に組み合わせて）時、ｎは「正規」重合からのｎにより似る傾向がある。すなわち、ビニルシランが用いられる時、ｎは０である傾向があり、アリルシランが用いられる時、１である傾向がある。但し、一定範囲の「ｎ」値は一層多くの場合に得られる（ｎのより大きな割合が０または１であることを意味しうる、より「正規」な重合である傾向があることにより）。

【０１３８】

もう一種の好ましいビニルシランポリマーにおいて、反復単位の少なくとも約７０モル％、より好ましくは少なくとも約８０モル％、非常に好ましくは少なくとも約９０モル％において、ｎは０である。好ましくは、オレフィン系シランはビニルシランであった、および／またはコモノマーはエチレンおよび／または式$H_2C=CH(CH_2)_tCH_3$（式中、ｔは１～２０の整数である）の一種以上のα－オレフィンおよび／または一酸化炭素、より好ましくは、コモノマーはエチレンである。本明細書に記載された重合触媒の幾つかによって共重合することが技術上知られている、アクリレートエステル、ビニルケトン、アクリル酸、エポキシ基含有アクリレートエステル、エポキシ、エステル、ケト、オルトエステル、シリル、スルホンおよび弗素を含む選択されたオレフィンなどの他のコモノマーも存在してよい（そして共重合してよい）。最も好ましくは、このコポリマーはビニルシランとエチレンのコポリマーである。

【０１３９】

ビニルシランコポリマーまたはアリルシランコポリマーを形成させるためにＰｄ触媒（例えば、Ｎｉ触媒とは対照的に）を用いる時、他の分岐パターンが生じうる。特に以下の表６５、６６、６８および６９を参照すること。本明細書において、ビニルシランの重合における（ＸＶＩ）中の「ｎ」の値は、ｎ＝０、（不飽和末端基を含まない存在する全Ｓｉ基の）１０モル％未満、ｎ＝１、１０モル％未満、ｎ＝３、少なくとも１０モル％、ｎ＝４＋、少なくとも約４０モル％である。Ｐｄ触媒を用いて製造されたビニルシランのエチレンコポリマーにおいて、典型的には１０００メチレン基当たり少なくとも３０個のアル

キル分岐がポリマー中に存在する。１０００メチレン基当たり典型的には少なくとも約１０個、より典型的には少なくとも約２０個のメチル分岐、１０００メチレン基当たり少なくとも約０．５個であるが約５個以下のｎ－プロピル分岐、および１０００メチレン基当たり約２５個以下のｎ－ブチル分岐が存在する。好ましくは、これらのポリマーは、少なくとも約１．０モル％、より好ましくは少なくとも約３モル％の共重合されたビニルシランを含む。

【０１４０】

エチレンとビニルシランまたはアリルシランおよび任意に少量（５モル％未満）の他のコモノマーの非晶質コポリマーは独特であり、非晶質である。それは、エチレンが単独で重合される時に起きる「正規」チェーンウォーキングより存在する比較的高レベルのアルキル基分岐のゆえである（ＷＯ９６／２３０１０号参照）。

【０１４１】

本明細書に記載されたコポリマーのすべてにおいて、すべての反復単位の合計の少なくとも約０．０５モル％、より好ましくは少なくとも約０．１０モル％、なおより好ましくは少なくとも約０．３モル％、再び、なおより好ましくは少なくとも約０．６モル％、特に少なくとも約１．０モル％がアリルシランまたはビニルシランから誘導されることが好ましい。

【０１４２】

本明細書におけるプロセスによって製造された特定のいずれかのコポリマーが第１のポリマー、第２のポリマー、第３のポリマー、第４のポリマーなどのポリマーのいずれか、一部または全部の限界を満たすことが可能であり、従って、上述したこれらのポリマーの各々の「特性」（限界）をいかなる組み合わせでも他のポリマーのいずれにも適用できることが認められるであろう。例えば、コポリマーは１０００メチレン基当たり１２個の分岐を有してもよく、および／またはメチル分岐である４個の分岐を有してもよく、および／または＞０．９３０の密度を有してもよく、および／または＞１１５℃の融点を有してもよい。

【０１４３】

例えば、上述したような重合法で製造されたコポリマーは、多くの場合新規であり、コポリマーの架橋された物も新規である。珪素上の加水分解性基の加水分解およびその後の生成したシラノール基の縮合によって、ポリマーを架橋してもよい。

【０１４４】

一般に、加水分解架橋および／または接着を促進するために、シロキサン含有ポリマーと共に縮合触媒が用いられる。縮合触媒は、当初の加水分解性基の加水分解によって生成したシラノール基間の縮合反応を促進して－Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ－結合の形成により高分子系を硬化させるいかなる化合物からも選択される。適する触媒の例には、錫、チタン、ビスマス、鉛およびジルコニウムのような金属のカルボン酸塩が挙げられる。シラノール縮合反応は、架橋を行うためのインターポリマーであってもよく、または高分子シラノール基と接着を行うための無機表面上の他のシラノールまたは金属－ＯＨ基との反応であってもよい。

【０１４５】

適する錫触媒の例には、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、錫トリプロピルアセテート、オクタン酸第一錫、シュウ酸第一錫、ナフテン酸第一錫、ジブチルビス（２，４－ペンタジオネート）錫が挙げられる。特定のチタネートには、テトラブチルチタネート、チタニウムジイソプロポキシ－ビス－エチルアセトアセテート、テトライソプロポキシチタネートおよびテトラブトキシチタネートが挙げられる。さらに、トリエチルアミン、ジエチレントリアミン、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリアタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジンおよびモルホリンなどのアミンを触媒として用いることが可能である。

【０１４６】
好ましい縮合触媒は、上述した錫カルボキシレート、チタニウムカルボキシレートまたはそれらの混合物から選択される。ポリマー１００重量部ごとに約０．１～約２重量部でラウリルアミンなどの少量の有機アミンを添加することが、有機アミンが安定剤として機能するので錫化合物を用いる時に有用であることも見出された。非常に好ましい触媒は錫（ＩＶ）カルボキシレートである。これらが架橋または接着の前の貯蔵に最も安定なポリマーを提供することが観察されたからである。
【０１４７】
本明細書で記載されたシラン含有コポリマーは多くの用途で有用である。一般に、加水分解し自己縮合する（例えば、コポリマーを架橋させるため）および／または他の基板に結合するシラン基の能力は、これらの用途の多くのための基礎である。上述したように、これらのコポリマーは、シラン含有率、分子量および結晶度の広い範囲で製造することが可能である。以下の用途の一覧表において、記載された用途のために好ましいことが考えられる未架橋ポリマー特性を次の略号で示している。ＨＭＷ＝高分子量、ＬＭＷ＝オリゴマーを含む低分子量、ＨＳ＝ポリマー反復単位の約１．０モル％より高い高シラン含有率、ＬＳ＝ポリマー反復単位の約０．５モル％より低い低シラン含有率、ＨＣ＝例えば、典型的な高密度ポリエチレンの結晶度またはそれに近いポリエチレンに関する高結晶度、ＬＣ＝５Ｊ／ｇ未満の３０℃より上での全融解熱を有する低結晶度、これらの好ましい特性の二つ以上が特定の用途のために記載される時、それらの一つ、一部または全部が、いかなる組み合わせでも存在してよい。
【０１４８】
電線のための電線被覆、絶縁材または外被、ＨＭＷ
・ハウスサイジング（ｈｏｕｓｅ　ｓｉｄｉｎｇ）、ＨＭＷ
・パイプ、特に液圧パイプ（ｈｙｄｒａｕｌｉｃ　ｐｉｐｅｓ）、ＨＭＷ、ＨＣ・例えば、スポーツ用品、玩具、包装および医療用途で用いるための発泡体、ＨＳ、ＨＭＷ、
・自動車塗料および他の種類の塗料（ペイント）のための成分、ＬＣ、ＨＳ
・安全ガラス用中間膜、ＨＳ、ＬＣ（好ましくは、非常に透明）
・地震ベアリング（ｓｅｉｓｍｉｃ　ｂｅａｒｉｎｇ）、ＨＳ、ＬＣ、
・食品および医療装置などの種々の品目のための包装フィルム、
・例えば、多成分熱可塑性エラストマーへの添加剤としてのポリマー改質剤／ポリマー添加剤／高分子強化剤
・硬化した組成物の透過性が未改質ポリマーの透過性に近いので、気密用途のためのガスケット（例えば、フォームインプレースガスケット）、ＬＭＷ、ＨＳ
・ガラス構造体を断熱するため、および建築のためのシーラントの形成のため、および制振用途（例えば、自動車、電気器具、ディスクドライブおよびオーディオスピーカーの）のためのゴム弾性シール、ＬＣ
・シート材料、例えば、池のライナー、ＨＭＷ
・繊維
・例えば、燃料タンク、化学薬品タンク、および地下貯蔵タンクのための回転成形用（粉末）、ＨＭＷ、ＬＳ
・医療器具および装置
・フィルムおよびテープ、ＨＭＷ
・輻射加熱システムのための部品、ＨＣ、ＨＭＷ
・接着剤（成分）、ＨＳ、ＬＭＷ
・剥離フィルム
・耐汚染性不織布（繊維からの）
・制音のためのフィルム、シートおよび他の形態
・ガラス瓶、スチールおよび他のワイヤ（電線とは別に）および強化ロッドなどのロッドのためのクラッディング、ＨＭＷ
・例えば、シート、発泡体およびフィルムの形を取った包装材料、ＨＭＷ

・熱収縮性テープ、ＨＭＷ、ＨＣ
・ケーブル（例えば、電話ケーブル、光ファイバーケーブルおよび同軸ケーブル）外被、ＨＭＷ
・ハウスサイジングのための被膜などの、金属または他の樹脂などの他の基板上に被覆したり、および／または貼合せたりするためのシート、ＨＭＷ
・コーキング材、ＬＭＷ、ＨＳ
・例えば、顔料、インクおよび金属酸化物ナノ粒子のための分散剤
・無機ポリマー用の改質剤
・ワックス、例えばスキーのワックス、ＬＭＷ

【０１４９】

これらの用途の幾つかにおいて、水分に影響されやすい配合されたコポリマーは、カートリッジまたは可撓性チューブなどの気密封止容器内に包装される。こうした容器を長い期間にわたって貯蔵することができ、必要な時に、コウキンガンなどを用いて容器内に含まれた配合物を分配する（押し出す）ことが可能である

【０１５０】

早期架橋を避けるために、アリルシランコポリマーまたはビニルシランコポリマーに（架橋向け）安定剤を添加することが望ましい場合がある。こうした安定剤は、ポリマーを製造するための方法の段階の重合、単離、および／または貯蔵中に添加してもよく、これらのいずれかまたはすべての段階のために選択される安定剤は同じであっても、または異なってもよい。有用な安定剤は、アミンなどのルイス塩基、エステル、ビニル基またはアリル基を含まないアルコキシシランなどであってもよい。共重合段階自体中、ルイス塩基が存在してさえ、アクリレートエステルなどのターモノマーは安定剤として機能することが可能である（例えば、実施例５９）。本明細書における方法中のこうした安定剤の使用の幾つかの実例については、単離手順中にEt_3N、時には$(EtO)_3Si-i-Bu$または$(EtO)_4Si$を添加した実施例５９～７５を参照すること。共重合段階中の酢酸エチルおよび$(MeO)_3Si(i-Bu)$のそれぞれの添加が、これらのルイス塩基の存在しない状態で製造されたポリマーに関する「無流動」に対する測定可能なメルトインデックスを有するポリマーをもたらした表３０の実施例９８に対する６１および実施例１００に対する９９も参照すること。ルイス塩基が「早期架橋」に対してこれらのポリマーを安定化させるという事実から予想されるように、重合段階中に存在するあらゆるルイス酸のレベルを（所望のポリマー製品を得ることに相応する）可能な限り低く維持することも、早期架橋を妨げるのを助けることが考えられる。

【０１５１】

ビニルトリアルキルシランまたはアリルトリアルキルシランおよびビニルシロキサンまたはアリルシロキサンを含む非加水分解性基に基づくビニルシランおよびアリルシランのコポリマーは本発明に含まれる。これらのコモノマーを組み込むことは、結晶度および表面特性、例えば、親水性および／または親油性を含む多くのコポリマー特性を改質する際に有用である。非加水分解性低結晶度シランコポリマーの潜在的一般用途には、粘度調節剤、デンドリマー、油、グリース、ワックス、潤滑剤および分散剤が挙げられる。特に、シロキサン誘導コポリマーは、感圧接着剤として潜在的に有用である。ビニルトリアルキルシランおよびアリルトリアルキルシランから誘導されたコポリマーは、コポリマーの結晶度を調節するために有用である。弗素化非加水分解性アルキル基またはシロキシ基に基づくビニルシランおよびアリルシランから誘導されたコポリマーは、表面特性を改質するために特に有用である。

【０１５２】

実施例
略号
以下の略号を実施例において用いる
ΔＨｆ＝融解熱
１Ｂ１＝ｓ－ブチル分岐中に存在する全メチル分岐の％

１Ｂ２＝ｓ－ブチル必要分岐中に存在する全エチル分岐の％
ａｃａｃ＝アセチルアセトネートまたは２，４－ペンタンジオネート
Ａｍ＝アミル
ＡＴＥｏＳ＝アリルトリエトキシシラン
ＡＴＭｏＳ＝アリルトリメトキシシラン
ＢＡＦ＝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
ＢＡｒＦ＝テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート
ＢＨＴ＝ブチル化ヒドロキシトルエン
Ｂｕ＝ブチル
ＥＢ＝分岐の末端、ポリマーの分岐の末端に位置する極性オレフィンの官能基、例えば、アクリレートのエステル基あるいはアリルシランまたはビニルシランのＳｉ（ＯＲ）$_3$基を指す。
Ｅ－１０－Ｕ＝エチル１０－ウンデカノエート
ＥＧ＝末端基、ポリマーの不飽和末端基に位置する極性オレフィンの官能基、例えば、アクリレートのエステル基あるいはアリルシランまたはビニルシランのＳｉ（ＯＲ）$_3$基を指す。
ＥＧＰＥＡ＝エチレングリコールフェニルエーテルアクリレート
ｅｃｏ＝鎖の末端
Ｅｔ＝エチル
ＧＰＣ＝ゲル透過クロマトグラフィー
ｈｅｘ＝ヘキシル
ＩＣ＝鎖内（主ポリマー鎖に直接結合された）
ＭＡ＝メチルアクリレート
ＭＡＯ＝メチルアルミノキサン
Ｍｅ＝メチル
ＭＩまたはＭ．Ｉ．＝通常は２．１４ｋｇの荷重におけるメルトインデックス
ＭＭＡＯ＝メチル基の代わりに少数のイソブチル基を含むメチルアルミノキサン（ＩＰは、Ａｋｚｏ－Ｎｏｂｅｌ，Ｉｎｃ．から入手できるグレードを指す）
Ｍｎ＝数平均分子量
Ｍｐ＝ピーク分子量
ｍ．ｐ．＝融点
Ｍｗ＝重量平均分子量
ＮＦ＝無流動
ＰＤまたはＰＤＩ＝多分散性、Ｍｗ／Ｍｎ
ｐｋ＝ピーク
Ｐｈ＝フェニル
ＰＭＯ－ＩＰ－Ａｋｚｏ＝Ｎｏｂｅｌ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ製のトルエン中のポリメチルアルミノキサン、１３重量％Ａｌ
Ｐｒ＝プロピル
ＲＩ＝屈折率
ＲＴ＝室温
ＳＭＡＯ＝Ａｌｂｅｒｍａｒｌｅ　ＣｏｒｐからＸＰＯ－２４０９として入手でき、約１２．０１重量％のＡｌを含有するＭＡＯ処理シリカゲルの一グレード
ＴＣＢ＝１，２，４－トリクロロベンゼン
ＴＣＥ＝１，１，２，２－テトラクロロエタン
ＴＥｏＳ＝トリエトキシシラン（基）
ＴＨＦ＝テトラヒドロフラン
ＴＭＳ＝トリメチルシリル
ＴＭｏＳ＝トリメトキシシラン（基）
ＴＰＢ＝トリフェニルボラン

ＵＶ＝紫外線
ＶＳ＝ビニルシラン
ＶＴＥｏＳ＝ビニルトリエトキシシラン
ＶＴＭｏＳ＝ビニルトリメトキシシラン
【０１５３】
ＮＭＲ分析
１５μ秒の９０度パルス、１２．８ｋＨｚのスペクトル幅、デジタルフィルタリング、２．６秒の取得時間および３０秒のリサイクルディレーを用いて１２０℃で、０．５ｍｌのＴＣＥ－d_2中で希釈した約１０ｍｇのサンプル上の５ｍｍクアッドプローブ上の５００ＭＨｚ　Ｂｒｕｋｅｒ　Ａｄｖａｎｃｅ（商標）分光計で^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルを典型的に得た。合計で１６のトランジエントを所得した。スペクトルは、５．９２８ｐｐｍのＴＣＥ－d_2を基準とした。
【０１５４】
８．６μ秒の９０度パルス、７ｋＨｚのスペクトル幅、デジタルフィルタリング、４．７秒の取得時間および３０秒のリサイクルディレーを用いて１２０℃で、０．５ｍｌのＴＣＥ－d_2中で希釈した４０～４５ｍｇのサンプル上の５ｍｍプローブ上の５００ＭＨｚ　Ｂｒｕｋｅｒ　Ａｄｖａｎｃｅ（商標）分光計で^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルを得た。合計で１６～６４のトランジエントを所得した。スペクトルは、５．９２８ｐｐｍのｔｃｅ－d_2を基準とした。
【０１５５】
０．６４秒の取得時間、３０秒のリサイクルディレー、約１９μ秒の９０度パルス、３５ｋＨｚのスペクトル幅、逆ゲートＷａｌｔｚ^{1}Ｈデカップリング、平均した２８０８トランジエントによってＴＣＢ入り３．１ｍｌ全体積に溶解させた典型的には３１０ｍｇのサンプルを用いて１２０℃で、１０ｍｍのＢＢプローブを備えたＶａｒｉａｎ（商標）４００ＭＨｚ　Ｕｎｉｔｙ（商標）ＮＭＲで^{13}Ｃ　ＮＭＲスペクトルを典型的に得た。
【０１５６】
０．６４秒の取得時間、３０秒のリサイクルディレー時間、１５．５μ秒の９０度パルス、２９ｋＨｚのスペクトル幅、ディジタルフィルタリング、逆ゲートＷａｌｔｚ^{1}Ｈデカップリング、平均した２７６７トランジエントによって１，２，４－トリクロロベンゼン入り３．１ｍｌ全体積に溶解させた３１０ｍｇのサンプルを用いて１２０℃で、１０ｍｍのクアッドプローブを備えたＢｒｕｋｅｒ　Ａｄｖａｎｃｅ（商標）５００ＭＨｚ　ＮＭＲ分光計でもスペクトルを得た。時には６０ｍｇのＣｒＡｃＡｃをサンプルに添加した。但し、典型的には、これは、ＣｒＡｃＡｃが架橋を促進する恐れがあるためＳｉ含有ポリマーでは行わなかった。ＣｒＡｃＡｃを用いた場合、リサイクルディレーは５秒であり、全実験時間を半分に縮めた。スペクトルは、１２７．９１８ｐｐｍのアップフィールドＴＣＢ炭素を基準とした。リサイクルディレーが典型的には２秒であり、全実験時間が典型的には３０～９０分であったことを除き、似た条件下でＤＥＰＴ１３５スペクトルを同じサンプルで集めた。
【０１５７】
０．６４秒の取得時間、３０秒のリサイクルディレー時間、１２μ秒の９０度パルス、１６ｋＨｚのスペクトル幅、逆ゲートＷａｌｔｚ^{1}Ｈデカップリング、平均した２５００トランジエントによってＴＣＢ入り３．１ｍｌ全体積に溶解させた典型的には３１０ｍｇのサンプルを用いて１２０℃で、１０ｍｍのＢＢプローブを備えたＶａｒｉａｎ（商標）４００ＭＨｚ　Ｕｎｉｔｙ（商標）ＮＭＲ分光計で^{29}Ｓｉ　ＮＭＲスペクトルを典型的に得た。スペクトルは、０．０ｐｐｍとして１２０℃でＴＣＢ中のテトラメチルシランのサンプルを外部基準とした。
【０１５８】
本明細書で引用したＳｉ関連ポリマー構造についてＮＭＲ共鳴の帰属を２Ｄ　ＮＭＲ技術ｃｏｓｙ、ｔｏｃｓｙ、ｈｓｑｃ、ｈｓｑｃ－ｔｏｃｓｙおよびｉｒｈｍｂｃによって決定した（最後は^{1}Ｈ－^{29}Ｓｉ補正のため）

【０１５９】
図１の^{1}Ｈ　ＮＭＲスペクトルで示されたポリマーに関しては、２Ｄ^{1}Ｈ－^{13}Ｃ　ＮＭＲ実験によると、ピークＡが少なくとも三つの異なる種類のCH_2炭素に関連していることが示されている。これらは、^{13}Ｃ　ＤＥＰＴ実験においてCH_2として確認された。ピークＡは、^{1}Ｈ－^{29}Ｓｉ２Ｄ　ＮＭＲおよび１Ｄ^{29}Ｓｉ　ＮＭＲによって確認されたように、少なくとも三つの異なるＳｉ含有構造にも関連している。ピークＢは、^{1}Ｈ－^{13}Ｃ２Ｄ　ＮＭＲによって一個のＣＨ炭素に関連付けられ、^{1}Ｈ－^{29}Ｓｉ２Ｄ　ＮＭＲおよび^{29}Ｓｉ１Ｄ　ＮＭＲによって一種類のＳｉ含有構造に関連付けられる。化学シフトは次の通りである。

【０１６０】
【表３】

	^{1}H NMR	^{13}C NMR	^{29}Si NMR
ピーク A	0.60 ppm	7.9, 11.2, 17 ppm	44-47 ppm (3個以上の pks)
ピーク B	073 ppm	24.0 ppm	48 ppm

【０１６１】
ＮＭＲスペクトル中のポリマー分岐などの種々の基の種類および位置の命名法については、国際特許出願９６／２３０１０号を参照すること。この特許は本明細書に引用して援用する。例えば、アルケニルシラン、アリルシランまたはビニルシランの共重合から実施例のために誘導されたシリル末端分岐に関しては、命名法はｘＳＢ$_y$（式中、ｘは基準とされる炭素原子であり、珪素原子に隣接する炭素原子は１であるか、または珪素原子がメチン炭素原子に直接結合される場合、その炭素原子は「Ｍ」であり、ｙは、珪素原子とメチン炭素原子との間（通常、ポリマー鎖上の分岐点）のメチレン基の数である。

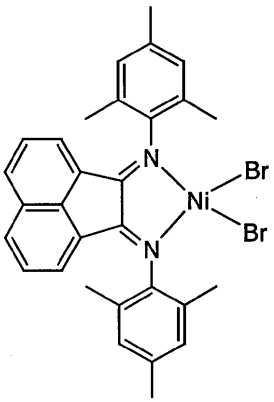
【０１６２】
【表４】

種々の化合物中の Si に隣接した炭素原子の ^{13}C NMR 化学シフト

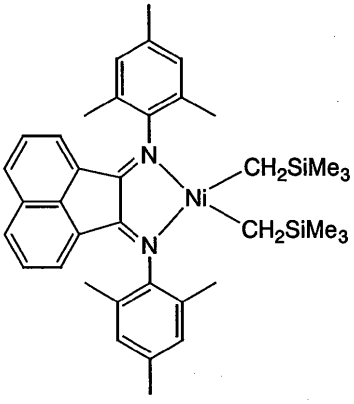
化合物またはポリマー	MSB_o	$1SB_1$	$1SB_2$	$1SB_3$	$1SB_{4+}$
E/VTEoS	24.0	16.9	7.9	11.7	11.2
E/VTMoS	23.4	16.0	6.8	10.3	9.8
1-オクト-7-エニル TEoS					11.2
1-オクト-7-エニル TMoS					9.8
E/ATMoS		15.6			
E/1-オクト-7-エニル TEoS					11.2

【０１６３】
以下の遷移金属錯体を実施例において用いる。

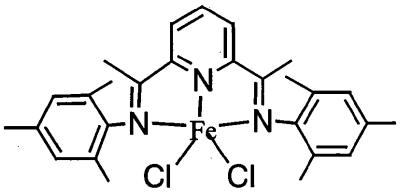
【０１６４】
【化３２】



A

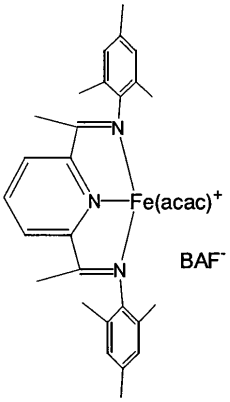


B

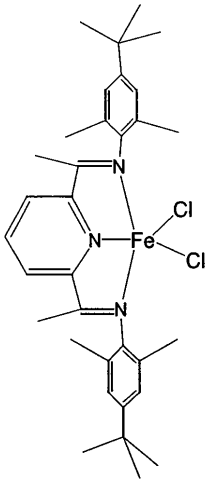


C

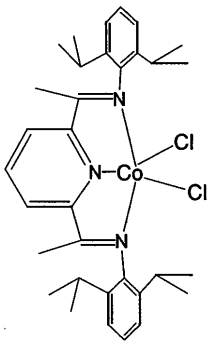
【０１６５】
【化３３】



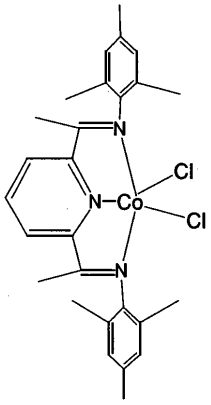
D



E

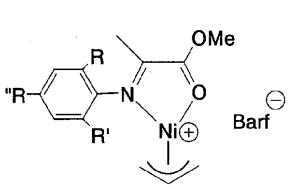


F

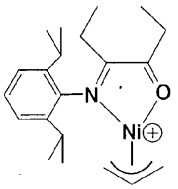


G

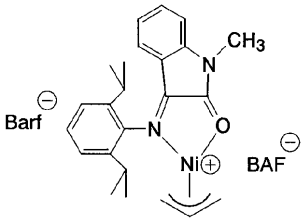
【０１６６】
【化３４】



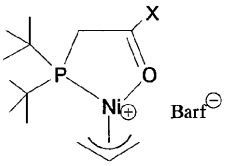
H. R, R' = iPr; R" = H
I. R, R' = Me, R" = H
J. R, R', R" = Me
K. R, R" = Me; R' = Cl
L. R, R' = Me; R" = Br



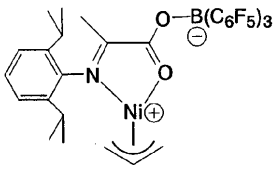
M



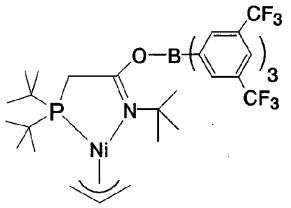
N



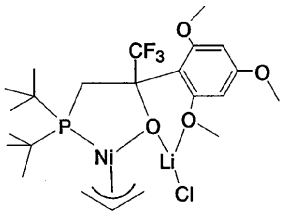
O: X = NPh_2
P: X = OPh



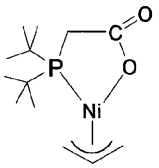
Q



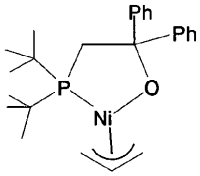
R



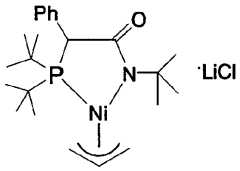
S



T

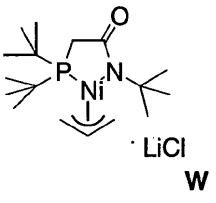


U

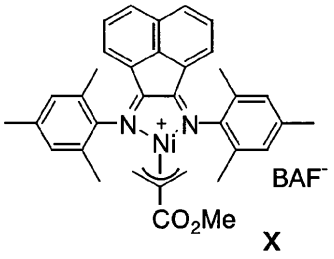


V

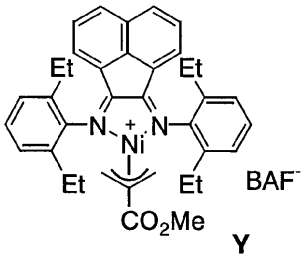
【０１６７】
【化３５】



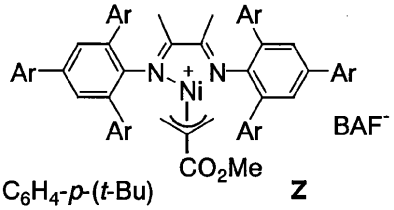
W



X

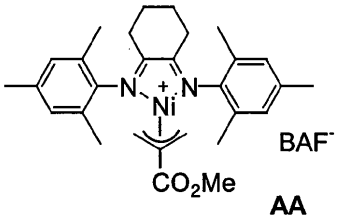


Y

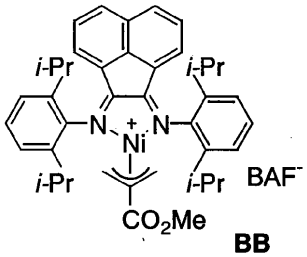


Ar = C_6H_4-*p*-(*t*-Bu)

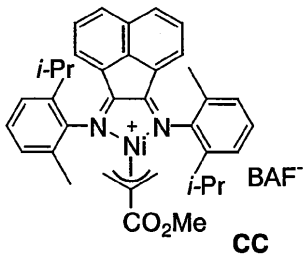
Z



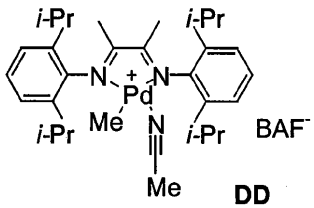
AA



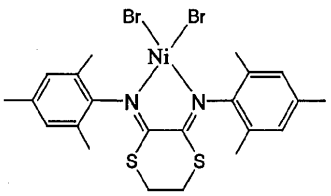
BB



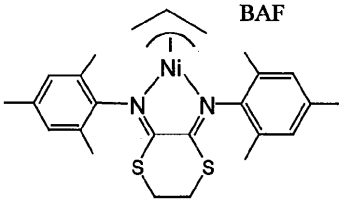
CC



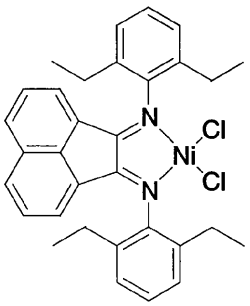
DD



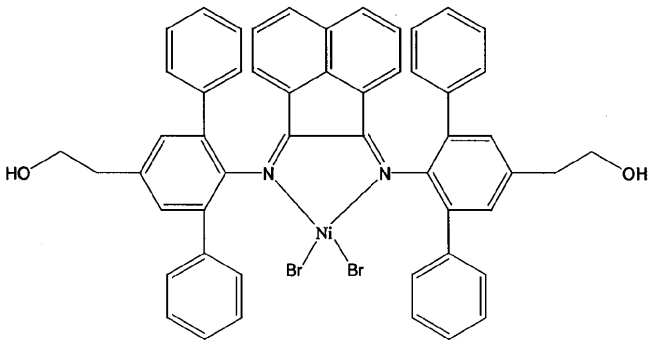
EE



FF



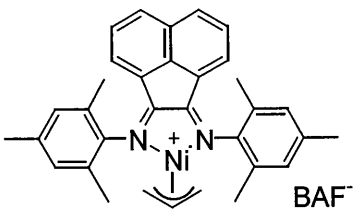
GG



HH

【０１６８】

【化３６】



II

【０１６９】
Ａ、ＢおよびＸ～ＤＤに似た化合物の合成は、前に援用した米国特許第５，８８０，２４１号に見られ、Ｃ～Ｇに似た化合物の合成は、前に援用した米国特許第５，９５５，５５５号にあり、Ｈ～Ｐに似た化合物の合成は、前に援用した米国仮出願６０／２９４，７９６号（２００１年５月３１日出願）に見られ、化合物に似た合成は、前に援用した米国特許出願０９／８７１，１００号（２００１年５月３１日出願）に見られ、Ｑ～ＵおよびＷ似た化合物の合成は、前に援用した米国特許出願０９／８７１，０９９号（２００１年５月３１日出願）に見られる。ＢおよびＶの特定の合成を以下に記載する。
【０１７０】
実施例１～３
ドライボックス内で、ＡおよびＭＭＡＯ－ＩＰ（Ａｋｚｏ　Ｎｏｂｅｌ、溶媒は真空で除去されている）の別個の原液を５ｍＬの無水クロロベンゼン中で調製した。重合ごとに、Ａ溶液およびＭＭＡＯ溶液のアリコートを取り出し、別個のバイアルに入れ、バイアルを必要に応じてクロロベンゼンで希釈して、各溶液の体積を２．５ｍＬに調節した。その後、Ａ溶液を含むバイアルに実験ごとに３ｍＬのＶＴＭｏＳを投入した。無水イソオクタン（１４２ｍＬ）を金属管に挿入し、N_2下にある乾燥スチームジャケット付き６００ｍＬオートクレーブに入れ、その後、シクロベンゼン中のＭＭＡＯ－ＩＰ溶液を入れた。金属触媒添加チューブにＡ／ＶＴＭｏＳ溶液を投入し、チューブをN_2下にあるオートクレーブに取り付けた。その後、反応器をエチレン６８９ｋＰａ未満で３回パージして、溶媒をエチレンで飽和させ、その後、反応温度に加熱した。その後、エチレン圧力を約４．００～４．０７ＭＰａに設定した。触媒添加チューブをエチレンで４．１４ＭＰａに加圧した。オートクレーブ内で所望の温度を達成した後、触媒溶液をオートクレーブに圧入した。オートクレーブ内のエチレン圧を４．１４ＭＰａに上げ、反応全体を通して維持した。反応を放置して、エチレン消費の観察された速度に基づいて様々な時間にわたり進めた。
【０１７１】
ポリマーの仕上げ：オートクレーブを減圧し、室温に冷却した。実施例１のポリマーを濾過し、濾材上でメタノールにより洗浄した。実施例２のポリマーを濾過し、アセトンで洗浄した。実施例３のポリマーを濾過し、ヘキサンで洗浄した。実施例１のポリマーを真空炉内で２４時間にわたり真空下において６０℃で乾燥させた。実施例２および３のポリマーを真空で、それぞれ８時間および５０時間にわたり室温で乾燥させた。分岐およびＶＴＭｏＳ含有率を１２０℃においてd_2－１，１，２，２－テトラクロロエタン中で^{1}ＨＮＭＲによって決定した。$(CH_3O)_3Si$ピークは、テトラメチルシランのダウンフィールドで約３．５８～３．６８ｐｐｍに達する。結果および他の条件を表１に示している。
【０１７２】
【表５】

表１

実施例	1	2	3
A (ミリモル)	0.00052	0.00052	0.00078
MMAO-IP (ミリモル Al)	0.52	0.52	1.5
反応温度 (°C)	60	75	67.5
反応時間(分)	120	60	40
ポリマー収量 (g)	3.7	1.1	2.43
VTMoS の組み込み(重量%)	0.58	4.1	1.2
生産性 (kg ポリマー/g Ni)	121.2	36	53.1
^{1}H NMR 分岐 (1000 CH_2 当たりの CH_3)	3.1	12.3	4.2
メルトインデックス (190°C, 2.16 kg)	無流動	無流動	無流動

【０１７３】

実施例４
実施例１～３の場合と同じオートクレーブおよび手順を用いた。５ｍＬのクロロベンゼンに１０ｍｇのＮｉ錯体を溶解させることによりＢの原液を調製した。金属管を介してＶＴＭｏＳ（３ｍＬ）およびイソオクタン（１３７ｍＬ）を反応器に溶液として投入し、その後、１ｍＬのクロロベンゼンに溶解させた０．３５４ｇ（０．６９１ミリモル）のＢ（C_6F_5）$_3$も金属管によって投入した。触媒添加チューブを介して、５ｍＬに希釈された触媒原液（０．０２３１ミリモルＮｉ）の１５０μｌのアリコートを圧入することにより反応を開始させた。反応条件は、６７．５℃、エチレン４．１４ＭＰａであった。反応を約１０分にわたり行った。ポリマーを濾過し、無水エーテルの三分割で洗浄し、その後、真空において室温で一晩乾燥させた。ポリマーの収量：１．０６ｇ（０．７８ｋｇポリマー／ｇＮｉ）。メルトインデックス（１９０℃、２．１６ｋｇ）：無流動。ＶＴＭｏＳ含有率：４．０６重量％。^{1}Ｈ　ＮＭＲ分岐（１０００CH_2当たりのCH_3）：１８．９。

【０１７４】
実施例５
６００ｍＬのＰａｒｒ（商標）反応器を真空下で加熱し、その後、放置して窒素下で冷却した。ドライボックス内で、１５ｍＬのビニルトリメトキシシランおよび１３５ｍＬの２，２，４－トリメチルペンタンを５００ｍＬのＲＢフラスコ中で混合した。ゴム隔壁を用いてフラスコを密封し、フラスコをドライボックスから取り出した。金属管を介してＲＢフラスコ内の溶液を正窒素圧下でオートクレーブに移送した。ドライボックス内で、１．０ｍＬの７．３重量％（Ａｌ中）ＭＭＡＯヘプタン溶液をシンチレーションバイアル内で３ｍＬの２，２，４－トリメチルペンタンに溶解させた。バイアルをゴム隔壁で密封した。バイアルをドライボックスから取り出した。金属管を介して溶液を正窒素圧下でオートクレーブに移送した。オートクレーブを密封し、窒素で６９０ｋＰａに加圧した。窒素をベントした。加圧／ベントをさらに２回繰り返した。約３５ｋＰａの窒素で、オートクレーブを約６００ｒｐｍで攪拌した。エチレン圧（～２．０７ＭＰａ）を加えた。予熱された８０℃の油浴内にオートクレーブを入れた。ドライボックス内で、Ｃの２００ｍｇの０．５重量％ビフェニル溶液を５ｍＬの１，２，４－トリクロロベンゼンに溶解させた。溶液を添加シリンダーに移送した。シリンダーをドライボックスから取り出し、反応器に取り付けた。エチレン圧（３．１０ＭＰａ）をシリンダーに加えて、オートクレーブに触媒を押し込んだ。反応器の圧力を３．４５ＭＰａに調節し、加熱浴の温度を調節して反応温度を約８０℃にした。反応器をこの温度および圧力で２時間にわたり攪拌した。加熱源を除去した。エチレンを～６９ｋＰａにベントした。反応器を２．０７ＭＰａの窒素で充填しなおし、短時間攪拌後に窒素を約６９ｋＰａにベントした。加圧／ベントをさらに２回繰り返した。オートクレーブをドライボックスに持ち込んだ。ポリマーを濾過し、ヘキサンで５回洗浄し、真空で乾燥させた。白色ポリマー（１７．１８ｇ）を得た。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＴＣＥ、１２０℃）：０．１４モル％ＶＴＭｏＳ組み込み。５．７Ｍｅ／１０００CH_2。ＧＰＣ（ＴＣＢ、１３５℃）：Ｍｗ＝１８，２４３、Ｍｎ＝５，３８６、Ｐ／Ｄ＝３．４。

【０１７５】
実施例６
ドライボックス内で、１０．０ｍｇのＣを２０ｍＬバイアル内で１５ｍＬのトルエンと混合した。この混合物に０．７１４ｇのシリカゲル（Ａｋｚｏ－Ｎｏｂｅｌ９４８シリカゲル）を添加した。混合物を３０分にわたり振とうした。固形物を濾過し、３Ｘ５ｍＬのトルエンで洗浄し、真空で乾燥させた。青～灰色の固形物（０．６７６ｇ）を得た。

【０１７６】
６００ｍＬのＰａｒｒ（商標）反応器を真空下で加熱し、その後、放置して窒素下で冷却した。ドライボックス内で、７１．４ｍｇのシリカ担持Ｃを添加チューブ内に入れた。２０ｍＬの２，２，４－トリメチルペンタンを含むＨｏｋｅ（商標）シリンダーを添加チューブの上に取り付けた。その後、１１０ｍＬの２，２，４－トリメチルペンタン、２０ｍ

ＬのＶＴＭｏＳおよび１．０ｍＬの７．３重量％（Ａｌ中）ＭＭＡＯヘプタン溶液を５００ｍＬのＲＢフラスコに添加した。ゴム隔壁を用いてフラスコを密封した。ＲＢフラスコと添加チューブ／Ｈｏｋｅ（商標）シリンダーの両方をドライボックスから取り出した。添加チューブ／Ｈｏｋｅ（商標）シリンダーを正窒素流れ下で反応器に取り付けた。その後、ＲＢフラスコ内の混合物を金属管に入れて、正窒素流れ下で反応器に送った。反応器内の溶液を８０℃に加熱し、その後、エチレン２．７６ＭＰａで加圧した。担持触媒および２０ｍＬの２，２，４－トリメチルペンタンを３．４５ＭＰａのエチレン圧でＨｏｋｅ（商標）シリンダー／添加チューブから添加した。反応混合物を放置して３．４５ＭＰａ下で８０℃において２時間にわたり攪拌した。加熱源を除去した。エチレンベントした。反応器を２．０７ＭＰａの窒素で充填しなおし、その後ベントした。加圧／ベントをさらに２回繰り返した。反応器を窒素下でドライボックスに持ち込んだ。ポリマーを濾過し、ペンタンで４回洗浄し、真空で乾燥させた。白色ポリマー（５．７８ｇ）を得た。

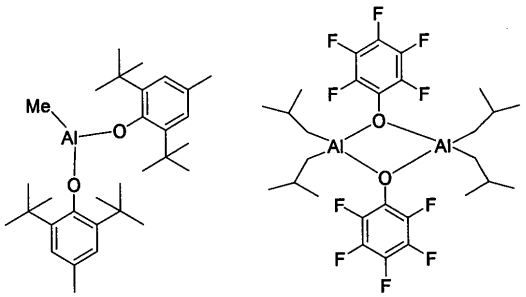
【０１７７】

実施例７～２１

アルキルアルミニウム共触媒であるＰＭＡＯ－ＩＰ（３）（Ａｋｚｏ Ｎｏｂｅｌ Ｉｎｃ．製のポリメチルアルミノキサン（ＰＭＡＯ－ＩＰ）、トルエン中の１２．７重量％アルミニウム（３０℃で０．８８ｇ／ｍＬ））は供給業者から購入した。あるいは、文献の方法により合成した。ＡｌＭｅ（２，６－^{t}Ｂｕ－４－Ｍｅ（OC_6H_2））$_2$（１）（（ａ）Ｓｈｒｅｖｅ，Ａ．Ｐ．；Ｍｕｌｈａｕｐｔ，Ｒ．；Ｆｕｌｔｚ，Ｗ；Ｃａｌａｂｒｅｓｅ，Ｊ．；Ｒｏｂｂｉｎｓ，Ｗ．；Ｉｔｔｅｌ，Ｓ．Ｄ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ １９８８，７，４０９、（ｂ）Ｈｅａｌｙ，Ｍ．Ｄ．；Ｗｉｅｒｄａ，Ｄ．Ａ．；Ｂａｒｒｏｎ，Ａ．Ｒ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ １９８８，７，２５４３］。および（Ａｌ^{i}Bu_2（OC_6F_5））$_2$（２）（Ｈｅｎｄｅｒｓｈｏｔ，Ｄ．Ｇ．；Ｋｕｍａｒ．Ｒ．；Ｂａｒｂｅｒ，Ｍ．；Ｏｌｉｖｅｒ，Ｊ．Ｐ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ １９９１，１０，１９１７）。

【０１７８】

【化３７】



1　　2

【０１７９】

ドライボックス内で、配位子および金属前駆体または単離された金属プレ触媒および２ｍＬの溶媒の組み合わせをガラスインサートに装填した。溶液を－３０℃に冷却し、アルミニウム共触媒（１または２）の固体部分またはＰＭＡＯ－ＩＰ（３、トルエン中の１２．８重量％Ａｌ）の溶液を添加し、その後、４ｍＬの溶媒を添加した。溶液を－３０℃に冷却した。液体モノマーを凍結溶液に添加し、続いて、溶媒の残りの量を添加し、その後－３０℃に冷却した。インサートに蓋を付け、ラック内に入れ、二個のプラスチックバッグ中に密封した。ドライボックスの外で、ラックを圧力容器に移送し、エチレンでフラッシュした。圧力容器をエチレンで加圧し、所望の温度に加熱し、１８時間にわたり機械的に振とうした。反応溶液を３０ｍＬのメタノールで冷却し、ポリマーを濾過によって単離し、別のメタノールでリンスし、真空下で乾燥させた。重合条件の他の詳細および製品を表２に示している。

【０１８０】

【表６】

表２

実施例	触媒 (ミリモル)	Al (当量)	モノマー	溶媒[a]	温度	圧力 MPa	収量(g)	組み込み モル %	M. W. (M_p, M_w, M_n, PDI)
7	D (0.01)	1 (100)	VTMoS 3mL	p-キシレン	80 ?C	3.45	5.112	0.06	
8	D (0.0014)	2 (714)	VTMoS 0.5mL	p-キシレン	80 ?C	3.45	3.451	0.02	7328, 8199, 3656, 1.77
9	D (0.0014)	2 (714)	VTMoS 1.0mL	p-キシレン	80 ?C	3.45	2.929	0.01	6876, 7609, 3384, 2.25
10	D (0.0014)	1 (714)	VTMoS 0.5mL	p-キシレン	80 ?C	3.45	2.683	0.015	7127, 11470, 3045, 3.77
11	D (0.0014)	1 (714)	VTMoS 0.5mL	p-キシレン	80 ?C	3.45	5.811	0.05	7519, 15133, 3439, 4.40
12	D (0.0014)	1 (714)	VTMoS 0.5mL	p-キシレン	100 ?C	5.17	6.97	0.02	4790, 19184, 2173, 3.40
13	E (0.002)	3 (2000)	VTMoS 1.0mL	p-キシレン	80 ?C	2.07	5.382	0.023	4394, 11341, 2387, 4.75
14	F (0.002)	3 (2000)	VTMoS 1.0mL	p-キシレン	80 ?C	2.07	0.982	0.03	
15	G (0.002)	3 (2000)	VTMoS 1.0mL	p-キシレン	80 ?C	2.07	6.309	0.008	482, 964, 386, 2.50
16	D (0.0014)	1 (714)	VTMoS 1.0mL	1,2,4-TCB	120 ?C	5.17	1.63	0.032	4895,7524, 2410, 3.12
17	D (0.0014)	1 (714)	VTEoS 1.0mL	p-キシレン	120 ?C	5.17	6.981	0.033	1959, 3314, 1043, 3.13
18	D (0.0014)	1 (714)	VTEoS 1.0mL	1,2,4-TCB	120 ?C	5.17	0.606	0.12	
19	D (0.0014)	1 (714)	VTEoS 1.0mL	p-キシレン	120 ?C	5.17	1.184	0.015	1804, 4242, 1076, 3.94
20	D (0.0014)	1 (714)	ATMoS 1.0mL	p-キシレン	80 ?C	3.45	2.377	0.013	不溶性
21	D (0.0014)	1 (714)	ATMoS 1.0mL	p-xylene	120 ?C	5.17	4.744	0.014	

[a] 溶媒体積は、(10mL-モノマーの体積)である

【０１８１】

実験１

ベンジルージーｔ－ブチルホスフィン

ジーｔ－ブチルクロロホスフィン（７５．０ｇ（０．４１５モル））およびＴＨＦ（２０

０ｍｌ）中の塩化ベンジルマグネシウムの１２Ｍ溶液（０．５モル）をアルゴン下で２日にわたり還流させた。反応混合物を放置して室温に冷却し、塩化アンモニウムの水溶液をゆっくり添加した。有機相を分離し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒の除去後に、製品を真空における蒸留によって精製した。ベンジルージーｔーブチルホスフィンの収量は９４．３ｇ（９６％）であった。沸点；５６～５９℃／０．１ｍｍ。３１－Ｐ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）＋３６．６３ｐｐｍ。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）１．１８（ｓ、９Ｈ、Ｍｅ$_3$Ｃ）、１．２０（ｓ、９Ｈ、Ｍｅ$_3$Ｃ）、２．９０（ｄ、^{2}Ｊ$_{PH}$＝２．９２Ｈｚ、Ｐ－ＣＨ$_2$－Ｐｈ）、７．１～７．６（ｍ、５Ｈ、芳香族プロトン）。

【０１８２】

実験２

ベンジルージーｔーブチルホスフィンのＴＭＥＤＡリチウム塩

ベンジルージーｔーブチルクロロホスフィン［５．０ｇ（０．０２１モル）］、２．７０５ｇ（０．０２３モル）のテトラメチルエチレンジアミン（ＴＭＥＤＡ）、２０ｍＬのペンタンおよびペンタン中のｔーブチルリチウムの１．７Ｍ溶液１５ｍｌを室温において窒素雰囲気下で１日にわたり攪拌した。その後、反応混合物の体積を２回減少させた。ゆっくり結晶化させると融点９８．６℃のＴＭＥＤＡ付加体としてベンジルージーｔーブチルホスフィンのリチウム塩３．８ｇ（収率５１％）が生じた。Ｃ$_{21}$Ｈ$_{40}$ＬｉＮ$_2$Ｐに関する元素分析、計算値；％Ｐ８．６５、検出値；％Ｐ８．７４。^{31}Ｐ－ＮＭＲ（ＴＨＦ－Ｄ$_8$）１７．９４ｐｐｍ。構造をＸ線分析によって証明した。

【０１８３】

実験３

Ｖの合成

ドライボックス内で、ｔーブチルイソシアネート（１５ｍＬのＴＨＦ中の０．１３８ｇ）の－３０℃ＴＨＦ溶液にＴＨＦ中のベンジルージーｔーブチルホスフィンのＴＭＥＤＡリチウム塩（１５ｍＬのＴＨＦ中の０．５０ｇ）の－３０℃溶液を滴下した。有機溶液が室温に暖まるにつれて、固形物が生じた。増粘した溶液を室温で一晩攪拌した。この溶液に０．１８９ｇの（（アリル）ＮｉＣｌ）$_2$を添加した。混合物を一晩攪拌した。混合物を蒸発乾固した。残留物をトルエンで抽出し、Ｃｅｌｉｔｅ（商標）を通して濾過し、その後、詰め物をトルエンで洗浄した。溶液を蒸発乾固し、固形物を一晩真空で乾燥させた。黒っぽい赤－褐色の固形物（０．５７９ｇ）を得た。

【０１８４】

実施例２２～５８

一般重合法

ドライボックス内で、単離されたＮｉ触媒をガラスインサートに装填した。ＴＣＢおよび任意にコモノマーをガラスインサートに添加した。ルイス酸共触媒（典型的にはＢＰｈ$_3$またはＢ（Ｃ$_6$Ｆ$_5$）$_3$）を多くの場合溶液に添加した。その後、インサートに蓋をし、密封した。ドライボックスの外で、チューブをエチレン下に置き、表３に記載した温度で約１８時間にわたり機械的に振とうした。得られた反応混合物をメタノールと混合し、濾過し、繰り返してメタノールで洗浄し、固体ポリマーを真空で乾燥させた。

【０１８５】

これらの重合の大部分に関する標準条件を表３に示している。重合法の他の幾つかの詳細を高分子製品に関する結果と合わせて表４～１５に示している。これらの表の「モル％」とは、当該モノマーのポリマーへのモル％組み込みを意味する。

【０１８６】

【表７】

表３

ガラスバイアル中のエチレン共重合に関する条件

I	触媒 0.005 ミリモル、 TCB 7m L、VTMoS3mL、80°C、18h、エチレン 3.45MPa、$BPh_3$40 当量
II	触媒 H 0.00125 ミリモル、TCB 7mL、VTMoS 3mL、18h、エチレン 6.89MPa
III	触媒 0.005 ミリモル、 TCB 7mL、VTMoS 3mL、80°C、18h、エチレン 3.45MPa、 $B(C_6F_5)_3$40 当量
IV	触媒 H 0.00125 ミリモル、 TCB 9mL、VTMoS または VTEoS 1mL、 RT、 18h、 エチレン 5.52MPa、$B(C_6F_5)_3$80 当量
V	触媒 0.005 ミリモル、 TCB 9mL、 VTMoS 1mL、 RT、18h、エチレン 5.52MPa、$B(C_6F_5)_3$ 40 当量
VI	触媒 0.002 ミリモル、 TCB 9mL、VTMoS 1mL、RT、18h、エチレン 5.52MPa 、$B(C_6F_5)_3$40 当量
VII	触媒 0.02 ミリモル、TCB 5mL、 VTMoS 5mL、60°C、18h、エチレン 690kPa
VIII	触媒 0.005 ミリモル、 TCB 8mL、VTMoS 1mL、ノルボルネン 1.0g、 60°C、18h、エチレン 4.1 MPa

【０１８７】

【表８】

表４

表３中の条件 I

実施例	触媒	収量 (g)	#Me/ $1000CH_2$	VTMoS モル%	融点 (°C) (ΔH_f^*)	Mw/PDI
22	R	0.523	24	7.3	91 66 (93.4)	3,773/4.2
23	Q	3.465	16	3.9	102 (101.8)	7,160/2.3
24	H	10.663	25	2.1	110 (125.0)	12,075/4.4
25	O	0.716	23	9.2	85 63(57.0)	7,565/7.1

【０１８８】

【表９】

表５

表３中の条件 II

実施例	T (°C)	BPh_3 (当量)	収量 (g)	#Me/ $1000CH_2$	VTMoS モル%	融点 (°C) (ΔH_f^*)	Mw/PDI
26	60	0	2.829	24	4.0	118(233.4)	4,496/2.3
27	60	40	3.853	23	4.3	116(239.5)	4,982/2.4
28	80	0	2.269	30	4.3	116(90.3)	3,440/2.1
29	80	40	2.522	23	2.6	116(171.2)	7,225/3.4
30	100	0	2.727	30	2.2	108 115(177.9)	2,910/2.0
31	100	40	2.602	40	3.8	108 116(165.2)	3,596/2.6

【０１８９】

【表１０】

表 6

表 3 中の条件 III

実施例	触媒	収量 (g)	#Me/ 1000CH_2	VTMoS モル%	融点 (°C) (ΔH_f^*)	Mw/PDI
32	V	0.026	20	4.7	/	/
33	U	0.691	12	2.8	102(54.6)	8,118/8.9
34	T	1.689	27	3.5*	105(136.1)	5,166/4.6

* 同じポリマーの ^{13}CNMR 分光分析によると、VTMoS 組み込みは 2.51 モル%（2.32%IC、0.19%EG）であった

表６

【０１９０】

【表１１】

表 7

表 3 中の条件 IV

実施例	モノマー	収量 (g)	#Me/ 1000CH_2	VT(M)(E)Os モル%	Mw/PDI
35	VTMoS	4.306	5	0.2	40,133/3.7
36	VTEoS	1.992	4	0.3	71,664/5.6

【０１９１】

【表１２】

表 8

触媒O 0. 00125 ミリモル、TCB9mL、VTMoS1mL、室温、18 時間、

エチレン 5.52MPa、$BPh_3$80 当量を用いる反応

実施例	収量 (g)	#Me/ 1000CH_2	VTMoS モル%	Mw/PDI
37	0.681	6	0.2	156,984/2.2

【０１９２】

【表１３】

表 9

触媒H 0.00125 ミリモル、TCB9mL、VTMoS または VTEoS1mL、100℃、18 時間、

エチレン 6. 89MPa、$B(C_6F_5)_3$80 当量を用いる反応

実施例	モノマー	収量 (g)	#Me/ $1000CH_2$	VTMoS または VTEoS モル%	Mw/PDI
38	VTMoS	3.028	10	0.4	21,183/5.1
39	VTEoS	3.242	10	0.6	12,475/3.6

【０１９３】
【表１４】

表 10

触媒H 0.00125 ミリモル、TCB7mL、VTEoS1mL、1-ヘキセン 2mL、100℃、18 時間、

エチレン 6.89MPa、$B(C_6F_5)_3$80 当量を用いる反応

実施例	収量 (g)	#Me/ $1000CH_2$	1-ヘキセン モル%	VTEoS モル%	Mw/PDI
40	0.76	21*	0.9*	3.4*	7,663/3.2

* Based on ^{13}C NMR を基準とする

【０１９４】
【表１５】

表 11

触媒Q 0.00125 ミリモル、TCB9mL、VTMoS1mL、100℃、18 時間、

エチレン 6.89MPa、$BPh_3$80 当量を用いる反応

実施例	収量 (g)	#Me/ $1000CH_2$	VTMoS モル%	Mw/PDI
41	3.25	29	0.3	32,800/4.5

【０１９５】
【表１６】

表 12

触媒 0.0005 ミリモル、TCB9mL、VTMoS1mL、室温、18 時間、エチレン 5.52MPa を用いる反応

実施例	触媒	$B(C_6F_5)_3$ (当量)	BPh_3 (当量)	収量 (g)	#Me/ $1000CH_2$	VTMoS モル%	Mw/PDI
42	**H**	0	0	8.10	6	1.1	15,700/2.7
43	**H**	80	0	8.04	3	0.2	67,800/8/0
44	**H**	0	80	7.47	6	0.8	57,000/7.4
45	**M**	0	0	3.15	11	3.7	8,800/2.5
46	**M**	0	80	4.48	8	1.1	113,900/18.9

【０１９６】
【表１７】

表 13

表3中の条件V

実施例	触媒	収量 (g)	#Me/ $1000CH_2$	VTMoS モル%	Mw/PDI
47	**S**	8.57	10	0.1	可溶性ではない
48	**P**	2.24	17	0.04	50,500/37.2
49	**N**	6.01	26	1.2	11,000/6.1

【０１９７】
【表１８】

表 14

表 3 中の条件 VI

実施例	触媒	収量 (g)	#Me/ $1000CH_2$	VTMoS モル%	Mw/PDI
50	**I**	5.505	8	0.4	14,415/5.5
51	**J**	15.117	9	0.8	23,643/6.7
52	**K**	1.839	11	0.3	17,158/11.6
53	**L**	4.746	12	0.8	5,588/4.1
54	**H**	8.894	11	0.8	21,868/3.7

【０１９８】
【表１９】

表15

表3中の条件VII

実施例	触媒	収量 (g)	#Me/ 1000CH_2	VTMoS モル%
55	I	3.206	21	10.2
56	J	1.114	18	6.2
57	H	5.837	21	9.2
58	M	2.583	18	7.0

【０１９９】
以下の一覧表は、実施例３４で製造されたポリマー（表６参照）の^{13}Ｃ　ＮＭＲスペクトルのデータを示している。キャリブレーションは、ＴＣＢピークが１２７．９１８ｐｐｍであるようなキャリブレーションである。３．１ｍＬの全体積にＴＣＢに溶解させたポリマー３１７ｍｇを用いて１２０℃でＢｒｕｋｅｒ　Ａｄｖａｎｃｅ（商標）５００ＭＨｚ分光計でスペクトルを試験した。以下の一覧表において、ピーク（最終カラム）の幾つかによって構造が示された指定が図２で見られる。他の指定は、前に援用した米国特許第５，８８０，２４１号で定義されている。
【０２００】
【表２０】

インデックス	周波数、Hz	δ、ppm	強度	
1	19340.297	153.735	0.34	V
2	17492.873	139.050	1.5	F
3	17093.461	135.875	0.31	
4	17006.227	135.181	0.79	
5	16968.494	134.882	2.46	
6	16846.947	133.915	193.71	
7	16786.719	133.437	236.8	
8	16754.234	133.178	5.14	
9	16711.967	132.842	1.23	
10	16553.945	131.586	203.19	TCB
11	16532.863	131.419	17.71	
12	16488.236	131.064	600	TCB
13	16460.029	130.840	13.91	
14	16435.576	130.645	25.14	
15	16407.293	130.421	561.1	TCB
16	16369.630	130.121	6.72	
17	16189.216	128.687	5.88	
18	16092.383	127.918	528.55	TCB
19	16059.675	127.657	5.95	
20	16008.888	127.254	2.28	
21	15808.684	125.662	0.17	A
22	15549.071	123.599	0.33	C
23	14968.029	118.980	0.39	U
24	14368.763	114.216	1.68	E
25	6345.199	50.438	6.64	G
26	6315.521	50.202	1.92	
27	4718.032	37.503	1.99	?B
28	4622.789	36.746	0.38	
29	4379.232	34.810	0.17	
30	4345.250	34.540	0.44	
31	4284.008	34.053	0.26	
32	4259.902	33.862	1.39	
33	4178.984	33.219	1.23	MB_1
34	4117.910	32.733	0.2	
35	4044.209	32.147	3.08	$3B_{6+}$,3EOC
36	3813.351	30.312	7.18	
37	3769.264	29.962	191.68	CH_2's
38	3715.886	29.537	4.95	
39	3700.814	29.418	3.02	
40	3677.321	29.231	3.91	
41	3621.997	28.791	0.72	
42	3447.644	27.405	2.47	$?_{to}$ 分岐
43	3432.221	27.283	0.84	
44	3363.793	26.739	0.25	
45	3059.051	24.316	0.18	
46	2944.907	23.409	1.62	MSB_0
47	2887.730	22.954	0.73	
48	2872.384	22.832	3.48	$2B_{5+}$,2EOC
49	2508.885	19.943	1.27	$1B_1$
50	1764.188	14.023	3.66	$1B_{4+}$,1EOC
51	1589.083	12.632	0.26	
52	1236.953	9.833	0.37	$1SB_{4+}$

【０２０１】

実施例５９～７５

分子量分析に関する一般情報
ＧＰＣ分子量は、ポリスチレン標準に対して報告されている。特に注記がない限り、３０分の試験時間を用いて１３５℃で１ｍＬ／分の流量でＲＩ検出によってＧＰＣを試験した。ＡＴ－８０６ＭＳおよびＷＡ／Ｐ／Ｎ３４２００の２つのカラムを用いた。Ｗａｔｅｒｓ　ＲＩ検出器を用い、溶媒はガロン当たり５ｇのＢＨＴが入ったＴＣＢであった。Ｗａｔｅｒｓ２４１０ＲＩ検出器およびＷａｔｅｒｓ２４８７二重吸光度検出器を備えたＷａｔｅｒｓ２６９０分離モジュールを用いて、二重ＵＶ／ＲＩ検出ＧＰＣを室温においてＴＨＦ中で試験した。一つのガードカラムＫＦ－Ｇに加えて２つのＳｈｏｄｅｘカラムＫＦ－８０６Ｍを用いた。ＧＰＣに加えて、^{1}Ｈ　ＮＭＲ分光分析（オレフィン末端基分析）およびメルトインデックス測定（１９０℃でのｇ／１０分）によって分子量情報を都度決定した。

【０２０２】
エチレンの重合および共重合に関する一般手順
窒素パージされたドライボックス内で、ニッケル化合物またはパラジウム化合物および任意にルイス酸（例えば、BPh_3または$B(C_6F_5)_3$）ならびにボレート（例えば、ＮａＢＡＦまたはＬｉＢＡｒＦ）および他の特定のいずれかの共触媒をガラスインサートに装填した。次に、溶媒をガラスインサートに添加し、続いて、いずれかの共溶媒およびその後コモノマーを添加した。インサートにグリースを塗り、蓋をした。その後、ガラスインサートをドライボックス内部の圧力チューブに入れた。その後、圧力チューブを密封し、ドライボックスから取り出し、圧力反応器に接続し、所望のエチレン圧下に置き、機械的に振とうした。指定反応時間後に、エチレン圧を解除し、ガラスインサートを圧力チューブから取り出した。ＭｅＯＨ（～２０ｍＬ）の添加によってポリマーを沈殿させた。少量のトリエチルアミンおよび任意に約１ｍＬの$(EtO)_3Si(i-Bu)$または$(EtO)_4Si$を溶液に添加した。その後、ポリマーをフリット上に集め、ＭｅＯＨでリンスした。前もって秤量したバイアルにポリマーを移送し、真空下で一晩乾燥させた。その後、ポリマーの収率およびキャラクタリゼーションを得た。

【０２０３】
特に明記しない限り、^{13}Ｃ　ＮＭＲスペクトルを$Cr(acac)_3$なしで試験した。

【０２０４】
表１６～２１は重合条件と得られたポリオレフィンに関する情報を示している。表２２は、これらの実施例の幾つかで製造されたポリマーの分岐分析（^{13}Ｃ　ＮＭＲによる）を示している。表２２Ａおよび２２Ｂに記載された分岐は、１０００メチレン基当たりであるが、鎖の末端を補正していない。

【０２０５】
【表２１】

表 16

120℃でのエチレン(6.9MPa)、VTEoS(1mL)および EGPEA（1mL）の

三元共重合（p-キシレン 8mL、$B(C_6F_5)_3$204.8mg、NaBAF177.2mg、18 時間）

実施例	化合物 (ミリモル)	収量 g	VTEoS 組み込み モル%	アクリレート組み込み モル%	M.W.	全 Me
59	W	4.41	0.70 (^{13}C)	0.36; 0.14 IC 0.22 EG ($^{13}C^a$)	M_p=2,922; M_w=13,467; M_n=1,591; PDI=8.47	11.9 ($^{13}C^a$)

[a] ^{13}C NMR スペクトルを CR(acac)が存在する状態で試験した。同じポリマーの ^{1}H NMR 分光分析によると、EGPEA 組み込みは 1.4%（0.49%IC、0.91%EG）であり、VTEoS 組み込みは 0.43%(0.13%IC、0.14%EB、0.16%EG)である。

【０２０６】
【表２２】

表 17

60℃でのエチレン(6.9MPa)とVTEoSまたはVTMoSの共重合[$B(C_6F_5)_3$102.4mg、18時間]

実施例	化合物 (ミリモル)	コモノマー mL	圧力 MPa	溶媒 ML	収量 g	VTEoS/VTMoS 組み込み モル%	M.W.	全 Me
60	X	VTEoS 1	4.1	p-キシレン 8.5 酢酸エチル 0.5	5.54	1.63 (^{13}C)	M_p=34,515; M_w=57,305; M_n=17,310; PDI=3.31	12.9 (^{13}C)
61	X	VTEoS 1	1.0	p-キシレン 8 酢酸エチル 1	3.88	3.39 (^{13}C)	M_p=24,226; M_w=31,963; M_n=12,963; PDI=2.47	28.7 (^{13}C)
62	W	VTMoS 1	5.5	イソオクタン 9	0.41	1.80 (^{1}H)	M_n(^{1}H)= 11,260	4.9 (^{1}H)
63	X	VTMoS 1	5.5	p-キシレン 9	>3.49[b]	1.46 (^{1}H)	M_n(^{1}H)= No olefins	12.9 (^{1}H)
64	Y	VTMoS 1	5.5	p-キシレン 9	>0.25[b]	13.59 (^{1}H)	M_n(^{1}H)= No olefins	32.9 (^{1}H)
65	Z	VTMoS 1	5.5	p-キシレン 9	>0.08[b]	0.05 (^{1}H)	M_n(^{1}H)= No olefins	3.9 (^{1}H)
66	W	VTMoS 1	5.5	p-キシレン 9	0.39	1.29 (^{1}H)	M_n(^{1}H)= 8,780	3.5 (^{1}H)
67	DD	VTEoS 1	4.1	p-キシレン 9	1.72	0.19 (^{13}C)	M_p=59,937; M_w=56,187; M_n=29,531; PDI=1.90	112.4 (^{13}C)

[a] $Cr(acac)_3$を用いて試験した^{13}C NMRスペクトルについて:VTEoS組み込み5.43モル%、全Me19.2。^{1}H NMRスペクトルについて:VTEoS 組み込み 1.9 モル%、$Si(OEt)^3$ 基の 35～45%が鎖内に組み込まれ、残りは分岐の末端または鎖の末端に位置する、全Me14.6、Mn=18,150。^{29}Si NMR スペクトルから:$Si(OEt)^3$ 基の 29～35%が鎖内に組み込まれ、残りは分岐の末端または鎖の末端に位置する。[b] ポリマーの僅か(fraction)のみを単離し秤量した。

【０２０７】

実施例６１のポリマーの^{13}C　ＮＭＲ分析を直ぐ下の表で詳述する。

【０２０８】

【表２３】

インデックス	周波数、Hz	頻度、ppm	強度	ピークの帰属
1	7360.012	58.504	4.36	$RSiOEt_3$ の CH_2's 、EtOH
2	7339.097	58.338	7.27	$RSiOEt_3$ の CH_2's 、EtOH
3	5084.703	40.418	0.47	
4	4992.975	39.689	0.40	MB_2
5	4804.840	38.193	1.05	MB_{3+}
6	4781.408	38.007	0.80	MB_{3+}
7	4719.437	37.515	6.48	B_1
8	4668.750	37.112	0.96	B_1
9	4377.204	34.794	0.69	
10	4346.790	34.552	3.86	B_{3+}
11	4308.405	34.247	0.50	
12	4285.451	34.065	1.06	
13	4269.436	33.938	1.16	MB_1
14	4239.156	33.697	0.93	
15	4180.149	33.228	3.60	MB_1
16	4109.614	32.667	0.27	$3B_5$
17	4045.341	32.156	0.72	$3B_{6+}$,3EOC
18	3832.184	30.462	7.24	
19	3818.750	30.355	11.43	CH_2's
20	3770.353	29.970	162.79	CH_2's
21	3716.071	29.539	1.22	CH_2's
22	3683.974	29.284	1.81	CH_2's
23	3498.051	27.806	0.81	B_{2+}
24	3448.654	27.413	7.47	B_{2+}
25	3432.628	27.286	5.39	B_{2+}
26	3392.604	26.968	0.64	B_{2+}
27	3362.671	26.730	0.52	B_{2+}
28	3093.992	24.594	0.20	
29	3013.120	23.951	0.76	MSB_0
30	2984.014	23.720	0.25	$2SB_4$ (tent)
31	2937.068	23.347	0.33	$2B_4$
32	2915.681	23.177	0.56	$2SB_{5+}$ (tent)
33	2873.521	22.841	0.95	$2B_{5+}$
34	2594.025	20.620	0.31	$2SB_3$ (tent)
35	2554.888	20.309	0.44	$2B_3$
36	2508.997	19.944	3.92	$1B_1$
37	2330.085	18.522	13.12	$RSiOEt_3$ の CH_3's、EtOH
38	2129.444	16.927	0.50	$1SB_1$
39	1832.811	14.569	0.35	$1B_3$
40	1765.824	14.036	1.06	$1B_{4+}$, 1EOC
41	1466.504	11.657	0.40	$1SB_3$
42	1411.958	11.224	0.73	$1SB_{4+}$, $1B_2$
43	1001.326	7.960	0.51	$1SB_2$

【０２０９】
【表２４】

表 18

60℃でのエチレン(1.03MPa)、VTMoS(1mL)および 1-ヘキセン(1mL)の

三元共重合($B(C_6F_5)_3$102.4mg、18 時間)

実施例	化合物 (ミリモル)	溶媒 ML	収量 g	VTMoS 組み込み モル%	M.W.	全 Me
68	X	p-キシレン 8	1.87	6.43 (^{1}H)	M_n(^{1}H)= 15,650	47.7 (^{1}H)
69	X	p-キシレン 7 酢酸エチル 1	3.26	4.59 (^{1}H)	M_n(^{1}H)= 20,400	57.9 (^{1}H)

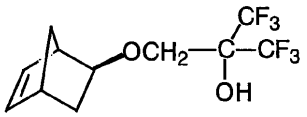
【０２１０】

【表２５】

表 19

60℃でのエチレン(1.0MPa)、VTMoS(1mL)および NBFOH(2mL)の

三元共重合($B(C_6F_5)_3$102.4mg、18 時間)



NBFOH

(exo)

実施例	化合物 (ミリモル)	溶媒 ML	収量 g	VTMoS 組み込み モル%	NBFOH 組み込み モル%	M.W.	全 Me
70	W	p-キシレン 7	0.47	2.97[a] (^{13}C) 2.56 IC&EB 0.41 EG	0.03	M_n(^{1}H)= 3,160	15.2 (^{13}C)

[a] 同じポリマーの ^{1}H NMR 分光分析によると、NBFOH 組み込み 0.49%および VTEoS 組み込み 4.84%(3.96%IC、0.45%EB、0.43%EG)が示された

【０２１１】

【表２６】

表 20

120℃でのエチレン(2.1MPa)とVTEoS(1mL)の共重合($B(C_6F_5)_3$ 102.4mg、18 時間)

実施例	化合物 (ミリモル)	溶媒 ML	収量 g	VTEoS 組み込み モル%	M.W.	全 Me
71	**AA**	p-キシレン 8 酢酸エチル 1	1.51	2.30 (^{13}C)	M_p=8,875; M_w=10,949; M_n=5,108; PDI=2.14	82.0 (^{13}C)
72	**BB**	p-キシレン 8 酢酸エチル 1	0.86	0.98 (^{13}C)	M_p=34,661; M_w=40,509; M_n=18,431; PDI=2.20	129.9 (^{13}C)
73	**Y**	p-キシレン 8 酢酸エチル 1	0.92	2.41 (^{13}C)	M_p=12,132; M_w=26,986; M_n=8,100; PDI=3.33	111.8 (^{13}C)
74	**CC**	p-キシレン 8 酢酸エチル 1	2.48	1.42 (^{13}C)	M_p=18,367; M_w=19,846; M_n=9,123; PDI=2.18	76.3 (^{13}C)

【０２１２】
【表２７】

表 21

90℃でのエチレン(3.5MPa)とVTMoS(10mL)の共重合($B(C_6F_5)_3$ 102.4mg、18 時間)

実施例	化合物 (ミリモル)	溶媒 ML	収量 g	VTMoS 組み込み モル%	M.W.	全 Me
75	**CC**	なし	0.18	31.95 (^{1}H)	M_n(^{1}H)= 7,940	36.8 (^{1}H)

【０２１３】
【表２８】

表 22A

VTMoS コポリマーおよび VTEoS コポリマーに関する ^{13}C NMR 分岐分析

実施例	全 Me	Me	Et	Pr	Bu	Hex+ & eoc	Am+ & eoc	Bu+ & eoc
59	11.9	3.0 25.2%	1.4 11.6%	0.2 2.0%	0.3 2.3%	6.5 54.6%	5.9 49.4%	7.3 61.2%
60	12.9	10.4 80.3%	0.0[a]	0.4 2.8%	1.0 8.1%	6.1 47.0%	1.7 13.2%	2.2 16.9%
61	28.7	20.8 72.4%	2.1 7.3%	1.0 3.5%	2.7 9.2%	2.3 8.1%	3.8 13.2%	4.8 16.9%
67	112.4[b]	38.4 34.2%	26.5 23.6%	2.5 2.2%	8.5 7.6%	25.8 22.9%	30.0 26.7%	45.0 40.0%
70	15.2	4.9 32.1%	1.3 8.5%	0.4 2.6%	5.6 36.8%	5.8 38.0%	7.2 47.4%	8.6 56.7%
71	82.0	44.6 54.4%	13.0 15.8%	3.7 4.6%	4.1 5.0%	10.2 12.5%	13.2 16.0%	20.7 25.3%
72	129.9	78.0 60.0%	19.5 15.0%	4.1 3.2%	6.4 4.9%	14.1 10.8%	19.1 14.7%	28.3 21.8%
73	111.8	61.5 55.0%	19.3 17.2%	4.3 3.9%	7.7 6.9%	12.3 11.0%	14.5 13.0%	26.7 23.9%
74	76.3	44.5 58.4%	11.9 15.7%	3.3 4.4%	4.1 5.4%	8.4 11.0%	10.3 13.5%	16.5 21.6%

[a] n=4+Si 分岐ピーク下での Et 分岐ピーク

[b] 1B1=18.0%および 1B2=37.3%

【０２１４】
【表２９】

表 22B

VTMoS コポリマーおよび VTEoS コポリマーに関する Si と

コポリマー主鎖との間の間隔(n)の分析

実施例	n=0, %	n=1, %	n=2, %	n=3, %	n=4+, %
59	50.0	12.5	0.0	0.0	37.5
60	40.0	13.3	13.3	6.7	26.7
61	21.6	20.9	20.2	12.6	24.6
70	87.5	8.3	0.0	0.0	4.2
73	25.0	Nd[a]	25.0	25.0	25.0
74	50.0	12.5	12.5	12.5	12.5

[a] Nd:検出せず

【０２１５】
実施例７６
プロピレンとＶＴＥｏＳのコポリマー
１００ｍＬのトルエン、２ｍＬのＭＭＡＯ（３Ｍ）および４８０ｋＰａ未満のプロピレンを６００ｍＬのオートクレーブに室温で投入した。その後、０．０１６９ｇ（０．０１ミリモル）のＸ、０．６０４１ｇ（１．１８ミリモル）のトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランおよび５ｍＬのＶＴＥｏＳを含む１０ｍＬのトルエン溶液を反応器に移送した。オートクレーブをプロピレンで４６０～４８０ｋＰａの圧力に維持し、１時間にわたり攪拌した。プロピレンをベントし、多少粘着性の材料が入った溶液を回転蒸発させて、黄褐色の粉末が生じ、それをエーテル、塩化メチレンおよびエタノールでリンスした。コポリマー（２．４５ｇ）を集めた。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＴＣＥ－ｄ$_{2}$、１２０℃）：３．６（ｑ、６、ＣＨ$_{2}$Ｏ）、１．２２（ｓ、１、ＣＨ）、１．５（ｔ、９Ｈ、ＣＨ$_{3}$）、０．９３（ｂｒ、２Ｈ）。
【０２１６】
実施例７７
プロピレンとＶＴＥｏＳのコポリマー
１００ｍＬのトルエン、２ｍＬのＭＭＡＯ（３Ｍ）および４８０ｋＰａ未満のプロピレンを６００ｍＬのオートクレーブに室温で投入した。その後、０．０１６９ｇ（０．０１ミリモル）のＸ、０．６０４１ｇ（１．１８ミリモル）のトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランおよび０．５ｍＬのＶＴＥｏＳを含む１０ｍＬのトルエン溶液を反応器に移送した。オートクレーブをプロピレンで４６０～４８０ｋＰａの圧力に維持し、１時間にわたり攪拌した。プロピレンをベントし、多少粘着性の材料が入った溶液を回転蒸発させて、黄褐色の粉末が生じ、それをエーテル、塩化メチレンおよびエタノールでリンスした。褐色粉末製品（１．０２ｇ）を集めた。
【０２１７】
実施例７８～７９
エチレン、ＶＴＭｏＳおよびＶＴＥｏＳの三元共重合
０．００１ミリモルの触媒、０．１０２４ｇ（０．２ミリモル）のトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、３ｍＬのシクロヘキサン、１ｍＬのＶＴＭｏＳ（６．５４ミリモル）および１ｍＬのＶＴＥｏＳ（４．７４ミリモル）をガラスバイアル（５０ｍＬ）に投入した。バイアルを圧力チューブ内に入れ、密封し、ドライボックスから取り出した。圧力チューブを高圧エチレン振とう器反応装置に接続し、重合を５０℃およびエチレン６．９ＭＰａで１８時間にわたり行った。反応後に、高真空下で吸入排出してすべての揮発分を除去することにより反応混合物を製品に仕上げ、その後、乾燥メタノールで洗浄した。製品の詳細を表２３に示している。二種の組み込みビニルシランのＮＭＲ信号が一般にモノマー混合物中のそれらの相対的濃度を反映したことがポリマーの特性分析および操作中に

観察された。しかし、精製および仕上げ中、トリメトキシシリル基の強度がトリエトキシシリル基の強度を基準として低下した。

【０２１８】

【表３０】

表 23

実施例	触媒	ポリマー (g)
78	X	5.8821
79	J	0.717

【０２１９】

実施例８０～８６

エチレンとＶＴＭｏＳおよび非シランビニルモノマーの三元共重合

０．００１ミリモルのＪ、０．１０２４ｇ（０．２ミリモル）のトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、３ｍＬのシクロヘキサン、１ｍＬのビニルモノマー（以下の表参照）および１ｍＬのＶＴＥｏＳをガラスバイアル（５０ｍＬ実験）に投入した。バイアルを圧力チューブ内に入れ、密封し、ドライボックスから取り出した。圧力チューブを高圧エチレン振とう器反応装置に接続し、重合を５０℃およびエチレン６．９ＭＰａで１８時間にわたり行った。重合後に、高真空下で吸入排出してすべての揮発分を除去し、その後、乾燥メタノールで洗浄することにより反応混合物を製品に仕上げた。結果を表２４に示している。

【０２２０】

【表３１】

表 24

実施例番号	ターモノマー	ポリマー収量 (g)	生産性 KgPE/gNi	Mw, PDI	VTEoS組み込み (%)	ターモノマー組み込み (%)
80	E-10-U	1.543	28.3	9411 5.16	1.02	0.43
81	シクロペンテン	6.881	138	24010 4.47	0.41	ND
82	1-ヘキセン	2.974	32.3	6916 6.08	~0.3	ND
83	TMS-アクリレート	0.267	1.22	1809 2.39	0.73	2-3
84	MA	0.328	1.38	2408 2.54	0.72	2.23
85	EGPEA	0.196	0.86	7076 4.28	ND	ND
86	ジシクロペンタジエン	7.65	13	371249 4.469	0.12	4.85

【０２２１】

実施例８７～９０および比較例Ａ～Ｄ

分子量分析に関する一般情報

ＧＰＣ分子量は、ポリスチレン標準に対して報告されている。特に注記がない限り、３０分の試験時間を用いて１３５℃で１ｍＬ／分の流量でＲＩ検出によってＧＰＣを試験した。ＡＴ－８０６ＭＳおよびＷＡ／Ｐ／Ｎ３４２００の２つのカラムを用いた。Ｗａｔｅｒｓ　ＲＩ検出器を用い、溶媒は１ガロン当たり５ｇのＢＨＴが入ったＴＣＢであった。Ｗ

ａｔｅｒｓ（商標）２４１０ＲＩ検出器およびＷａｔｅｒｓ（商標）２４８７二重吸光度検出器を備えたＷａｔｅｒｓ（商標）２６９０分離モジュールを用いて、二重ＵＶ／ＲＩ検出ＧＰＣを室温においてＴＨＦ中で試験した。一つのガードカラムＫＦ－Ｇに加えて二つのＳｈｏｄｅｘ（商標）カラムＫＦ－８０６Ｍを用いた。ＧＰＣに加えて、^{1}Ｈ　ＮＭＲ分光分析（オレフィン末端基分析）およびメルトインデックス測定（１９０℃でのｇ／１０分）によって分子量情報を都度決定した。

【０２２２】

エチレンの重合および共重合に関する一般手順

窒素パージされたドライボックス内で、規定量のＢ（Ｃ$_{6}$Ｆ$_{5}$）$_{3}$をガラスインサートに装填した。次に、溶媒をガラスインサートに添加し、続いて、いずれかの共溶媒およびその後コモノマーを添加した。最後に、０．４ｍＬのＥｔ$_{2}$Ｏに溶解させたニッケル化合物をガラスインサートにシリンジを介して添加した。ニッケル錯体の同じ標準溶液を以下の各表の項目のすべてに関して用いた。インサートにグリースを塗り、蓋をした。その後、ガラスインサートをドライボックス内部の圧力チューブに入れた。以下の各表の項目のすべてに関するガラスインサートを同じ圧力チューブ内部に入れた。その後、圧力チューブを密封し、ドライボックスから取り出し、圧力反応器に接続し、所望のエチレン圧下に置き、機械的に振とうした。指定反応時間後に、エチレン圧を解除し、ガラスインサートを圧力チューブから取り出した。ＭｅＯＨ（～２０ｍＬ）の添加によってポリマーを沈殿させた。少量のトリエチルアミンおよび任意に約１ｍＬの（ＥｔＯ）$_{3}$Ｓｉ（ｉ－Ｂｕ）または（ＥｔＯ）$_{4}$Ｓｉを溶液に添加した。その後、ポリマーをフリット上に集め、ＭｅＯＨでリンスした。前もって秤量したバイアルにポリマーを移送し、真空下で一晩乾燥させた。その後、ポリマーの収率およびキャラクタリゼーションを得た。

【０２２３】

特に明記しない限り、あらゆるＳｉ含有コポリマーに関する^{13}Ｃ　ＮＭＲスペクトルをＣｒ（ａｃａｃ）$_{3}$なしで試験した。エチレンのあらゆるホモポリマーに関する^{13}Ｃ　ＮＭＲスペクトルをＣｒ（ａｃａｃ）$_{3}$が存在する状態で試験した。分岐に関するＮＭＲ分析のための方法および結果の解釈については、前に援用した米国特許第５，８８０，２４１号を参照すること。この特許は本明細書に引用して援用する。

【０２２４】

重合条件および重合の結果を表２５～２８に示している。

【０２２５】

【表３２】

表 25

X(0.0001 ミリモル)による 60℃でのエチレン(4.1MPa)の共重合

(p-キシレン 10mL、$B(C_6F_5)_3$102.4mg、18 時間)

実施例	コモノマーまたは添加剤 1.7 ミリモル	収量 G	コモノマー組み込みモル%	M.W.	全 Me
87	VTMoS	0.92	0.78	M_w=29,564; M_n=13,613	8.7 (^{1}H)
87a	ATMoS	0.21	0.60	M_w=22,495; M_n=10,711	8.8 (^{1}H)
A	1-Docos-21-エニル l-TEoS	1.44	0.0	M_w=86,456; M_n=37,394	Nd

【０２２６】

【表３３】

表 26

A(0.0001 ミリモル)による 60℃でのエチレン(4.1MPa)の共重合

(p-キシレン 10mL、$B(C_6F_5)_3$102.4mg、18 時間)

実施例	コモノマーまたは添加剤 1.7 ミリモル	収量 G	コモノマー組み込みモル%	M.W.	全 Me
88a	ATMoS	0.17	0.38	M_w=92,565; M_n=14,298	8.0 (^{1}H)
88	VTMoS	1.86	0.70	M_w=85,725; M_n=28,907	8.9 (^{1}H)
B	1-オクト-7-エニル-TMoS	0.48	2.59	M_w=58,766; M_n=13,745	13.9 (^{1}H)

【０２２７】

【表３４】

表 27

X(0.0002 ミリモル)による 60℃でのエチレン(4.1MPa)の共重合

(p-キシレン 10mL、$B(C_6F_5)_3$102.4mg、18時間)

実施例	コモノマーまたは添加剤 3.4 ミリモル	収量 g	コモノマー組み込みモル%	M.W.	全 Me
89a	ATMoS	0.64	0.68 (^{1}H)	M_w=39,015; M_n=17,278	8.5 (^{1}H)
C	7-オクト-1-エニル-TMoS	1.40	0.22 (^{1}H)	M_w=60,351; M_n=30,271	8.7 (^{1}H)
89	VTMoS	3.15	1.07 (^{1}H)	M_w=54,557; M_n=22,577	9.5 (^{1}H)

【０２２８】

【表３５】

表 28

X(0.0002 ミリモル)による 60℃でのエチレン(4.1MPa)の共重合

(p-キシレン 10mL、$B(C_6F_5)_3$102.4mg、18 時間)

実施例	コモノマーまたは添加剤 3.4 ミリモル	収量 g	コモノマー組み込みモル%	M.W.	全 Me
90	VTMoS	3.03	1.1	M_w=38,599; M_n=14,176	9.9 (^{1}H)
90a	ATMoS	0.66	0.7	M_w=32,321; M_n=15,075	9.9 (^{1}H)
D	1-オクト-7-エニル-TMoS	0.89	0.6	M_w=24,776; M_n=13,222	9.4 (^{1}H)

【０２２９】

実施例９１～９７

実施例２２～５８に関して上述した一般手順をこれらの実施例において用いた。条件は「条件ＶＩＩＩ」下で表３に記載された通りであった。結果を表２９に示している。

【０２３０】

【表３６】

表 29

表3の条件VIII

実施例	触媒	$B(C_6F_5)_3$ (当量)	収量 (g)	ノルボルネンモル%	VTMoS モル%
91	**S**	40	2.839	1.2	1.3
92	**T**	40	0.604	1.0	0.4
93	**O**	0	0.458	2.3	2.9
94	**J**	0	0.610	35.9	1.0
95	**N**	0	0.969	30.7	1.6
96	**M**	0	0.917	83.4	2.0
97	**Q**	0	5.421	7.5	1.4

【０２３１】

実施例９８～１０１

重合手順および分子量を測定する方法については、実施例５９～７５を参照すること。結果を表３０および３１に示している。

【０２３２】

【表３７】

表 30

化合物 X(0.001 ミリモル)による 60℃でのエチレン(1.0MPa)と

VTEoS(1mL)の共重合($B(C_6F_5)_3$102.4mg、18 時間)

実施例	溶媒 mL	収量 g	VTEoS 組み込み モル%	M.W.	120 °C での TCBへの溶解性	MI	全 Me
98	p-キシレン 8 酢酸エチル 1	3.88	3.39 (^{13}C)	M_p=24,226; M_w=31,963; M_n=12,963; PDI=2.47	可溶性	1.2	39.4 (^{13}C)
99	p-キシレン 9	2.84	Nd	M_p=24,382; M_w=37,675; M_n=12,210; PDI=3.09	不溶性	無流動	Nd

Nd: 決定せず

【０２３３】

【表３８】

表31

化合物 X(0.01 ミリモル)による 90℃でのエチレン(2.1MPa)と VTMoS(1mL)の共重合

($B(C_6F_5)_3$102.4mg、18 時間)

実施例	溶媒 mL	収量 g	VTMoS 組み込み モル%	M_n(^1H)	120 °C での TCBへの溶解性	MI	全 Me
100	p-キシレン 5	4.85	8.42 (^1H)	14,980	不溶性	無流動	57.8 (^1H)
101	*i*-BuTMoS Me_2CHCH_2Si-($OMe)_3$ 5	6.97	8.41 (^1H)	17,160	可溶性	85	53.8 (^1H)

【０２３４】

実施例１０１のポリマーの^{13}Ｃ　ＮＭＲを表３２に示している。

【０２３５】

【表３９】

表 32

インデックス	周波数 Hz	頻度、ppm	強度	ピークの帰属
1	6314.146	50.191	10.43	$RSiOMe_3$ の CH_3、CH_3OH
2	6282.099	49.936	16.41	$RSiOMe_3$ の CH_3、CH_3OH
3	5056.362	40.193	0.57	
4	4963.028	39.451	0.39	MB_2
5	4774.828	37.955	1.78	MB_{3+}
6	4742.194	37.695	1.39	MB_{3+}
7	4690.522	37.285	6.91	B_1
8	4637.857	36.866	2.07	B_1
9	4317.338	34.318	6.34	B_{3+}
10	4257.767	33.845	1.93	
11	4235.311	33.666	1.83	
12	4192.635	33.327	1.74	MB_1
13	4150.306	32.991	3.63	MB_1
14	4078.868	32.423	0.31	$3B_5$
15	4014.595	31.912	0.89	$3B_{6+}$,3EOC
16	3961.837	31.492	0.42	
17	3801.748	30.220	10.17	CH_2's
18	3788.414	30.114	13.30	CH_2's
19	3740.868	29.736	78.25	CH_2's
20	3648.688	29.003	3.66	CH_2's
21	3467.381	27.562	2.05	B_{2+}
22	3418.749	27.175	8.54	B_{2+}
23	3402.893	27.049	8.40	B_{2+}
24	3333.715	26.500	1.80	B_{2+}
25	3080.475	24.487	0.49	
26	2917.079	23.188	1.80	MSB_0, $2B_4$
27	2858.379	22.721	1.52	$2SB_{5+}$ (tent)
28	2842.526	22.595	1.53	$2B_{5+}$
29	2535.711	20.156	0.96	$2SB_3$ (tent), $2B_3$
30	2475.923	19.681	4.60	$1B_1$
31	1929.196	15.335	1.33	$1SB_1$
32	1799.730	14.306	0.49	$1B_3$
33	1734.624	13.788	1.55	$1B_{4+}$, 1EOC
34	1372.371	10.909	0.64	$1B_2$
35	1259.282	10.010	0.75	$1SB_3$
36	1206.399	9.590	1.36	$1SB_{4+}$
37	798.652	6.348	0.76	$1SB_2$

【０２３６】

実施例１０２

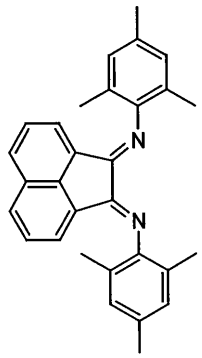
錯体Ｂの合成

ドライボックス内で、オーブンで乾燥させた５００ｍｌのＳｃｈｌｅｎｋフラスコに、３．１９ｇ（７．６７ミリモル）の配位子ＥＥ（前に援用した米国特許第５，８８０，２４１号参照）、２００ｍＬの無水ペンタンおよびマグネチックスターラーを投入した。オーブンで乾燥させた別個の１００ｍＬの丸底フラスコ内で、３．０ｇのＮｉ（CH_2SiMe_3）$_2$（ｐｙ）$_2$（７．６７ｍＬ、Ｃａｒｍｏｎａ，Ｅ．；Ｇｏｎｚａｌｅｚ，Ｆ．；Ｐｏｖｅｄａ，Ｍ．Ｌ．；Ａｔｗｏｏｄ，Ｊ．Ｌ．；Ｒｏｇｅｒｓ，Ｒ．Ｄ．，Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ ｔｈｅ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｓｏｃｉｅｔｙ，Ｄａｌｔｏｎ Ｔｒａｎｓａｃｔｉｏｎ（１９８１）７７７－７８２）を１ｍＬの無水ピリジンに加えて、４５ｍＬのペンタンに溶解して、錯体を安定化させた。両方のフラスコを隔壁で蓋をし、ドライボ

ックスから取り出し、乾燥N_2下に置いた。配位子／ペンタンスラリーを氷／アセトン浴内で－１８℃に冷却した。金属管を介してＮｉ錯体を配位子／ペンタンスラリーに－１８℃で１０分にわたり添加した。得られた非常に濃い青の溶液を放置して－１１℃～－１８℃で４時間にわたり攪拌した。４時間後に、溶媒を真空下で除去し、青い結晶質固体を集め、秤量した。正味重量４．８ｇ（収率９６．６％）。^{1}Ｈ ＮＭＲ（C_6D_6、５００ＭＨｚ、テトラメチルシランのダウンフィールドでのｐｐｍ）；７．６５（ｄ、２Ｈ、Ａｎ－Ｈ）、７．０２（ｓ、４Ｈ、ＡｒＨ）、６．８３（ｄ、２Ｈ、Ａｎ－Ｈ）、６．５８（ｔｒｉｐｌｅｔ、２Ｈ、Ａｎ－Ｈ）、２．３８（ｓ、１２Ｈ、ｏ－ＡｒCH_3）、２．３３（ｓ、６Ｈ、ｐ－ＡｒCH_3）、１．８８（ｂｓ、４Ｈ、ＮｉCH_2）、０．２０（ｓ、１８Ｈ、－ＳｉMe_3）。

【０２３７】

【化３８】



EE

【０２３８】

実施例１０３～１１２および比較例Ｄ－Ｅ

表３３および３４のエチレン共重合のための一般手順

窒素パージしたドライボックス内で、気体入り口を備えたガラスインサートに規定量のＢ、Ｂ（$C_6F_5)_3$、ＮａＢＡＦまたはＬｉＢ（$C_6F_5)_4$２．５Et_2O、コモノマーおよびｐ－キシレンを装填した。Ｂ（$C_6F_5)_3$はすべての実験に添加された最初の原料であり、ＴＨＦ中の標準溶液として添加した。ＴＨＦを放置して他の反応物の添加の前に蒸発させた。ＮａＢＡＦまたはＬｉＢ（$C_6F_5)_4$２．５Et_2OをEt_2O中の標準溶液として添加し、Ｂをシクロペンテン／Et_2O混合物中の標準溶液として添加した。添加の順序は、（１）Ｂ（$C_6F_5)_3$、（２）ｐ－キシレン、（３）コモノマー、（４）ＮａＢＡＦまたはＬｉＢ（$C_6F_5)_4$２．５Et_2Oおよび（５）Ｂであった。表３３の項目１０５－Ｉについて、濃度は０．２ｍＬシクトペンテン／Et_2O（Et_2O中のシクロペンテンの６．２５％溶液）当たり０．００５ミリモルのＢおよび０．２ｍＬのEt_2O当たり０．００５ミリモルのＮａＢＡＦであった。表３３の項目１０９－Ｊについて、濃度は０．４ｍＬシクトペンテン／Et_2O（Et_2O中のシクロペンテンの１６．７％溶液）当たり０．０１ミリモルのＢおよび０．４ｍＬのEt_2O当たり０．０１ミリモルのＮａＢＡＦであった。表３４の項目１１０－Ｋについて、濃度は０．５ｍＬシクトペンテン／Et_2O（Et_2O中のシクロペンテンの１．５％溶液）当たり０．０００５ミリモルのＢおよび０．２ｍＬのEt_2O当たり０．０００５ミリモルのＬｉＢ（$C_6F_5)_4$２．５Et_2Oであった。表３４の項目１１４について、濃度は０．２ｍＬシクトペンテン／Et_2O（Et_2O中のシクロペンテンの８．３％溶液）当たり０．００１ミリモルのＢおよび０．２ｍＬのEt_2O当たり０．００１ミリモルのＬｉＢ（$C_6F_5)_4$２．５Et_2Oであった。インサートにグリースを塗り、蓋をした。その後、ガラスインサートをドライボックス内部の圧力チューブに入れた。その後、インサートをドライボックス内部の圧力チューブに入れた。その後、圧力チューブを密封し、ドライボックスから取り出し、圧力反応器に接続し、所望のエチレン圧下に置き、機械的に振とうし

た。指定反応時間後に、エチレン圧を解除し、ガラスインサートを圧力チューブから取り出した。ＭｅＯＨ（～２０ｍＬ）の添加によってポリマーを沈殿させた。少量のトリエチルアミンを溶液に添加した。その後、ポリマーをフリット上に集め、ＭｅＯＨでリンスした。前もって秤量したバイアルにポリマーを移送し、真空下で数日にわたり乾燥させた。その後、ポリマーの収率およびキャラクタリゼーションを得た。^{13}Ｃ　ＮＭＲスペクトルをＣｒ（ａｃａｃ）$_3$なしで試験した。

【０２３９】

【表４０】

表 33

B による 60℃でのエチレン(4.1MPa)と比較 VTMoS、VTEoS、ATMoS、ATEoS および

7-オクト-1-エニルートリメチルシロキサンとの共重合

(10mL 合計体積の p-キシレン+コモノマー、$B(C_6F_5)_3$1 当量、NaBAF1 当量、18 時間)

実施例	B ミリモル	コモノマー 17ミリモル	収量 g	コモノマー組み込みモル%[a]	M.W.	MI/ Sol.[d]	全 Me[a]
103	0.005	VTEoS 3.6 mL, 3,400 当量	6.30	5.7	M_w=17,941; M_n=6,595; PDI=2.31	高[c]/ S	34.0
104	0.005	VTMoS 2.6 mL, 3,400 当量	3.74	4.8	M_w=26,270; M_n=8,410; PDI=3.12	1.25/ S	26.0
105	0.005	ATEoS 3.9 mL, 3,400 当量	0	—	—	—	—
106	0.005	ATMoS 2.9 mL, 3,400 当量	4.81	4.0	M_w=26,863; M_n=9,449; PDI=2.84	2.95/ S	14.4
D	0.005	7-オクト-1-エニル TMoS 4.3 mL, 3,400 当量	0.30	1.9[b] (^{1}H)	M_w=39,689; M_n=18,332; PDI=2.16	nd/ P	19.4 (^{1}H)
107	0.01	ATEoS 3.9 mL, 340 当量	0.98	4.1	M_w=16,562; M_n=8,126; PDI=2.04	nd/ P	12.6
108	0.01	7-オクト-1-エニル TMoS 4.3 mL, 340 当量	0.74	1.7	M_w=72,231; M_n=23,255; PDI=3.11	nd/ P	8.1

nd: 決定せず。[a] 特に明記しない限り ^{13}C NMR から得られたデータ。[b] ^{1}H NMR から 0%n=0。[c] 流れが速すぎて測定できなかった。[d] Sol:135℃での TCB へのコポリマーの溶解度。S=全く可溶性または若干量のみの不溶性材料。P=部分的に可溶性、例えば、多少の不溶性材料が存在する。

【０２４０】

【表４１】

表 34

B による 60℃でのエチレン(4.1MPa)と比較 VTMoS、VTEoS、ATMoS、ATEoS および

7-オクト-1-エニルートリメチルシロキサンとの共重合

(10mL 合計体積の p-キシレン+コモノマー、$B(C_6F_5)_3$2.6mg、$LiB(C_6F_5)_4$1 当量、18 時間)

	ミリモル B mg $B(C_6F_5)_3$	コモノマー 6.5 ミリモル	収量 g	コモノマー組み込みモル%	M.W.	MI/ Sol.	全 Me
109	0.0005 ミリモル 2.6 mg	VTEoS 1.4 mL 13,100 当量	3.82	1.9	M_w=44,699; M_n=20,089; PDI=2.23	4.1/ S	12.2
110	0.0005 ミリモル 2.6 mg	VTMoS 1.0 mL 13,100 当量	3.81	1.9	M_w=44,482; M_n=18,145; PDI=2.45	5.3/ S	15.5
111	0.0005 ミリモル 2.6 mg	ATEoS 1.5 mL 13,100 当量	0.02	—	—	—	—
112	0.0005 ミリモル 2.6 mg	ATMoS 1.1 mL 13,100 当量	1.00	1.2	M_w=66,696; M_n=22,494; PDI=2.96	0.1/ S	10.5
E	0.0005 ミリモル 2.6 mg	7-オクト-1-エニル TMoS 1.7 mL 13,100 当量	0	—	—	—	—
113	0.001 ミリモル 5.2 mg	ATMoS 1.1 mL 6,500 当量	7.22	1.3	M_w=51,346; M_n=9,893; PDI=5.19	無流動/ P	11.3

[a] 特に明記しない限り ^{13}C NMR から得られたデータ。[b] Sol 135℃での TCB へのコポリマーの溶解度。S=全く可溶性または若干量のみの不溶性材料、P=部分的に可溶性、例えば、多少の不溶性材料が存在する。

【０２４１】

【表４２】

表 35A

表 33 および 34 のコポリマーに関する ^{13}C NMR 分岐分析

実施例	表項目	全 Me	Me	Et	Pr	Bu	Hex+ & eoc	Am+ & eoc	Bu+ & eoc
103	33-1	34.0	18.7	7.8	1.1	1.9	2.9	7.2	6.4
104	33-2	26.0	17.9	3.8	0.5	0.0	2.7	4.2	3.7
104	33-4	14.4	8.5	3.6	0.2	0.0	1.4	4.9	2.1
106	33-6	12.6	10.7	0.0	0.0	0.8	2.1	2.2	1.9
E	33-7	8.1	6.2	0.9	0.3	0.7	1.2	0.0	0.7
108	34-1	12.2	5.6	3.6	1.1	0.4	0.7	1.1	1.8
109	34-2	15.5	11.6	1.0	0.7	0.0	0.9	1.6	2.2
111	34-4	10.5	7.9	1.0	0.1	0.0	0.7	0.4	1.5
112	34-6	11.3	9.4	0.1	0.0	0.0	0.9	1.6	1.7

【０２４２】

【表４３】

表 35B

表 33 および 34 のコポリマーに関する Si とコポリマー主鎖との間の間隔(n)の分析

	n=0 %	n=1 %	n=2 %	n=3 %	n=4+ %
103	25.62	20.04	20.97	7.76	25.61
104	29.55	26.17	17.92	9.64	16.72
106	16.12	41.40	16.30	12.45	13.73
107	5.89	43.43	26.31	9.10	15.27
E	0	0	0	0	100
108	43.3	31.3	16.0	3.4	6.0
109	28.85	22.69	19.75	7.52	21.19
111	6.41	45.75	25.79	8.01	14.04
112	26.0	42.8	15.6	8.0	7.6

【０２４３】

実施例１１３～１３２

表３６および３７のエチレン共重合のための一般手順

窒素パージしたドライボックス内で、気体入り口を備えたガラスインサートに規定量のＢ、Ｂ（C_6F_5）$_3$、ＬｉＢ（C_6F_5）$_4$２．５Et_2O、コモノマーおよびｐ－キシレンを装填した。Ｂ（C_6F_5）$_3$はすべての実験に添加された最初の原料であり、ＴＨＦ中の標準溶液として添加した。ＴＨＦを放置して他の反応物の添加の前に蒸発させた。ＬｉＢ（C_6F_5）$_4$２．５Et_2OをＥｔ$_2$Ｏ中の標準溶液（０．２ｍＬのＥｔ$_2$Ｏ当たり０．０００５ミリモル）として添加し、ＢをＥｔ$_2$Ｏ中のシクロペンテンの１０％溶液での標準溶液（０．２ｍＬの溶液当たり０．０００５ミリモル）として添加した。添加の順序は、（１）Ｂ（C_6F_5）$_3$、（２）ｐ－キシレン、（３）コモノマー、（４）ＬｉＢ（C_6F_5）$_4$２．５Et_2Oおよび（５）Ｂであった。インサートにグリースを塗り、蓋をした。その後、ガラスインサートをドライボックス内部の圧力チューブに入れた。その後、圧力チューブを密封し、ドライボックスから取り出し、圧力反応器に接続し、所望のエチレン圧下に置き、機械的に振とうした。指定反応時間後に、エチレン圧を解除し、ガラスインサートを圧力チューブから取り出した。ＭｅＯＨ（～２０ｍＬ）の添加によってポリマーを沈殿させた。少量のトリエチルアミンを溶液に添加した。その後、ポリマーをフリット上に集め、ＭｅＯＨでリンスした。前もって秤量したバイアルにポリマーを移送し、真空下で数日にわたり乾燥させた。その後、ポリマーの収率およびキャラクタリゼーションを得た。^{13}Ｃ　ＮＭＲスペクトルをＣｒ（ａｃａｃ）$_3$なしで試験した。

【０２４４】

【表４４】

表 36

0.0005 ミリモルの **B**、5.2mg の $B(C_6F_5)_3$(20 当量)および1当量の $LiB(C_6F_5)_4$ による

18 時間にわたる 60℃での p-キシレン中のエチレン(4.1MPa)と

$H_2C=CHSi(OR)_xR'_{3-x}$(~5.25 ミリモル、10,500 当量)の共重合(VS+p-キシレンの合計体積=10mL)

実施例	ビニルシラン	収量 g	VS 組み込み モル%	M.W.	Sol.[b]	全 Me[a]
113	$H_2C=CHSiMe_3$	0.392	0.12(^{1}H)	M_w=68,693; M_n=31,646	S	17.5(^{1}H)
114	$H_2C=CHSiMe_3$	0.424	0.21(^{1}H)	M_w=59,618; M_n=24,237	S	17.8(^{1}H)
115	VTEoS	2.963	0.99(^{1}H)	M_w=57,530; M_n=9,196	S	10.4(^{1}H)
116	VTEoS	4.415	1.1	M_w=57,725; M_n=21,745	P	8.4
117	$H_2C=CHSiMe_2(OEt)$	2.247	0.48	M_w=67,037; M_n=25,048	P	9.5
118	$H_2C=CHSiMe_2(OEt)$	3.067	0.43	M_w=43,474; M_n=21,043	S	13.0
119	VTMoS	2.269	1.5(^{1}H)	M_w=41,503; M_n=16,109	P	9.5(^{1}H)
120	VTMoS	3.900	1.2	M_w=68,791; M_n=23,466	S	15.0
121	$H_2C=CHSiMe(OMe)_2$	2.474	0.95	M_w=57,893; M_n=23,722	S	8.9
122	$H_2C=CHSiMe(OMe)_2$	1.888	1.3	M_w=41,486; M_n=20,906	S	13.5

nd: 決定せず。[a] 特に明記しない限り ^{13}C NMR から得られたデータ。[b] Sol:135℃での TCB へのコポリマーの溶解度。
S=全く可溶性または若干量のみの不溶性材料。 P=部分的に可溶性、例えば、多少の不溶性材料が存在する。

【0245】
【表45】

表 37

0.0005 ミリモルの **B**、5.2mg の $B(C_6F_5)_3$(20 当量)および 1 当量の $LiB(C_6F_5)_4$ による

18 時間にわたる 60℃での p-キシレン中のエチレン(2.8MPa)と $H_2C=CHSi(OR)_xR'_{3-x}$

(~5.25 ミリモル、10,500 当量)の共重合(VS+p-キシレンの合計体積=10mL)

実施例	ビニルシラン	収量 g	VS 組み込み モル%[a]	M.W.	Sol.[b]	全 Me[a]
125	$H_2C=CHSiMe_3$	0.921	0.27	M_w=101,579; M_n=30,682	S	11.4
126	$H_2C=CHSiMe_3$	0.863	0.36	M_w=53,524; M_n=24,595	S	15.0
127	VTEoS	3.709	2.1	M_w=45,175; M_n=19,786	S	12.8
128	VTEoS	4.176	2.2	M_w=31,498; M_n=13,391	S	21.1
129	$H_2C=CHSiMe_2(OEt)$	3.682	0.99	M_w=37,604; M_n=14,739	S	17.1
130	$H_2C=CHSiMe_2(OEt)$	3.482	1.2	M_w=28,759; M_n=9,454	S	26.3
131	VTMoS	2.672	2.0	M_w=37,318; M_n=16,964	P	18.6
132	VTMoS	3.859	nd	M_w=33,483; M_n=14,360	P	nd
133	$H_2C=CHSiMe(OMe)_2$	1.173	1.6	M_w=33,119; M_n=15,748	S	17.1
134	$H_2C=CHSiMe(OMe)_2$	2.433	1.8	M_w=32,038; M_n=14,919	S	15.7

Nd:決定せず。[a] 特に明記しない限り ^{13}C NMR から得られたデータ。[b] Sol:135℃での TCB へのコポリマーの溶解度。
S=全く可溶性または若干量のみの不溶性材料。 P=部分的に可溶性、例えば、多少の不溶性材料が存在する。

【0246】
【表46】

表 38A

表 36 および 37 のｺﾎﾟﾘﾏｰに関する ^{13}C NMR 分岐分析

実施例	全 Me	Me	Et	Pr	Bu	Hex+ & eoc	Am+ & eoc	Bu+ & eoc
116	8.4	6.2	0.2	0.5	0.8	0.8	1.5	1.5
117	9.5	6.6	0.7	0.3	0.2	0.9	0.6	1.9
118	13.0	8.7	1.6	0.8	0.3	1.1	0.9	1.9
120	15.0	11.9	0.6	0.5	0.0	1.0	0.8	1.9
121	8.9	6.4	0.8	0.3	0.1	0.3	0.8	1.5
122	13.5	9.2	0.9	0.7	0.0	0.7	1.3	2.7
123	11.4	8.3	0.0	0.1	0.7	0.5	0.9	3.0
124	15.0	11.5	1.3	0.5	0.2	0.9	1.7	1.7
125	12.8	9.8	0.8	0.6	0.9	1.5	1.2	1.7
126	21.1	13.9	1.4	1.4	0.8	1.6	1.4	4.4
127	17.1	11.1	1.8	0.9	2.1	1.5	2.5	3.3
128	26.3	15.9	2.8	1.5	1.5	2.4	3.3	6.0
129	18.6	11.7	1.6	1.4	0.0	1.0	3.5	3.9
131	17.1	12.1	1.4	0.8	0.0	0.8	1.1	2.8
132	15.7	8.7	1.5	1.6	0.0	1.0	2.0	3.9

【０２４７】
【表４７】

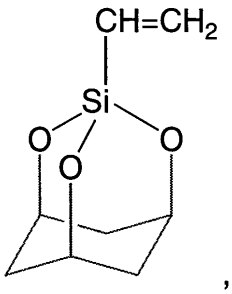
表 38B

表 36 および 37 のコポリマーに関する Si とコポリマー主鎖との間の間隔(n)の分析

実施例	n=0 %	n=1 %	n=2 %	n=3 %	n=4+ %
116	36.73	16.48	8.80	11.50	26.49
120	31.92	20.71	31.49	5.87	10.01
121	~52	~24	~24	Trace[a]	Trace[a]
122	~54	~23	~23	Trace[a]	Trace[a]
123	100				
124	100				
125	28.06	29.63	19.86	7.36	15.09
126	34.86	14.83	25.29	7.63	17.39
129	40.44	21.33	19.24	1.41	17.58
131	~47	~30	~24	Some[a]	Some[a]
132	~32	~29	~38	Some*a*	Some*a*

[a] 存在するが、他の共鳴と重なる。

【０２４８】
実施例１３３
１９．１ｇ（０．１４５モル）のシス－フルオログリシトール、４４．５１ｇ（０．１５９モル）のビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シランおよび１．０ｇのナトリウムメトキシドを混合し、その後、計算量の２－メトキシエタノールを除去するまで、それらを加熱することにより、３－ビニル－２，４，１０－トリオキサ－３－シラアダマンタン
【０２４９】
【化３９】



,

【０２５０】

を合成した。その後、真空における昇華によって、得られた固形物を精製した。３－ビニル－２，４，１０－トリオキサ－３－シラアダマンタンの収量は、無色結晶として６．８４ｇ（２６％）であった。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（CD_2Cl_2）１．８０（ｄ、３Ｈ、Ｊ＝１４Ｈｚ）、２．４９（ｄ、３Ｈ、Ｊ－１４Ｈｚ）、４．４２（ｂｒ、ｓ、３Ｈ）、５．７～６．２（ｍ、３Ｈ）。^{13}Ｃ　ＮＭＲ（CD_2Cl_2）３８．２３（ｓ）、７１．８９（ｓ）、１２５．５０（ｓ）、１４１．４１（ｓ）。^{29}Ｓｉ　ＮＭＲ（C_6D_6）－４２．５０。構造はＸ線分析によって確認した。

【０２５１】

０．０２ミリモルの遷移金属触媒、共触媒［ＥＥでは、ヘプタン中の１．０ｍＬの６．４２％ＭＭＡＯ、ＦＦでは、５０当量のＢ（C_6F_5）$_3$（０．５１２ｇ）］、０．６ｇ（０．００３２５モル）の３－ビニル－２，４，１０－トリオキサ－３－シラアダマンタンおよび９ｍｌのｐ－キシレンが入った窒素充填グローブボックスにバイアルを入れた。バイアルを振とう器装置内に入れ、６０℃に加熱し、２．８ＭＰａにエチレンで加圧した。１８時間後に、生成したポリマーをメタノールと合わせて攪拌し、濾過し、濾材上でメタノールにより２回、その後エーテルで一回洗浄した。ポリマーサンプルを真空（０．００１ｍｍ）下で一晩乾燥させた。ＥＥが触媒として作用した重合によって、ビニルシラン組み込み１．３９重量％の０．９０ｇのポリマーが生じた。ポリマーの融点は１００．８℃であり、融解熱は５．７８Ｊ／ｇであり、Ｍｗは７８，９００である。ＦＦが触媒として作用した重合によって、ビニルシラン組み込み０．４１重量％の０．３９ｇのポリマーが生じた。ポリマーの融点は１１６．２℃であり、融解熱は１１５．６Ｊ／ｇであり、溶媒に不溶性であった。

【０２５２】

実施例１３４～１４９および比較例Ｊ～Ｖ

担持触媒を用いるビニルシランとのエチレンの共重合

エチレンとビニルシランの重合を表３９に記載している。表３９では、結果と合わせて条件および原料を実施例ごとに記載している。３つの重合実施例に関する担持触媒を調製する典型的な手順を以下に示している。

【０２５３】

実施例１３７

Ｂ（C_6F_5）$_3$処理シリカ担体上に担持された触媒

Ｇｒａｃｅ／Ｄａｖｉｄｓｏｎ　Ｓｙｌｏｐｏｌ（商標）９４８シリカ担体（米国メリーランド州２１０４４コロンビアのＧｒａｃｅ－Ｄａｖｉｄｓｏｎ，Ｗ．Ｒ．Ｇｒａｃｅ　＆　Ｃｏ．から入手できる）の５００ｇのサンプルをアルミニウムトレー内に入れ、アルミニウムフォイルで覆い、乾燥窒素でパージされた真空炉内に入れた。サンプルを２００℃で１８時間にわたり加熱した。まだ熱い間に、「真空雰囲気」ドライボックスの不活性窒素雰囲気にサンプルを移送し、乾燥させた担体をガラス瓶に貯蔵した。この乾燥させた担体の１０ｇ部分をねじ込み蓋付きジャー内に入れ、１００ｍＬのトルエンを添加した。Ｂ（C_6F_5）$_3$（１ミリモル、０．５１２ｇ）を添加し、スラリーを軽度振とう器テーブル上に一晩置いた。翌日、固形物を濾過除去し、その後、予燃焼室内で真空下で一晩乾燥させた。活性化された担体のサンプル（２．０ｇ）を秤量してバイアルに入れた。別個

のバイアル内で、振とう器上に３０分にわたり置くことによりＢ（０．１ミリモル、６５ｍｇ）のサンプルを２５ｍＬのトルエンに溶解させた。すべての触媒はトルエンに溶解したように見えた。活性化された担体を溶液に添加し、スラリーを振とう器上に一晩置いた。翌日、固形物を放置して沈殿させた。トルエンはオレンジ色を有し、すべての触媒が担体上に達したわけではないことを示した。残留トルエン溶液をデカントし、残留固形物をトルエンのアリコートで洗浄した。得られた担持触媒を予燃焼室内で真空下で一晩乾燥させた。

【０２５４】

担持触媒のサンプル（１００ｍｇ、計算Ｎｉ０．００５ミリモル）を秤量してチューブに入れた。シクロヘキサン（１０ｍｌ）、ビニルトリエトキシシラン（２ｍｌ）およびトリイソブチルアルミニウム（０．２５０ｍｌ、５当量）をサンプルに添加した。触媒の色はオレンジ色から褐色－緑色に変わった。チューブを密封し、ドライボックスの外に移した。重合を６０℃および３．４５ＭＰａのC_2H_4で１６時間にわたり実験した。得られたポリマーを真空濾過によって集め、メタノールで完全に洗浄した。それをN_2パージ下で真空炉内で乾燥させた。収量：１．４７ｇ。

【０２５５】

実施例１４１

BF_3処理シリカ／アルミナ担体上に担持された触媒

Ｇｒａｃｅ／Ｄａｖｉｄｓｏｎのシリカ／アルミナ担体（５００ｍｇのＭＳ１３－１．１）をアルミニウムトレー内に入れた。数個のベント孔付きアルミニウムフォイルでサンプルを覆った。サンプルをゆっくり窒素パージされた真空炉内に入れ、２００℃で１８時間にわたり加熱した。サンプルがまだ熱い間に、ドライボックスの不活性雰囲気にサンプルを迅速に移送し、ガラス瓶に入れた。ドライボックス内で、この担体の１０ｇサンプルを秤量した。１０ｇ部分をねじ込み蓋付きジャー内に移送し、１００ｍＬの乾燥トルエンを添加した。得られた懸濁液に１ミリモルのBF_3エーテレート（０．１２７ｍＬ）を添加し、懸濁液を軽度振とう器テーブル上に一晩置いた。翌日、固形物を濾過除去した。サンプルを室温で真空下で一晩乾燥させた。この処理した材料の２．０ｇのサンプルを秤量した。Ｂ（１ミリモル、６５ｍｇ）を秤量してねじ込み蓋付きジャーに入れ、２５ｍｌのトルエンを添加した。振とう器上で３０分後、すべての触媒はトルエンに溶解したように見えた。２．０ｇの処理された担体に溶液を添加し、溶液を振とう器上に一晩置いた。翌日、固形物を放置して沈殿させた。トルエンは無色であり、すべての触媒が担体上に達したことを示した。デカンテーションによってトルエンを除去し、サンプルをトルエンのアリコートで洗浄した。得られた固形物を真空下で一晩乾燥させ、その後、使用までドライボックスフリーザー内に貯蔵した。

【０２５６】

重合のために、担持触媒（２０ｍｇ、０．００１ミリモル）を秤量してチューブに入れ、ミクロピペットを介した２ｍｌのＶＴＥｏＳおよび０．０５０ｍｌのトリイソブチルアルミニウムと同様にシクロヘキサン（１０ｍｌ）を添加した。トリイソブチルアルミニウムを添加した時、触媒の色はより青－緑になるように見えた。チューブを密封し、ドライボックスの外に移送した。重合を６０℃および３．４５ＭＰａのC_2H_4で１８時間にわたり実験した。チューブを実験室に戻し、開け、ポリマーを真空濾過によって集めた。ポリマーをメタノールで完全に洗浄し、真空炉内で乾燥させた。収量：１．６６２ｇ。その後、ＭＩおよび^{1}Ｈ　ＮＭＲを含む多数の手段によってサンプルを分析した。

【０２５７】

実施例１４９

H_2SO_4処理シリカ／アルミナ担体上に担持された触媒

Ｇｒａｃｅ／Ｄａｖｉｄｓｏｎシリカ／アルミナＭＳ１３－１．１の５００ｇのサンプルを窒素パージされた真空炉内のアルミニウムトレー内に入れた。サンプルを２００℃で１８時間にわたり加熱し、その後、まだ熱い間に、ドライボックスに移送した。このシリカ／アルミナの１０ｇ部分をねじ込み蓋付きジャーに移送し、１００ｍＬのトルエン中でス

ラリー化した。濃硫酸（１ミリモル、０．１０１ｍｌ）をスラリーに添加し、その後、スラリーを１時間にわたり間欠的に振とうし、その後、一晩静置した。翌日、固形物を真空濾過によって集め、その後、真空下で４時間にわたり乾燥させた。固形物をジャーに移送し、N_2パージ下で４００℃においてチューブ炉内で１２時間にわたり乾燥させた。サンプルをN_2下に置きつつジャー内に密封し、その後、ドライボックスに移送した。前に色が白であったのに対して、固形物は若干灰色であった。Ｂ（６５ｍｇ、０．１ミリモル）を２５ｍｌのトルエンに溶解し、３０分にわたり振とう器上に置いた。硫酸処理担体（２．０ｇ）を溶液に添加し、得られたスラリーを振とう器上に一晩置いた。翌日、固形物を放置して沈殿させた。トルエン上澄みの色はごく僅かに紫であり、殆どすべての触媒が担体上に達したことを示した。上澄みをデカントし、固形物をトルエンのアリコートで洗浄した。固形生成物を真空下で一晩乾燥させた。固形物の色は暗緑色であった。

【０２５８】

重合を行うために、担持触媒（１００ｍｇ、０．００５ミリモル）を測定してチューブに入れ、シクロヘキサンを添加した。ＶＴＥｏＳ（２ｍｌ）およびトリイソブチルアルミニウム（０．２５０ｍｌ）を逐次添加した。色はより青－緑になり、非常に黒みがかっていた。サンプルを密封し、ドライボックスの外に移した。６０℃および６．４５ＭＰａのエチレンで１６時間にわたり重合を実験した。得られたポリマーを真空濾過によって集め、メタノールで完全に洗浄した。サンプル真空炉内で一晩乾燥させた。収量：９．３５ｇ。

【０２５９】

【表４８】

表39

実施例	乾燥させた担体	担体処理	触媒	活性剤 (5 当量)	振とう器の条件	VTEoS?	収量 (g)	生産性 (kgPE/gNi)	MI	VTEoS 組み込み (モル%)
J	Sylopol 948	なし	EE	なし	1	なし	0	0	--	--
K	Sylopol 948	なし	EE	$AliBu_3$	1	なし	0.768	13	--	
134	Sylopol 948	なし	EE	$AliBu_3$	1	あり	0	0	--	--
L	Sylopol 948	$BF_3{\cdot}Et_2O$	B	$AliBu_3$	1	なし	0.835	14		--
135	Sylopol 948	$BF_3{\cdot}Et_2O$	B	$AliBu_3$	1	あり	0.117	2		0.30
M	Sylopol 948	$B(C_6F_5)_3$	EE	$AliBu_3$	2	なし	1.579	5.4		--
136	Sylopol 948	$B(C_6F_5)_3$	EE	$AliBu_3$	2	あり	0.690	2.4		
N	Sylopol 948	$B(C_6F_5)_3$	B	$AliBu_3$	2	なし	1.95	6.7		--
137	Sylopol 948	$B(C_6F_5)_3$	B	$AliBu_3$	2	あり	1.47	5		
138	Sylopol 948	H_2SO_4 [a]	EE	$AliBu_3$	2	あり	1.35	4.6	NF	0.0
139	Sylopol 948	H_2SO_4 [a]	B	$AliBu_3$	2	あり	2.45	8.4	NF	0.0
O	MS-13.110	なし	EE	なし	1	なし	0	0	--	--
P	MS-13.110	なし	EE	$AliBu_3$	1	なし	1.206	21	--	--
140	MS-13.110	なし	B	$AliBu_3$	1	あり	0.256	4.3	--	0.30
141	MS-13.110	$BF_3{\cdot}Et_2O$	B	None	1	あり	1.662	28		
142	MS-13.110	BPh_3	B	$AliBu_3$	2	なし	3.14	11		--
143	MS-13.110	BPh_3	B	$AliBu_3$	2	あり	0.575	2		0.68
Q	MS-13.110	$B(C_6F_5)_3$	EE	$AliBu_3$	2	なし	3.76	13		--
144	MS-13.110	$B(C_6F_5)_3$	EE	$AliBu_3$	2	あり	0.690	2.4		0.5
R	MS-13.110	$B(C_6F_5)_3$	B	$AliBu_3$	2	なし	4.65	16		--

【０２６０】
【表４９】

145	MS-13.110	$B(C_6F_5)_3$	B	$AliBu_3$	2	あり	1.53	5		0.08
S	MS-13.110	$Al(iBu)_3$	EE	$AliBu_3$	2	なし	3.01	10		--
146	MS-13.110	$Al(iBu)_3$	EE	$AliBu_3$	2	あり	0.280	1		
T	MS-13.110	$Al(iBu)_3$	B	$AliBu_3$	2	なし	3.25	11		--
147	MS-13.110	$Al(iBu)_3$	B	$AliBu_3$	2	あり	0.505	2		
U	MS-13.110	H_2SO_4[a)]	EE	$AliBu_3$	2	なし	3.38	12	NF	--
148	MS-13.110	H_2SO_4[a)]	EE	$AliBu_3$	2	あり	3.10	11	NF	0.1
V	MS-13.110	H_2SO_4[a)]	B	$AliBu_3$	2	なし	5.0	17	0.06	--
149	MS-13.110	H_2SO_4[a)]	B	$AliBu_3$	2	あり	9.35	32	NF	1.0

一般手順の説明
「乾燥担体」欄に示した担体を 200℃で乾燥する
トルエン中の「乾燥担体」10g を「担体処理」欄に示したルイス酸または化合物で処理し、その後、真空および窒素下で担体を再乾燥する
「触媒」欄に示した触媒 0.1 ミリモルを処理担体 2g 上で担持する
収量、生産性、MI および%VTEoS 組み込みは後続の欄で示している
重合条件
1.欄 7 で示したような 2mL の VTEoS コモノマーを用いるか、用いないで、欄 6 に示した触媒および活性剤 0.001 ミリモルを用いて 3.5MPa のエチレンおよび 60℃
2.欄 7 で示したような 2mL の VTEoS コモノマーを用いるか、用いないで、欄 6 に示した触媒および活性剤 0.005 ミリモルを用いて 3.5MPa のエチレンおよび 60℃
NF はメルトインデックス測定装置で無流動を意味する

【０２６１】
実施例１５０～１５１および比較例Ｗ－Ｘ
エチレンとビニルシランの共重合のためのＳＭＡＯ担持触媒
この実験シリーズで用いた触媒はＡおよびＥＥであった。用いた担体は、Ａｌｂｅｍａｒｌｅ　Ｃｏｒｐ．によってメチルアルミノキサンで前処理されたシリカ担体であるＳＭＡ

Ｏ（ＸＰＯ－２４０９）であった。欄に示したように２ｍＬのＶＴＥｏＳコモノマーを用いて、または用いずに欄６に示した触媒および活性化剤０．００１ミリモルと合わせて６０℃およびエチレン３．５ＭＰａで運転された振とう器チューブ内で重合を行った。硼素化合物である$B(C_6F_5)_3$および$LiB(C_6F_5)_4$をＮｉを基準にして５当量のレベルで添加した。結果を表４０に含めている。ビニルシラン含有コポリマーのＭＩはコモノマーなしで観察されたＭＩと同じである。ビニルシランコモノマーはかなりのレベル（１～２モル％）に組み込まれた。ＳＭＡＯがかなりのルイス酸性度を有するという事実にかかわらずビニルシランコモノマーは架橋しなかった。前もってアルキル化された触媒（ＥＥ）は、非アルキル化触媒の生産性に似た生産性をもたらした。従って、このより高価な系を用いる必要はないであろう。ビニルシランを用いた結果および用いなかった結果はＡの結果を反映している。

【０２６２】

【表５０】

表 40

実施例番号	触媒	ボラン当量	ボレート当量	VTEoS (1 mL)	収量 (g)	製品 kgPE/gNi	MI	シラン (モル%)
W	A	5	5	なし	6.60	11.3	.2	
150	A	5	5	あり	6.50	11.1	.4	1.5
X	EE	5	5	なし	7.45	12.7	.2	
151	EE	5	5	あり	5.62	9.57	1.9	2.2

【０２６３】

実施例１５２～１８４に関する一般情報

$B(C_6F_5)_3$、$[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$および$Li[B(C_6F_5)_4](Et_2O)_x$はＢｏｕｌｄｅｒ Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃから購入した。$B(C_6F_5)_3$はＡｌｄｒｉｃｈから購入した。$AlMe(BHT)_2$および$AlEt(BHT)_2$は文献の方法、（ａ）Ｓｈｒｅｖｅ，Ａ．Ｐ．；Ｍｕｌｈａｕｐｔ，Ｒ；Ｆｕｌｔｚ，Ｗ；Ｃａｌａｂｒｅｓｅ，Ｊ；Ｒｏｂｂｉｎｓ，Ｗ．；Ｉｔｔｅｌ，Ｓ．Ｄ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ１９８８，７，４０９（ｂ）Ｈｅａｌｙ，Ｍ．Ｄ．；Ｗｉｅｒｄａ，Ｄ．Ａ．；Ｂａｒｒｏｎ，Ａ．Ｒ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ １９８８，７，２５４３によって調製した。$B((3,5\text{-}CF_3)_2\text{-}C_6H_3)_3$は文献の方法、Ｂｒｏｏｋｈａｒｔ，Ｍ；Ｇｒａｎｔ，Ｂ；Ｖｏｌｐｅ，Ａ．Ｆ．Ｊｒ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ １９９２，１１，３９２０によって調製した。$[AlMe_2(Et_2O)_2][MeB(C_6F_5)_3]$は文献の方法、（ａ）Ｋｌｏｓｉｎ，Ｊ；Ｒｏｏｆ，Ｇ．Ｒ．；Ｃｈｅｎ，Ｅ．Ｙ．－Ｘ．；Ａｂｂｏｕｄ，Ｋ．Ａ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ ２０００，１９，４６８４、（ｂ）Ｋｌｏｓｉｎ，Ｊ．ＰＣＴ国際出願ＷＯ００１１００６号（Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ．）によって調製した。$[Ph_3C][B((3,5\text{-}CF_3)_2\text{-}C_6H_3)_4]$は文献の方法、Ｂａｈｒ，Ｓ．Ｒ．；Ｂｏｕｄｊｏｕｋ，Ｐ．；Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．１９９２，５７，５５４５によって調製した。

【０２６４】

実施例１５２～１５９

ニッケル当たり１～５当量の活性化剤を用いるエチレンとＶＴＥｏＳの共重合

一般重合手順

ドライボックス内で、ガラスインサートに共触媒のジエチルエーテル溶液を装填した。ジエチルエーテルを放置して蒸発させた。７．８ｇのｐ－キシレン、０．９ｇのＶＴＥｏＳおよび１４．３ｇの$Li[B(C_6F_5)_4]$の溶液を添加した。ジエチルエーテル中のＢの溶液を添加し、その後、インサートに蓋をし、チューブ内に密封した。ドライボック

スの外で、チューブをエチレン（４．１ＭＰａ）下に置き、６０℃で約１６時間にわたり機械的に振とうした。得られた反応混合物をメタノール（少量のトリエチルアミンと合わせて、約０．１体積％）と混合し、濾過し、メタノールで繰り返し洗浄し、固体ポリマーを真空で乾燥させた。結果を表４１に示している。表４１において、「モル％」は、ポリマーへのＶＴＥｏＳモノマーのモル％組み込みを意味する。１２０℃で０．５ｍｌのＴＣＥ－d_2中で希釈された単離ポリマーの約１０ｍｇのサンプルに関する^{1}Ｈ　ＮＭＲ分光分析によってモル％を決定した。

【０２６５】

８．４７ｇのジエチルエーテル中の０．０４ミリモルの共触媒から共触媒の溶液を調製した。０．３０ｍＬのアリコートを０．００１ミリモルの共触媒のために用いた。あるいは、４．２４ｇのジエチルエーテル中の０．１ミリモルの共触媒から調製された共触媒の溶液を原液の０．３０ｍＬアリコートからの０．００５ミリモルの共触媒のために用いた。

【０２６６】

触媒Ｂの溶液を２６ｍｇのＢ（０．０４ミリモル）および１１．３ｇのジエチルエーテルから調製した。溶液をドライボックスフリーザー内で－３０℃で貯蔵した。０．４ｍＬの触媒Ｂ原液のアリコートを０．００１ミリモルの触媒のために用い、０．２ｍＬの触媒Ｂ原液のアリコートを０．０００５ミリモルの触媒のために用いる。

【０２６７】

【表５１】

表 41

実施例	触媒 (ミリモル)	共触媒(ミリモル)	収量 (g)	VTEoS モル%	M.W.
152	B (0.001)	$B(C_6F_5)_3$ (0.001)	3.207	1.03	M_w=51,859 M_n=27,548
153	B (0.001)	$AlMe(BHT)_2$ (0.001)	5.347	2.0	M_w=48,725 M_n=23,688
154	B (0.001)	$B(C_6H_5)_3$ (0.001)	2.369	1.78	M_w=46,829 M_n=26,000
155	B (0.001)	$B((3,5\text{-}CF_3)_2\text{-}C_6H_3)_3$ (0.001)	4.569	2.1	M_w=45,299 M_n=21,041
156	B (0.001)	$AlEt(BHT)_2$ (0.001)	3.33	1.32	M_w=56,087 M_n=23,834
157	B (0.0005)	$[AlMe_2(Et_2O)_2][MeB(C_6F_5)_3]$ (0.001)	5.086	2.03	M_w=46,503 M_n=20,888
158	B (0.001)	$[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$ (0.005)	5.409	3.94	M_w=60,227 M_n=18,306
159	B (0.001)	$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (0.005)	5.57	1.29	M_w=87,979 M_n=21,639

条件：$Li[B(C_6F_5)_4]$(0.001 ミリモル)、p-キシレン 9mL、VTEoS1mL、60℃、4.1MPa、16 時間

【０２６８】

実施例１６０～１８４

担持触媒を用いるエチレンとＶＴＥｏＳの共重合

Ｇｒａｃｅ／Ｄａｖｉｄｓｏｎ　Ｓｙｌｏｐｏｌ（商標）９４８シリカ担体（米国メリーランド州２１０４４コロンビアのＧｒａｃｅ－Ｄａｖｉｄｓｏｎ，Ｗ．Ｒ．Ｇｒａｃｅ　＆　Ｃｏ．から入手できる）の５００ｇのサンプルをアルミニウムトレー内に入れ、アルミニウムフォイルで覆い、乾燥窒素でパージされた真空炉内に入れた。サンプルを２００℃で１８時間にわたり加熱した。まだ熱い間に、「真空雰囲気」ドライボックスの不活性窒素雰囲気にサンプルを迅速に移送し、乾燥させた担体をガラス瓶に貯蔵した。

【０２６９】

実施例１６０

触媒の合成

乾燥させたＳｙｌｏｐｏｌ９４８の０．５ｇのサンプルを６．９ｇのトルエン、１３ｍｇ

のＢ（C_6F_5）$_3$および２滴のNMe_2Phが入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、２時間にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で１時間にわたり乾燥させた。６．９ｇのトルエンおよびＢのサンプル（０．０２５ミリモル、１６ｍｇ）が入ったバイアルに、単離された固形物を添加した。サンプルバイアルに蓋をし、２時間にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で１時間にわたり乾燥させた。

【０２７０】

実施例１６１

触媒の合成

乾燥させたＳｙｌｏｐｏｌ９４８の０．５ｇのサンプルを６．９ｇのトルエン、２６ｍｇのＢ（C_6F_5）$_3$および２滴のNMe_2Phが入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、１時間にわたり機械的に振とうし、一晩静置し、１時間にわたり再び振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、ペンタン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。６．９ｇのトルエンおよびＢのサンプル（０．０２５ミリモル、１６ｍｇ）が入ったバイアルに、単離された固形物を添加した。サンプルバイアルに蓋をし、３０分にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、ペンタン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。

【０２７１】

実施例１６２

触媒の合成

乾燥させたＳｙｌｏｐｏｌ９４８の０．５ｇのサンプルを６．９ｇのトルエンおよび５０ｍｇのＰＭＡＯ－ＩＰが入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、２時間にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、ペンタン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。２６ｍｇのＢ（C_6F_5）$_3$および２滴のNMe_2Phと合わせて６．９ｇのトルエンが入ったバイアルに、単離された固形物を添加した。サンプルバイアルに蓋をし、２時間にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、ペンタン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。６．９ｇのトルエンおよびＢのサンプル（０．０２５ミリモル、１６ｍｇ）が入ったバイアルに、単離された固形物を添加した。サンプルバイアルに蓋をし、３０分にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、ペンタン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。

【０２７２】

実施例１６３

触媒の合成

乾燥させたＳｙｌｏｐｏｌ９４８の０．２５ｇのサンプルを６．９ｇのトルエン、０．０２５ミリモルの$AlMe_3$（トルエン中の２．０Ｍで０．５ｍＬのEt_2Oに添加されたもの）および１３ｍｇのＢ（C_6F_5）$_3$が入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、２時間にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、ペンタン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。６．９ｇのトルエンおよびＢのサンプル（０．０１２３ミリモル、８ｍｇ）が入ったバイアルに、単離された固形物を添加した。サンプルバイアルに蓋をし、３０分にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、ペンタン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。

【０２７３】

実施例１６４

触媒の合成

乾燥させたＳｙｌｏｐｏｌ９４８の１．００ｇのサンプルを６．９ｇのトルエン、５１ｍ

ｇのＢ（C_6F_5）$_3$および４滴のNMe_2Phが入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、２時間にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、ペンタン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。６．９ｇのトルエンおよび２ｇのトルエン中のＢのサンプル（０．０５０ミリモル、３２ｍｇ）が入ったバイアルに、単離された固形物を添加した。サンプルバイアルに蓋をし、３０分にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、ペンタン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。

【０２７４】

実施例１６５

触媒の合成

ＳＭＡＯ（１２重量％Ａｌ）の０．５ｇのサンプルを６．９ｇのトルエンおよびＡのサンプル（０．０２５ミリモル、１６ｍｇ）が入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、３０分にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で１時間にわたり乾燥させた。

【０２７５】

実施例１６６

触媒の合成

ＳＭＡＯ（１２重量％Ａｌ）の０．５ｇのサンプルを６．９ｇのトルエン、２０ｍｇの［$HNMe_2Ph$］［$B(C_6F_5)_4$］およびＡのサンプル（０．０２５ミリモル、１６ｍｇ）が入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、３０分にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で１時間にわたり乾燥させた。

【０２７６】

実施例１６７

触媒の合成

ＳＭＡＯ（１２重量％Ａｌ）の０．２５ｇのサンプルを６．９ｇのトルエンおよびＢのサンプル（０．０１２３ミリモル、８ｍｇ）が入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、１時間にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、ペンタン（各１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。

【０２７７】

実施例１６８～１８４

一般重合手順

ドライボックス内で、シリカ系担体上に担持されたＮｉ触媒をガラスインサートに装填した。７．４ｇのシクロヘキサンおよび０．４５ｇのＶＴＥｏＳの溶液を添加した。共触媒（実施例１７３～１７４）の固体部分または共触媒（実施例１７６～１８０）の溶液を添加し、インサートに蓋をし、チューブ内に密封した。ドライボックスの外で、チューブをエチレン下に置き、表２～４に示した温度で１６時間にわたり機械的に振とうした。得られた反応混合物をメタノール（少量のトリエチルアミンと合わせて、約０．１体積％）と混合し、濾過し、メタノールで繰り返し洗浄し、固体ポリマーを真空で乾燥させた。

【０２７８】

７．３８ｇのシクロヘキサン中の０．０２ミリモルから$AlMe(BHT)_2$の溶液を調製した。０．３０ｍＬのアリコートを０．０００５ミリモルのために、または０．６０ｍＬを０．００１ミリモルのために用いた。あるいは、２．３４ｇのシクロヘキサン中の０．１ミリモルから$AlMe(BHT)_2$の溶液を調製した。０．１５ｍＬのアリコートを０．００５ミリモルのために、または０．３０ｍＬを０．０１０ミリモルのために、あるいは０．６０ｍＬを０．２０ミリモルのために用いた。$AlMe(BHT)_2$共触媒と合わせて添加されたシクロヘキサンの量は、全溶媒体積が１０ｍＬであるように重合溶媒として添加された量から差し引いた。

【０２７９】
表４２～４４の「モル％」は、ポリマーへの当該モノマーのモル％組み込みを意味する。１２０℃で０．５ｍｌのＴＣＥ－d_2中で希釈された単離ポリマーの約１０ｍｇのサンプルに関する^{1}Ｈ　ＮＭＲ分光分析によってモル％を決定した。
【０２８０】
【表５２】

表 42

実施例	触媒に関する実施例 (重量、 mg)	Ni[a] ミリモル	収量 (g)	VTEoS モル%	M.W.
168	160 (50)	0.0025	5.474	0.74	M_w=83,526 M_n=11,857
169	161 (50)	0.0025	5.414	0.16	M_w=148,925 M_n=31,186
170	162 (50)	0.0025	4.684	0.11	M_w=108,459 M_n=31,698
171	163 (50)	0.001	1.87	0.87	M_w=61,345 M_n=22,428
172	162 (50)	0.001	2.187	0.09	M_w=125,933 M_n=34,798

条件:シクロヘキサン 9.5mL、VTEoS0.5mL、60℃、4.1MPa、16 時間

[a] 担持触媒上のニッケルの理論最大

【０２８１】
【表５３】

表 43

実施例	触媒に関する実施例番号 (重量、mg)	Ni[a] ミリモル	温度 (℃)	共触媒 (ミリモル)	収量 (g)	VTEoS モル%	M.W.
173	164 (4)	0.0002	RT	$B(C_6F_5)_3$ (0.025)	0.896	0.09	M_w=305,700 M_n=74,351
174	164 (4)	0.0002	RT	$AlMe(BHT)_2$ (0.025)	2.279	<0.1	M_w=301,663 M_n=84,544
175	164 (4)	0.0002	RT	PMAO-IP (0.17)	7.306	0.2	M_w=485,860 M_n=92,239
176	164 (10)	0.0005	60	$AlMe(BHT)_2$ (0.0005)	0.098	-	
177	164 (10)	0.0005	60	$AlMe(BHT)_2$ (0.001)	0.541	-	
178	164 (10)	0.0005	60	$AlMe(BHT)_2$ (0.005)	0.83	-	M_w=161,028 M_n=30,360
179	164 (10)	0.0005	60	$AlMe(BHT)_2$ (0.01)	1.914	-	
180	164 (10)	0.0005	60	$AlMe(BHT)_2$ (0.02)	2.792	0.46	M_w=145,853 M_n=28,369

条件: シクロヘキサン 9.5mL、VTEoS 0.5mL、4.1MPa、16 時間

[a] 担持触媒上のニッケルの理論最大

【０２８２】
【表５４】

表 44

実施例	触媒に関する実施例番号 (重量、mg)	Ni[a] ミリモル	温度 (℃)	収量 (g)	VTEoS モル%	M.W.
181	165 (50)	0.0025	60	4.501	0.12	M_w=237,796 M_n=35,525
182	166 (50)	0.0025	60	6.292	2.07	M_w=54,788 M_n=12,997
183	165 (20)	0.001	75	1.368	0.17	M_w=176,977 M_n=29,688
184	167 (20)	0.001	75	3.703	0.29	

条件：シクロヘキサン 9.5mL、VTEo S0.5mL、4.1MPa、16 時間

[a] 担持触媒上のニッケルの理論最大

【０２８３】

実施例１８５

担持鉄触媒の調製

ドライボックス内で、２，６－ビス［１－（２，４，６－トリメチルフェニルイミノ］エチル］ピリジン二塩化鉄をシンチレーションバイアル内の１０ｍｌのトルエンに溶解させ、１ｇの脱水シリカ（Ｇｒａｃｅ　Ｄａｖｉｄｓｏｎグレード９４８）を添加した。濃い緑色の混合物を３０分にわたり振とうした。粗焼結ガラスフリットを通して混合物を濾過し、固形物を室温において真空で一晩乾燥させた。約１ｇの淡い青色の固形物を得た。

【０２８４】

実施例１８６

担持鉄触媒による重合

ドライボックス内で、実施例１８５で調製した２１．３ｍｇの触媒を５ｍｌの無水トルエンと混合し、反応器の注入器チューブに移送した。また、ドライボックス内で、トリイソブチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ）の１ｍｌの１Ｍ溶液を４ｍｌのトルエンと混合し、反応器のもう一つの注入器チューブに移送した。オートクレーブ反応器（電動機によって駆動される攪拌機が装備された５００ｍｌのＡｕｔｏｃｌａｖｅ　Ｅｎｇｉｎｅｅｒｓ　Ｚｉｐｐｅｒｃｌａｖｅ（商標）反応器）に１５０ｍｌの無水シクロヘキサン（Ａｌｄｒｉｃｈ）を投入し、５０℃に反応器を加熱した。ＶＴＭｏＳ（２５ｍｌ）を反応器に取り付けられたポンプに投入した。ポンプ送出速度を１２．５ｍｌ／時間（０．２ｍｌ／分）に設定した。最初に、共触媒をシクロヘキサン溶媒に注入し、次に、エチレンフィードを開始して１．０３ＭＰａに反応器を加圧した。触媒を加圧済み反応器に注入し、その後、コモノマーのポンプ送出を直ちに開始させた。反応を放置して２時間にわたり進めた。実験の終わりに、乾燥させたポリマーの収量は０．３ｇであり、^{1}Ｈ　ＮＭＲによるシラン含有率は０．０１９モル％（０．１重量％）であった。

【０２８５】

実施例１８７

担持触媒の調製

本明細書に引用して援用する２００２年３月２７日出願の米国特許出願１０／１０８，９３８号に記載された方法によって調製されたＨＨを次の通りシリカ上に担持させた。シリカ（８ｇ）を４０ｍＬの乾燥トルエンと混合し、１２ｍＬの２Ｍ・Me_3Alヘキサン溶液を添加した。２時間の期間中、反応混合物を数回振とうした。シリカをトルエンで３回およびペンタンで１回最後に洗浄した。シリカを２５℃において真空で乾燥させた。ＨＨを１０ｍＬのCH_2Cl_2中で１５分にわたり攪拌し、シリカ（３００ｍｇ）を添加した。１時間後に、CH_2Cl_2相を真空下で除去し、褐色固形物をCH_2Cl_2で１回洗浄した。

【０２８６】

実施例１８８
担持ニッケル触媒による重合
ドライボックス内で、実施例１８７で調製した５４．２ｍｇの担持触媒を６ｍｌのＶＴＭｏＳと混合し、反応器の注入器チューブに移送した。また、ドライボックス内で、三二塩化エチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ）の１．３ｍｌの１Ｍ溶液を反応器のもう一つの注入器チューブに移送した。実施例１８６に記載されたオートクレーブ反応器に２５０ｍｌの無水シクロヘキサン（Ａｌｄｒｉｃｈ）を投入した。最初に、共触媒をシクロヘキサン溶媒に注入し、その後、反応器を６０℃に加熱し、その後、エチレンフィードを開始して４．１４ＭＰａに反応器を加圧した。触媒およびコモノマーを加圧済み反応器に注入した。反応を放置して１時間にわたり進めた。実験の終わりに、乾燥させたポリマーの収量は６．７ｇであり、^{1}Ｈ　ＮＭＲによるシラン含有率は０．０１５１モル％（０．０８重量％）であった。

【０２８７】
実施例１８９
水素と合わせた担持ニッケル触媒による重合
ドライボックス内で、実施例１８７で調製した５６．１ｍｇの担持触媒を３ｍｌのＶＴＭｏＳと混合し、反応器の注入器チューブに移送した。また、ドライボックス内で、三二塩化エチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ）の１．３ｍｌの１Ｍ溶液を反応器のもう一つの注入器チューブに移送した。実施例１８６に記載されたオートクレーブ反応器に２５０ｍｌの無水シクロヘキサン（Ａｌｄｒｉｃｈ）を投入した。共触媒を反応器に移送し、溶媒を６９ｋＰａの水素で飽和させた。その後、反応器を６０℃に加熱した。エチレンフィードを開始して４．１４ＭＰａに反応器を加圧した。触媒およびコモノマーを加圧済み反応器に注入した。反応を放置して１時間にわたり進めた。実験の終わりに、乾燥させたポリマーの収量は５．１ｇであり、^{1}Ｈ　ＮＭＲによるシラン含有率は０．０１９２モル％（０．１重量％）であった。

【０２８８】
実施例１９０
担持ニッケル触媒による重合
ドライボックス内で、実施例１８７で調製した５０．２ｍｇの担持触媒を５ｍｌの無水トルエンと混合した。また、ドライボックス内で、三二塩化エチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ）の２．５ｍＬの１Ｍ溶液を反応器のもう一つの注入器チューブに移送した。実施例１８６に記載されたオートクレーブ反応器に２５０ｍｌの無水シクロヘキサン（Ａｌｄｒｉｃｈ）を投入した。反応器を６０℃に加熱し、その後、エチレンフィードを開始して４．１４ＭＰａに反応器を加圧した。触媒を加圧済み反応器に注入した。ＶＴＭｏＳ（２５ｍｌ）を反応器に取り付けられたポンプに投入した。ポンプ送出速度を２５ｍｌ／時間（０．４ｍｌ／分）に設定した。エチレンフィードを反応器に開始した直後に、コモノマーのポンプ送出を開始した。反応を放置して１時間にわたり進めた。実験の終わりに、乾燥させたポリマーの収量は２５．１ｇであり、^{1}Ｈ　ＮＭＲによるシラン含有率は０．１２６モル％（０．６６重量％）であった。

【０２８９】
実施例１９１
水素と合わせた担持ニッケル触媒による重合
ドライボックス内で、実施例１８７で調製した５４．４ｍｇの担持触媒を５ｍｌの無水トルエンと混合した。また、ドライボックス内で、三二塩化エチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ）の２．５ｃｃの１Ｍ溶液を反応器のもう一つの注入器チューブに移送した。実施例１８６に記載されたオートクレーブ反応器に１５０ｍｌの無水シクロヘキサン（Ａｌｄｒｉｃｈ）を投入した。反応器を６０℃に加熱し、その後、エチレンフィードを開始して４．１４ＭＰａに反応器を加圧した。触媒を加圧済み反応器に注入した。ＶＴＭｏＳ（２５ｍｌ）を反応器に取り付けられたポンプに投入した。ポンプ送出速度を２５ｍｌ／時間（０．４ｍｌ／分）に設定した。エチレンフィードを反応器に開始した直後に、コモノマ

ーのポンプ送出を開始した。反応を放置して１時間にわたり進めた。実験の終わりに、乾燥させたポリマーの収量は１７．２ｇであり、^{1}Ｈ　ＮＭＲによるシラン含有率は０．１７７６モル％（０．９３重量％）であった。２．２６Ｋｇメルトインデックスは０．０８であった。

【０２９０】

実施例１９２

水素と合わせた担持ニッケル触媒による重合

ドライボックス内で、実施例１８７で調製した２５．０ｍｇの担持触媒を５ｍｌの無水トルエンと混合した。また、ドライボックス内で、三二塩化エチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ）の１．３ｍｌの１Ｍ溶液を反応器のもう一つの注入器チューブに移送した。実施例１８６に記載されたオートクレーブ反応器に２５０ｍｌの無水シクロヘキサン（Ａｌｄｒｉｃｈ）を投入した。共触媒を反応器に注入し、その後、溶媒を６２０ｋＰａの水素で飽和させた。その後、反応器を６０℃に加熱し、エチレンフィードを開始して４．１４ＭＰａに反応器を加圧した。触媒を加圧済み反応器に注入した。ＶＴＭｏＳ（２５ｍｌ）を反応器に取り付けられたポンプに投入した。ポンプ送出速度を２５ｍｌ／時間（０．４ｍｌ／分）に設定した。エチレンフィードを反応器に開始した直後に、コモノマーのポンプ送出を開始した。反応を放置して１時間にわたり進めた。実験の終わりに、乾燥させたポリマーの収量は４．８ｇであり、^{1}Ｈ　ＮＭＲによるシラン含有率は０．０３１３モル％（０．１６５重量％）であった。２．１６Ｋｇメルトインデックスは０．５であった。

【０２９１】

実施例１９３

水素と合わせた担持ニッケル触媒による重合

ドライボックス内で、実施例１８７で調製した２５．３ｍｇの担持触媒を５ｍｌの無水トルエンと混合した。また、ドライボックス内で、三二塩化エチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ）の１．３ｃｃの１Ｍ溶液を反応器のもう一つの注入器チューブに移送した。実施例１８６に記載されたオートクレーブ反応器に２５０ｍｌの無水シクロヘキサン（Ａｌｄｒｉｃｈ）を投入した。ＶＴＭｏＳ（６２．５ｍｌ）を反応器に取り付けられたポンプに投入した。ポンプ送出速度を６２．５ｍｌ／時間（１．０４ｍｌ／分）に設定した。最初に、共触媒を反応器に注入し、その後、反応器内容物を６２０ｋＰａの水素で飽和させた。反応器を６０℃に加熱し、その後、エチレンフィードを開始して４．１４ＭＰａに反応器を加圧した。触媒を加圧済み反応器に注入した。エチレンフィードを反応器に開始した直後に、コモノマーのポンプ送出を開始した。反応を放置して１時間にわたり進めた。実験の終わりに、乾燥させたポリマーの収量は１．６ｇであり、^{1}Ｈ　ＮＭＲによるシラン含有率は０．１０１８モル％（０．５４重量％）であった。

【０２９２】

実施例１９４

架橋ポリスチレン担持触媒の調製

公表された手順（Ｆｒｅｃｈｅｔ，Ｊ．Ｍ．ら、Ｓｃｉｅｎｃｅ，１９９８，２８０，ｐ．２７０－２７４および米国特許第６，２２８，７９５Ｂ１号）を用いて、商業的Ｍｅｒｒｉｆｉｅｌｄ樹脂（Ａｌｄｒｉｃｈ、１００～２００メッシュ、１％架橋、樹脂１ｇ当たり１．０９ミリ当量のＣｌ）から－$C_6H_4CH_2NMe_2H^+$［Ｂ（C_6F_5）$_4$］$^-$官能基を含む架橋ポリスチレンを調製した。調製中の樹脂の重量変化に基づいて、樹脂グラム当たりのボレートの０．６３ミリ当量として官能化度を推定した。１．０ｍＬのトルエン中のＢ（１２．４ｍｇ、１９．１μモル）の溶液を０．３０７ｇのポリスチレン担持ボレート共触媒（Ｎｉ当たり１０モル当量のボレート）に添加し、９０分にわたり混合した。シクロヘキサン（２ｍＬ）を添加し、短時間混合し、その後、担持触媒スラリーを放置して沈殿させ、溶媒をデカントした。シクロヘキサンによる洗浄およびデカントをさらに２回繰り返し、その後、青色／黒色担持触媒を真空で室温において１時間にわたり乾燥させ、重合のために直ちに用いた（実施例３４１）。

【０２９３】

実施例１９５～２００
連鎖移動剤を用いる重合
ドライボックス内で、実施例１９４で調製した約１４ｍｇの触媒を５ｍｌのＶＴＭｏＳと混合し、反応器の注入器チューブに移送した。また、ドライボックス内で、約２００ｍｇのトリフェニルボランを５ｍｌの無水トルエンと混合し、反応器のもう一つの注入器チューブに移送した。実施例１８６に記載されたオートクレーブ反応器に２５０ｍｌの無水シクロヘキサン（Ａｌｄｒｉｃｈ）を投入し、指定量のトリイソブチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ、ヘキサン中の１Ｍ）と混合した。その後、トリフェニルボラン溶液を反応器に添加した。反応器を７０℃に加熱し、エチレンで２．４１ＭＰａに加圧した。ＶＴＭｏＳと合わせた触媒をシクロヘキサン溶媒に注入し、その後、反応圧力を２．７６ＭＰａに調節した。反応を放置して１時間にわたり進めた。実験の終わりに、ポリマーを集め、真空炉内で乾燥させた。分子量をＧＰＣ（ＰＥ標準）によって測定した。結果を表４５に示している。
【０２９４】
【表５５】

表 45

実施例	$(i\text{-}Bu)_3Al$ (ml)	触媒 (mg)	VTMoS (ml)	TBP (mg)	ポリマー (g)	VTMoS (モル%)	Mn	Mw
195	1.00	14.4	2.5	202.7	15.1	0.29	5579	14548
196	0.50	15.2	2.5	209.4	24.7	0.124	6806	15474
197	0.25	14.1	2.5	207.0	1.4	0.18	6623	16154
198	0.35	16.2	2.5	203.1	0.3	0.60	10544	28290
199	0.75	15.9	2.5	203.6	6.7	NA	5836	15818
200	0.65	13.5	2.5	202.5	6.3	NA	6293	15699

【０２９５】
実施例２０１～２３５
表４６のエチレン／ＶＴＥｏＳ共重合の一般手順
窒素パージされたドライボックス内で、気体入り口を備えたガラスインサートに規定量のＢ、Ｂ（C_6F_5）$_3$、ＬｉＢ（C_6F_5）$_4$２．５Et_2O、ＶＴＥｏＳおよびｐ－キシレンを装填した。Ｂ（C_6F_5）$_3$はすべての実験に添加された最初の原料であり、ＴＨＦ中の標準溶液として添加した。ＴＨＦを放置して他の反応物の添加の前に蒸発させた。ＬｉＢ（C_6F_5）$_4$２．５Et_2OをEt_2O中の標準溶液（０．２ｍＬのEt_2O当たり０．０００５ミリモル）として添加し、Et_2O中のシクロペンテンの５％溶液中の標準溶液（０．２ｍＬのEt_2O当たり０．０００２ミリモル）としてＢを添加した表１０Ｓの項目１１～１５の場合を除いて、ＢもEt_2O中の標準溶液（０．２ｍＬの溶液当たり０．０００２ミリモル）として添加した。表４６の項目２０１、２０６、２１１～２１６、２２１、２２６および２３１に関する添加の順序は、（１）Ｂ（C_6F_5）$_3$、（２）ＬｉＢ（C_6F_5）$_4$２．５Et_2O、（３）Ｂ、（４）ｐ－キシレンおよび（５）ＶＴＥｏＳであった。残りの項目については、添加の順序は、（１）Ｂ（C_6F_5）$_3$、（２）ｐ－キシレン、（３）ＶＴＥｏＳ、（４）ＬｉＢ（C_6F_5）$_4$２．５Et_2Oおよび（５）Ｂであった。インサートにグリースを塗り、蓋をした。その後、ガラスインサートをドライボックス内部の圧力チューブに入れた。その後、圧力チューブを密封し、ドライボックスから取り出し、圧力反応器に接続し、所望のエチレン圧下に置き、機械的に振とうした。指定反応時間後に、エチレン圧を解除し、ガラスインサートを圧力チューブから取り出した。ＭｅＯＨ（～２０ｍＬ）の添加によってポリマーを沈殿させた。少量のトリエチルアミンを溶液に添加した。その後、ポリマーをフリット上に集め、ＭｅＯＨでリンスした。前もって秤量したバイアルにポリマーを移送し、真空下で数日にわたり乾燥させた。その後、ポリマーの収率およびキャラクタリゼーションを得た。^{13}Ｃ　ＮＭＲスペクトルをＣｒ（ａｃａｃ）$_3$なしで試験した。実験の詳細および結果を表４６～４

8に示している。

【０２９６】

【表５６】

表 46

0.0002ミリモルのBによる4.1MPaのEでのエチレンとVTEoSの共重合:温度、$B(C_6F_5)_3$濃度およびVTEoS濃度の相違(10mL合計体積のVTEoS+p-キシレン、$LiB(C_6F_5)_4 2.5Et_2O$ 0.0005ミリモル、18時間)

実施例	$B(C_6F_5)_3$ mg	VTEoS mL	温度 °C	収量 g	VTEoS組み込みモル%	M.W.	Sol.[a]	全Me
201	1.3	0. 7	30	0.02	nd	nd	nd	nd
202	5.2	0.7	30	0.02	nd	nd	nd	nd
203	5.2	1.4	30	0.01	nd	nd	nd	nd
204	10.4	0.7	30	0.06	nd	nd	nd	nd
205	10.4	1.4	30	0	nd	nd	nd	nd
206	1.3	0. 7	50	0.87	0.8 (^{1}H) 0.7 (^{13}C)	M_p=72,618; M_w=69,604; M_n=9,230; PDI=7.54	S	12.4 (^{1}H) 4.1 (^{13}C)
207	5.2	0.7	50	0.66	0.7 (^{1}H)	M_p=69,942; M_w=99,583; M_n=8,243; PDI=12.08	S	14.0 (^{1}H)
208	5.2	1.4	50	1.23	1.2 (^{1}H) 1.0 (^{13}C)	M_p=60,663; M_w=84,791; M_n=27,358; PDI=3.10	S	7.3 (^{1}H) 4.3 (^{13}C)
209	10.4	0.7	50	0.25	0.7 (^{1}H)	M_p=43,278; M_w=71,222; M_n=19,120; PDI=3.73	P	17.9 (^{1}H)
210	10.4	1.4	50	0.39	1.0 (^{1}H)	M_p=45,358; M_w=63,335; M_n=21,154; PDI=2.99	P	6.9 (^{1}H)
211	2.6	0.7	60	3.14	0.7 (^{1}H)	M_p=53,031; M_w=79,978; M_n=23,416; PDI=3.42	S	11.9 (^{1}H)
212	1.3	0.7	60	2.98	0.8 (^{1}H)	M_p=51,330; M_w=69,477; M_n=21,102; PDI=3.29	S	10.8 (^{1}H)
213	2.6	1.4	60	3.28	1.6 (^{1}H)	M_p=33,643; M_w=47,289; M_n=16,204; PDI=2.92	P	11.8 (^{1}H)
214	1.3	1.4	60	2.75	1.6 (^{1}H)	M_p=33,243; M_w=49,593; M_n=16,573; PDI=2.99	P	10.8 (^{1}H)

【０２９７】

【表５７】

表 46 (続き)

実施例	$B(C_6F_5)_3$ mg	VTEoS mL	温度. °C	収量 g	VTEoS 組み込み モル%	M.W.	Sol.	全 Me
215	10.4	0.7	60	5.19	0.7 (^{1}H)	M_p=50,329; M_w=74,455; M_n=22,313; PDI=3.34	S	13.0 (^{1}H)
216	1.3	0. 7	70	2.21	0.9 (^{1}H) 0.5 (^{13}C)	M_p=41,800; M_w=57,876; M_n=19,868; PDI=2.91	S	15.8 (^{1}H) 14.1 (^{13}C)
217	5.2	0.7	70	2.35	1.8 (^{1}H)	M_p=40,910; M_w=71,041; M_n=21,973; PDI=3.23	S	30.3 (^{1}H)
218	5.2	1.4	70	0.69	1.8 (^{1}H)	M_p=26,364; M_w=30,199; M_n=13,279; PDI=2.27	S	14.7 (^{1}H)
219	10.4	0.7	70	2.44	0.7 (^{1}H)	M_p=44,204; M_w=77,166; M_n=21,908 PDI=3.52	S	14.2 (^{1}H)
220	10.4	1.4	70	2.46	1.3 (^{1}H)	M_p=27,289; M_w=38,273; M_n=13,875; PDI=2.76	P	12.4 (^{1}H)
221	1.3	0. 7	70	0.012	nd	nd	nd	nd
222	5.2	0.7	70	3.80	1.1 (^{1}H) 1.0 (^{13}C)	M_p=39,923; M_w=43,258; M_n=19,549; PDI=2.21	S	20.9 (^{1}H) 15.2 (^{13}C)
223	5.2	1.4	70	0.023	nd	nd	nd	nd
224	10.4	0.7	70	3.44	0.8 (^{1}H)	M_p=38,792; M_w=67,460; M_n=21,552; PDI=3.13	S	18.1 (^{1}H)
225	10.4	1.4	70	0.74	2.4 (^{1}H)	M_p=18,512; M_w=20,211; M_n=9,317; PDI=2.17	P	24.4 (^{1}H)
226	1.3	0. 7	90	2.22	1.6 (^{1}H) 1.2 (^{13}C)	M_p=25,692; M_w=27,412; M_n=10,944; PDI=2.50	S	29.6 (^{1}H) 26.1 (^{13}C)
227	5.2	0.7	90	3.75	1.1 (^{1}H) 1.2 (^{13}C)	M_p=23,758; M_w=25,690; M_n=11,350; PDI=2.26	S	32.1 (^{1}H) 32.1 (^{13}C)

【０２９８】
【表５８】

表 46 (続き)

実施例	$B(C_6F_5)_3$ mg	VTEoS mL	温度 °C	収量 g	VTEoS 組み込み モル%	M.W.	Sol.	全 Me
228	5.2	1.4	90	3.02	1.3 (^{1}H) 1.3 (^{13}C)	M_p=22,878; M_w=24,258; M_n=11,233; PDI=2.16	S	34.5 (^{1}H) 28.0 (^{13}C)
229	10.4	0.7	90	4.06	1.6 (^{1}H) 1.2 (^{13}C)	M_p=22,075; M_w=23,412; M_n=10,223; PDI=2.29	S	44.5 (^{1}H) 35.0 (^{13}C)
230	10.4	1.4	90	3.48	1.4 (^{1}H) 1.3 (^{13}C)	M_p=22,169; M_w=23,992; M_n=10,050; PDI=2.39	S	37.1 (^{1}H) 34.5 (^{13}C)
231	1.3	0. 7	110	0.65	1.2 (^{1}H) 1.3 (^{13}C)	M_p=13,939; M_w=22,634; M_n=7,703; PDI=2.94	S	46.9 (^{1}H) 49.2 (^{13}C)
232	5.2	0.7	110	0.68	1.3 (^{1}H)	M_p=14,085; M_w=16,218; M_n=6,557; PDI=2.47	S	52.9 (^{1}H)
233	5.2	1.4	110	0.61	1.3 (^{1}H)	M_p=12,930; M_w=15,711; M_n=5,868; PDI=2.68	S	54.3 (^{1}H)
234	10.4	0.7	110	0.58	1.2 (^{1}H)	M_p=13,699; M_w=15,722; M_n=4,840; PDI=3.25	S	53.1 (^{1}H)
235	10.4	1.4	110	0.51	1.5 (^{1}H) 1.3 (^{13}C)	M_p=10,804; M_w=13,812; M_n=4,072; PDI=3.39	S	61.3 (^{1}H) 54.1 (^{13}C)

Nd: 決定せず。[a] Sol:135℃での TCB へのコポリマーの溶解度。S=全く可溶性または若干量のみの不溶性材料。P=部分的に可溶性、例えば、多少の不溶性材料が存在する。

【０２９９】

【表５９】

表 47

表 46 の VTEoS コポリマーに関する ^{13}C NMR 分岐分析

実施例	全 Me	Me	Et	Pr	Bu	Hex+ & eoc	Am+ & eoc	Bu+ & eoc
206	4.1	4.1	0	0	0	0.6	0	0
208	4.3	4.2	0	0	0	0.2	0	0.1
216	14.1	9.2	1.9	0.6	1.4	1.0	1.9	2.5
222	15.2	9.8	2.5	0.9	0.0	1.4	1.1	2.1
226	26.1	17.4	2.6	1.1	1.3	2.4	2.6	5.1
227	32.1	21.3	3.5	2.1	2.2	3.0	3.9	5.2
228	28.0	19.4	2.3	1.6	2.2	2.7	4.0	4.7
229	35.0	21.7	4.3	2.4	2.0	2.9	4.6	6.6
230	34.5	22.0	4.8	1.8	1.9	3.7	4.0	5.9
231	49.2	28.3	7.5	2.2	3.0	4.6	5.7	11.2
235	54.1	32.1	8.1	2.4	2.8	4.6	7.2	11.4

【０３００】
【表６０】

表 48

表 46 のコポリマーに関する Si と

コポリマー主鎖との間の間隔(n)の分析

実施例	n=0 %	n=1 %	n=2 %	n=3 %	n=4+ %
206	53.5	18.5	14	14 (n=3+)	
208	68.6	18.5	13.0	0	0
216	46.8	34.7	18.6	0	0
222	46.2	34.0	19.8	Trace[a]	0
226	32.1	23.0	22.9	11[a]	11[a]
227	27.5	26.9	22.9	11.4[a]	11.4[a]
228	13.7	28.9	28.8	14.3[a]	14.3[a]
229	26.5	22.1	19.3	22.0	10.1[a]
230	27.5	24.2	27.1	14.0	7.2[a]
231	40	20	40	0	0
235	28	22	22	15.5	13.5

[a] DEPT からの推定

【０３０１】
実施例２３６～２４２
連続法の説明
触媒および活性化剤の溶液をドライボックスから重合装置の適切なフィード容器に移送した。高圧液体クロマトグラフィポンプは、これらの溶液を反応器に連続的に送出した（実施例１８６参照）。ＶＴＥｏＳ成分およびオレフィン成分を溶媒槽内で溶媒と混合した。Ｐｕｌｓａ　Ｆｅｅｄｅｒ（商標）ダイヤフラムポンプによってミクロモーション流量計を通して混合物を溶媒槽からポンプで送出した。ポンプの出口で、エチレンガスをプロセスストリームと混合した。すべてのプロセスストリームをポンプで反応器に送出した。背圧調節器によって反応中に系を液体充満モードに保った。反応器圧力制御装置の出口で、反応器エフルエントを窒素パージ済み収集ボックスに排出した。流入溶媒およびモノマーフィードを冷却するか、または反応器ジャケットを通して流れる水を冷却するのいずれかにより反応器温度を制御した。コンピュータによって、運転中に傾向および状況を絶えず監視した。
【０３０２】
実施例２３６
ドライボックス内で、触媒の別個の原液および活性化剤を調製した。触媒については、モレキュラーシーブで精製された１００ｍｌの無水トルエン（Ａｌｄｒｉｃｈ）に１０１．７ｍｇの化合物Ｂを溶解させた。活性化剤混合物については、３０６．１ｍｇのトリフェニルボランおよび４３５．１ｍｇのリチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを１００ｍｌのトルエンに溶解させ、５００ｍｌの無水シクロヘキサン（Ａｌｄｒｉｃｈ）で希釈した。ＶＴＥｏＳをモレキュラーシーブ下で乾燥させ、溶媒フィード槽内で５％ｖｏｌ／ｖｏｌ濃度に混合した。重合反応を７０℃およびＥ圧３．１０ＭＰａで行った。サンプル収集の前に、ポンプを起動し、反応器を約６０分にわたり運転した。この実施例において、滞留時間は３５分であり、溶液から回収された１８．１ｇのポリマーを生成した。ポリマーの仕上げ：ポリマー溶液を滞留時間全体にわたり１リットルのフラスコに連続的に集めた。実験の終わりに、溶液をアセトンで処理し、濾過し、室温および低窒素圧で乾燥させた。実験の完了時に、触媒および活性化剤のフィード容器を液抜きし、このサンプルのための触媒／活性化剤使用量について残りの体積を測定した。ポリマーは、８４．８℃のＤＳＣ融点および６６．６Ｊ／ｇのΔＨ$_f$を有していた。シランは、^{1}Ｈ

ＮＭＲによって測定してポリマーの４．２重量％であった。ポリマーのメルトインデックスは１．０であり、触媒効率は４５５ｇ／ＰＥ／ｇ触媒であり、ＶＴＥｏＳ転化率は７．２５％であった。

【０３０３】

実施例２３７

触媒については、１００ｍｌの無水トルエン（Ａｌｄｒｉｃｈ）に３９．５ｍｇの触媒を溶解させることによりＢの原液を調製した。活性化剤については、１５９．５ｍｇのトリフェニルボランおよび２１１．９ｍｇのリチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを１００ｍｌの無水トルエンおよび５００ｍｌの無水シクロヘキサンに溶解させた。これらの二種の溶液を装置の適切なフィード容器に移送した。コモノマーをフィード槽内で５％ｖｏｌ／ｖｏｌ溶液に溶媒と混合した。重合反応を９０℃およびＥ圧３．１０ＭＰａで行った。サンプル収集の前に、ポンプを起動し、反応器を約６０分にわたり運転した。滞留時間は３５分であり、溶液から回収された１１．５ｇのポリマーを生成した。ポリマーの仕上げ：ポリマー溶液を滞留時間全体にわたり１リットルのフラスコに連続的に集めた。実験の終わりに、溶液をアセトンで処理し、濾過し、室温および低窒素圧で乾燥させた。実験の完了時に、触媒および活性化剤のフィード容器を液抜きし、このサンプルのための触媒／活性化剤使用量について残りの体積を測定した。シランは、^{1}Ｈ　ＮＭＲによって測定してポリマーの１．７９重量％であった。触媒効率は７７７ｇ／ＰＥ／ｇ触媒であり、ＶＴＥｏＳ転化率は２．３５％であった。

【０３０４】

実施例２３８

触媒については、３００ｍｌの無水トルエン（Ａｌｄｒｉｃｈ）に１０８．１ｍｇの触媒を溶解させることによりＢの原液を調製した。活性化剤については、１４８．３ｍｇのトリフェニルボランおよび１９８．１ｍｇのリチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを１００ｍｌの無水トルエンおよび５００ｍｌの無水シクロヘキサンに溶解させた。これらの二種の溶液を装置の適切なフィード容器に移送した。コモノマーをフィード槽内で５％ｖｏｌ／ｖｏｌ溶液に溶媒と混合した。重合反応を７０℃およびＥ圧３．１０ＭＰａで行った。サンプル収集の前に、ポンプを起動し、反応器を約１２０分にわたり運転した。滞留時間は４８分であり、溶液から回収された１１．５ｇのポリマーを生成した。ポリマーの仕上げ：ポリマー溶液を滞留時間全体にわたり１リットルのフラスコに連続的に集めた。実験の終わりに、溶液をアセトンで処理し、濾過し、室温および低窒素圧で乾燥させた。実験の完了時に、触媒および活性化剤のフィード容器を液抜きし、このサンプルのための触媒／活性化剤使用量について残りの体積を測定した。ＶＴＥｏＳは、^{1}Ｈ　ＮＭＲによって測定してポリマーの３．３０重量％であった。ポリマーのメルトインデックスは０．４であり、ポリマーの融点は１０３．４℃であり、ＶＴＥｏＳ転化率は５．３０％であり、触媒効率は１４１３ｇＰＥ／ｇ触媒であった。

【０３０５】

実施例２３９

触媒については、６００ｍｌの無水トルエン（Ａｌｄｒｉｃｈ）に１５０．３ｍｇの触媒を溶解させることによりＢの原液を調製した。活性化剤については、４５８．９ｍｇのトリフェニルボランおよび６１４．３ｍｇのリチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを１００ｍｌの無水トルエンおよび６３４ｍｌの無水シクロヘキサンに溶解させた。これらの二種の溶液を装置の適切なフィード容器に移送した。ＶＴＥｏＳをフィード槽内で５％ｖｏｌ／ｖｏｌ溶液に溶媒と混合した。反応温度は７０℃であり、Ｅ圧は３．１０ＭＰａであった。サンプル収集の前に、ポンプを起動し、反応器を約１２０分にわたり運転した。滞留時間は３３分であり、二つの連続サンプルから回収された１１．５ｇおよび４ｇのポリマーを生成した。ポリマーの仕上げ：ポリマー溶液を滞留時間全体にわたり１リットルのフラスコに連続的に集めた。実験の終わりに、溶液をアセトンで処理し、濾過し、室温および低窒素圧で乾燥させた。実験の完了時に、触媒および活性化剤のフィード容器を液抜きし、このサンプルのための触媒／活性化剤使用量について残りの体積

を測定した。ＶＴＥｏＳは、^{1}Ｈ　ＮＭＲによって測定して二つのサンプルについてそれぞれポリマーの１３．４重量％および３．０重量％であった。ポリマーは、メルトインデックス試験において流れなかった。ポリマーの融点は９７．０℃であった。

【０３０６】

実施例２４０

触媒については、６００ｍｌの無水トルエン（Ａｌｄｒｉｃｈ）に１５０．３ｍｇの触媒を溶解させることによりＢの原液を調製した。活性化剤については、４５８．９ｍｇのトリフェニルボランおよび６１４．３ｍｇのリチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを１００ｍｌの無水トルエンおよび６３４ｍｌの無水シクロヘキサンに溶解させた。これらの二種の溶液を装置の適切なフィード容器に移送した。ＶＴＥｏＳをフィード槽内で５％ｖｏｌ／ｖｏｌ溶液に溶媒と混合した。反応温度は７０℃であり、Ｅ圧は３．１０ＭＰａであった。サンプル収集の前に、ポンプを起動し、反応器を約６７分にわたり運転した。滞留時間は３３分であり、四つの連続サンプルから回収された８．７ｇ、５．８ｇ、９．９ｇおよび１３．７ｇのポリマーを生成した。ポリマーの仕上げ：サンプルに関連した滞留時間全体にわたり１リットルのフラスコに連続的に各ポリマー溶液を集めた。溶液を後でアセトンで処理し、濾過し、室温および低窒素圧で乾燥させた。実験の完了時に、触媒および活性化剤のフィード容器を液抜きし、各サンプルにおける触媒／活性化剤使用量を得るために残りの体積を測定した。ＶＴＥｏＳ含有率は、サンプル１、３および４についてそれぞれポリマーの０．６２５重量％、２．４７重量％および１．８５重量％であった。シラン組成は、^{1}Ｈ　ＮＭＲによって測定した。サンプル１は９３℃の融点、０．２４％のＶＴＥｏＳ転化率および５３４ｇＰＥ／ｇ触媒の触媒効率を有していた。

【０３０７】

実施例２４１

触媒については、６００ｍｌの無水トルエン（Ａｌｄｒｉｃｈ）に１５１．５ｍｇの触媒を溶解させることによりＢの原液を調製した。活性化剤については、４５０．１ｍｇのトリフェニルボランおよび６０７．１ｍｇのリチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを１００ｍｌの無水トルエンおよび６００ｍｌの無水シクロヘキサンに溶解させた。これらの二種の溶液を装置の適切なフィード容器に移送した。コモノマーをフィード槽内で５％ｖｏｌ／ｖｏｌ溶液に溶媒と混合した。反応温度は７０℃であり、Ｅ圧３．１０ＭＰａを用いた。サンプル収集の前に、ポンプを起動し、反応器を約１２０分にわたり運転した。滞留時間は３３分であり、単一サンプルにおいて回収された５１．７ｇのポリマーを生成した。ポリマーの仕上げ：サンプルに関連した滞留時間全体にわたり１リットルのフラスコに連続的にポリマー溶液を集めた。溶液を後でアセトンで処理し、濾過し、室温および低窒素圧で乾燥させた。実験の完了時に、触媒および活性化剤のフィード容器を液抜きし、各サンプルにおける触媒／活性化剤使用量を得るために残りの体積を測定した。ＶＴＥｏＳ含有率は、^{1}Ｈ　ＮＭＲによって測定してポリマーの９．３３重量％であった。メルトインデックスは０．１３であり、融点は１０６．９℃であった。ＶＴＥｏＳ転化率は１０．７％であり、触媒効率は２９４５ｇＰＥ／ｇ触媒であった。

【０３０８】

実施例２４２

触媒については、６００ｍｌの無水トルエン（Ａｌｄｒｉｃｈ）に７５．１ｍｇの触媒を溶解させることによりＢの原液を調製した。活性化剤については、２３８．１ｍｇのトリフェニルボランおよび３０２．２ｍｇのリチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートを１００ｍｌの無水トルエンおよび６００ｍｌの無水シクロヘキサンに溶解させた。これらの二種の溶液を装置の適切なフィード容器に移送した。ＶＴＥｏＳをフィード槽内で５％ｖｏｌ／ｖｏｌ溶液に溶媒と混合した。反応温度は７０℃であり、Ｅ圧３．１０ＭＰａを用いた。サンプル収集の前に、ポンプを起動し、反応器を約１２０分にわたり運転した。滞留時間は７０分であり、三つの連続サンプルから回収された２０．８ｇ、７．９ｇおよび６．９ｇのポリマーを生成した。ポリマーの仕上げ：サンプルに関連した滞

留時間全体にわたり１リットルのフラスコに連続的に各ポリマー溶液を集めた。溶液を後でアセトンで処理し、濾過し、室温および低窒素圧で乾燥させた。実験の完了時に、触媒および活性化剤のフィード容器を液抜きし、各サンプルにおける触媒／活性化剤使用量を得るために残りの体積を測定した。％シラン含有率は、^{1}Ｈ　ＮＭＲによって測定してサンプルごとにそれぞれ１．３１重量％、２．２３重量％および３．１１重量％であった。第２のサンプルについて、融点は１０９．２℃であり、メルトインデックスは０．３６であり、ＶＴＥｏＳ転化率は１．４４％であり、触媒効率は１０１３ｇＰＥ／ｇ触媒であった。

【０３０９】

実施例２４３～２４８

水素による分子量の制御

ドライボックス内で、ＩＩを２．５ｍｌのＶＴＥｏＳと混合し、反応器の注入器チューブに移送した。トリフェニルボラン（ＴＰＢ）をｍｌの無水トルエンと混合し、反応器のもう一つの注入器チューブに移送した。最初に、２５０ｍｌのシクロヘキサンを室温で反応器に移送した。次に、共触媒をシクロヘキサンに注入し、その後、水素で溶媒を所望の圧力に飽和させた。反応器を７０℃に加熱し、２．４１ＭＰａにエチレンで加圧した。触媒とＶＴＥｏＳの混合物を反応器に注入し、反応器圧力をエチレンで２．７６ＭＰａに上げた。反応を放置して１時間にわたり進めた。ポリマーを単離し、メルトインデックスおよび^{1}Ｈ　ＮＭＲによって測定されたＶＴＭｏｓポリマー含有率と合わせて乾燥ポリマー収量を表４９に示している。

【０３１０】

【表６１】

表 49

実施例	触媒 (mg)	TPB (mg)	水素 (kPa)	ポリマー (g)	メルトインデックス (g/10 分)	VTMoS (重量%)
243	12.4	206.7	97	6.4	無流動	2.216
244	12.7	200.4	145	6.7	0.16	2.409
245	12.8	203.2	207	11.2	2.4	0.923
246	11.7	203.3	276	9.1	11	NA
247	12.9	200.9	345	13.1	35	NA
248	12.5	198.7	152	15.1	4.7	1.435

【０３１１】

実施例２４９～２５０

ドライボックス内で、反応器の注入器チューブに表５０に示したように実施例１９４の触媒の量およびトリフェニルボラン（共触媒）を投入した。触媒チューブ内で、１５ｍｌのＶＴＥｏＳを添加し、共触媒チューブに１０ｍｌの無水トルエン（Ａｌｄｒｉｃｈ）を添加した。３．８ｌの反応器に１２００ｇのシクロヘキサンを投入し、溶媒を表５０に示した圧力に水素で飽和させた。反応器を７０℃に加熱し、その後、共触媒をエチレンと合わせて注入し、その後、触媒（エチレンも合わせて）注入した。エチレンフィードを反応器側口に切り替え、反応器圧力をエチレンで２．７６ＭＰａに上げ、完了した。反応を放置して約３時間にわたり進めた。実験の終わりに、ポリマーを回収し、アセトンで洗浄し、窒素パージ下で真空炉内で一晩乾燥させた。乾燥させたポリマーの収量、メルトインデックスおよびシラン含有率を表５０に示している。

【０３１２】

【表６２】

表 50

実施例	触媒	共触媒	水素	ポリマー	MI	VTMoS
	(mg)	(g)	kPa	(g)		(重量%)
249	205.8	3.20	138	494	0.53	3.74
250	206.8	3.21	186	421	0.40	1.56

【０３１３】
実施例２５１
低曇り度のポリマーの調製
ドライボックス内で、指定量の触媒Ｂまたは「比較触媒」１［メタロセン触媒、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（９－フルオレニル）二塩化ジルコニウム］を８０ｍｌのトルエンに溶解させ、触媒が１であった時に０．５ｍｌのトリイソブチルアルミニウム（Ａｌｄｒｉｃｈ、ヘキサン中の１Ｍ）と混合する一方で、トリイソブチルアルミニウムをＢに関する触媒溶液に添加しなかった。混合物を触媒ポンプフィード容器に移送した。ドライボックス内で、２０ｍｇの活性化剤テトラキス過弗素化アニリニウムボランを５ｍｌのトルエンおよび表５１に示したような指定量の精製１－オクテンに溶解させた。５００ｍｌのＡｕｔｏｃｌａｖｅ　Ｅｎｇｉｎｅｅｒｓ攪拌反応器を６０℃に予熱した。無水シクロヘキサン（２５０ｍｌ）を反応器に最初に添加し、その後、０．５ｍｌのトリイソブチルアルミニウム捕捉剤を添加し、その後、活性化剤／１－オクテン混合物を添加した。反応器をエチレンで２．７６ＭＰａに加圧した。表５１に示した速度および持続時間でポンプにより触媒を送った。実験の終わりに、反応器に注入された触媒を計算するために、回収された触媒量を用いた。これらの量を触媒重量として表５１に記録した。実験の終わりに、ポリマーを単離し、真空炉内で乾燥させた。
【０３１４】
【表６３】

表 51

実験番号	触媒	ポンプ送出速度	ポンプ送出時間	1-オクテン	VTEoS	持続時間	ポリマー
	(mg)	(ml/分)	(分)	(ml)	(ml)	分	g
251-1	B (12.8)	1.14	70	75	10	70	11.8
251-2	B (18.7)	1.25	60	75	0	60	12.1
251-A	1 (2.0)	0.80	10	50	0	40	49.1
251-B	1 (17.5)	1.30	55	100	0	55	15.8

【０３１５】
ＤＳＣおよび^{1}Ｈ　ＮＭＲによるポリマーの特性分析を表５２に示している。曇り度の測定は厚さ２５μｍのプレスフィルムで行った。曇り度の測定は、１０度観察角でのＣＩＥＬＡＢカラースケールおよびＤ６５光源を用いるＨｕｎｔｅｒｌａｂ　ＣｏｌｏｒＱｕｅｓｔ（商標）ＸＥ（二重ビームキセノン分光分析計）で行った。すべてのサンプルは、３つの異なるフィルム領域で測定し、３つの読みの平均を記録した。
【０３１６】
【表６４】

表 52

実験番号	Tm	ΔH_f	モル%	重量%	モル%	重量%	曇り度
	℃	J/g	オクテン	オクテン	VTEoS	VTEoS	
251-1	97.4	80.34	1.53	5.85	0.693	3.56	12.7
225-2	99.7	80.24	1.88	7.12			16.82
251-A	102.6	31.1	3.15	11.51			24.2
251-B	75.5	40.39	5.04	17.5			9.2

【０３１７】
結果は、エチレン／オクテン／ビニルシランターポリマーが、より高いコモノマー含有率を有する比較ポリマーより低い曇り度を有することを示している。
【０３１８】
実施例２５２
エチレンとＶＴＥｏＳの結晶質コポリマーの調製
以下の手順を用いて４５０ｍＬジャケット付きオートクレーブ内で行われた１１の別個の重合の製品をドライブレンドすることにより、コポリマーのサンプルを調製した。ドライボックス内で、０．００１５ｇ（０．００２３ミリモル）のＢを２．０ｍＬの乾燥トルエンに溶解し、バルブ付き小金属触媒添加チューブに入れた。接続を維持しつつ、正圧窒素パージを用いて触媒添加チューブをオートクレーブに取り付けた。Ｌｉ［Ｂ（C_6F_5）$_4$］（Et_2O）$_n$共触媒（Ｎｉ当たり５．０モル当量、ｎ＝約２．５、Ｂｏｕｌｄｅｒ ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ）およびＢ（C_6F_5）$_3$共触媒（Ｎｉ当たり５．０モル当量、Ｓｕｂ－Ｃｈｅｍｉｅ）をトルエンとＶＴＥｏＳの１：１混合物２．０ｍＬに前もって溶解させ、この溶液をＲＢフラスコ内のトルエンとＶＴＥｏＳの残りに添加した。最終溶液中のトルエンの全体積は２９２．５ｍＬであり、最終溶液中のＶＴＥｏＳの全体積は７．５ｍＬであった。この溶液をゴム隔壁蓋付きＲＢフラスコから乾燥オートクレーブに金属管によって窒素パージ下で移送した。撹拌に引き続いてベントしつつ、６９０ｋＰａに加圧することにより、オートクレーブおよび内容物をエチレンでパージした。加圧およびベントの３サイクル後に、オートクレーブを６０℃に加熱し、エチレンで４．１ＭＰａに加圧した。Ｎｉ触媒溶液が反応器に流入することを可能にする触媒添加チューブの下方バルブを開けることにより重合を開始させた。混合物を１２００ｒｐｍで機械的に撹拌した。約１．５時間後に、オートクレーブを室温に急冷し、エチレンをベントすることにより、反応を終わらせた。窒素パージされたモーターハウジングが装備されていたＷａｒｉｎｇ（商標）ブレンダー内で、数滴のトリエチルアミンを含有する７５０ｍＬの乾燥ＭｅＯＨにポリマー溶液を添加した。溶媒／固体ポリマー混合物をフリットガラスフィルターで濾過し、ポリマーを無水ＭｅＯＨの３回の５０ｍＬ部分により濾材上で洗浄した。その後、固体ポリマーをアルミニウム皿内で真空において室温で一定重量に乾燥させた。１１の重合の実験再現性は、ポリマー分岐の低い標準偏差によって証明される通り良好であった。１０００CH_2当たりの１１．４±１．２CH_3。重量％ＶＴＥｏＳ：１．５１±０．０８。両方の値は^{1}Ｈ ＮＭＲによって決定した。最終のドライブレンドされたポリマーサンプルの重量は２０８ｇ（Ｎｉグラム当たり８９ｋｇのコポリマー）であった。ブレンドされたサンプルの分析：ＤＳＣ（第二熱、１０℃／分）、Ｔｍ＝１２０．６℃、１３０Ｊ／ｇ。ＧＰＣ（１３５℃、ＴＣＢ、ＲＩ検出器、ポリスチレンに対する）：Ｍｎ＝３５，０００、Ｍｗ＝７０，５００、ＰＤＩ＝２．０。ＭＩ：２．７ｇ／１０分（２１６０ｋｇ、１９０℃）。^{1}Ｈ ＮＭＲ分岐：１０００CH_2当たり１０．４のCH_3。重量％ＶＴＥｏＳ：１．４６。
【０３１９】

実施例２５３
エチレン／ビニルシランコポリマーで被覆された物品
以下の実施例は、エチレンビニルシランコポリマーで部分的または完全に被覆されている、金属、ガラス、木、紙、セラミックまたは熱硬化性樹脂などの物品を実証する。物品はコポリマーによって保護されうるか、または建築パネル用のような優れた接着性のゆえにコポリマーが接着剤として有用であると分かるであろう。これらのポリマーは、基板への驚くべきほどに良好な接着性を示す。
【０３２０】
以下の基板をコポリマーへの接着性に関して調製した。
ａ）厚さ１０ミルのアルミニウムフォイルサンプルを石鹸水で洗浄し、その後、アセトンで洗浄し、周囲条件で乾燥させた。
ｂ）炭素鋼Ａ１０９の厚さ５ミルのシートをＢｏｎＡｍｉと水で洗浄し、その後、アセトンで洗浄し、周囲条件で乾燥させた。
ｃ）銅フォイルの１５ミルのサンプルをアセトンで洗浄し、周囲条件で乾燥させた。
ｄ）厚さ５０ミルのガラス顕微鏡スライドを石鹸水で洗浄し、その後、アセトンで洗浄し、周囲条件で乾燥させた。
【０３２１】
以下のコポリマーの接着性を試験した。
ａ）実施例２５２のポリマー
ｂ）Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ製の融点１１０℃の「ＳＩ－ＬＩＮＫ」ＤＡＤＦ－５４５１
【０３２２】
その底が基板に向けて開いている４．０８ｃｍＸ１０．２ｃｍ　ｘ　０．１３ｃｍの中空鋼製箱に７ｇのペレットを入れることによりサンプルを調製した。アセンブリを大気圧で２３０℃において１分にわたりプレス内で加熱した。プレスの圧力を１７２ＭＰａに迅速に上げ、１分にわたり保持した。アセンブリを３分以内に２３℃に冷却した。１８０度の引張角度を用いて５．０８ｃｍ／分で幅１～２．５ｃｍの帯の接着性を試験した。実施例２５２のコポリマーは、ガラスで４３７５Ｎ／ｍ、アルミニウムで２５４０Ｎ／ｍ、炭素鋼で７０Ｎ／ｍ、銅で２１０Ｎ／ｍの引張力を有していた。ＤＡＤＦ－５４５１は、ガラスで７００Ｎ／ｍ、炭素鋼で８８Ｎ／ｍ、アルミニウムで１７５Ｎ／ｍ、銅で８８Ｎ／ｍの引張力を有していた。
【０３２３】
実施例２５４
エチレン／ビニルシランコポリマーで被覆された物品の剥離強度
以下の実施例は、アルキオキシシラン基を通してコポリマーが架橋されていたことを意味する架橋物品を示している。本願のコポリマーは、多少より高い融点および若干より高いシラン含有率を想定して熱機械的特性の驚くべきほどより大きい改善を示す。
【０３２４】
以下のコポリマーの最高温度を試験した。
ａ）実施例２５２のコポリマー
ｂ）Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ製の「ＳＩ－ＬＩＮＫ」ＤＡＤＦ－５４５１。このコポリマーは、１１０℃の融点および１．３％の^{13}Ｃ　ＮＭＲによるシラン含有率を有していた。
【０３２５】
５３ｇの各コポリマーを融点１１２℃のエチレンコポリマー中のジブチル錫ジラウレートの３％コンセントレート２．５ｇおよび０．５ｇのＩＲＧＡＮＯＸ（商標）１０１０酸化防止剤と溶融ブレンドすることによりサンプルを調製した。ブレンディングは、Ｈａａｋｅ（商標）バッチブレンダー内で７５ｒｐｍ、２００℃および１０分で行った。得られた製品をさらに処理するまで窒素下で貯蔵した。箱模様波および２１７ｇ／ｍ^{2}の密度を有するポリエステル布地を通して、上で配合されたコポリマーのサンプル（１２ｇ）をプレ

スした。プレス条件は、１分予熱し、圧力１７２ＭＰａで１分保持することと合わせて２００℃であった。得られたディスクを半分に切断し、端上の幅２．５ｃｍの領域を除いて半分二つを互いにプレスした。アセンブリを７０℃の水に２４時間にわたりさらして、配合されたポリマー内の架橋を行った。得られた製品を幅２．５４ｃｍの帯に切断した。１５００ｇまたは４００ｇの分銅をシールされていない一端から吊し、上を支持体に固定した。この構成は１８０度剥離アセンブリをもたらし、それをオーブン内に入れた。温度を分当たり１℃で２５℃から傾斜的に上げた。剥離アセンブリが破壊した温度を書き留めた。実施例２５２のコポリマーに基づくサンプルのための剥離アセンブリは、４００ｇおよび１５００ｇの分銅に関してそれぞれ１３５℃および１０５℃まで残った。ＤＦＤＡ－５４５１サンプルのための剥離アセンブリは、４００ｇおよび１５００ｇの分銅に関してそれぞれ１００℃および８３℃まで残った。

【０３２６】

実施例２５５

エチレン／ビニルシランコポリマーのフィルムおよびシート

実施例２５２のコポリマーの５３ｇのサンプルを融点１１２℃のエチレンコポリマー中のジブチル錫ジラウレートの３％コンセントレート２．５ｇと溶融ブレンドした。ブレンディングは、Ｈａａｋｅ（商標）バッチブレンダー内で７５ｒｐｍ、２００℃および１０分で行った。得られた製品をさらに処理するまで窒素下で貯蔵した。上の配合されたコポリマー４ｇのサンプルを厚さ約０．１３ｍｍのフィルムにプレスした。プレス条件は、１分予熱し、圧力１７２ＭＰａで１分保持することと合わせて１９０℃であった。フィルムを７０℃の水に２４時間にわたりさらした。ジブチル錫ジラウレートを用いずに、もう一枚のフィルムを製造した。２５℃での引張降伏強度は、錫入りと錫なしのサンプルに関してそれぞれ９．３８ＭＰａおよび９．６５ＭＰａであった。０％歪み～２％歪みの間の２５℃での引張弾性率は、錫入りと錫なしのサンプルに関してそれぞれ２２８ＭＰａおよび２９６ＭＰａであった。１００℃での引張特性を錫のないサンプルについて試験できなかった。サンプルが融点に近すぎ、流れ始めたからである。錫を含有するサンプルは、５００±３００％の１００℃伸びおよび２．１±６９０ｋＰａの正割弾性係数を有していた。

【０３２７】

実施例２５６

１Ｈ、１Ｈ、２Ｈ、２Ｈ－パーフルオロ－ｎ－デシルジエトキシビニルシラン、$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OEt)_2(CH=CH_2)$の合成

３００ｍｌのエーテル中の５０ｇ（０．８７モル）の１，１，１，２，２，３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８－ヘプタデカフルオロ－１－ヨードデカンおよび４．２ｇ（０．１８モル）のマグネシウムから調製されたグリニャール試薬を５０ｍｌのエーテル中の４９．７３ｇ（０．２６モル）のＶＴＥｏＳの溶液に－７０℃で滴下した。反応混合物を放置して室温に暖め、一晩攪拌した。溶媒を真空下で除去し、残留物を４００ｍｌのヘキサンで抽出した。抽出物を真空で濃縮し、蒸留した。１Ｈ、１Ｈ、２Ｈ、２Ｈ－パーフルオロ－ｎ－デシルジエトキシビニルシランの収量は、無色液体として１８．８４ｇ（３６．５３％）であり、沸点は８７～９０℃／１Ｐａであった。^{1}Ｈ ＮＭＲ（$CDCl_3$）０．６５～０．７２（ｍ、２Ｈ）、１．０５（ｔ、６Ｈ、Ｊ＝７．０Ｈｚ）、１．９０～２．０５（ｍ、２Ｈ）、３．６０（ｑ、４Ｈ、Ｊ＝７．０Ｈｚ）、５．７０～６．１０（ｍ、３Ｈ）。^{13}Ｃ ＮＭＲ（$CDCl_3$）０．００（ｓ）、１５．３９（ｓ）、２２．３９（ｍ）、５５．９８（ｓ）、１１３．５３～１１６．０８（ｍ）、１２８．８９（ｓ）、１３３．７７（ｓ）。^{19}Ｆ ＮＭＲ（$CDCl_3$）８１．８５（ｍ）、１１６．９８（ｍ）、１２２．４７（ｍ）、１２２．６５（ｍ）、１２４．４８（ｍ）、１２４．０３（ｍ）、１２４．３０（ｍ）、１２６．９５（ｍ）。^{29}Ｓｉ ＮＭＲ（$CDCl_3$）－２２．３８。$C_{16}H_{17}F_{17}O_2Si$に関する分析計算値：Ｃ３２．４４、Ｈ２．８９、Ｆ５４．５２。検出値：Ｃ３２．２５、Ｈ２．７４、Ｆ５４．６０。

【０３２８】

実施例２５６～２６１

１Ｈ、１Ｈ、２Ｈ、２Ｈ－パーフルオロデシルジエトキシビニルシラン、$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OEt)_2$（ＣＨ＝$CH_2$）とエチレンの共重合

ＢおよびＥＥを用いて共重合を行った。重合結果を表５３に示している。バイアルを指示量の触媒、共触媒、コモノマーおよびｐ－キシレンが入った窒素雰囲気グローブボックスに入れた。バイアルをチューブ内に入れ、チューブを指示温度に加熱し、指示圧力にエチレンで加圧した。１８時間後に、得られたコポリマーをメタノールと合わせて攪拌し、メタノールで２回洗浄し、エーテルで１回洗浄した。ポリマーサンプルを真空０．１Ｐａ下で一晩乾燥させた。

【０３２９】

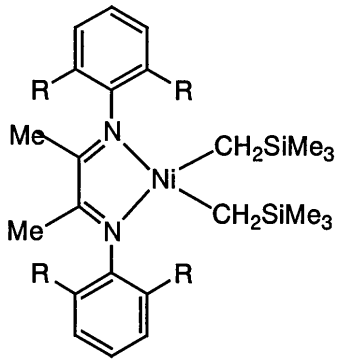
【表６５】

表 53:フルオロアルキル官能化ビニルシランとエチレンの共重合

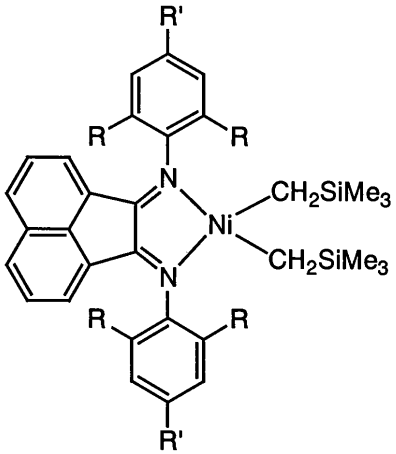
実施例番号	触媒 (ミリモル)	共触媒	コモノマー (ml)	温度(°C)	圧力(MPa)	収量 (g)	コモノマー組み込み重量 %	m.p. (°C) (ΔH_f)	M.W.
256	**B** (0.0005 ミリモル)	20 当量 $B(C_6F_5)_3$ $LiB(C_6F_5)_4$	0.5	80	4.14	1.41	1.18	103.28 (120.4)	49,980
267	EE (0.02 ミリモル)	ヘプタン中の 1 ml 6.42% MMAO	0.5	60	4.14	6.83	0.17	94.28 (56.61)	164,611
258	EE (0.02 ミリモル)	ヘプタン中の 1 ml 6.42% MMAO	1	60	4.14	7.05	2.63	101.98 (34.23)	136,364
259	**EE** (0.02 ミリモル)	ヘプタン中の 1 ml 6.42% MMAO	2	60	4.14	6.18	1.29	101.97 (18.61)	162,929
260	**B** (0.0015 モル)	1 当量 $(HNMe_2Ph)$ $B(C_6F_5)_4$	0.5	60	4.14	1.64	0.78	117.03 (120.1)	58,895
261	**H** (0.0005)	10 当量 $B(C_6F_5)_3$	1	100	4.14	4.79	1.24	123.48 (147.3)	24,935

実施例 **261** のポリマーは、37.1±°C0.22°C(三つの読みの平均)のヘキサデカン接触角を有し、フルオロ基の表面への移行を示している

【０３３０】
実施例２６２～２６６
非晶質コポリマーおよび低結晶度コポリマーの調製
【０３３１】
【化４０】



R=Et, **JJ;** R=i-Pr, **KK**



R=i-Pr, R'=H, **LL**; R=Et, R'=H, **MM**

【０３３２】

重合を４５０ｍＬジャケット付きオートクレーブ内で行った。ドライボックス内で、Ｌｉ［Ｂ（C_6F_5）$_4$］（Et_2O）$_n$共触媒（Ｎｉ当たり４．１モル当量、ｎ＝約２．５、Ｂｏｕｌｄｅｒ　ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ）を２．０ｍＬの無水クロロベンゼンに溶解させ、ＶＴＭｏＳコモノマー（活性化５Ａモレキュラーシーブ上で貯蔵され、使用直前に活性度１塩基性アルミナに通されたもの）に添加した。Ｂ（C_6F_5）$_3$共触媒（１Ｎｉ当たり５．２モル当量、Ｓｕｄ－Ｃｈｅｍｉｅ）を混合物に添加し、溶液を無水トルエンで希釈して全体積１５０ｍＬを生じさせた。この溶液をゴム隔壁蓋付きＲＢフラスコから乾燥オートクレーブに金属管によって窒素パージ下で移送した。ドライボックス内で、Ｎｉ触媒を２．０ｍＬの乾燥トルエンに溶解させ、バルブ付き小金属触媒添加チューブに入れた。接続を維持しつつ、正圧窒素パージを用いて触媒添加チューブをオートクレーブに取り付けた。オートクレーブをエチレンでパージし、その後、反応温度に加熱し、エチレンで加圧した。Ｎｉ触媒溶液が反応器に流入することを可能にする触媒添加チューブの下方バルブを開けることにより重合を開始させた。混合物を１２００ｒｐｍで機械的に攪拌した。エチレン消費を監視し、エチレン消費が止まるか、またはかなり遅くなった時に、オートクレーブを室温に急冷し、エチレンをベントすることにより、反応を終わらせた。反応時間は典型的には約２時間であった。窒素パージされたモーターハウジングが装備されていたＷａｒｉｎｇ（商標）ブレンダー内で、数滴のトリエチルアミンを含有する７５０ｍＬの乾燥ＭｅＯＨにポリマー溶液を添加した。典型的には、非晶質ポリマーまたは非常に低い結晶度のポリマーがガラスブレンダーの側面に沈殿した。トルエン／ＭｅＯＨ混合物をポリマーからデカントし、数滴のトリエチルアミンを含む１５０ｍＬのトルエンにポリマーを再溶解させた。その後、ブレンダー内で攪拌している溶液に７５０ｍＬの無水ＭｅＯＨをゆっくり添加することにより、ポリマーの逆沈殿を行った。トルエン／ＭｅＯＨ混合物を再沈殿したポリマーからデカントし、ポリマーを１５０ｍＬの無水ジエチルエーテルに溶解させた。エーテル溶液を風袋秤量済み丸底フラスコに移送し、エーテルをロー

タリーエバポレーターで真空において除去した。一定重量によってすべての溶媒の除去が示されるまで、沈殿したポリマーをフラスコ内で室温で真空においてさらに乾燥させた。ブレンダー内のポリマーの初期沈殿が固体をもたらした時、仕上げ手順を修正した。ブレンダー内での再溶解および逆沈殿後に、溶媒／固体ポリマー混合物をフリットガラス濾材で濾過し、ポリマーを無水ＭｅＯＨの三回の５０ｍＬ部分で濾材上で洗浄した。その後、固体ポリマーをアルミニウム皿内で真空において室温で一定重量に乾燥させた。触媒Ｂの調製（実施例１０２）に似せて$Ni(CH_2SiMe_3)_2(py)_2$と適切な配位子を反応させることにより、これらの実験で用いられた触媒ＪＪ、ＫＫ、ＬＬおよびＭＭを調製した。ポリマーの分析：ＤＳＣは、２つの熱間で１０℃／分の制御された冷却を用いて１０℃／分で－２０℃から１７５℃までの２つの熱で行った。注記された場合を除き、第２の熱からのデータを記録した（表５４）。第２の熱でなく第１の熱で溶融転移を示したサンプルについては、第１の熱のデータを記録した。分子量は、ＲＩ検出器を用いてポリスチレン標準に対する１３５℃での１，２，４－トリクロロベンゼン中のＧＰＣによって決定した。表５４に記載したように、場合によって、ユニバーサルキャリブレーション法を用いる１，２，４－トリクロロベンゼン中の二重検出ＧＰＣ（ＲＩ／粘度）によって絶対分子量を決定した。ビニルシラン組み込みは、^{1}Ｈ　ＮＭＲにおける－Ｓｉ（ＯＲ）$_3$ピークの積分によって決定した。ＭＩ（ｇ／１０分）は、２．１６ｋｇの分銅を用いて１９０℃で決定した。

【０３３３】

【表６６】

表 54

エチレンとVTMoSの非晶質コポリマーおよび低結晶度ポリマー

実施例番号	触媒番号 [量(μモル)]	温度 (°C)	エチレン (MPa)	シラン [体積%]	収量 [Niグラム当たりのコポリマーkg]	MI	Mw [PDI]	^{1}H NMR 分岐 (1000 CH_2 当たりの CH_3)	シラン 組み込み (モル%)	コメント
262	JJ [14.3]	80	2.07	VTMoS [25]	10.5 g [12.5]	6.8	64,500 [2.1]	61	3.8	不透明、Tm=43 °C 14.4 J/g
263	JJ [28.5]	90	2.07	VTMoS [50]	10.4 g [6.2]		39,700 [2.1][a]	65	8.4	透明粘性液
264	JJ [28.5]	90	3.45	VTMoS [50]	8.3 g [5.0]			57	5.2	透明粘性液
265	KK [28.5]	80	2.07	VTMoS [25]	13.3 g [7.9]	NF	231,500 [2.5]	91	1.2	不透明、T_m=41°C[b] 2.7 J/g

[a] 二重検出(RI/粘度)およびユニバーサルキャリブレーション法を用いる135℃での1,2,4-トリクロロベンゼン中でのGPCによって決定された絶対分子量

[b] DSCデータは第1の熱からのものである。

【０３３４】

実施例２６６～２７２

エチレンとＶＴＭｏＳまたはＶＴＥｏＳの非晶質コポリマーおよび低結晶度コポリマーの調製

以下の変更を除き、実施例１～４と同様に重合を行った。クロロベンゼンを用いずにＬｉ［Ｂ（C_6F_5）$_4$］（Et_2O）$_n$共触媒を直接コモノマーに溶解させた。Ｂ（C_6F_5）$_3$の量はＮｉ当たり５．０モル当量であった。実施例２６９～２７２において、Ｌｉ［Ｂ（C_6F_5）$_4$］（Et_2O）$_n$共触媒の量はＮｉ当たり５．０モル当量であった。実施例２７２において、溶媒はトルエンでなくシクロヘキサンであった。結果を表５５に

示している。

【０３３５】

【表６７】

表 55

エチレンとVTMoS またはVTEoS の非晶質コポリマーおよび低結晶度ポリマー

実施例番号	触媒番号 [量、(μモル)]	温度 (°C)	エチレン (MPa)	シラン [体積%]	収量 (g) [Niグラム当たりのコポリマーkg]	MI	Mw [PDI]	1H NMR 分岐(1000 CH_2 当たりの CH_3)	シラン組み込み (モル%)	コメント
266	KK [14.5]	90	2.07	VTMoS [25]	8.9 g [10.5]	NF	134,700 [2.0]	99	1.4	不透明、Tm=42°Cb 0.6 J/g
267	MM [29.5]	70	2.07	VTEoS [50]	27.3 g [15.8]	NF	47,200 [2.2] a	33	8.0	白色固体 Tm=40°Cb 12.0 J/g
268	MM [22.4]	90	2.07	VTEoS [50]	24.2 g [18.4]		30,400 [2.1]a	61	9.4	透明粘性液
269	LL [22.3]	90	2.07	VTEoS [50]	25.7 g [19.6]		38,900 [2.1]a	49	7.6	曇った高粘性ゲル
270	LL [11.2]	80	2.07	VTEoS [25]	28.9 g [44.0]	29	57,800 [2.2]a	44	3.3	固体 Tm=66?C 53 J/g
271	LL [11.2]	80	1.38	VTEoS [25]	10.3 g [15.6]		39,600 [2.1]	56	4.9	白色固体 広い融点
272	KK [18]	120	3.45	VTEoS [10]	2.0 g [1.9]		123,600 [1.9]	132	0.36	透明ゴム

[a] ニ重検出(RI/粘度)およびユニバーサルキャリブレーション法を用いる135°Cでの1,2,4-トリクロロベンゼン中でのGPCによって決定された絶対分子量

[b] DSCデータは第1の熱からのものである

【０３３６】

【表６８】

表 56

表 54 および 55 の実施例に関する ^{13}C NMR 分岐分析

実施例	全 Me	Me	Et	Pr	Bu	Am+ & EOC
262	61.7	40.8	4.5	3.6	0.0	11.9
263	54.6	51.9	0.7	0.7	0.0	2.1
265	47.0	44.7	0.6	0.5	0.0	1.5
268	53.3	32.6	2.8	3.6	8.2	7.8
269	50.4	35.8	2.0	2.8	2.3	6.5
270	43.2	31.3	2.4	2.3	2.6	4.7

【０３３７】
【表６９】

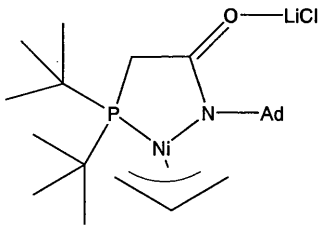
表 57

表 54 および 55 の実施例に関する Si とポリマー主鎖との間の

$(CH_2)_n$ 基の数の ^{13}C NMR 分岐分析

実施例	n = 0 (%)	n = 1 (%)	n = 2 (%)	n = 3 (%)	n = 4+ (%)
262	12.2	27.1	13.0	12.6	35.1
263	17.7	15.2	14.1	14.0	39.0
265	21.8	14.2	13.5	14.9	35.6
268	20.5	19.6	15.3	9.3	35.3
269	19.5	21.7	14.2	10.3	34.3
270	21.5	23.3	12.3	8.1	34.8

【０３３８】
実施例２７３
ＮＮの調製、および高ＶＴＭｏＳ組み込みを伴う重合
【０３３９】
【化４１】



NN

Ad = アダマンチル

【０３４０】
０．５ｇ（０．００３モル）の［ビス（１，１－ジメチルエチル）ホスフィノ］メチルリチウムのサンプルを２０ｍｌのＴＨＦ中の０．５３ｇ（０．００３モル）のアダマンチルイソシアネートの溶液に添加した。攪拌後、反応混合物に０．４１ｇ（０．００３モル）のニッケル塩化アリルダイマーを１２時間にわたり一度に添加した。３時間後に、溶媒を真空下で除去し、残留物をエチルエーテル中に再溶解させ、Ｃｅｌｉｔｅ（商標）を通して濾過した。その後、エチルエーテルを真空で除去した。ＮＮの収量は褐色粉末として１

．０７ｇ（７３％）であった。^{1}Ｈ　ＮＭＲ（CD_2Cl_2）０．５～１．３（広い信号、１８Ｈ、ｔ－Ｂｕ）、１．５～２．８（広い信号、１７Ｈ、アダマンチル－Ｈおよび$P-CH_2-$）、３．４０～５．００（広い信号、アリル－プロトン）。^{31}Ｐ　ＮＭＲ（CD_2Cl_2）４８．５８ｐｐｍ。

【０３４１】

０．０１ミリモルのＮＮおよび２０当量のＢ（$C_6F_5)_3$を用いる表５３の条件下でのエチレンと１Ｈ、１Ｈ、２Ｈ、２Ｈ－パーフルオロ－ｎ－デシルビニルジメトキシシランの共重合は、１３６℃の融点、７５８，０００の分子量および１８．６５重量％のコモノマー組み込みを有するポリマーを生成させた。

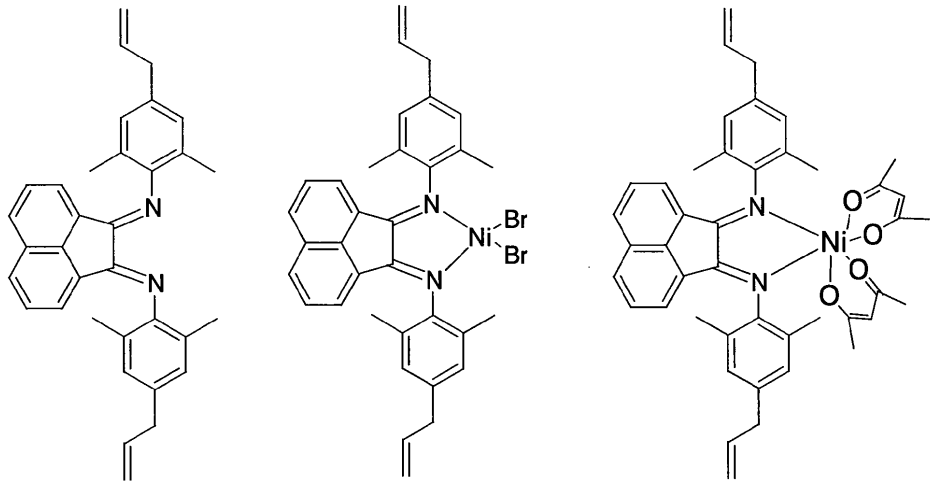
【０３４２】

実施例２７３～３１１

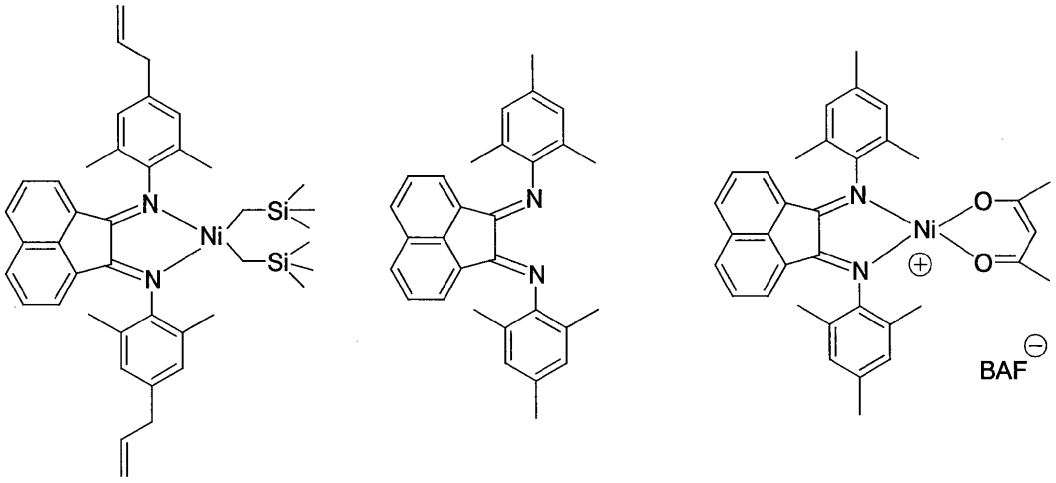
ＰＭＡＯ－Ｓ１をＡｋｚｏ　Ｎｏｂｅｌ　Ｉｎｃ．から得た。Ｇｒａｃｅ製のＳｙｌｏｐｏｌ（Ｄａｖｉｄｓｏｎ９４８）を窒素下で１２時間にわたり５００℃において石英チューブ内で焼成し、冷却後にドライボックスに移送した。シリカ上に担持されたＭＡＯ（ＳＭＡＯ、２４０９）をＧｒａｃｅから受領したまま用いた。以下に示した配位子および遷移金属錯体を以下の実施例で用いている。ＯＯ－ＲＲの合成を以下で記載している。４－アリル－２，６－Me_2－アニリンの合成は、Ｅｌｌｉｏｔｔ，Ｍ；Ｊａｎｅｓ，Ｎ．Ｆ．Ｊ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．（Ｃ），１９６７，１７８０～１７８２において報告されている。ＳＳおよびＴＴは、米国特許第６，０３４，２５９号およびその中の参考文献ならびに米国特許第６，１０３，６５８号に記載されたものと同じか似ているα－ジイミンおよび／またはＮｉ錯体であり、これらのα－ジイミンおよび／またはＮｉ錯体は、それらの中で記載された方法に似た方法によって製造される。

【０３４３】

【化４２】



OO PP QQ



RR SS TT

【０３４４】
実施例２７３
ＯＯの合成
３．０ｇのアセナフトキノン（１８２．１７ｇ／モル、０．０１６４７ミリモル）、２００ｍＬのトルエン、６．２２ｇの４－アリル－２，６－Me_2－アニリン（１６１．２４ｇ／モル、０．０３８５８ミリモル、２．３当量）およびｐ－トルエンスルホン酸一水和物の数個の小結晶を３００ｍＬのＲＢフラスコに添加した。反応で発生する水を除去するためにＤｅａｎ－Ｓｔａｒｋトラップを用いて反応を加熱して還流させた。溶液を数日にわたり加熱した。４－アリル－２，６－Me_2－アニリンのもう一回分を添加して反応を完了まで導いた。溶媒を真空下で除去し、生成物をメタノールから沈殿させた。^{1}Ｈ ＮＭＲ（C_6D_6）７．９（ｄ、２Ｈ、ＡＣＮ）、７．４（ｔ、２Ｈ、ＡＣＮ）、７．０（ｓ、４Ｈ、ｍ－ＮＡｒ）、６．８（ｄ、２Ｈ、ＡＣＮ）、６．１（ｍ、２Ｈ、$CH_2CH=CH_2$）、５．１（ｍ、４Ｈ、$CH_2CH=CH_2$）、３．４（ｄ、４Ｈ、$CH_2CH=CH_2$）、２．１（ｓ、１２Ｈ、ｏ－Ｍｅ）。
【０３４５】
実施例２７４
ＰＰの合成
$NiBr_2$（ＤＭＥ）（０．６２７ｇ、３０８．６５ｇ／モル）およびビス［４－アリル

－２，６－ジメチルフェニルイミノ］アセナフトキノン（１．０ｇ、４６８．６３ｇ／モル）を４０ｍＬのジクロロメタンと１００ｍＬのＲＢフラスコ内で組み合わせた。溶液を一晩攪拌した。溶媒を真空下で除去し、残留物をペンタン中でスラリー化し、濾過した。固形物をジクロロメタンおよびペンタンから再結晶化させた。赤れんが色の固形物を濾過によって単離し、真空下で乾燥させた。収量：０．９６８ｇ。

【０３４６】

実施例２７５

ＱＱの合成

$Ni(acac)_2$（０．５２１ｇ、２５６．９１ｇ／モル）およびビス［４－アリル－２，６－ジメチルフェニルイミノ］アセナフトキノン（１．０ｇ、４６８．６３ｇ／モル）を４０ｍＬのジクロロメタンと１００ｍＬのＲＢフラスコ内で組み合わせた。溶液を一晩攪拌した。溶媒を真空下で除去し、残留物をペンタンに溶解させ、－３０℃で再結晶化させた。黒っぽい黄色の固形物を濾過によって単離した。収量：１．０２８ｇ。

【０３４７】

実施例２７６

ＲＲの合成

３０ｍＬのペンタンが入った１００ｍＬのＲＢフラスコを－３０℃に冷却した。$\{ピリジン\}_2Ni(CH_2SiMe_3)_2$（０．４３８ｇ、１．１２ミリモル、３９１．３２ｇ／モル）およびビス［４－アリル－２，６－ジメチルフェニルイミノ］アセナフトキノン（１．０７ミリモル、０．５ｇ、４６８．６３ｇ／モル）をフラスコに投入した。２０ｍＬのペンタンを添加し、－３０℃に冷却した。溶液を４時間にわたり攪拌し、溶媒を真空下で除去した。収量：０．６５２ｇの暗青色固体。

^1H ＮＭＲ（C_6D_6）７．６５（ｄ、２Ｈ、ＡＣＮ）、７．１４（ｓ、４Ｈ、ｍ－ＮＡｒ）、６．８５（ｄ、２Ｈ、ＡＣＮ）、６．５８（ｔ、２Ｈ、ＡＣＮ）、６．１５（ｍ、２Ｈ、$CH_2CH=CH_2$）、５．２（ｍ、４Ｈ、$CH_2CH=CH_2$）、３．４５（ｄ、４Ｈ、$CH_2CH=CH_2$）、２．３８（ｓ、１２Ｈ、ｏＮＡｒ）、１．９（ｂｒｓ、４Ｈ、$NiCH_2$）、０．２１（ｓ、１８Ｈ、$SiMe_3$）。

【０３４８】

実施例２７７

触媒の合成

ＳＭＡＯ（Ｇｒａｃｅ２４０９、１４重量％Ａｌ）の０．５ｇのサンプルを７ｇのトルエンおよび１７ｍｇのＰＰが入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、３０分にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回、その後、ペンタン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。収量：０．４９０ｇの暗青色固体。

【０３４９】

実施例２７８

触媒の合成

ＳＭＡＯ（Ｇｒａｃｅ２４０９、１４重量％Ａｌ）の０．５ｇのサンプルを７ｇのトルエンおよび１８ｍｇのＱＱが入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、１時間にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回、その後、ペンタン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。収量：０．５０５ｇの暗紫色固体。

【０３５０】

実施例２７９

触媒の合成

乾燥させたＳｙｌｏｐｏｌ９４８（窒素下で５００℃で焼成したもの）の０．５ｇのサンプルを７ｇのトルエン、２６ｍｇのＢ（$C_6F_5)_3$および２滴のNMe_2Phが入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、１時間にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回リンスし、ペンタン（１０ｍＬ）で３回

リンスし、真空下で１５分にわたり乾燥させた。単離した固体を７ｇのトルエンおよびＲＲのサンプル（０．０２５ミリモル、１７ｍｇ）が入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、３０分にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回リンスし、ペンタン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で１５分にわたり乾燥させた。収量：０．５０ｇの暗紫色固体。

【０３５１】

実施例２８０

触媒の合成

ＰＭＡＯ－Ｓ１（Ａｋｚｏ　Ｎｏｂｅｌ、一切の固体を除去するために予備濾過されたもの）の０．３ｇのサンプルを７ｇのトルエンおよび８ｍｇのＡ（６３５．０６ｇ／モル）が入ったバイアルに添加した。バイアルを３０分にわたり時折振とうした。サンプルを濾過し、バイアル内で濾液を０．５ｇのＳｙｌｏｐｏｌ９４８（窒素下で５００℃で焼成したもの）に添加した。サンプルバイアルに蓋をし、１時間にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回、その後、ペンタン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。収量：０．５５６ｇの固体。

【０３５２】

実施例２８１

触媒の合成

ＳＭＡＯ（Ｇｒａｃｅ２４０９、１４重量％Ａｌ）の０．２５ｇのサンプルを５ｇのｐ－キシレンおよび８ｍｇのＡ（６３５ｇ／モル）が入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、１時間にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、ｐ－キシレン（１０ｍＬ）で３回、その後、ペンタン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で１０分にわたり乾燥させた。収量：０．２３９ｇの暗紫色固体。

【０３５３】

実施例２８２

触媒の合成

ＳＭＡＯ（Ｇｒａｃｅ２４０９、１４重量％Ａｌ）の０．２５ｇのサンプルを５ｇのｐ－キシレンおよび１８ｍｇのＴＴが入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、１時間にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、ｐ－キシレン（１０ｍＬ）で３回、その後、ペンタン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で１０分にわたり乾燥させた。収量：０．２３０ｇの暗紫色固体。

【０３５４】

実施例２８３

触媒の合成

ＰＭＡＯ－Ｓ１（Ａｋｚｏ　Ｎｏｂｅｌ、一切の固体を除去するために予備濾過されたもの）の０．３ｇのサンプルを７ｇのトルエンおよび１８ｍｇのＴＴが入ったバイアルに添加した。バイアルを３０分にわたり時折振とうした。サンプルを濾過し、バイアル内で濾液を０．５ｇのＳｙｌｏｐｏｌ９４８（窒素下で５００℃で焼成したもの）に添加した。サンプルバイアルに蓋をし、１時間にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回、その後、ペンタン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。収量：０．５４９ｇの固体。

【０３５５】

実施例２８４

触媒の合成

ＳＭＡＯ（Ｇｒａｃｅ２４０９、１４重量％Ａｌ）の０．５ｇのサンプルを６ｇのトルエン、１０４ｍｇのＳＳの１０．０ｇトルエン溶液からの１．０ｇアリコートおよび６４ｍｇのＮｉ（ａｃａｃ）$_2$（２５６．９１ｇ／モル）が入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、３０分にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回、その後、ペンタン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。収量：０．４８０ｇの暗紫色固体。

【０３５６】
実施例２８５
触媒の合成
ＰＭＡＯ－Ｓ１（Ａｋｚｏ　Ｎｏｂｅｌ、一切の固体を除去するために予備濾過されたもの）の０．６ｇのサンプルを６ｇのトルエン、１０４ｍｇのＳＳの１０．０ｇトルエン溶液からの１．０ｇアリコートおよび６４ｍｇのＮｉ（ａｃａｃ）$_2$が入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、４０分にわたり機械的に振とうした。サンプルを濾過し、バイアル内で濾液を１．０ｇのＳｙｌｏｐｏｌ９４８（窒素下で５００℃で焼成したもの）に添加した。サンプルバイアルに蓋をし、３０分にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回、その後、ペンタン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。収量：１．３３０ｇの青－緑色の固体。

【０３５７】
実施例２８６
触媒の合成
乾燥させたＳｙｌｏｐｏｌ９４８（窒素下で５００℃で焼成したもの）の０．２５ｇのサンプルを６．９ｇのトルエン、１３ｍｇのＢ（Ｃ$_6$Ｆ$_5$）$_3$および２滴のＮＭｅ$_2$Ｐｈが入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、１時間にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回、その後、ペンタン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。単離した固体を７ｇのトルエンおよびＢのサンプル（０．０１２３ミリモル、８ｍｇ）が入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、３０分にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回リンスし、ペンタン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で１５分にわたり乾燥させた。収量：０．２１２ｇの黒っぽい固体。

【０３５８】
実施例２８７
触媒の合成
乾燥させたＭＳ１３－１．１（窒素下で５００℃で焼成したもの）の０．２５ｇのサンプルを６．９ｇのトルエン、１３ｍｇのＢ（Ｃ６Ｆ５）２滴のＮＭｅ$_2$Ｐｈが入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、１時間にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回リンスし、ペンタン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。単離した固体を７ｇのトルエンおよびＢのサンプル（０．０１２３ミリモル、８ｍｇ）が入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、３０分にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回リンスし、ペンタン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で１５分にわたり乾燥させた。収量：０．２３５ｇの黒っぽい固体。

【０３５９】
実施例２８８～３１１
一般重合手順
ドライボックス内で、ガラスバイアルに担持Ｎｉ触媒を装填した。シクロヘキサンとＶＴＥｏＳの溶液を添加し、その後、ガラスインサートに蓋をし、チューブ内に密封した。ドライボックスの外で、チューブをエチレン下に置き、指示された温度で約１６時間にわたり機械的に振とうした。得られた反応混合物をメタノール（少量のトリエチルアミンと合わせて、約０．１体積％）と混合し、濾過し、繰り返してメタノールで洗浄し、固体ポリマーを真空下で室温において２４～４８時間にわたり乾燥させた。結果を表５４～５７に示している。

【０３６０】
【表７０】

表 54

VTEoS/エチレンの共重合

実施例	触媒に関する実施例番号 (重量 mg)	Ni[a] ミリモル	温度 (℃)	収量 (g)	VTEoS モル% (^{1}H NMR による)	M.W.
288	277(20)	0.001	60	4.913	0.39	M_w=178,895 M_n=24,755
289	278 (20)	0.001	60	5.299	0.58	M_w=162,603 M_n=30,808
290	279 (20)	0.001	60	1.843	0.25	M_w=143,820 M_n=36,211
291	277 (20)	0.001	75	3.68	0.98	M_w=115,560 M_n=21,345
292	278 (20)	0.001	75	3.437	0.97	M_w=121,170 M_n=19,055
293	279 (20)	0.001	75	1.761	0.93	M_w=84,885 M_n=17,094

条件:シクロヘキサン 9mL、VTEoS 1mL、4.1MPa、16 時間

[a] 担持触媒上のニッケルの理論最大

【０３６１】

【表７１】

表 55

VTEoS/エチレンの共重合

実施例	触媒に関する実施例番号 (重量 mg)	Ni[a] ミリモル	VTEoS (mL)	収量 (g)	VTEoS モル% (^{1}H NMR による)	M.W.
294	280 (40)	0.001	1.0	2.098	0.39	M_w=157,903 M_n=33,499
295	280 (40)	0.001	1.5	1.741	0.57	M_w=160,207 M_n=31,936
296	280 (40)	0.001	2.0	1.605	0.74	M_w=129,373 M_n=26,653
297	281 (20)	0.001	1.0	2.365	0.38	M_w=168,824 M_n=33,507
298	281 (20)	0.001	1.5	1.869	0.61	M_w=156,700 M_n=24,815
299	281 (20)	0.001	2.0	1.942	0.75	M_w=150,311 M_n=30,841

条件:溶媒はシクロヘキサンであり、溶液の体積は 10mL である。75℃、4.1MPa、16 時間

[a] 担持触媒上のニッケルの理論最大

【０３６２】

【表７２】

表 56

VTEoS/エチレンの共重合

実施例	触媒に関する実施例番号 (重量 mg)	Ni[a] ミリモル	温度 (℃)	収量 (g)	VTEoS モル% (^{1}H NMR による)	M.W.
300	282 (20)	0.001	60	6.223	0.52	M_w=192,442 M_n=38,688
301	281 (20)	0.001	60	4.868	0.14	M_w=266,443 M_n=38,319
302	283 (40)	0.001	60	3.414	0.66	M_w=226,549 M_n=38,062
303	280 (40)	0.001	60	4.096	0.13	M_w=222,978 M_n=34,190
304	282 (20)	0.001	75	1.912	0.25	M_w=175,506 M_n=28,304
305	281 (20)	0.001	75	3.563	0.18	M_w=201,037 M_n=35,019
306	283 (40)	0.001	75	1.972	0.89	M_w=192,916 M_n=29,688
307	280 (40)	0.001	75	2.889	0.24	M_w=190,515 M_n=26,383
308	284 (20)	0.001	75	2.81	0.36	M_w=141,792 M_n=32,587
309	285 (40)	0.001	75	1.199	1.74	M_w=124,094 M_n=32,098

条件:溶媒はシクロヘキサンであり、溶液の体積は 10mL である。75℃、4.1MPa、16 時間

[a] 担持触媒上のニッケルの理論最大

【０３６３】

【表７３】

表 57

VTEoS/エチレンの共重合

実施例	触媒に関する実施例番号 (重量 mg)	Ni[a] ミリモル	温度 (℃)	収量 (g)	VTEoS モル% (^{1}H NMR による)	M.W.
310	286 (20)	0.001	75	1.876	0.37	M_w=125,440 M_n=26,682
311	287 (20)	0.001	75	1.395	0.89	M_w=96,857 M_n=16,000

条件: シクロヘキサン 9mL、VTEoS 1mL、4.1MPa、16 時間

[a] 担持触媒上のニッケルの理論最大

【０３６４】

実施例３１２

触媒の合成

ＳＭＡＯ（１２重量％Ａｌ）の０．５ｇのサンプルを６．９ｇのトルエンおよびＣ（０．０２５ミリモル、１３ｍｇ）が入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、３０分にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で１時間にわたり乾燥させた。単離：０．５０５ｇ。

【０３６５】

実施例３１３

触媒の合成

ＳＭＡＯ（１２重量％Ａｌ）の０．５ｇのサンプルを６．９ｇのトルエンおよびＤ（０．０２５ミリモル、３５ｍｇ）が入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、３０分にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で１時間にわたり乾燥させた。単離：０．５２９ｇ。

【０３６６】

実施例３１４～３２４

重合

実施例３１３および実施例３１４の触媒を重合において用いた。結果を表５８および５９で示している。

【０３６７】

【表７４】

表 58

VTMoS/エチレンの共重合

実施例	触媒に関する実施例番号	温度 (℃)	圧力 (MPa)	VTMoS (mL)	収量 (g)	VTMoS モル% (^{1}H NMR による)	M.W.
314	312	75	4.1	1	2.589	0.40	Mw=149,226 Mn=17,759
315	312	75	4.1	2	1.773	0.43	Mw=120,855 Mn=22,764
316	312	60	4.1	1	2.134	0.61	Mw=233,796 Mn=35,108
317	312	60	4.1	2	2.757	N.D.	Mw=258,337 Mn=35,377
318	312	60	2.7	1	2.131	0.05	Mw=281,915 Mn=27,300
319	312	60	2.7	2	3.321	0.31	Mw=279,599 Mn=30,742
320	312	90	4.1	1	2.321	0.81	Mw=104,642 Mn=10,174
321	312	90	4.1	2	4.552	1.32	Mw=102,929 Mn=13,930

条件：溶媒＝シクロヘキサン、溶液の体積は合計 10mL である。触媒の重量は 20mg である。0.001 ミリモルのFeは担持触媒上の鉄の理論最大である、16 時間。

【０３６８】

【表７５】

表 59

ガラスバイアル内の VTEoS/エチレンの共重合

実施例	触媒に関する実施例番号	溶媒	モノマー	収量 (g)	VTEoS モル% (^{1}H NMR による)	M.W.
322	313	シクロヘキサン (9.5mL)	VTEoS (0.5mL)	2.752	0.12	Mw=65,681 Mn=10,130
323	313	シクロヘキサン (9.5mL)	VTEoS (0.5mL)	3.64	0.22	Mw=96,211 Mn=10,177
324	313	メチルシクロヘキサン (5mL)	VTEoS (5mL)	2.128	0.39	Mw=160,373 Mn=23,368

条件：90℃、2.73MPa、16 時間、触媒の重量は、20mgである。0.001 ミリモルのFeは担持触媒上の鉄の理論最大である

【０３６９】

実施例３２５

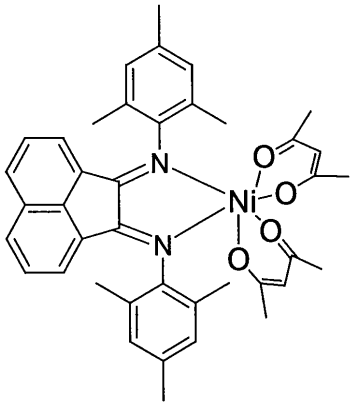
担持触媒の合成
ＳＭＡＯ（Ｇｒａｃｅ２４０９、１４重量％Ａｌ）の１．５ｇのサンプルを７ｇのトルエンおよび１３３ｍｇのＳＳ（１４３７ｇ／モル）が入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、１時間にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回、その後、ペンタン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。収量：１．５０３ｇの黒っぽい固体。

【０３７０】

実施例３２６
担持触媒の合成
ＳＭＡＯ（Ｇｒａｃｅ２４０９、１４重量％Ａｌ）の１．５０ｇのサンプルを７ｇのトルエンおよび５０ｍｇのＡが入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、３０分にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回、その後、ペンタン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。収量：１．４４１ｇの黒っぽい固体。

【０３７１】

【化４３】



UU

【０３７２】

実施例３２７
ＵＵの合成
Ｎｉ（ａｃａｃ）$_2$（０．７７ｇ、２５６．９１ｇ／モル）、ビス（メシチルイミノ）アセナフトキノン（１．２５ｇ、４１６．５６ｇ／モル）およびＮａＢＦ$_4$（０．３３ｇ、１０９．７９）を２０ｍＬのジクロロメタンと５０ｍＬのＲＢフラスコ内で組み合わせた。溶液を１５０ｍＬのメタノールが入った３００ｍＬの丸底フラスコに移送した。溶媒を真空下で除去し、トルエンを残留物に添加した。溶液を濾過し、白色結晶固体を濾材上で回収した。トルエンを濾液から除去して１．５６４ｇの金色－褐色の固体を回収した。サンプルを^{19}Ｆ　ＮＭＲのために提出し、^{19}Ｆ共鳴を示さなかった。ジクロロメタンの緩慢な蒸発によって結晶を成長させた。Ｘ線結晶構造分析によると、ＵＵとして示された構造が判明した。

【０３７３】

実施例３２８
担持触媒の合成
ＳＭＡＯ（Ｇｒａｃｅ２４０９、１４重量％Ａｌ）の１．５０ｇのサンプルを７ｇのトルエンおよび５２ｍｇのＵＵが入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、３０分にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回、その後、ペンタン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。収量：１．４３４ｇの黒っぽい固体。

【０３７４】

実施例３２９～３３１

エチレンとＶＴＥｏＳの共重合
すべての重合をシクロヘキサン中で４５０ｍＬジャケット付きオートクレーブ内で７５℃において行った。無水シクロヘキサン（１０２．５ｍＬ）中のＶＴＥｏＳ（２２．５ｍＬ）の溶液を隔壁蓋付き丸底フラスコから乾燥窒素パージ済みオートクレーブに金属管によって移送した。ドライボックス内で、両端に圧力継手および底にバルブを備えた短い区画のＩＤ０．６ｃｍのチューブからなる添加チューブに固体担持触媒を２ｍＬのシクロヘキサン中のスラリーとして添加した。触媒を含むチューブの上に、両端にＧｖａｌｂｅおよび圧力継手を備えた５０ｍＬの金属ボンベを取り付け、チューブに５０ｍＬの追加シクロヘキサンを投入した。すべてのバルブを閉じ、窒素でパージしつつ、この添加装置を底でオートクレーブに、および上でエチレンラインに接続した。３回の連続圧力／ベントサイクルによってオートクレーブをエチレン０．３５ＭＰａまでパージした。その後、オートクレーブを７５℃に加熱し、エチレン圧力を３．８６ＭＰａに調節した。添加チューブから触媒をエチレン４．１４ＭＰａにより圧力注入することにより反応を開始させた。圧力を重合および反応中に４．１４ＭＰａに維持し、オートクレーブを室温に迅速に冷却し過剰のエチレンをベントすることにより反応を止めた。ポリマースラリーをブレンダー内で７５０ｍＬの無水ＭｅＯＨに注いだ。数分混合後、混合物を焼結ガラスフリット濾材上で濾過した。ポリマーを無水メタノールの３回の５０ｍＬ部分で濾材上で洗浄し、ポリマーを室温で真空で一晩乾燥させた。反応の詳細およびキャラクタリゼーションを表６０にまとめている。

【０３７５】

【表７６】

表60

Copolymers Made with SMAO 支持触媒からなるコポリマー

実施例番号	実施例番号の触媒	触媒量 (mg) [μモル Ni]	反応時間 (分)	収量 (g) [Niグラム当たりのポリエチレン kg]	MI	GPC Mw [PDI]	^{1}H NMR 分岐 1000CH_2 当たりの CH_3)	VTEoS 組み込み (重量%)	DSC T_m & 融解熱
329	325	203 [11.6]	88	20.2 [29.7]	1.2	102,097 [4.92]	10.7	1.29	128.7℃ 159 J/g
330	326	229 [11.6]	132	8.66 [12.7]	無流動	105,831 [4.90]	11.1	2.07	128.0℃ 147 J/g
331	328	234 [11.6]	96	2.70 [4.0]	無流動	126,083 [5.23]	10.6	1.53	129.1℃ 140.2 J/g

【０３７６】

実施例３３２～３３７
種々の共触媒を用いるエチレンとビニルシランの結晶質コポリマーの調製
材料および一般手順
Ｂ（C_6F_5）$_3$、［ＨＮＭｅ$_2$Ｐｈ］［Ｂ（C_6F_5）$_4$］およびＬｉ［Ｂ（C_6F_5）$_4$］（Et_2O）$_x$はＢｏｕｌｄｅｒ Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃから購入した。ＡｌＭｅ（ＢＨＴ）$_2$は文献（Ｓｈｒｅｖｅ，Ａ．Ｐ．；Ｍｕｌｈａｕｐｔ，Ｒ．；Ｆｕｌｔｚ，Ｗ；Ｃａｌａｂｒｅｓｅ，Ｊ．；Ｒｏｂｂｉｎｓ，Ｗ．；Ｉｔｔｅｌ，Ｓ．Ｄ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ１９８８，７，４０９）の方法によって調製した。［$AlMe_2$（Et_2O）$_2$］$^+$［ＭｅＢ（C_6F_5）$_3$］$^-$は文献（（ａ）Ｋｌｏｓｉｎ，Ｊ；Ｒｏｏｆ，Ｇ．Ｒ．；Ｃｈｅｎ，Ｅ．Ｙ．－Ｘ．；Ａｂｂｏｕｄ，Ｋ．Ａ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ２０００，１９，４６８４、（ｂ）Ｋｌｏｓｉｎ，Ｊ．ＰＣＴ国際出願ＷＯ００１１００６号（Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ．））の方法によって調製した。ビニルシランコモノマー（Ａｌｄｒｉｃｈ Ｓｕｒｅ／Ｓｅａｌ（商標））は活性化５Ａモレキュラーシーブ上に貯蔵し、使用の直前に活性度１塩基性アルミナに通した。シクロペンテン（Ａｌｄｒｉｃｈ、９９％）は、活性化５Ａモレキュラーシーブを含むカラム、続いて、活性化中和アルミナのカラムに通し、引き続き、ナトリウム上で１６時間にわた

り還流し、その後、窒素下で注意深く蒸留することにより精製した。

【０３７７】

すべての重合は、４５０ｍＬジャケット付きオートクレーブ内でＢを用いてエチレンの４．１４ＭＰａ一定圧力および６０℃で行った。混合速度は１２００ＲＰＭであった。オートクレーブを室温に迅速に冷却し未反応エチレンをベントすることにより反応を止めた。ポリマーのＤＳＣは、２つの熱間で１０℃／分の制御された冷却を用いて１０℃／分で－２０℃から１７５℃までの２つの熱で行った。Ｔｍおよび融解熱を第２の熱に関して記録した。分子量は、ＲＩ検出器を用いてポリスチレン標準に対する１３５℃での１，２，４－トリクロロベンゼン中でのＧＰＣによって決定した。ビニルシラン組み込みおよび水素分岐は、^{1}Ｈ　ＮＭＲの積分によって決定した。ＭＩ（ｇ／１０分）は、２．１６ｋｇの分銅を用いて１９０℃で決定した。分析を含む重合の結果を表６１に示している。

【０３７８】

実施例３３２

ドライボックス内で、Ｌｉ［Ｂ（C_6F_5）$_4$］（Et_2O）（ｎ＝約２．５、３．０ｍＬのシクロペンゼン中の０．０９０ｇ）、Ｂ（C_6F_5）$_3$（３．０ｍＬのトルエン中の０．０９０ｇ）およびＢ（１．０ｍＬのトルエン中の０．００８５ｇ）の原液を調製した。Ｌｉ［Ｂ（C_6F_5）$_4$］（Et_2O）（０．３４３ｍＬ、４モル当量／Ｎｉ）およびＢ（C_6F_5）$_3$（０．２６０ｍＬ、５モル当量／Ｎｉ）のアリコートをトルエン（２８３ｍＬ）とＶＴＥｏＳ（１５ｍＬ）の混合物に添加した。この溶液をゴム隔壁蓋付きＲＢフラスコから乾燥オートクレーブに金属管によって窒素パージ下で移送した。ドライボックス内で、Ｎｉ触媒（０．２３６ｍＬ、３．０８μモル）のアリコートを２．０ｍＬの乾燥トルエンに溶解し、バルブ付き小金属触媒添加チューブに入れた。接続を維持しつつ、正圧窒素パージを用いて触媒添加チューブをオートクレーブに取り付けた。オートクレーブをエチレンでパージし、その後、反応温度に加熱し、エチレンで加圧した。Ｎｉ触媒溶液が反応器に流入することを可能にする触媒添加チューブの下方バルブを開けることにより重合を開始させた。反応時間は９４分であった。ポリマーの仕上げ：ポリマースラリーをブレンダー内で７５０ｍＬの無水ＭｅＯＨに注いだ。数分にわたる混合後に、混合物を焼結ガラスフリット濾材上で濾過した。ポリマーを無水ジエチルエーテルの３回の５０ｍＬ部分で濾材上で洗浄し、ポリマーを室温において真空で一晩乾燥させた。収量：２７．９ｇの白色固体。^{13}Ｃ　ＮＭＲ分岐分析（１０００CH_2当たり）：全分岐（１１．０）、Ｍｅ（７．７）、Ｅｔ（０．９）、Ｐｒ（０．６）、Ｂｕ（０．６）、$\geq$Ａｍ（１．３）。Ｓｉとコポリマー主鎖との間の（CH_2）$_n$基の割合：ｎ＝０（５３．９％）、ｎ＝１（２５．８％）、ｎ＝２（９．６％）、ｎ＝３（１０．４％）、ｎ$\geq$４（０．３％）。

【０３７９】

実施例３３３

シクロペンテンの存在下での触媒の予備開始

ドライボックス内で、Ｌｉ［Ｂ（C_6F_5）$_4$］（Et_2O）（ｎ＝約２．５、５．０ｍＬのジエチルエーテル中の０．０５０ｇ）ＭｅＡｌ（ＢＨＴ）$_2$（１２．０ｍＬのジエチルエーテル中の０．０９６ｇ）および触媒／シクロペンテン（５．３６ｍＬのジエチルエーテル中の０．０１１１ｇのＢおよび０．０５０ｍＬのシクロペンテン）の原液を調製した。Ｌｉ［Ｂ（C_6F_5）$_4$］（Et_2O）（１．８ｍＬ、５．４モル当量／Ｎｉ）およびＭｅＡｌ（ＢＨＴ）$_2$（１．２ｍＬ、５．２モル当量／Ｎｉ）のアリコートを３００ｍＬのＲＢフラスコに添加し、エーテルを放置して蒸発させた。１４６ｍＬのトルエン中のＶＴＥｏＳ３．８ｍＬの溶液をメスシリンダー内で調製した。この溶液の１２ｍＬをＲＢフラスコに添加し、その後、１．２ｍＬの触媒／シクロペンテン原液（４．０μモルＮｉ）を添加した。混合後、溶液を５分にわたり静置し、その後、トルエン／ＶＴＥｏＳ溶液の残りを添加した。前もって活性化された触媒およびコモノマーの溶液をゴム隔壁蓋付き丸底フラスコから乾燥オートクレーブに金属管によって窒素パージ下で移送した。３回の連続圧力／ベントサイクルによってオートクレーブをエチレン０．３５ＭＰａまでパージ

した。その後、オートクレーブを６０℃に加熱し、エチレン圧力を４．１４ＭＰａに調節した。反応時間は１．６時間であった。濾材上でポリマーを洗浄するためにジエチルエーテルでなく無水ＭｅＯＨを用いたことを除いて実施例３３２に従ってポリマーを仕上げた。収量：１３．１ｇの白色固体。

【０３８０】

実施例３３４

実施例３３２で用いた温度および圧力で、［（CH_3）$_2$ＰｈＮＨ］$^+$［Ｂ（C_6F_5）$_4$］$^-$（１．０モル当量／Ｎｉ）、ＶＴＥｏＳ（３．８ｍＬ）およびトルエン（１４６ｍＬ）を含むオートクレーブに２．０ｍＬのトルエン中の触媒（３．１μモルＮｉ）の溶液を添加することにより重合を開始させた。反応時間は１．５時間であり、ポリマーの仕上げは実施例３３３と同じであった。収量：１６．５ｇの白色粉末。

【０３８１】

実施例３３５

オレフィンの存在しない状態で予備開始された触媒

ドライボックス内で、３００ｍＬの丸底フラスコにトルエン（１２ｍＬ）、ＶＴＥｏＳ（３．８ｍＬ）、Ｂ（４．６μモル）および［ＡｌＭｅ$_2$（Et_2O）$_2$］$^+$［ＭｅＢ（C_6F_5）$_3$］$^-$（１．０モル当量／Ｎｉ）を投入した。５分にわたり静置後に、活性化触媒溶液を１３８ｍＬの追加トルエンで希釈した。オートクレーブへの溶液の移送、重合および仕上げを実施例３３３に従って行った。反応時間は０．５時間であった。収量：１６．４ｇの白色粉末。

【０３８２】

実施例３３６

重合手順は、Ｂ（３．１μモル）、共触媒Ｌｉ［Ｂ（C_6F_5）$_4$］（Et_2O）$_n$（５モル当量／Ｎｉ）およびＢ（C_6F_5）$_3$（５モル当量／Ｎｉ）、トルエン（１４３ｍＬ）およびＶＴＥｏＳの代わりにビニルジメチルエトキシシラン（Ｕｎｉｔｅｄ　Ｃｈｅｍ　Ｔｅｃｈ．、７．５ｍＬ）を用いて、実施例１２と本質的に同じであった。反応時間は１時間であった。収量：１０．８ｇの白色粉末。

【０３８３】

実施例３３７

シクロヘキサン中の重合

ドライボックス内で、Ｂ（４．６μモル）を２．０ｍＬの無水シクロヘキサンに溶解させ、触媒添加チューブ内に入れた。共触媒［（CH_3）$_2$ＰｈＮＨ］$^+$［Ｂ（C_6F_5）$_4$］$^-$（１．０モル当量／Ｎｉ）を０．５ｍＬのクロロベンゼンに溶解させ、１．２５モルのＶＴＭｏＳを含む３００ｍＬＲＢフラスコに添加した。混合後、溶液を１４６ｍＬの無水シクロヘキサンで希釈した。重合を実施例３３２に従って行った。反応時間は０．５時間であり、ポリマーの仕上げは実施例３３３と同じであった。収量：１９．６ｇの白色粉末。

【０３８４】

【表７７】

表61

高結晶度ポリマー

実施例番号	共触媒 (モル当量/Ni)	ビニルシラン [体積%]	収量 (g) [Niグラム当たりのポリエチレンkg]	MI	Mw [PDI]	^{1}H NMR 分岐 1000CH_2 当たりの CH_3)	ビニルシラン組み込み (モル%)	DSC T_m & 融解熱
332	$B(C_6F_5)_3$ (5) $Li[B(C_6F_5)_4]$ (4)	VTEoS [5]	155	2.6	67,100 [2.29]	10.7	0.44	118℃ 146 J/g
333	$MeAl(BHT)_2$ (5.2) $Li[B(C_6F_5)_4]$ (5.4)	VTEoS [2.5]	56		71,300 [1.98]	10.5	0.21	120.3℃ 142 J/g
334	$[(CH_3)_2PhNH]$ $[B(C_6F_5)_4]$ (1)	VTEoS [2.5]	91	3.2	70,800 [2.11]	11.4	0.22	120.5℃ 145 J/g
335	$[(CH_3)_2Al(OEt_2)_2]$ $[MeB(C_6F_5)_3]$ (1)	VTEoS [2.5]	61	0.93	91,900 [2.37]	10.0	0.19	123.9℃ 162 J/g
336	$B(C_6F_5)_3$ (5) $Li[B(C_6F_5)_4]$ (5)	* [5]	59	3.2	58,100 [1.77]	13.4	0.26	120.7℃ 145 J/g
337	$[(CH_3)_2PhNH]$ $[B(C_6F_5)_4]$ (1)	VTMoS [0.83]	73	2.0		11.5	0.19	

* CH_2=$CHSiMe_2$(OEt)

【０３８５】

実施例３３８

エチレンと$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OMe)_2(CH=CH_2)$の共重合実施例３３２に記載された手順を用いて共触媒Ｌｉ［Ｂ（C_6F_5）$_4$］（Et_2O）（５モル当量／Ｎｉ）およびＢ（C_6F_5）$_3$（５モル当量／Ｎｉ）ならびにコモノマー$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OMe)_2(CH=CH_2)$（１５．０ｇ）のトルエン溶液（１３０ｍＬ）を含む８０℃、エチレン４．１４ＭＰａで保持された４５０ｍＬのオートクレーブに２．０ｍＬのトルエン中のＢ（３．８５μモル）の溶液を添加した。温度を制御する前に、触媒の添加後約３０秒にわたり８７℃への発熱があった。重合中に圧力を４．１４ＭＰａに維持した。オートクレーブを室温に迅速に冷却し、過剰のエチレンをベントすることにより、２時間後に反応を止めた。ポリマースラリーをブレンダー内で３００ｍＬの無水ＭｅＯＨに注いだ。数分混合後、混合物を焼結ガラスフリット濾材上で濾過した。ポリマーを無水メタノールの３回の５０ｍＬ部分で濾材上で洗浄した。濾過したポリマーを蓋付き容器内で乾燥窒素によりフラッシュして過剰のＭｅＯＨを除去し、その後、室温で真空で一晩乾燥させた。未反応ビニルシランのすべてが除去されたことを確実にするために、ポリマーを無水ＭｅＯＨで６時間にわたりソックスレーで抽出し、その後上の通り乾燥させた。反応の詳細およびポリマーのキャラクタリゼーションを表６２にまとめている。

【０３８６】

実施例３３９

エチレンと$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OMe)_2(CH=CH_2)$の共重合ドライボックス内で、１５ｇの$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OMe)_2(CH=CH_2)$を１４０ｍＬの無水トルエンに溶解させた。２ｍＬのクロロベンゼン中のＬｉ［Ｂ（C_6F_5）$_4$］（Et_2O）（５モル当量／Ｎｉ）およびＢ（C_6F_5）$_3$（５モル当量／Ｎｉ）の溶液を添加し、その後、触媒Ｈ（１．０ｍｇ、０．８２μモル）のクロロベンゼン原液の２７０μｌのアリコートを添加した。この混合物を金属管によって乾燥窒素が充填された４５０ｍＬのオートクレーブに移送し、重合および仕上げを実施例３３３の手順に従って８０℃およびエチレン４．１４ＭＰａで行った。反応時間は１時間であった。反応の詳細およびキャラクタリゼーションを表６２にまとめている。

【０３８７】

【表７８】

表 62

$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OMe)_2(CH=CH_2)$のコポリマー

実施例番号	収量 (g) [Niグラム当たりのポリエチレンkg]	MI	GPC Mw [PDI]	^{1}H NMR 分岐 1000CH_2 当たりの CH_3)	ビニルシラン組み込み (重量%)	DSC T_m & 融解熱
252	208 [89]	2.7	70,500 [2.01]	10.4	1.46#	120.6℃ 137 J/g
338	27.9 [123]	38.2	33,800 [2.28]	26.4	1.86	109.1℃ 107 J/g
339	2.73 [57]	68	105,831 [4.90]	9.1	0.50	125.5℃ 159 J/g

実施例 252:VTEoS コモノマー（弗素なし）、反応条件 60℃、エチレン 4.14MPa

【０３８８】

実施例３４０

ポリマーの表面の特性分析

アセトン中のＩｒｇａｎｏｘ（商標）１０１０の２％溶液で２回濾材上で洗浄し、その後室温において真空で一晩乾燥させることにより、フィルムをプレスするために用いられたポリマーを酸化防止剤で処理した。Ｐａｓａｄｅｎａ（商標）プレス内で１４０℃において１分にわたり６９ＭＰａでＰＴＦＥシート間でプレスすることにより、ポリマーのフィルムを調製した。フィルムはＰＴＦＥから容易に除去され、フィルムの一片を切り出し、ガラススライド上に置き、スライドにおいて、フィルムの一片を１４０℃に１分にわたり加熱し、外側表面を空気に対して強化するようにした。水、CH_2I_2およびヘキサデカンの前進接触角を強化されたポリマーフィルム上で測定した。調和平均法（「Ｐｏｌｙｍｅｒ ａｎｄ Ｉｎｔｅｒｆａｃｅ Ａｄｈｅｓｉｏｎ」，Ｓｏｕｇｅｎｇ Ｗｕ，Ｍａｒｃｅｌ Ｄｅｋｋｅｒ，Ｉｎｃ．，１９８２）によってフィルムの表面張力を計算するために水およびCH_2I_2の接触角を用いた。結果を表６３にまとめている。

【０３８９】

【表７９】

表 63

表面測定:接触角および計算表面張力

実施例番号	ビニルシラン組み込み (重量%)	珪素含有率 (重量%)	弗素含有率 (重量%)	H_20 接触角 (°)	CH_2I_2 接触角 (°)	表面張力 (ダイン /cm)	ヘキサデカン接触角 (°)
252	1.46	0.216	0^	101.0 ± 0.8	55.5 ± 0.2	33.6	12.4 ± 0.7
338	1.86	0.093	1.06	104.2 ± 0.6	63.0 ± 1.3	30.1	19.3 ± 1.2
339	0.50	0.025	0.29	108.1 ± 1.2	43.9 ± 1.4	#	13.6 ± 0.4

^ ビニルトリエトキシシランコモノマーで製造された対照サンプル

#:溶液が調和平均による計算に対して確認されなかった

【０３９０】

ホモポリエチレンの表面エネルギーは、分岐の量および分子量に応じて３３．７～３６．８までの範囲である（「ｐｏｌｙｍｅｒ Ｈａｎｄｂｏｏｋ，３ｒｄ Ｅｄｉｔｉｏｎ」，Ｅｄｉｔｅｄ ｂｙ Ｊ．Ｂｒａｎｄｕｐ ａｎｄ Ｅ．Ｈ．Ｉｍｍｅｒｇｕｔ，Ｗｉｌｅｙ Ｉｎｔｅｒｓｃｉｅｎｃｅ，１９８９，ｐａｇｅ ＶＩ／４１４）。従って、ビニ

ルトリエトキシシランコモノマー（実施例２５２）は、ホモポリエチレンに関する範囲の低端での表面張力を有する。しかし、しかし、ビニルトリエトキシシランコモノマーの零でないヘキサデカン接触角によって、ビニルトリエトキシシランコモノマーは、ヘキサデカンによって濡れる（すなわち、接触角が０である）ホモポリエチレンとは区別される。ヘキサデカン接触角は、表面のどんな非炭化水素含有率にも特に影響を受けやすい。実施例３３８の低い表面張力および実施例３３８および３３９の零でないヘキサデカン接触角は、ホモポリエチレンより低い表面張力を有する部分弗素化表面と一致している。

【０３９１】

実施例３４１

エチレンとＶＴＥｏＳの共重合

実施例２１の手順に従って６０℃およびエチレン４．１４ＭＰａでシクロヘキサン中のエチレンおよびＶＥＴｏＳ（２．５体積％）を共重合するために実施例１９４の担持触媒（２５０ｍｇ、１５０μモルＮｉ）を用いた。反応時間は１９４分であった。収量：３１．２ｇの均一球状白色ポリマー粒子（Ｎｉグラム当たり３５．４ｋｇのコポリマー）。金属オートクレーブ表面には検出可能な汚れがなかった。ＤＳＣ（第２の熱、１０℃／分）：Ｔｍ＝１２１．７℃、１３７Ｊ／ｇ。ＧＰＣ（１３５℃、ＴＣＢ、ＲＩ検出器、ポリスチレンに対する）：Ｍｗ＝１１５，８００、ＰＤＩ＝２．６６。ＭＩ（ｇ／１０分、２１６０ｋｇ、１９０℃：無流動、^{1}Ｈ　ＮＭＲ分岐：１０００ＣＨ$_2$当たり１８．９のＣＨ$_3$。^{1}Ｈ　ＮＭＲ積分による重量％ＶＴＥｏＳ：０．４５。

【０３９２】

実施例３４２～３５１

エチレンビニルシラン共重合のための一般手順

窒素パージしたドライボックス内で、気体入り口を備えたガラスインサートに規定量のシクロヘキサン、ビニルシランおよびＤＤを装填した。バイアルにグリースを塗り、蓋をした。その後、バイアルをドライボックス内部の反応器に入れた。その後、反応器を密封し、ドライボックスから取り出し、所望のエチレン圧下に置き、機械的に振とうした。指定反応時間後に、エチレン圧を解除し、バイアルを反応器から取り出した。ＭｅＯＨ（～２０ｍＬ）の添加によってポリマーを沈殿させた。少量のトリエチルアミンを溶液に添加した。メタノール溶液をポリマーからデカントして除き、その後、より多くのメタノールでポリマーを洗浄した。前もって秤量したバイアルにポリマーを移送し、真空下で数日にわたり乾燥させた。その後、ポリマーの収率およびキャラクタリゼーションを得た。^{13}Ｃ　ＮＭＲスペクトルをＣｒ（ａｃａｃ）$_3$なしで試験した。条件および結果を表６４に示している。表６５は、これらの実施例のポリマーの幾つかに関する^{13}Ｃ　ＮＭＲ分岐分析を示している一方で、表６６は、やはり表６５に記載したポリマーに関する間隔分析「ｎ」を示している。

【０３９３】

【表８０】

表 64

シクロヘキサン中での 16 時間にわたる DD によるエチレンと

ビニルシランの共重合(合計体積のビニルシラン＋シクロヘキサン=10mL)

実施例	DD ミリモル	ビニルシラン mL	温度 °C (圧力、kPa)	収量 g	コモノマー組み込みモル%[a]	M.W.	Sol.[b]	全 Me[a]
342	0.0025	VTEoS 1.11	30 (690)	0.37	1.6	M_w=19,861; M_n=7,985	S	119.6
343	0.0025	VTMoS 0.8	30 (690)	0.63	1.7 1.7 (^{13}C)	M_w=7,540; M_n=1,933	S	119.5 86.8[c] (^{13}C)
344	0.01	VTEoS 1.11	60 (1380)	2.20	0.8	M_w=24,120; M_n=9,287	S	118.3
345	0.005	VTEoS 1.11	60 (1380)	0.51	0.9	M_w=25,390; M_n=11,799	S	122.4
346	0.0025	VTEoS 1.11	60 (1380)	0.16	0.8	M_w=30,059; M_n=13,316	S	122.3
347	0.0025	VTMoS 0.8	60 (1380)	0.07	0.9	—	—	121.6
348	0.02	VTMoS 2	60 (1380)	4.11	2.1 1.9 (^{13}C)	M_w=5,765; M_n=1,857	S	113.6 80.0[d] (^{13}C)
349	0.02	VTMoS 5	60 (1380)	1.55	4.1 3.7 (^{13}C)	M_w=3,320; M_n=1,051	S	103.3 71.0[e] (^{13}C)
350	0.02	VTMoS 10	60 (1380)	0.64	5.9 5.8 (^{13}C)	M_w=2,602; M_n=989	S	94.8 61.7[f] (^{13}C)
351	0.02	VTMoS[g] 1	60 (1380)	0.79	1.24[g]	M_w=10,393; M_n=3,704	S	—

[a] 特に指示がない限り ^{1}H NMR 分光分析から得られたデータ。[b] Sol:135℃での TCB へのコポリマーの溶解度。S=全く可溶性または若干量のみの不溶性材料。P=部分的に可溶性、例えば、多少の不溶性材料が存在する。[C] 1B1=21.1%および 1B2=34.5%、[d] 1B1=20.98%および 1B2=1.07%、[e] %1B1=23.8%および%1B2=34.85%、[f] 1B1=18.34%および 1B2=1.77%。これらは、分岐構造上の分岐の%である。これらの記号の説明については WO9623010 号を参照すること。[g] EPGEA(1mL)はターモノマーとして存在した(8mL のシクロヘキサンを用いた):4.16%IC EPGEA 組み込みおよび 1.06%EOC EGPEA 組み込み。

【０３９４】

【表８１】

表 65

実施例	全 Me	Me	Et	Pr	Bu	Hex+ & eoc	Am+ & eoc	Bu+ & eoc
343	86.8	28.6	1.8	2.8	14.1	32.4	3.8	53.6
348	80.0	26.9	0	2.8	13.9	33.4	38.9	5.0
349	71.0	22.5	0	3.5	11.7	26.9	39.0	45.1
350	61.7	22.0	0	2.3	16.1	23.7	38.6	37.4

【０３９５】

【表８２】

表 66

実施例	n=0 %	n=1 %	n=2 %	n=3 %	n=4+ %
343	Nd[a]	Trace	29.4	12.7	57.9
348	Nd[a]	5.4	25.3	16.1	53.2
349	Nd[a]	Trace	29.8	15.9	54.3
350	Nd[a]	3.5%	17.8%	17.1%	61.6%

[a] 決定せず;他の共鳴と重なる

【０３９６】

実施例３５２～３５４

１－ヘキセン／ＶＴＭｏＳ共重合のための一般手順

窒素パージしたドライボックス内で、ガラスバイアルに規定量の１－ヘキセン、ＶＴＭｏＳおよびＤＤを装填した。ガラスバイアルに蓋をした。ガラスバイアルをドライボックス内部のメカニカルシェーカー上に置き、ドライボックスでガラスバイアルを～１ヶ月にわたり振とうした。その後、バイアルをドライボックスから取り出し、ＭｅＯＨ（～１５ｍＬ）の添加によってポリマーを沈殿させた。少量のトリエチルアミンを溶液に添加した。その後、メタノール溶液をポリマーからデカントして除き、その後、ポリマーをヘキサンに溶解させた。ポリマーをメタノール中で再沈殿させ、メタノール／ヘキサン溶液をポリマーからデカントして除いた。もう一度、ポリマーをヘキサンに溶解させ、メタノール中で再沈殿などをさせた。真空下で数日にわたりポリマーを乾燥させた。その後、ポリマーの収率およびキャラクタリゼーションを得た。^{13}Ｃ　ＮＭＲスペクトルをＣｒ（ａｃａｃ）$_3$なしで試験した。条件および結果を表６７に示している。^{13}Ｃ　ＮＭＲ分岐分析を表６８に示しており、ポリマー鎖分岐点と珪素原子との間の間隔「ｎ」の値を表６９に示している。

【０３９７】

【表８３】

表 67

Pd触媒 DD による1-ヘキセンとVTMoSの共重合(合計体積のビニルシラン+1-ヘキセン=10mL)

実施例	VTMoS mL	収量 g	コモノマー組み込みモル%[a]	M.W.	Sol.[b]	全 Me[a]
352	0.2	2.16	1.4 1.5 (^{13}C)	M_w=30,989; M_n=6,858	S	109.4 107.1(^{13}C)
352	0.5	2.00	2.8 2.9(^{13}C)	M_w=18,395; M_n=5,565	S	112.0 109.0(^{13}C)
354	1	1.69	5.0 5.1(^{13}C)	M_w=8,670; M_n=3,328	S	104.3 99.6(^{13}C)

[a] 特に指示がない限り ^{1}H NMR 分光分析から得られたデータ。[b] Sol:135℃でのTCBへのコポリマーの溶解度。S=全く可溶性または若干量のみの不溶性材料。P＝部分的に可溶性、例えば、多少の不溶性材料が存在する。

【０３９８】

【表８４】

表 68

実施例	全 Me	Me	Et	Pr	Bu	Hex+ & eoc	Am+ & eoc	Bu+ & eoc
352	107.1	72.9	1.0	1.2	11.7	18.5	18.9	32.1
353	109.0	73.4	1.9	1.3	12.1	17.1	22.7	32.3
354	99.6	67.8	1.1	1.4	21.3	15.2	22.7	29.2

【０３９９】

【表８５】

表 69

実施例	n=0 %	n=1 %	n=2 %	n=3 %	n=4+ %
352	Nd	Nd	Nd	43.1	56.9
353	Nd	Nd	Nd	16.4	83.6
354	Nd	Nd	23.8	14.1	62.1

[a] Nd:検出せず／トレース

【０４００】
実施例３５５
シリカ担持触媒の合成
乾燥させたＳｙｌｏｐｏｌ（商標）９４８（窒素下で５００℃で焼成したもの）の１．５０ｇのサンプルを１０ｇのトルエン、７８ｍｇのＢ（C_6F_5）$_3$および１９ｍｇのNMe_2Phが入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、１時間にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回リンスし、ペンタン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。単離した固体を１０ｇのトルエンおよびＢのサンプル（０．０７５ミリモル、４９ｍｇ）が入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、３０分にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回リンスし、ペンタン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。収量：１．５６６ｇの黒っぽい固体。
【０４０１】
実施例３５６
シリカ担持触媒の合成
乾燥させたＳｙｌｏｐｏｌ（商標）９４８（窒素下で５００℃で焼成したもの）の１．５ｇのサンプルを１０ｇのトルエン、７８ｍｇのＢ（C_6F_5）$_3$および１９ｍｇのNMe_2Phが入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、１時間にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回リンスし、ペンタン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。単離した固体を１０ｇのトルエンおよびＲＲのサンプル（０．０７５ミリモル、５３ｍｇ）が入ったバイアルに添加した。サンプルバイアルに蓋をし、３０分にわたり機械的に振とうした。スラリーを濾過し、トルエン（１０ｍＬ）で３回リンスし、ペンタン（１０ｍＬ）で３回リンスし、真空下で３０分にわたり乾燥させた。収量：１．５６６ｇの黒っぽい固体。
【０４０２】
実施例３５７
エチレンとＶＴＭｏＳの共重合
実施例１７２の手順に従う７５℃およびエチレン圧４．１４ＭＰａでのシクロヘキサン（１５０ｍＬの全体積）中のエチレンとＶＴＭｏＳ（５．０体積％）の共重合のために実施例３５５の担持触媒（２００ｍｇ、９．５７μモルＮｉ）を用いた。収量：１０．９ｇの白色粉末。詳細およびポリマーのキャラクタリゼーションを表７０にまとめている。
【０４０３】
実施例３５８
エチレンとＶＴＥｏＳの共重合
実施例１７２の手順に従う７５℃およびエチレン圧４．１４ＭＰａでのシクロヘキサン（１５０ｍＬの全体積）中のエチレンとＶＴＥｏＳ（５．０体積％）の共重合のために実施例３５６の担持触媒（１３２ｍｇ、６．３μモルＮｉ）を用いた。収量：３．４４ｇの白色粉末。詳細およびポリマーのキャラクタリゼーションを表７０にまとめている。
【０４０４】
実施例３５７および３５８で単離された粉末の粒子サイズ分布をサイズ範囲が０．０４～２０００マイクロメートルのＢｅｃｋｍａｎ　Ｃｏｕｌｔｅｒ　ＬＳ２３０（レーザー回折装置）で測定した。実施例３５８の大きな粒子サイズ（分布のピーク約３００μｍ）および狭い分布は、全く担持触媒上のみで起きるポリマーの生成と一致している。実施例３５７の双峰分布（約１１および２５０μｍでのピーク）は、ポリマーの一部が担持触媒上で作られ、ポリマーの一部が担体から浸出した触媒からの溶液中で作られたことを示唆している。この解釈は、実施例３５７のＤＳＣで観察された双峰溶融挙動によって裏付けられる。実施例３５７の光学顕微鏡法およびＳＥＭによると、遙かにより小さい粒子の凝集体であると思われるより小さい不規則造形粒子に加えた比較的均一な大造形粒子の混合物が示されている。実施例３５８の光学顕微鏡法およびＳＥＭによると、出発Ｓｙｌｏｐｏｌ（商標）９４８のモルホロジーの再現と一致する比較的均一な大造形粒子のみが示され

ている。
【０４０５】
実施例３５９
エチレンとＶＴＥｏＳの共重合
触媒の大きなサンプルを実施例３５６に記載された方法によって調製した。ドライボックス内で、この触媒（２．５０ｇ、０．１２５ミリモル）を０．９５ｃｍ　ｘ　３０．５ｃｍのステンレススチールブローケースに入れ、無水トルエンを含む１５０ｍＬのブローケースに２個のブローケース間のボールバルブおよび両端上のバルブで接続した。窒素でパージされ、活性化５Ａモレキュラーシーブ上で乾燥させ、活性度１中性アルミナのカラム（１０．２ｃｍＸ５．１ｃｍの床）に通した２００ｍＬのＶＴＥｏＳ（全反応の８．０体積％）を別個の５００ｍＬのブローケースに装填した。３．８ｌのオートクレーブを１４０℃に加熱し、乾燥窒素で４時間にわたりパージした。オートクレーブを窒素下で６０℃に冷却した。オートクレーブに２．５１の無水ペンタンを窒素パージ下で投入した。バルブを窒素でパージしつつ、２個のブローケースをオートクレーブに取り付けた。オートクレーブをエチレンでパージし、７５℃に加熱した。ＶＴＥｏＳをエチレン圧３．６２ＭＰａでオートクレーブに押し込んだ。ＶＴＥｏＳ／ペンタン混合物をエチレン圧３．６２ＭＰａ下で６００ｒｐｍで攪拌して溶液をエチレンで飽和させた。トルエンを含むブローケースをエチレン４．１４ＭＰａに加圧し、その後、トルエンと触媒ブローケースとの間のバルブを開け、その後、両方のブローケースの内容物全体に圧力をかけて反応器に入れた。オートクレーブ中の圧力を４．１４ＭＰａに均等にした後、触媒ブローケースをオートクレーブから分離し、浸漬チューブを介してエチレンをオートクレーブにフィードして、エチレン圧を４．１４ＭＰａに維持した。５．５時間の反応時間後に、オートクレーブをベントし、冷却した。真空吸引によって大きなフリットガラス濾材上でポリマーを濾過し、その後、１リットルの無水エーテルで濾材上で２回洗浄した。ポリマーを室温で１８時間にわたり窒素を流して真空で乾燥させた。収量：２６８ｇの均一易流動性白色粉末。オートクレーブの金属表面の汚れの証拠はなかった。反応パラメータおよびポリマーのキャラクタリゼーションを表７０にまとめている。ＤＳＣの測定は、ファーストカットを取る前に６分予熱してＡＳＴＭ法（２１６０ｇ、１９０℃）によって行った。ポリマーの溶融安定性を判定するために、ファーストカットおよびその後もう一つのカットを取った後に１９０℃で追加の１５分にわたり装置内にサンプルを残した。この保持時間後にＭＩの変化はなく、よって、これらの条件でポリマーが架橋に対する良好な溶融安定性を有することが確定した。
【０４０６】
【表８６】

表 70

実施例番号	触媒量(mg) [μモル Ni]	収量 (g) [Niグラム当たりのポリエチレン kg]	MI	GPC Mw [PDI]	^{1}H NMR 分岐 (1000CH_2 当たりの CH_3)	ビニルシラン組み込み (重量%)	DSC T_m & 融解熱
357	200 [9.08]	10.9 [19.4]	5.9	73,200 [3.69]	14.5	2.27	128.7℃ 113.4℃ (肩) 139 J/g
358	132 [6.3]	3.44 [9.3]	1.1	100,000 [3.79]	8.7	0.59	129.4℃ 157 J/g
359	2500 [125]	267 [36.4]	0.6		8.9	1.34	

【０４０７】
実施例３６０～３６１
シリル置換ビニリデン末端基を有するコポリマーを製造するＥ／ビニルシラン共重合

窒素パージしたドライボックス内で、気体入り口を備えたガラスバイアルに規定量のＢ（Ｃ$_6$Ｆ$_5$）$_3$、Ｎｉ化合物（０．２～０．５ｍＬのＥｔ$_2$Ｏ中の溶液として）、シクロヘキサンおよびＶＴＭｏＳを装填した。シクロヘキサンとＶＴＭｏＳの合計体積は１０ｍＬであった。バイアルにグリースを塗り、蓋をした。その後、バイアルをドライボックス内部の反応器に入れた。その後、反応器を密封し、ドライボックスから取り出し、所望のエチレン圧下に置き、６０℃に加熱し、機械的に振とうした。１６～１８時間後に、エチレン圧を解除し、バイアルを反応器から取り出した。ＭｅＯＨ（～２０ｍＬ）の添加によってポリマーを沈殿させた。少量のトリエチルアミンを溶液に添加した。その後、ポリマーをフリット上に集め、ＭｅＯＨでリンスした。前もって秤量したバイアルにポリマーを移送し、真空下で数日にわたり乾燥させた。その後、ポリマーの収率およびキャラクタリゼーションを得た。^{13}Ｃ　ＮＭＲスペクトルをＣｒ（ａｃａｃ）$_3$なしで試験した。条件および結果を表７１～７４で報告している。表７５において、実施例３６１の製品の^{13}Ｃ　ＮＭＲを示している。表７５において、「指定」とは、実施例３６１の製品の^{13}Ｃ　ＮＭＲスペクトルである図３で示された特定の炭素原子を意味する。表７５に示された他の指定は、「ＮＭＲ」の測定に関する節において上で説明されている。

【０４０８】

【表８７】

表 71

実施例	化合物 ミリモル	$B(C_6F_5)_3$ mg	VTMoS mL	圧力 MPa	収量 g	VTMoS 組み込み モル%.[a]	M.W.	Sol.[b]	全 Me[a]
360	**M** 0.005	0	1	2.1	1.43	4.5 4.1 IC&EB 0.4EG	M_w=37,541; M_n=1,051	P	33.0
361	**J** 0.002	2.6	10	4.1	7.43	10.7 7.87 IC&EB 2.87 EG ^{13}C NMR: 14.0 11.2 IC&EB 2.8 EG	M_w=657; M_n=285	S	17.7 ^{13}C NMR: 21.9

[a] 特に明記しない限り^{1}H NMR から得られたデータ。[b] Sol:135℃でのTCBへのコポリマーの溶解度。S=全く可溶性または若干量のみの不溶性材料。P＝部分的に可溶性、例えば、多少の不溶性材料が存在する。

【０４０９】

【表８８】

表 72

実施例 361 に関する ^{13}C NMR 分岐分析

全 Me	Me	Et	Pr	Bu	Hex+ & eoc	Am+ & eoc	Bu+ & eoc
21.9	3.1	2.6	0	0	8.1	15.2	16.2

【０４１０】

【表８９】

表 73

実施例 361 に関する Si とコポリマー主鎖との間の間隔(n)

n=0, %	n=1, %	n=2, %	n=3, %	n=4+, %
25.3	7.8	Nd	Trace	66.9

[a] Nd:検出せず

【０４１１】
【表９０】

表 74

オレフィン末端基の分布の ^{1}H NMR 分析 [a]

実施例	R-CH=CH$_2$, %	R-CH=CH-R', %	R-CH=CH-Si(OMe)$_3$, %	R[(MeO)$_3$Si]-C=CH$_2$, %
360	38.1	18.7	14.3	28.9
361	11.8	15.8	52.4	20.0

[a] R、R'=ポリマー鎖

【０４１２】
【表９１】

表 75

実施例 361 の製品の ^{13}C NMR スペクトル

番号	PPM	強度	指定		番号	PPM	強度	指定
1	155.338	4.1			74	32.932	35.5	
3	153.787	39.3	V		75	32.622	6.3	
5	144.089	12.4			76	31.897	30.6	$3B_{6+}$
8	140.415	5.1			77	31.785	6.8	
10	139.754	7.1			78	30.058	35.2	$(CH2)_x$
11	139.070	12.3	F		79	29.707	1534.7	$(CH2)_x$
12	137.265	5.4			80	29.486	105.1	$(CH2)_x$
13	136.678	6.4			81	29.292	74.1	$(CH2)_x$
	136-127	溶媒			82	29.180	55.5	$(CH2)_x$
51	125.115	4.5			83	28.974	30.9	$(CH2)_x$
54	123.549	5.4	C		84	28.907	22.3	$(CH2)_x$
57	118.937	35.3	U		85	28.530	38.8	$(CH2)_x$
59	117.667	4.1			86	27.143	8.5	
60	114.157	12.2	E		87	27.027	5.9	
63	50.617	6.6	OMe		88	23.141	11.3	MSB_0
64	50.228	70.9	OMe		89	22.685	37	$2SB_{5+}$
65	50.146	72.9	OMe		90	22.561	35.4	$2B_{5+}$
66	49.989	239.2	OMe		91	19.654	4	$1B_1$
67	49.780	16.4	OMe		92	16.668	4.6	X
68	37.267	7.2			93	15.277	4.7	$1SB_1$
69	36.509	34.1	Y		94	13.947	6.3	Z
70	36.101	15.5			95	13.719	34.6	$1B_{4+}$
73	33.620	11.1			96	9.526	33.1	$1SB_{4+}$

【０４１３】
実施例３６２～３６５
種々のビニルシランとエチレンの共重合
窒素パージしたドライボックス内で、気体入り口を備えたガラスバイアルに規定量のＢ（C_6F_5）$_3$、ＬｉＢ（C_6F_5）$_4$ ２．５Et_2O、Ｎｉ化合物（０．２～０．４ｍＬのEt_2O中の溶液として）、溶媒およびビニルシラン（ビニルシランと溶媒の合計体積は１０ｍＬであった）を装填した。バイアルにグリースを塗り、蓋をした。その後、バイアルをドライボックス内部の反応器に入れた。その後、反応器を密封し、ドライボックスから取り出し、所望のエチレン圧下に置き、機械的に振とうした。１６～１８時間後に、エチレン圧を解除し、バイアルを反応器から取り出した。ＭｅＯＨ（～２０ｍＬ）の添加

によってポリマーを沈殿させた。少量のトリエチルアミンを溶液に添加した。その後、ポリマーをフリット上に集め、ＭｅＯＨでリンスした。前もって秤量したバイアルにポリマーを移送し、真空下で数日にわたり乾燥させた。その後、ポリマーの収率およびキャラクタリゼーションを得た。^{13}Ｃ　ＮＭＲスペクトルを$Cr(acac)_3$なしで試験した。条件および結果を表７６に示している。実施例３６３のポリマーの特性の一層の詳細を表７７および表７８に示している。

【０４１４】

【表９２】

表 76

$H_2C=CH-Si(OR)_3$(R=i-Pr, Ph, $SiMe_3$)および 1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン (DV:$H_2C=CHSi(Me)_2OSi(Me)_2CH=CH_2$)とエチレンの共重合

実施例	化合物 ミリモル	$B(C_6F_5)_3$ mg ($LiB(C_6F_5)_4$ mg)	VS mL (溶媒)	温度 °C (圧力 MPa)	収量 g	VS 組み込み モル%[a]	M.W.[b]	全 Me[a]
362	X 0.002	102.4 (0)	R=i-Pr 1.41 (p-キシレン)	60 (4.1)	0.034	0.7	M_w=38,950; M_n=13,497	12.3
363	X 0.002	102.4 (0)	R = Ph 1.56 (p-キシレン)	60 (4.1)	11.0	1.1 ^{13}C NMR: 1.72	M_w=19,301; M_n=5,409	17.7 ^{13}C NMR: 22.3
364	B 0.001	5.2 (0.87)	R=$SiMe_3$ 1.95 (トルエン)	105 (2.8)	3.46	0.2	M_w=26,059; M_n=7,499	58.6
365	W 0.005	5.1 (4.4)	DV 0.5 (シクロヘキサン)	60 (2.8)	0.93	0.29[c]	M_n=5,155[d]	5.7

[a] 特に明記しない限り ^{1}H NMR から得られたデータ。[b] 特に明記しない限りGPCから得られたデータ。[c] ^{1}H NMR によると、DV のビニル基の一方はポリマーに組み込まれ、他方は未反応のまま残る。[d] ^{1}H NMR スペクトルにおける末端基分析によって得られる。

【０４１５】

【表９３】

表 77

実施例 363 に関する ^{13}C NMR 分岐分析

全 Me	Me	Et	Pr	Bu	Hex+ & eoc	Am+ & eoc	Bu+ & eoc
22.3	13.6	2.3	1.6	1.9	2.8	4.7	4.9

【０４１６】

【表９４】

表 78

実施例 363 に関する Si とコポリマー主鎖との間の間隔(n)

n=0 %	n=1 %	n=2 %	n=3 %	n=4+ %
33.33	Nd	26.67	20.0	20.0

[a] Nd:決定せず

【０４１７】

実施例３６６～３７３

Ｅ／１－オクテン／ＶＴＭｏＳの共重合
窒素パージしたドライボックス内で、気体入り口を備えたガラスバイアルに規定量のＢ（C_6F_5）$_3$（１０．２ｍｇ）およびＬｉＢ（C_6F_5）$_4$２．５Et_2O（３．４ｍｇ）を装填し、その後、シクロヘキサン、ＶＴＭｏＳ（シクロヘキサンとＶＴＥｏＳの合計体積は１０ｍＬであった）、１－オクテンおよび０．２ｍＬのEt_2Oに溶解させたＮｉ化合物（０．０４ミリモル）を添加した。バイアルにグリースを塗り、蓋をした。その後、バイアルをドライボックス内部の反応器に入れた。その後、反応器を密封し、ドライボックスから取り出し、所望のエチレン圧下に置き、１２０℃に加熱し、機械的に振とうした。３時間後に、エチレン圧を解除し、バイアルを反応器から取り出した。ＭｅＯＨ（～２０ｍＬ）の添加によってポリマーを沈殿させた。少量のトリエチルアミンを溶液に添加した。その後、ポリマーをフリット上に集め、ＭｅＯＨでリンスした。前もって秤量したバイアルにポリマーを移送し、真空下で数日にわたり乾燥させた。その後、ポリマーの収率およびキャラクタリゼーションを得た。^{13}C ＮＭＲスペクトルを$Cr(acac)_3$なしで試験した。条件および結果を表７９に示している。

【０４１８】

【表９５】

表 79

E/1-オクテン/VTMoS の共重合

実施例	化合物	VTMoS mL (1-オクテン mL)	圧力 psi	収量 g	VTMoS 組み込みモル%[a,p]	M.W.	Sol.[b]	全 Me[a]
366	LL	0.5 (0.5)	500	1.72	0.9	M_w=92,415; M_n=18,113	S	107.8
367	MM	0.5 (0.5)	500	1.72	2.1	M_w=47,279; M_n=11,064	S	97.9
368	KK	0.5 (0.5)	500	1.32	0.6	M_w=239,786; M_n=55,675	P	111.0
369	KK	1 (1)	500	1.01	1.1	M_w=176,166; M_n=12,969	P	103.1
370	LL	0.5 (0.5)	700	2.28	0.8	M_w=131,187; M_n=16,932	P	100.3
371	MM	0.5 (0.5)	700	2.44	1.2	M_w=150,862; M_n=9,771	S	87.4
372	KK	0.5 (0.5)	700	1.56	0.6	M_w=291,890; M_n=65,006	P	94.5
373	KK	1 (1)	700	1.57	1.7	M_w=320,028; M_n=61,588	P	113.3

[a] 特に明記しない限り ^{1}H NMR から得られたデータ。[b] Sol:135℃での TCB へのコポリマーの溶解度。S=全く可溶性または若干量のみの不溶性材料。P=部分的に可溶性、例えば、多少の不溶性材料が存在する。

【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の典型的なエチレン／ビニルトリエトキシシランコポリマーの^{1}Ｈ ＮＭＲスペクトルをスペクトルのピークの幾つかの帰属と合わせて示している。
【図２】実施例３４のポリマーの^{13}Ｃ ＮＭＲスペクトルおよびピークの幾つかの帰属を示している。
【図３】実施例３６１のポリマーの^{13}Ｃ ＮＭＲスペクトルおよびピークの幾つかの帰属を示している。

【図１】

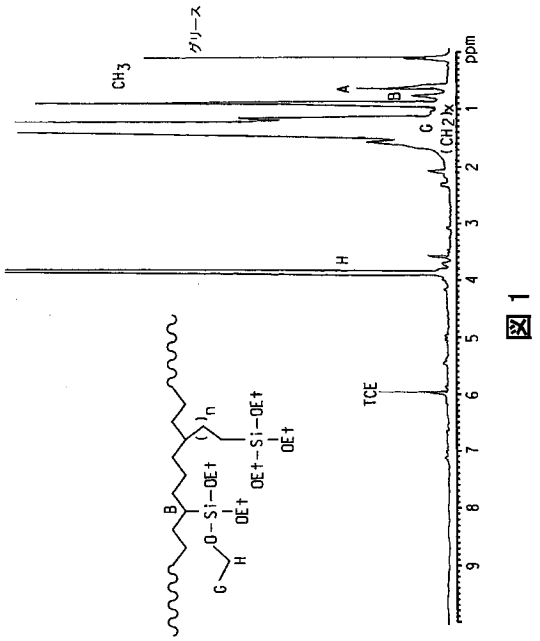


図１

【図２】

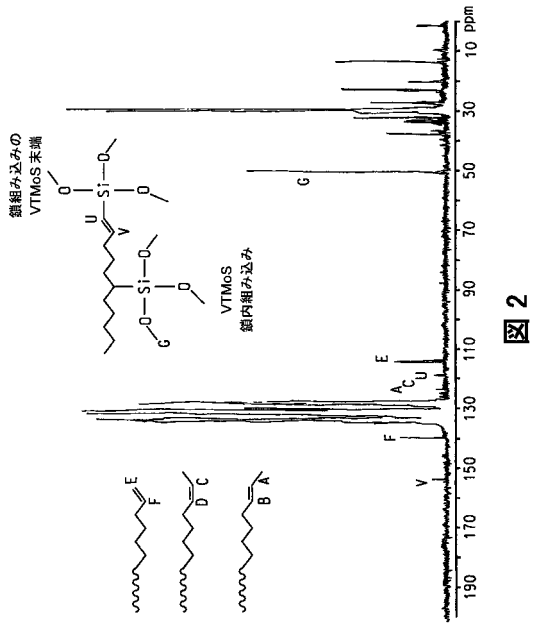


図２

【図３】

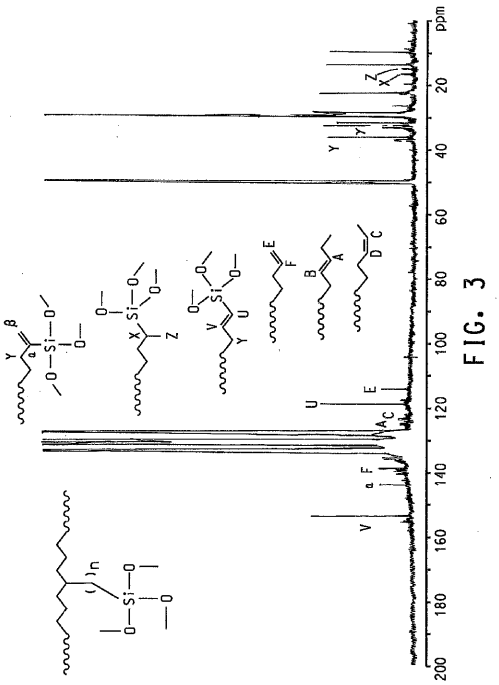


FIG. 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 02/36889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F210/02 C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 05189 A (DU PONT) 4 February 1999 (1999-02-04) page 12, line 1-4; examples 2,4,5	1-34
X	US 5 030 606 A (KLABUNDE ULRICH) 9 July 1991 (1991-07-09) example 29	1-34
X	US 4 906 754 A (KLABUNDE ULRICH) 6 March 1990 (1990-03-06) examples 24,25,29	1-34

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 March 2003	10 07 2003

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	SCHMIDT, H

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 02/36889

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-34

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US 02/36889

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-34

   as far as a process for the copolymerisation of hydrocarbon olefins and allyl- or vinylsilane is concerned

2. Claims: 35-36

   as far as copolymers of ethylene and vinyl- or allylsilane having a density of at least 0.92 are concerned

3. Claims: 37-38, 39-40, partially 56, 59, 60

   as far as copolymers of ethylene and vinyl- or allylsilane with a range of alkyl- or methylbranches are concerned

4. Claims: 41-42, partially 56, 59, 60

   as far as copolymers of ethylene and vinyl- or allylsilane with a melting point of at least 115 C are concerned

5. Claims: 43-44, partially 56, 59, 60

   as far as copolymers of ethylene and vinyl- or allylsilane comprising group XII are concerned

6. Claims: 45-46, partially 56, 59, 60

   as far as copolymers of ethylene with at least 1% vinyl- or allylsilane are concerned

7. Claims: 47-48, partially 56, 59, 60

   as far as copolymers of ethylene with group XVI are concerned, where at least 5% comonomers with n=3 and at least 5% with n=1 are present

8. Claims: 49 and 50-51, 57-58 partially 56, 59, 60

   as far as copolymers of ethylene with group XVI are concerned, where at least 5% comonomers with n=3 and at least 5% with n=0 are present

9. Claims: 52-53, partially 56, 60

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

as far as copolymers of ethylene and vinylsilane having at least 30 allyl branches are concerned

10. Claims: 54-55, partially 56, 60

as far as copolymers of ethylene and a vinylsilane comprising group XXI are concerned

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 02/36889

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9905189	A	04-02-1999	AU	8508798 A	16-02-1999
			EP	0998504 A1	10-05-2000
			WO	9905189 A1	04-02-1999
			US	6482907 B1	19-11-2002
US 5030606	A	09-07-1991	US	4906754 A	06-03-1990
			US	4698403 A	06-10-1987
			US	5175326 A	29-12-1992
			CA	1280250 C	12-02-1991
US 4906754	A	06-03-1990	US	4698403 A	06-10-1987
			US	5030606 A	09-07-1991
			US	5175326 A	29-12-1992
			CA	1280250 C	12-02-1991

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 マクレイン，ステフアン・ジエイ
アメリカ合衆国デラウエア州１９８０３ウイルミントン・オールドミルレーン２０２
(72)発明者 スイートマン，カール・ジエイ
アメリカ合衆国デラウエア州１９８０３ウイルミントン・ウエリントンロード８
(72)発明者 ワング，イング
アメリカ合衆国デラウエア州１９８１０ウイルミントン・グリーンマウントロード４０１０
(72)発明者 ベネツト，アリソン・エム・エイ
アメリカ合衆国デラウエア州１９８０３ウイルミントン・フアルカークロード５０７
(72)発明者 ワング，リン
アメリカ合衆国デラウエア州１９７０７ホツケシン・ブルツクラン１１２
(72)発明者 マツコード，エリザベス・フオレスター
アメリカ合衆国デラウエア州１９７０７ホツケシン・ヘムロツクドライブ５１４
(72)発明者 ロンキン，アレクス
アメリカ合衆国ペンシルベニア州１９３４８ケネツトスクエア・ブレントフオードロード４０２
(72)発明者 イテル，ステイーブン・デイル
アメリカ合衆国デラウエア州１９８０７ウイルミントン・バーリーミルドライブ７
(72)発明者 ラドゼウイチ，キヤサリン・イー
アメリカ合衆国デラウエア州１９８０９ウイルミントン・プロスペクトドライブ１３１３
(72)発明者 シフイノ，リナルド・エス
アメリカ合衆国デラウエア州１９８０７ウイルミントン・スレツドニードルロード４８０９

Ｆターム(参考) 4J100 AA01P AA02P AA15P AC21P AP16Q AP16R AR04P AR11P BA72Q BA72R
BA75Q BA75R CA04 CA05 DA14 DA15 DA24 DA42 FA08 FA18
FA19 FA22 FA28 JA00 JA01 JA03 JA11 JA44 JA50 JA58
4J128 AA01 AB00 AC45 AC46 AC47 AC48 AF00 AF02 AF03 BA00A
BB00B BB01B BC12B BC15B BC25B CA28C EA01 EB01 EB02 EB04
EB09 EB18 EB25 EB26 EC02 EC04 FA01 FA02 FA04 GA01
GA05 GA06 GA16 GA19 GB01