

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-28489

(P2006-28489A)

(43) 公開日 平成18年2月2日(2006.2.2)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
C08F 4/605 (2006.01)	C08F 4/605	4 J 1 0 0
C08F 10/00 (2006.01)	C08F 10/00	5 1 0
C08F 20/10 (2006.01)	C08F 20/10	4 J 1 2 8
C08F 32/04 (2006.01)	C08F 32/04	

審査請求 有 請求項の数 12 O L 外国語出願 (全 76 頁)

(21) 出願番号	特願2005-171881 (P2005-171881)	(71) 出願人	590002035 ローム アンド ハース カンパニー ROHM AND HAAS COMPAG NY アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ ンディペンデンス モール ウエスト 1 OO
(22) 出願日	平成17年6月13日 (2005.6.13)	(74) 代理人	100073139 弁理士 千田 梢
(31) 優先権主張番号	60/579311	(74) 代理人	100112586 弁理士 橋本 幸治
(32) 優先日	平成16年6月14日 (2004.6.14)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

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

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】触媒組成物およびその調製に関する方法。ならびに非極性オレフィンモノマー、極性オレフィンモノマーおよびその組み合わせを含むエチレン性不飽和モノマーを、触媒組成物の存在下で重合、ポリマーを調製する方法。

【解決手段】少なくとも一つのカチオン性金属錯体を含む触媒組成物で、対の金属原子は少なくとも1.5オングストロームで20オングストローム以下のスルースペース核間距離を有する特定構造の錯体を含有する触媒組成物、および触媒組成物を用いて重合したポリマーを提供する。

【選択図】なし

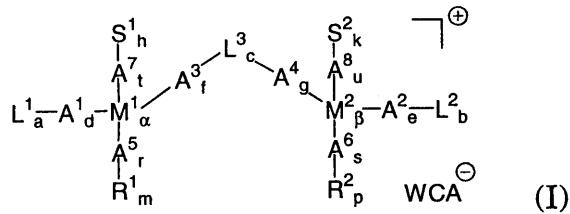
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一つのカチオン性金属対錯体を含む触媒組成物であって：
 当該カチオン性金属対錯体が少なくとも1つの金属原子対を含み、当該対が第一金属原子M¹、および第二金属原子M²を含み；
 当該対の当該第一金属原子および当該第二金属原子は、少なくとも1.5オングストロームで20オングストローム以下のスルースペース核間距離を有し；ならびに
 当該カチオン性金属対錯体が式I

【化1】

10



(式中：

M¹は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される 20
 第一金属原子を表す；

L¹は第一リガンドの組を表す；

L²は第二リガンドの組を表す；

L³は第三リガンドの組を表す；

R¹は第一アニオン性ヒドロカルビル含有基の組を表す；

R²は第二アニオン性ヒドロカルビル含有基の組を表す；

S¹は第一反応性リガンドの組を表す；

S²は第二反応性リガンドの組を表す；

A¹ - A⁸はそれぞれ配位結合の組を表す；

WCAは弱配位アニオンを表す；

30

a、b、h、k、m、およびpはそれぞれ0および1から選択される；

、およびcはそれぞれ1に等しい；

d、r、およびtはそれぞれ0、1、2、3、および4から選択される；

fは1、2、3、4、および5から選択される；

1 m + p 2；

d + f + r + t = 5；および

e + g + s + u = 4、5、または6である；ならびに、

ここにおいて、

e + g + s + u = 4である場合、

M²は、ニッケル、パラジウム、銅、鉄、コバルト、ロジウム、クロム、およびマンガ 40
 ンから選択される第二金属原子を表す；

e、s、およびuはそれぞれ0、1、2、および3から選択される；

gは1、2、3、および4から選択される；

0 d + e 6 ; 1 r + s 6 ; 0 t + u 6 ; および 2 f + g 8 である；

e + g + s + u = 5である場合、

M²は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択され
 る第二金属原子を表す；

e、s、およびuはそれぞれ0、1、2、3、および4から選択される；

gは1、2、3、4、および5から選択される；

0 d + e 7 ; 1 r + s 7 ; 0 t + u 7 ; および 2 f + g 9 である；ま 50

たは、

$e + g + s + u = 6$ である場合、

M^2 は、銅、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表す；

e 、 s 、および u はそれぞれ 0、1、2、3、4、および 5 から選択される；

g は 1、2、3、4、5、および 6 から選択される；

$0 \quad d + e \quad 8 ; 1 \quad r + s \quad 8 ; 0 \quad t + u \quad 8 ;$ および $2 \quad f + g \quad 10$ である) の錯体である、触媒組成物。

【請求項 2】

前記対の前記第一金属原子および前記第二金属原子が、少なくとも 2 オングストローム 10 で 10 オングストローム以下のスルースペース核間距離を有する請求項 1 記載の触媒組成物。

【請求項 3】

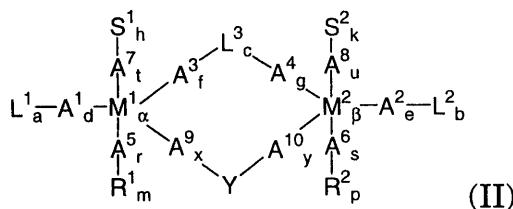
請求項 1 記載の触媒組成物および少なくとも一つのエチレン性不飽和モノマーを含む重合系であって、前記第一金属原子および前記第二金属原子が、エチレン性不飽和モノマーの重合の触媒作用中に協同作用を示す重合系。

【請求項 4】

触媒組成物を調製する方法であって：

(i) 式 II

【化 2】



20

30

(式中：

M^1 は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第一金属原子を表す；

L^1 は第一リガンドの組を表す；

L^2 は第二リガンドの組を表す；

L^3 は第三リガンドの組を表す；

R^1 は第一アニオン性ヒドロカルビル含有基の組を表す；

R^2 は第二アニオン性ヒドロカルビル含有基の組を表す；

S^1 は第一反応性リガンドの組を表す；

S^2 は第二反応性リガンドの組を表す；

$A^1 - A^{10}$ はそれぞれ配位結合の組を表す；

WC A は弱配位アニオンを表す；

Y は脱離基を表す；

$d + f + r + t + x = 5$; および、

$e + g + s + u + y = 4, 5, \text{ または } 6$)

の完全(金属対)前駆錯体を提供する工程；

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

(i i i) 前記脱離基 Y を前記完全(金属対)前駆錯体から除去する工程；および

40

50

(i v) 前記脱離基Yを少なくとも一つの置換部分と置換する工程

(ただし、前記完全(金属対)前駆錯体に関して

、およびcはそれぞれ1に等しい；

a、b、h、k、m、p、x、およびyはそれぞれ0および1から選択される；

d、r、およびtはそれぞれ0、1、2、3、および4から選択される；

fは1、2、3、4、および5から選択される；

1 m + p 2；および

1 x + y 2；ならびに、

ここにおいて、

e + g + s + u + y = 4 である場合、

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

e、s、およびuは0、1、2、および3から選択される；

gは1、2、3、および4から選択される；

0 d + e 5；1 r + s 6；0 t + u 5；および2 f + g 7 である；

e + g + s + u + y = 5 である場合、

M^2 は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表す；

e、s、およびuは0、1、2、3、および4から選択される；

gは1、2、3、4、および5から選択される；

0 d + e 6；1 r + s 7；0 t + u 6；および2 f + g 8 である；または、

e + g + s + u + y = 6 である場合、

M^2 は、銅、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表す；

e、s、およびuはそれぞれ0、1、2、3、4、および5から選択される；

gは1、2、3、4、5、および6から選択される；

0 d + e 7；1 r + s 8；0 t + u 7；および2 f + g 9 である)

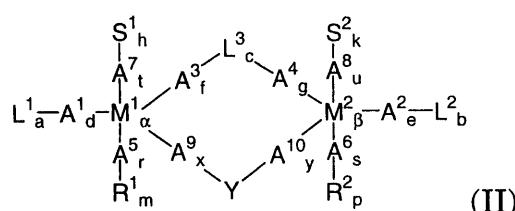
を含む触媒組成物を調製する方法。

【請求項5】

触媒組成物を調製する方法であって：

(i) 双方とも式II

【化3】



(式中：

M^1 は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第一金属原子を表す；

L^1 は第一リガンドの組を表す；

L^2 は第二リガンドの組を表す；

L^3 は第三リガンドの組を表す；

10

20

30

40

50

R^1 は第一アニオン性ヒドロカルビル含有基の組を表す；
 R^2 は第二アニオン性ヒドロカルビル含有基の組を表す；
 S^1 は第一反応性リガンドの組を表す；
 S^2 は第二反応性リガンドの組を表す；
 $A^1 - A^{10}$ はそれぞれ配位結合の組を表す；
 WCA は弱配位アニオンを表す；および、
 Y は脱離基を表す)

の第一半(金属対)前駆錯体および第二半(金属対)前駆錯体を提供する工程；
(i i) 前記第一半(金属対)前駆錯体を少なくとも一つのアクチベータ成分と組み合わ
せる工程；

(i i i) 前記脱離基 Y を前記第一半(金属対)前駆錯体から除去する工程；および
(i v) 前記脱離基 Y を前記第二半(金属対)前駆錯体と置換する工程

(ただし、前記第一半(金属対)前駆錯体に関して、

および x はそれぞれ1に等しい；

、 b 、 c 、 k 、 p 、 e 、 f 、 g 、 s 、 u 、および y はそれぞれ0に等しい；

a 、 h 、および m はそれぞれ0および1から選択される；

d 、 r 、および t はそれぞれ0、1、2、3、および4から選択される；および

$d + f + r + t + x = 5$ ；ならびに、

前記第二半(金属対)前駆錯体に関して、

は1に等しい；

、 a 、 c 、 h 、 m 、 d 、 f 、 g 、 r 、 t 、 x 、および y はそれぞれ0に等しい；

b 、 k 、および p はそれぞれ0および1から選択される；および、

$e + g + s + u + y = 4$ 、5および6である；および、

ここにおいて、

$e + g + s + u + y = 4$ である場合、

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

e は0、1、2、3、および4から選択される；および

s および u はそれぞれ0、1、2、および3から選択される；

$e + g + s + u + y = 5$ である場合、

M^2 は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択され
る第二金属原子を表す；

e は0、1、2、3、4、および5から選択される；および、

s および u はそれぞれ0、1、2、3、および4から選択される；または、

$e + g + s + u + y = 6$ である場合、

M^2 は、銅、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択
される第二金属原子を表す；

e は0、1、2、3、4、5、および6から選択される；および、

s および u はそれぞれ0、1、2、3、4、および5から選択される；ならびに、

ここにおいて、前記第一半(金属対)前駆錯体の m + 前記第二半(金属対)前駆錯体の p
の合計は1または2から選択される)

を含む触媒組成物を調製する方法。

【請求項6】

触媒組成物を調製する方法であって：

(i) 双方とも式I I

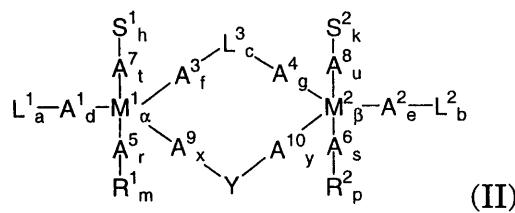
10

20

30

40

【化4】



10

(式中：

M^1 は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第一金属原子を表す；

L^1 は第一リガンドの組を表す；

L^2 は第二リガンドの組を表す；

L^3 は第三リガンドの組を表す；

R^1 は第一アニオン性ヒドロカルビル含有基の組を表す；

R^2 は第二アニオン性ヒドロカルビル含有基の組を表す；

S^1 は第一反応性リガンドの組を表す；

S^2 は第二反応性リガンドの組を表す；

$A^1 - A^{10}$ はそれぞれ配位結合の組を表す；

WCA は弱配位アニオンを表す；および、

Y は脱離基を表す)

の第一半(金属対)前駆錯体および第二半(金属対)前駆錯体を提供する工程；

(i i) 前記第一半(金属対)前駆錯体を少なくとも一つのアクチベータ成分と組み合わせる工程；

(i i i) 前記脱離基Yを前記第一半(金属対)前駆錯体から除去する工程；および

(i v) 前記脱離基Yを前記第二半(金属対)前駆錯体と置換する工程

20

(ただし、前記第一半(金属対)前駆錯体に関して、

およびyはそれぞれ1に等しい；

、a、c、h、m、d、f、g、r、t、およびxはそれぞれ0に等しい；

b、k、およびpはそれぞれ0および1から選択される；および、

$e + g + s + u + y = 4, 5$ または6；および、

ここにおいて、

$e + g + s + u + y = 4$ である場合、

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

e、sおよびuはそれぞれ0、1、2、および3から選択される；

$e + g + s + u + y = 5$ である場合、

M^2 は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表す；および、

e、sおよびuはそれぞれ0、1、2、3、および4から選択される；または、

$e + g + s + u + y = 6$ である場合、

M^2 は、銅、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表す；および、

e、sおよびuはそれぞれ0、1、2、3、4、および5から選択される；ならびに、前記第二半(金属対)前駆錯体に関して

は1に等しい；

30

40

40

50

、 b 、 c 、 k 、 p 、 e 、 f 、 g 、 s 、 u 、 x 、 および y はそれぞれ 0 に等しい ;
a 、 h 、 および m はそれぞれ 0 および 1 から選択される ;

d は 0 、 1 、 2 、 3 、 4 、 および 5 から選択される ;

r および t はそれぞれ 0 、 1 、 2 、 3 、 および 4 から選択される ; および、
 $d + f + r + t + x = 5$; ならびに、

ここにおいて、前記第一半（金属対）前駆錯体の m + 前記第二半（金属対）前駆錯体の p の合計は 1 または 2 から選択される)

を含む触媒組成物を調製する方法。

【請求項 7】

少なくとも 1 つの付加ポリマーを調製する方法であつて :

(a) (i) 請求項 1 記載の触媒組成物 ; および

(i i) 少なくとも 1 つのエチレン性不飽和モノマー
を組み合わせる工程 ; ならびに、

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

【請求項 8】

前記少なくとも 1 つの付加ポリマーが、ポリ [(極性オレフィン) - (非極性オレフィン)] 、ポリ (極性オレフィン) 、ポリ (非極性オレフィン) 、およびその組み合わせから選択され、前記少なくとも 1 つのエチレン性不飽和モノマーが、少なくとも 1 つの極性オレフィンモノマー、少なくとも 1 つの非極性オレフィンモノマー、およびその組み合わせから選択される請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

前記ポリ [(極性オレフィン) - (非極性オレフィン)] が、前記少なくとも 1 つの付加ポリマーにおいて重合単位として存在する全ての極性オレフィンモノマーと非極性オレフィンモノマーの合計モルを基準として、少なくとも 70 モル % ないし 100 モル % の、重合単位として存在する極性オレフィンモノマーと非極性オレフィンモノマーの合計モル % を有する請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記付加ポリマーが、重合単位として、少なくとも 1 つの (メタ) アクリレートモノマーを含み、当該 (メタ) アクリレートモノマーが、重合単位として存在する全ての前記エチレン性不飽和モノマーに対して少なくとも 0.05 : 99.95 ないし 100 : 0 のモル比を有する請求項 7 記載の方法。

【請求項 11】

前記付加ポリマーが、重合単位として、少なくとも 1 つの環状オレフィンモノマーを含み、当該環状オレフィンモノマーが、重合単位として存在する全ての前記エチレン性不飽和モノマーに対して少なくとも 0.05 : 99.95 ないし 100 : 0 のモル比を有する請求項 7 記載の方法。

【請求項 12】

請求項 7 記載の方法により調製されるポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

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

10

20

30

40

50

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

【0003】

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

【0004】

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

【0005】

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

【0006】

近年、-オレフィンの重合のためだけでなく、さらに重要なことには炭化水素モノマーと容易に利用可能な極性モノマー、たとえばアクリレート類およびビニルアセテートとの共重合のためにも、後期遷移金属触媒が注目を集めている。ごく最近、これらの、一金属を中心とした触媒が、遷移金属により触媒された、アクリレートモノマーの直鎖ポリエチレン中への組み入れのまさに最初の例を提示した。残念なことに、これらの報告は全て、不十分な特性、すなわち、低い生産性、低い分子量コポリマーおよび低いレベルの極性モノマーの組み入れを伴う触媒を記載している。

【0007】

一金属を中心とする触媒に対する全体的な関心は、当該技術分野の多数の論文およびレビューから明らかである。たとえば、Rolf Muelhauptは「Catalyst

10

20

30

40

50

ic Polymerization and Post Polymerization Catalysts Fifty Years After the Discovery of Ziegler's Catalysts」、Macromol. Chem. Phys. 2003, 204, 289-327において、50年の発展を見事に、包括的に論評しており、さらに本発明者らも再度、排他的に一金属の触媒またはモノ金属性の触媒が記載され、論評されていることを強調しておく（触媒が前期遷移金属ベース、たとえばチタンまたはジルコニウムベースであるか、もしくは後期遷移金属ベース、たとえばニッケルおよびパラジウムベースであるか、または触媒が1950年代、60年代、70年代、80年代、90年代、もしくは最近に研究されたかどうかに關係なく）。Muelhaupt文献（上記参照）の298ページの図12および13は、金属原子対（たとえば本発明の錯体）ではなく、一金属を中心とするものに対するこの集中を明確に要約している。10

【0008】

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

【0009】

【特許文献1】米国特許第6303724号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明者らは驚くべきことに、エチレン性不飽和モノマーの単独重合および共重合において非常に活性な新種のカチオン性金属対錯体を含む触媒組成物を見いだした。本発明の触媒組成物を使用した触媒反応により重合可能なエチレン性不飽和モノマーとしては、非極性オレフィンモノマー、極性オレフィンモノマー、およびそれらの組み合わせが挙げられる。この新規触媒組成物群はカチオン性金属対錯体を含有し、ここでカチオン性金属対錯体は少なくとも一つの金属原子対を含み、金属原子対の一つの金属が5の被占配位部位を有し、金属原子対の他の金属が4、5、または6の被占配位部位を有する。30

【課題を解決するための手段】

【0011】

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

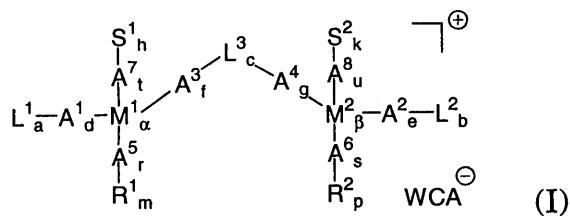
前記カチオン性金属対錯体は少なくとも1つの金属原子対を含み、前記対は第一金属原子M¹、および第二金属原子M²を含み；40

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

前記カチオン性金属対錯体は式Iの錯体である：

【0012】

【化1】



10

【0013】

(式中：

M^1 は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第一金属原子を表す；

L^1 は第一リガンドの組を表す；

L^2 は第二リガンドの組を表す；

L^3 は第三リガンドの組を表す；

R^1 は第一アニオン性ヒドロカルビル含有基の組を表す；

R^2 は第二アニオン性ヒドロカルビル含有基の組を表す；

S^1 は第一反応性リガンドの組を表す；

S^2 は第二反応性リガンドの組を表す；

$A^1 - A^8$ はそれぞれ配位結合の組を表す；

WCA は弱配位アニオンを表す；

a、b、h、k、m、およびpはそれぞれ0および1から選択される；

、およびcはそれぞれ1に等しい；

d、r、およびtはそれぞれ0、1、2、3、および4から選択される；

fは1、2、3、4、および5から選択される；

1 m + p 2；

d + f + r + t = 5；および

e + g + s + u = 4、5、または6である；

ここにおいて、

e + g + s + u = 4 である場合、

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

e、s、およびuはそれぞれ0、1、2、および3から選択される；

gは1、2、3、および4から選択される；

0 d + e 6 ; 1 r + s 6 ; 0 t + u 6 ; および 2 f + g 8 である；

e + g + s + u = 5 である場合、

M^2 は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表す；

e、s、およびuはそれぞれ0、1、2、3、および4から選択される；

gは1、2、3、4、および5から選択される；

0 d + e 7 ; 1 r + s 7 ; 0 t + u 7 ; および 2 f + g 9 である；あるいは

e + g + s + u = 6 である場合、

M^2 は、銅、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表す；

e、s、およびuはそれぞれ0、1、2、3、4、および5から選択される；

gは1、2、3、4、5、および6から選択される；

0 d + e 8 ; 1 r + s 8 ; 0 t + u 8 ; および 2 f + g 10 である)。 50

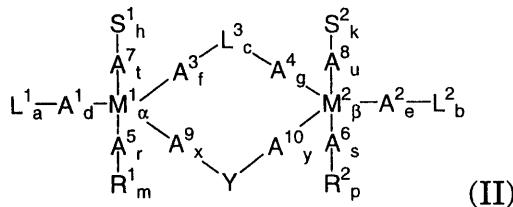
【0014】

本発明の第二の態様は、触媒組成物であつて：

(i) 式 II

【0015】

【化2】



10

【0016】

(式中：

M¹ は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第一金属原子を表す；

20

L¹ は第一リガンドの組を表す；

L² は第二リガンドの組を表す；

L³ は第三リガンドの組を表す；

R¹ は第一アニオン性ヒドロカルビル含有基の組を表す；

R² は第二アニオン性ヒドロカルビル含有基の組を表す；

S¹ は第一反応性リガンドの組を表す；

S² は第二反応性リガンドの組を表す；

A¹ - A¹⁰ はそれぞれ配位結合の組を表す；

WCA は弱配位アニオンを表す；

Y は脱離基を表す；

30

d + f + r + t + x = 5；

e + g + s + u + y = 4、5、または6)

の完全(金属対)前駆錯体を提供する工程；

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

(i i i) 前記脱離基Yを前記完全(金属対)前駆錯体から除去する工程；および

(i v) 前記脱離基Yを少なくとも一つの置換部分と置換する工程

(ただし、前記完全(金属対)前駆錯体に関して

、およびcはそれぞれ1に等しい；

a、b、h、k、m、p、x、およびyはそれぞれ0および1から選択される；

40

d、r、およびtはそれぞれ0、1、2、3、および4から選択される；

fは1、2、3、4、および5から選択される；

1 m + p 2；

1 x + y 2；

ここにおいて、

e + g + s + u + y = 4 である場合、

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

e、s、およびuは0、1、2、および3から選択される；

gは1、2、3、および4から選択される；

50

0 d + e 5 ; 1 r + s 6 ; 0 t + u 5 ; および 2 f + g 7 である ;
e + g + s + u + y = 5 である場合、

M^2 は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表す；

e、s、およびuは0、1、2、3、および4から選択される；

gは1、2、3、4、および5から選択される；

0 d + e 6 ; 1 r + s 7 ; 0 t + u 6 ; および 2 f + g 8 ；である；あるいは

e + g + s + u + y = 6 である場合、

M^2 は、銅、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表す； 10

e、s、およびuはそれぞれ0、1、2、3、4、および5から選択される；

gは1、2、3、4、5、および6から選択される；

0 d + e 7 ; 1 r + s 8 ; 0 t + u 7 ; および 2 f + g 9 である) を含む触媒組成物に関する。

【0017】

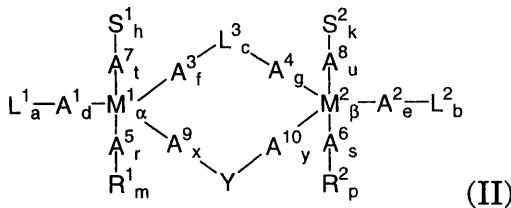
本発明の第三の態様は、触媒組成物を調製する方法であつて：

(i) 双方とも式II

【0018】

【化3】

20



30

【0019】

(式中：

M^1 は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第一金属原子を表す；

L^1 は第一リガンドの組を表す；

L^2 は第二リガンドの組を表す；

L^3 は第三リガンドの組を表す；

R^1 は第一アニオン性ヒドロカルビル含有基の組を表す；

R^2 は第二アニオン性ヒドロカルビル含有基の組を表す； 40

S^1 は第一反応性リガンドの組を表す；

S^2 は第二反応性リガンドの組を表す；

$A^1 - A^{10}$ はそれぞれ配位結合の組を表す；

WCAは弱配位アニオンを表す；

Yは脱離基を表す)

の第一半(金属対)前駆錯体および第二半(金属対)前駆錯体を提供する工程；

(i) 前記第一半(金属対)前駆錯体を少なくとも一つのアクチベータ成分と組み合わせる工程；

(ii) 前記脱離基Yを前記第一半(金属対)前駆錯体から除去する工程；および

(iv) 前記脱離基Yを前記第二半(金属対)前駆錯体と置換する工程

40

50

(ただし、前記第一半(金属対)前駆錯体に関して

および x はそれぞれ1に等しい；

、 b 、 c 、 k 、 p 、 e 、 f 、 g 、 s 、 u 、および y はそれぞれ0に等しい；

a 、 h 、および m はそれぞれ0および1から選択される；

d 、 r 、および t はそれぞれ0、1、2、3、および4から選択される；

$d + f + r + t + x = 5$ ；

前記第二半(金属対)前駆錯体に関して

は1に等しい；

、 a 、 c 、 h 、 m 、 d 、 f 、 g 、 r 、 t 、 x 、および y はそれぞれ0に等しい；

b 、 k 、および p はそれぞれ0および1から選択される；

$e + g + s + u + y = 4$ 、5および6である；

ここにおいて、

$e + g + s + u + y = 4$ である場合、

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

e は0、1、2、3、および4から選択される；

s および u はそれぞれ0、1、2、および3から選択される；

$e + g + s + u + y = 5$ である場合、

M^2 は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表す；

e は0、1、2、3、4、および5から選択される；

s および u はそれぞれ0、1、2、3、および4から選択される；あるいは

$e + g + s + u + y = 6$ である場合、

M^2 は、銅、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表す；

e は0、1、2、3、4、5、および6から選択される；

s および u はそれぞれ0、1、2、3、4、および5から選択される；

ここにおいて、前記第一半(金属対)前駆錯体の m ＋前記第二半(金属対)前駆錯体の p の合計は1または2から選択される)

を含む触媒組成物を調製する方法に関する。

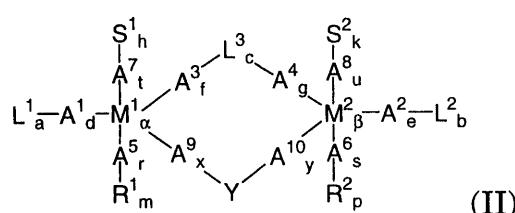
【0020】

本発明の第四の態様は、触媒組成物を調製する方法であつて：

(i) 双方とも式II

【0021】

【化4】



【0022】

(式中：

M^1 は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第一金属原子を表す；

50

L^1 は第一リガンドの組を表す；
 L^2 は第二リガンドの組を表す；
 L^3 は第三リガンドの組を表す；
 R^1 は第一アニオン性ヒドロカルビル含有基の組を表す；
 R^2 は第二アニオン性ヒドロカルビル含有基の組を表す；
 S^1 は第一反応性リガンドの組を表す；
 S^2 は第二反応性リガンドの組を表す；
 $A^1 - A^{10}$ はそれぞれ配位結合の組を表す；
 WCA は弱配位アニオンを表す；
 Y は脱離基を表す)

10

の第一半(金属対)前駆錯体および第二半(金属対)前駆錯体を提供する工程；
 (i) 前記第一半(金属対)前駆錯体を少なくとも一つのアクチベータ成分と組み合わせる工程；
 (ii) 前記脱離基 Y を前記第一半(金属対)前駆錯体から除去する工程；および
 (iv) 前記脱離基 Y を前記第二半(金属対)前駆錯体と置換する工程
 (ただし、前記第一半(金属対)前駆錯体に関して

および y はそれぞれ1に等しい；
 、 a 、 c 、 h 、 m 、 d 、 f 、 g 、 r 、 t 、および x はそれぞれ0に等しい；
 b 、 k 、および p はそれぞれ0および1から選択される；
 $e + g + s + u + y = 4$ 、5または6である；

20

ここにおいて、

$e + g + s + u + y = 4$ である場合、
 M^2 は、ニッケル、パラジウム、銅、鉄、コバルト、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表す；
 e 、 s および u はそれぞれ0、1、2、および3から選択される；
 $e + g + s + u + y = 5$ である場合、
 M^2 は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表す；
 e 、 s および u はそれぞれ0、1、2、3、および4から選択される；あるいは

30

$e + g + s + u + y = 6$ である場合、
 M^2 は、銅、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表す；

e 、 s および u はそれぞれ0、1、2、3、4、および5から選択される；
 前記第二半(金属対)前駆錯体に関して

は1に等しい；

、 b 、 c 、 k 、 p 、 e 、 f 、 g 、 s 、 u 、 x 、および y はそれぞれ0に等しい；
 a 、 h 、および m はそれぞれ0および1から選択される；
 d は0、1、2、3、4、および5から選択される；
 r および t はそれぞれ0、1、2、3、および4から選択される；
 $d + f + r + t + x = 5$ ；

40

ここにおいて、前記第一半(金属対)前駆錯体の m + 前記第二半(金属対)前駆錯体の p の合計は1または2から選択される)
 を含む触媒組成物を調製する方法に関する。

【0023】

本発明のさらにもう一つの態様は、少なくとも1つの付加ポリマーを調製する方法であつて：

(a) (i) 本発明の第一の態様の触媒組成物；および
 (ii) 少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーを組み合わせる工程；
 (b) 前記の少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーを前記の触媒組成物の存在下で

50

重合させて、前記付加ポリマーを形成する工程を含む方法に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

本明細書において使用される以下の用語は以下の定義を有する：

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

10

【0025】

「触媒組成物」とは、少なくとも一つの「カチオン性金属対錯体」を含む組成物であり、ここにおいてカチオン性金属対錯体は、少なくとも一つの「金属原子対」を含む。各金属原子対は、記号「M¹」で表される一つの「第一の金属原子」（「金属原子M¹」）および記号「M²」で表される一つの「第二金属原子」（「金属原子M²」）を含む。

【0026】

カチオン性金属対錯体の金属原子対について「スルースペース核間金属原子対距離」（本明細書においては互換的に「スルースペース核間距離」と称する）とは、金属原子対の第一金属原子M¹の核と、当該対の第二金属原子M²の核の間の距離である。このスルースペース核間距離は、結合に沿って測った距離である「スルーボンド核間距離」と等しいか、またはこれより小さい。たとえば、金属原子対のM¹とM²の間に金属-金属結合が存在する場合、スルースペース核間距離と金属-金属スルーボンド距離は同じである。この金属原子対がM¹とM²の間の架橋部分として第三のリガンドも有する場合は、第三のリガンドの結合に沿ったM¹からM²までの距離はスルースペース距離よりも大きくなるであろう。

20

【0027】

カチオン性金属対錯体の金属対の「スルースペース核間金属原子対距離」は、コンピューター化学の分野において通常の知識を有する者に知られる量子化学計算法を用いて決定することができる。たとえば、本発明に関する使用について好適な量子化学計算法としては、密度汎関数法、たとえばJaguar（商標）ソフトウェア、バージョン5.0が挙げられる。所定のカチオン性金属対錯体について、コンピューター化学の分野において通常の知識を有する者は、承認された化学結合則、「LACVP基底系」および「B3LYP関数」を使用して、当該カチオン性金属対錯体の金属対の金属-金属原子間距離（すなわち、スルースペース核間金属原子対距離）を計算することができる。Jaguar（商標）ソフトウェア、バージョン5.0を使用すると、カチオン性金属対錯体の構造が、適当な原子結合性を有する構造を出発点として使用して、幾何学的に最適化される。当該錯体の金属対の金属-金属原子間距離（すなわち、「スルースペース核間金属対距離」）を次いで幾何学的に最適化された構造の原子直交座標から決定することができる。Jaguar（商標）ソフトウェア、バージョン5.0およびJaguar5.0操作マニュアル（2003年1月）はSchrodinger, L.L.C. (120 West 45th Street, 32nd Floor, New York, NY 10036) から入手可能である。

30

【0028】

金属原子対の第一金属原子および第二金属原子はさらに、エチレン性不飽和モノマーの重合中に「協同作用」を示すことができ、ここにおいて協同作用とは、第一金属原子が第二金属原子のエチレン性不飽和モノマーを重合させる能力にプラスの影響を及ぼすか、または第二金属原子が第一金属原子のエチレン性不飽和モノマーを重合させる能力にプラスの影響を及ぼすか、またはその両方を意味する。したがって、かかる具体例としては、本発明の触媒組成物および少なくとも一つのエチレン性不飽和モノマーを包含する重合系が挙げられ、ここにおいて第一金属原子および第二金属原子は、エチレン性不飽和モノマー

40

50

の重合の触媒反応中に、協同作用を示す。いかなる特定の理論にも限定されることを望まないが、金属原子対の2つの金属が協同作用を示す場合、この協同作用は、たとえば、当該対の金属が、当該対の他の金属もしくは挿入するエチレン性不飽和モノマー、または金属原子対から成長する任意のポリマー鎖の部分、あるいは金属原子対と関連する任意のポリマー鎖の部分の、電子、立体、または他の空間的環境を有利に変更する形態をとることができると考えられる。ある具体例において、一つのエチレン性不飽和モノマーは、当該金属原子対により触媒される挿入重合によりポリマー中に組み入れられる間に、金属原子対の構成要素のそれぞれと、逐次的または同時のいずれかで接触するかさもなくば関連することができる。

【0029】

10

「配位結合」は、第一金属原子 M^1 の「配位部位」と以下：第一リガンド；架橋部分；第一アニオン性ヒドロカルビル基（r a d i c a l）；第一反応性リガンド；あるいは金属原子 M^2 ；のうちの任意の1つとの間の結合であり得る。「配位結合」は、第二金属原子 M^2 の「配位部位」と以下：第二リガンド；架橋部分；第二アニオン性ヒドロカルビル基；第二反応性リガンド；あるいは金属原子 M^1 ；のうちの任意の1つとの間の結合でもあり得る。配位結合の組は、記号「A」で表され、「カチオン性金属対錯体式」（下記参照）における結合の位置を示す上付き文字と、配位結合の数を示す下付き文字を有する。

【0030】

20

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

【0031】

30

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

【0032】

40

「一座配位（monodentate）リガンド」とは、一つの「ドナー部位」を有するリガンドである。たとえば、トリフェニルホスフィンは一座配位リガンドであり、そのリン孤立電子対は、金属原子と配位作用することができる（すなわち金属原子の配位部位を占有することができる）ドナー部位である。

【0033】

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

【0034】

50

「多座配位（multidentate）リガンド」は2以上のドナー部位を有し、そのそれぞれが金属原子と配位結合することができる。たとえば、ペンタメチルジエチレントリアミンは3つのかかるドナー部位を有する多座配位リガンドである。立体的および電子的要因などの事項が許容する限り、多座配位リガンドのドナー部位のそれぞれは同じ金属原子と配位結合を形成することができる。あるいは、多座配位リガンドの少なくとも一つのドナー部位は一つの金属原子と配位結合を形成することができ、一方、同じ多座配位リガンドの少なくとも一つの他のドナー部位は異なる金属原子と配位結合を形成するこ

とができ、これらの2つの金属原子のそれぞれは同じ金属原子対にあるか、または1以上の金属原子対を含有する錯体の2つの異なる金属原子対にあることができる。「二座配位リガンド」は「多座配位リガンド」の特別な場合である。

【0035】

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

10

【0036】

「第一リガンド」は、金属原子対の金属原子M¹との1以上の配位結合に関与することができるが、同じ金属原子対の金属原子M²との配位結合に同時に関与しない任意のリガンドであり得る。

20

【0037】

「第二リガンド」は、金属原子対の金属原子M²との1以上の配位結合に関与することができるが、同じ金属原子対の金属原子M¹との配位結合に同時に関与しない任意のリガンドであり得る。

【0038】

本発明の「第三リガンド」は、同じ金属原子対の金属原子M¹と金属原子M²のそれとの少なくとも一つの配位結合に同時に関与することができる任意のリガンドであり得る。

30

【0039】

「反応性中性電子ドナーリガンド」は金属原子（たとえば、M¹またはM²）と強力に結合せず、これらから容易に置換される任意の中性電子ドナーリガンドである。「反応性中性電子ドナーリガンド」および「反応性リガンド」なる用語は本明細書において互換的に用いられる。

【0040】

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

【0041】

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

40

【0042】

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

【0043】

本明細書において用いられる「多（金属対）カップリング部分」は、互換的に「ペアカップリング部分」とも称し、一つの錯体の少なくとも二つの金属原子対のそれとの少なくとも一つの配位結合において同時に関与することができる任意の多座配位部分である。「ペアカップリング部分」としては、1以上のこれらのドナー部位が一つの金属対との配位結合に関与し、同時に1以上のその他のドナー部位が別の金属対との配位結合に関与することを可能にする制約（たとえば、立体的制約、電子的制約、またはその両者）を有

50

する複数のドナー部位を含む。いかなる特定の理論にも限定されることを望まないが、同じペアカップリング部分との1以上の配位結合に同時に関与することができる金属対の数は、たとえば：ペアカップリング部分の立体的制約；ペアカップリング部分のドナー部位の電子的制約；同じ錯体中に複数の金属原子対がある場合には、その金属原子対内および金属原子対間での金属原子M¹およびM²の電子的および空間的特徴；それぞれの金属原子対の金属原子M¹もしくはM²のいずれかとの1つの配位結合もしくは両方との配位結合に同時に関与する、任意の他の第一リガンド、第二リガンド、架橋部分、第一アニオン性ヒドロカルビル含有基、第二アニオン性ヒドロカルビル含有基、第一反応性リガンド、第二反応性リガンド、または脱離基の立体的および電子的特徴；ペアカップリング部分の金属対に対するモル比；およびドナー部位のアクセシビリティ（たとえば、ペアカップリング部分は、いくつかのドナー部位が金属原子対に接近することができない多孔性ポリマー構造であり得る）等の事項により支配されると考えられる。さらに、一つのペアカップリング部分と配位結合する可能性のあり得る金属原子対の最大数は、当該ペアカップリング部分上のドナー部位の数に等しい。しかしながら前記に列挙された1以上の制約は一つのペアカップリング部分に実際に結合する金属原子対の数を最大値より少ない数に制限するよう介入する場合がある。一つのペアカップリング部分が一つの金属対の金属原子M¹およびM²の一方または双方との複数の配位結合に関与し得る場合もあり得る。ペアカップリング部分のサイズに関して特に制限はない。たとえば、ペアカップリング部分は、ドナー部位を有するマクロレティキュラー樹脂（後述）、クラウンエーテル、または複数のドナー部位を有する他のマクロ構造である場合がある。

【0044】

「ペアカップリング部分」は、もちろん錯体が少なくとも2つの金属原子対を有し、かつ列挙したような制約により複数の金属原子対に対する配位結合が可能になる限り、本発明の錯体の2以上の金属原子対との配位結合に関与することができる部分である。本発明の以下の錯体：カチオン性金属対錯体；ならびに前駆錯体、たとえば完全（金属対）前駆錯体；第一半（金属対）前駆錯体；および第二半（金属対）前駆錯体は、1以上のペアカップリング部分を含むことができる。2以上の金属原子対が本発明の錯体において存在する場合：金属原子M¹の全ては同一であり得（たとえば全てN_iである）；金属原子M²は全て同一であり得；金属原子M¹は対ごとに異なることができ（たとえば一つがN_iであり、もう一つがPdである）；そして金属原子M²は対ごとに異なることができる。第一および第二半（金属対）錯体の場合、金属原子M¹またはM²の両方でなく、どちらかは、半（金属対）錯体の各対において存在する。「ペアカップリング部分」は以下：第一リガンド、第二リガンド、第三リガンド、第一反応性リガンド、第二反応性リガンド、第一ヒドロカルビル基、第二ヒドロカルビル基、またはそれらの組み合わせのうちの任意のものであり得る。

【0045】

「弱配位アニオン（WCA）」は、カチオン性金属対錯体と弱くしか相互作用しないアニオンである。WCAは十分反応性であり、中性のルイス塩基、溶媒またはモノマーにより置換される。さらに詳細には、WCAはカチオン性金属対錯体に対する安定化アニオンとして機能し、カチオン性金属対錯体に対して十分な電子密度を移動させて中性の生成物を形成することはない。WCAは、非酸化性、非還元性、および非求核性であるので、比較的不活性である。

【0046】

「カチオン性金属対錯体」は、次の「カチオン性金属対錯体式」（「式I」）：

【0047】

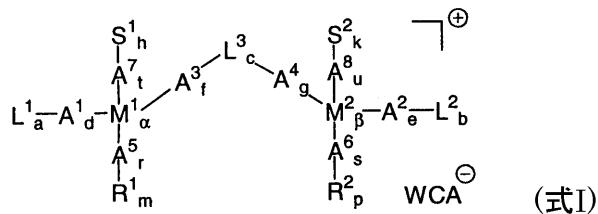
10

20

30

40

【化5】



10

【0048】

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

記号「 M^1 」および「 M^2 」は、それぞれ、金属原子対の第一金属原子および金属原子対の第二金属原子を表す。記号「 M^1 」のカチオン性金属対式の下付き文字「 a 」は、カチオン性金属対錯体の金属原子対に金属原子 M^1 が存在するか（ $a = 1$ ）あるいは存在しないか（ $a = 0$ ）を示す。記号「 M^2 」のカチオン性金属対式の下付き文字「 b 」は、カチオン性金属対錯体の金属原子対に金属原子 M^2 が存在するか（ $b = 1$ ）あるいは存在しないか（ $b = 0$ ）を示す。金属原子 M^1 と M^2 はどちらもカチオン性金属対錯体の任意の金属原子対において存在しなければならないので、次の関係が存在する。すなわち
 $a = b = 1$ である。

20

【0049】

記号「 L^1 」は、「第一リガンドの組」を表し、ここにおいて「第一リガンド」とは、金属原子 M^1 と配位結合するが、金属原子 M^2 と配位結合しないリガンドである。この第一リガンドの組は互換的に「 L^1 組」と称しうる。「 L^1_a 」のカチオン性金属対錯体式の下付き文字「 a 」は、整数0または1のいずれかに等しい。「 $a = 1$ 」の場合、「 L^1 組」は、1以上の第一リガンドを包含する。「 $a = 0$ 」である場合、「 L^1 組」は「空」である。リガンド組が空である場合、当該リガンド組はリガンドを含まない。たとえば、「 $a = 0$ 」である場合、「 L^1 組」は第一リガンドを含有しない。

30

【0050】

記号「 L^2 」は、「第二リガンドの組」を表し、ここにおいて「第二リガンド」とは、金属原子 M^2 と配位結合するが、金属原子 M^1 と配位結合しないリガンドである。この第二リガンドの組は互換的に「 L^2 組」と称しうる。「 L^2_b 」のカチオン性金属対錯体式の下付き文字「 b 」は0または1のいずれかに等しい。「 $b = 1$ 」である場合、「 L^2 組」は1以上の第二リガンドを包含する。「 $b = 0$ 」である場合、「 L^2 組」は空である。

40

【0051】

記号「 L^3 」は、「架橋部分の組」を表す。「架橋部分」は、同じ金属原子対の金属原子 M^1 および金属原子 M^2 の両方と配位結合する部分である。金属-金属結合は、当該部分が結合自体である架橋部分の特別な場合であり、金属-金属結合の2つの金属原子以外の他の原子を含まない。この架橋部分の組は、互換的に「 L^3 組」と称することができる。「 L^3_c 」のカチオン性金属対錯体式の下付き文字「 c 」は、カチオン性金属対錯体式において1と等しく、このことは L^3 組が1以上の架橋部分を含むことを意味する。

40

【0052】

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

50

【0053】

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

10

【0054】

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

20

【0055】

「アニオン性ヒドロカルビル含有基」(互換的に「ヒドロカルビル基」)は、その閉殻電子構造において金属原子(たとえば、 M^1 または M^2)から除去された場合に負の電荷を有する任意のヒドロカルビル基である。これらが双方とも存在する本発明の任意の錯体において、第一ヒドロカルビル基と第二ヒドロカルビル基は、同一であってもよいし、異なっていてもよい。 R^1 組が1より多い第一ヒドロカルビル基を含有する場合、これらの第一ヒドロカルビル基は全て同一であってもよいし、または1以上が当該 R^1 組の少なくとも1つの他の第一ヒドロカルビル基と異なっていてもよい。 R^2 組が1より多い第二ヒドロカルビル基を含有する場合、これらの第二ヒドロカルビル基は全て同じであってもよいし、または1以上が、当該 R^2 組の少なくとも一つの他の第二ヒドロカルビル基と異なっていてもよい。

20

【0056】

記号「 S^1 」は「第一反応性リガンドの組」を表し、ここにおいて「第一反応性リガンド」は金属原子 M^1 と配位結合するが、金属原子 M^2 とは配位結合しない反応性リガンドである。この第一反応性リガンドの組は、互換的に「 S^1 組」とも称することができる。「 S^1_h 」のカチオン性金属対錯体式の下付き文字「 h 」は0または1のいずれかに等しい。「 h 」=1である場合、 S^1 組は1以上の第一反応性リガンドを含む。「 h 」=0である場合、 S^1 組は「空」である。反応性リガンドの組が空である場合、反応性リガンドの組はリガンドを含有しない。たとえば、「 h 」=0である場合、 S^1 組は空である。 S^1 組が1より多い第一反応性リガンドを含有する場合、これらの第一反応性リガンドは全て同じであってもよいし、あるいは1以上が S^1 組の少なくとも一つの他の第一反応性リガンドと異なっていてもよい。

30

【0057】

記号「 S^2 」は「第二反応性リガンドの組」を表し、ここにおいて「第二反応性リガンド」は金属原子 M^2 と配位結合するが、金属原子 M^1 とは配位結合しない反応性リガンドである。この第二反応性リガンドの組は、互換的に「 S^2 組」とも称することができる。「 S^2_k 」のカチオン性金属対錯体式の下付き文字「 k 」は0または1のいずれかに等しい。「 k 」=1である場合、 S^2 組は1以上の第二反応性リガンドを含む。「 k 」=0である場合、 S^2 組は空である。 S^2 組が1より多い第二反応性リガンドを含有する場合、これらの第二反応性リガンドは全て同じであってもよいし、あるいは1以上が S^2 組の少なくとも一つの他の第二反応性リガンドと異なっていてもよい。これらが双方とも存在する本発明の任意のカチオン性金属対錯体において、第一反応性リガンドと第二反応性リガンドは同一であってもよいし、異なっていてもよい。

40

【0058】

50

反応性リガンドが同じ金属原子対の第一金属原子M¹ および第二金属原子M² のそれらの少なくとも一つの配位結合に同時に関与することも可能である。この場合は本明細書においては「第三反応性リガンド」として記載される。「第三反応性リガンド」は「架橋部分」L³ の特別な場合である。

【0059】

記号「A¹」は、カチオン性金属対錯体の、L¹組の任意の第一リガンドと金属原子対の第一金属原子M¹ の間の配位結合の組を表す。

【0060】

記号「A²」は、カチオン性金属対錯体の、L²組の任意の第二リガンドと金属原子対の第二金属原子M² の間の配位結合の組を表す。

10

【0061】

記号「A³」は、カチオン性金属対錯体の、L³組の任意の架橋部分と金属原子対の第一金属原子M¹ の間の配位結合の組を表す。

【0062】

記号「A⁴」は、カチオン性金属対錯体の、L³組の任意の架橋部分と金属原子対の第二金属原子M² の間の配位結合の組を表す。

【0063】

記号「A⁵」は、カチオン性金属対錯体の、R¹組の任意の第一ヒドロカルビル基と金属原子対の第一金属原子M¹ の間の配位結合の組を表す。

20

【0064】

記号「A⁶」は、カチオン性金属対錯体の、R²組の任意の第二ヒドロカルビル基と金属原子対の第二金属原子M² の間の配位結合の組を表す。

【0065】

記号「A⁷」は、カチオン性金属対錯体の、S¹組の任意の第一反応性リガンドと金属原子対の第一金属原子M¹ の間の配位結合の組を表す。

【0066】

記号「A⁸」は、カチオン性金属対錯体の、S²組の任意の第二反応性リガンドと金属原子対の第二金属原子M² の間の配位結合の組を表す。

【0067】

記号「A」で表される任意の配位結合の組は、互換的に「A組」とも称され得る。たとえば、記号「A¹」で表される配位結合の組は、互換的に「A¹組」とも称され得る。

30

【0068】

L¹、L²、R¹、R²、S¹、およびS²組のいずれかが空である場合、当該組と直接関連する任意の配位結合を表す任意の記号「A」のカチオン式の下付き文字は0に等しい。たとえば、L¹組が空である場合、「L¹_a」の「a」は0に等しく、「A¹_d」の「d」も0に等しい。カチオン性金属対錯体式の下付き文字「a」、「b」、「h」、「k」、「m」、および「p」のいずれかが0と等しい場合、対応するカチオン性金属対錯体式の下付き文字「d」、「e」、「t」、「u」、「r」、および「s」はそれぞれ0に等しいこととなる。「前駆錯体式」(下記参照)の前駆体式の下付き文字の間にこれらとの関係が存在する。

40

【0069】

L¹、L²、L³、R¹、R²、S¹、およびS²組のいずれかが占有されている、すなわちその組の少なくとも一つの構成要素を含有する場合、当該組の構成要素と直接関連する任意の配位結合を表す任意の記号「A」のカチオン性金属対錯体式の下付き文字は少なくとも1に等しい。すなわち、占有されているL¹、L²、L³、R¹、R²、S¹、およびS²組のいずれかについて、対応するカチオン性金属対錯体式の下付き文字d、e、f、g、r、s、t、またはuはそれぞれ少なくとも1に等しい。たとえば、「カチオン性金属対錯体」のL¹組が占有されている場合、「L¹_a」の「a」は1に等しく、「A¹_d」の「d」は少なくとも1に等しい。さらに、L¹、L²、L³、R¹、R²、S¹、およびS²組のいずれかが占有され、かつ、当該組の構成要素と直接関連する配位結

50

合を表す記号「A」のカチオン性金属対錯体式の下付き文字が少なくとも2と等しい場合、当該下付き文字により示される複数の配位結合はすべて当該組の一つの構成要素から生じるか、あるいは当該組の1より多い構成要素から生じる。たとえば、「A²_e」の「e」が整数3に等しい場合、L²組は1、2、または3の第二リガンドを含有し得る。この例において、L²組は以下の組み合わせのいずれかを含有し得る。すなわち、3つの有効な一座配位第二リガンド（前記参照）；1つの有効な一座配位第二リガンドおよび一つの有効な二座配位第二リガンド；または1つの有効な三座配位第二リガンドである。

【0070】

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

【0071】

「カチオン性金属対錯体式の下付き文字」は正の整数または0のいずれかである値を有し；M¹およびM²、ならびにカチオン性金属対錯体式の下付き文字は以下の定義を有する：a、b、h、k、m、およびpは0または1から選択され；、およびcはそれぞれ1であり；d、r、およびtはそれぞれ0、1、2、3、および4から選択され；fは1、2、3、4、および5から選択され；1 m + p 2；d + f + r + t = 5；ならびにe + g + s + u = 4、5、または6である。

ここにおいて、

M¹は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第一金属原子を表し；

e + g + s + u = 4である場合、M²は、ニッケル、パラジウム、銅、鉄、コバルト、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表し；e、s、およびuはそれぞれ0、1、2、および3から選択され；gは1、2、3、および4から選択され；0 d + e 6；1 r + s 6；0 t + u 6；ならびに2 f + g 8である；e + g + s + u = 5である場合、M²は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表し；e、s、およびuはそれぞれ0、1、2、3、および4から選択され；gは1、2、3、4、および5から選択され；0 d + e 7；1 r + s 7；0 t + u 7；および2 f + g 9である；または、e + g + s + u = 6である場合、M²は、銅、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表し；e、s、およびuはそれぞれ0、1、2、3、4、および5から選択され；gは1、2、3、4、5、および6から選択され；0 d + e 8；1 r + s 8；0 t + u 8；および2 f + g 10である。

【0072】

「前駆錯体」は、次の「前駆錯体式」（「式II」）：

【0073】

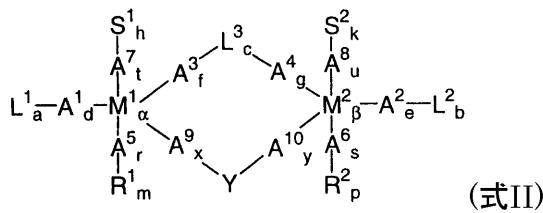
10

20

30

40

【化6】



10

【0074】

によって示される錯体である。

【0075】

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

【0076】

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

【0077】

「カチオン性金属対錯体」の少なくとも一つの金属原子対のM¹およびM²はどちらも常に「カチオン性金属対錯体」に存在するが、「前駆錯体」の少なくとも一つの金属原子対の一構成要素は存在しない場合があり得る。この理由から、前駆体式の下付き文字「」および「」がそれぞれ「前駆錯体式」において「M¹」および「M²」に付加される。記号「M¹」の前駆体式の下付き文字「」は、前駆錯体の金属原子対に金属原子M¹が存在するか(=1)または存在しないか(=0)を示す。記号「M²」に関して、前駆体式の下付き文字「」は前駆錯体の金属原子対に金属原子M²が存在するか(=1)または存在しないか(=0)を示す。金属原子M¹およびM²の一方または双方が前駆錯体の任意の金属原子対において存在しなければならないので、次の関係が存在する。すなわち1+2である。「前駆錯体下付き文字」は正の整数または0のいずれかである値を有する。

【0078】

記号「Y」は前駆錯体の脱離基を表す。

【0079】

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

【0080】

記号「A⁹」は、前駆錯体の脱離基Yと金属原子対の第一金属原子M¹の間の配位結合の組を表す。

【0081】

記号「A¹⁰」は、前駆錯体の脱離基Yと金属原子対の第二金属原子M²の間の配位結合の組を表す。

【0082】

「アクチベータ成分」は、前駆錯体の金属原子M¹；前駆錯体の金属原子M²；または前駆錯体の金属原子M¹および金属原子M²の各々の、「配位部位」から脱離基Yを除去することができる成分である。

【0083】

30

40

50

「完全（金属対）前駆錯体」は、前駆錯体式（式II）による前駆錯体である（式中、 M^1 は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第一金属原子を表し； M^2 および前駆体式の下付き文字は次のような定義を有する： $d + f + r + t + x = 5$ ； $e + g + s + u + y = 4, 5$ 、または 6 ； $、$ 、および c はそれぞれ 1 に等しい； a, b, h, k, m, p, x 、および y はそれぞれ 0 および 1 から選択される； d, r 、および t はそれぞれ $0, 1, 2, 3$ 、および 4 から選択される； f は $1, 2, 3, 4$ 、および 5 から選択される； $1 \leq m + p \leq 2$ ； $1 \leq x + y \leq 2$ であり；およびここで、

$e + g + s + u + y = 4$ である場合、

M^2 は、ニッケル、パラジウム、銅、鉄、コバルト、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表す； 10

e, s 、および u は $0, 1, 2$ 、および 3 から選択される；

g は $1, 2, 3$ 、および 4 から選択される；

$0 \leq d + e \leq 5$ ； $1 \leq r + s \leq 6$ ； $0 \leq t + u \leq 5$ ；および $2 \leq f + g \leq 7$ ；

$e + g + s + u + y = 5$ である場合、

M^2 は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表す；

e, s 、および u は $0, 1, 2, 3$ 、および 4 から選択される；

g は $1, 2, 3, 4$ 、および 5 から選択される；

$0 \leq d + e \leq 6$ ； $1 \leq r + s \leq 7$ ； $0 \leq t + u \leq 6$ ；および $2 \leq f + g \leq 8$ ；または、 20

$e + g + s + u + y = 6$ である場合、

M^2 は、銅、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表す；

e, s 、および u はそれぞれ $0, 1, 2, 3, 4$ 、および 5 から選択される；

g は $1, 2, 3, 4, 5$ 、および 6 から選択される；

$0 \leq d + e \leq 7$ ； $1 \leq r + s \leq 8$ ； $0 \leq t + u \leq 7$ ；および $2 \leq f + g \leq 9$ 。 20

【0084】

「第一半（金属対）前駆錯体」は、前駆錯体式（式II）による前駆錯体であり、式中、 M^1 および M^2 、ならびに前駆体式下付き文字は次のような定義を有する：

が 1 と等しい場合：

M^1 は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第一金属原子を表す；

x は 1 と等しく； $a, b, c, k, p, e, f, g, s, u$ 、および y はそれぞれ 0 であり； a, h 、および m はそれぞれ 0 および 1 から選択され； d, r 、および t はそれぞれ $0, 1, 2, 3$ 、および 4 から選択され； $d + f + r + t + x = 5$ である；および

が 1 と等しい場合：

y は 1 と等しく； $a, c, h, m, d, f, g, r, t$ 、および x はそれぞれ 0 と等しく； b, k 、および p はそれぞれ 0 および 1 から選択され；

$e + g + s + u + y = 4, 5$ または 6 である；および、

ここにおいて：

$e + g + s + u + y = 4$ である場合、

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

e, s 、および u はそれぞれ $0, 1, 2$ 、および 3 から選択される；

$e + g + s + u + y = 5$ である場合、

M^2 は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表し；

e, s 、および u はそれぞれ $0, 1, 2, 3$ 、および 4 から選択される；または、

$e + g + s + u + y = 6$ である場合、

M^2 は、銅、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択さ 50

れる第二金属原子を表し；および、

e、s、およびuはそれぞれ0、1、2、3、4、および5から選択される。

【0085】

「第二半（金属対）前駆錯体」は、前駆錯体式（式II）による前駆錯体であり、式中、M¹およびM²、ならびに前駆体式の下付き文字は次のような定義を有する：

が1に等しい場合：

、a、c、h、m、d、f、g、r、t、x、およびyはそれぞれ0に等しく；b、k、およびpはそれぞれ0または1から選択され；およびe+g+s+u+y=4、5、または6であり；および、

ここにおいて：

e+g+s+u+y=4である場合、

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

eは0、1、2、3、または4から選択される；および、

sおよびuはそれぞれ0、1、2、または3から選択される；

e+g+s+u+y=5である場合、

M²は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表し；

eは0、1、2、3、4、または5から選択される；および、

sおよびuはそれぞれ0、1、2、3、または4から選択される；または、

e+g+s+u+y=6である場合、

M²は、銅、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第二金属原子を表し；

eは0、1、2、3、4、5、または6から選択され；および、

sおよびuはそれぞれ0、1、2、3、4、または5から選択される；ならびに、

が1に等しい場合：

M¹は、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガンから選択される第一金属原子を表す；

、b、c、k、p、e、f、g、s、u、x、およびyはそれぞれ0に等しく；a、h、およびmはそれぞれ0または1から選択され；dは0、1、2、3、4、または5から選択され；rおよびtはそれぞれ0、1、2、3、または4から選択され；および、d+f+r+t+x=5である。

【0086】

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

第一半（金属対）錯体の少なくとも一つの前記第一リガンドまたは第二半（金属対）前駆錯体の少なくとも一つの前記第二リガンドは、前記第一半（金属対）前駆錯体の前記脱離基Yにより空位になった金属配位部位を埋めるために利用可能である少なくとも一つのドナー部位を有する。

【0087】

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

【0088】

L³組の「架橋部分」は、第三リガンド、架橋反応性リガンド、架橋アニオン性ヒドロ

10

20

30

40

50

カルビル基、架橋半反応性リガンド、または金属 - 金属結合であってもよい。

【0089】

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

【0090】

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

【0091】

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

【0092】

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

【0093】

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

【0094】

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

【0095】

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

【0096】

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

【0097】

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

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

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

10

20

30

40

50

(式中：

M_i = 分布の i 番目の成分のモル質量

W_i = 分布の i 番目の成分の重量

N_i = i 番目の成分の鎖の数)

のように定義され、総和は分布における成分全てに及ぶ。 M_w および M_n は典型的にはゲル透過クロマトグラフィーにより測定される MWD から計算される(実施例の項を参照せよ)。「 M_w / M_n 」の値は「MWD 多分散性」と称する。

【0098】

ポリマー粒子の集合について決定される「平均粒子サイズ」は、決定法(たとえば、D 10 C P または B I - 90、以下に記載)によって多少変わるが、「重量平均粒子サイズ」、「 d_w 」(これも以下に記載)とほぼ、または全く同じである。

【0099】

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

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

(式中、 $d_n = n_i d_i / n_i$

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

(式中、 n_i は粒子サイズ d_i を有する粒子の数である))

にしたがって計算される。

【0100】

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

【0101】

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

【0102】

本発明のカチオン性金属対錯体の各金属原子対は、記号「 M^1 」により表される 1 つの「第一金属原子」(「金属原子 M^1 」)と、記号「 M^2 」により表される 1 つの「第二金属原子」(「金属原子 M^2 」)を含む。カチオン性金属対錯体の第一金属原子は 5 つの被占配位部位を有し、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロムおよびマンガン；または鉄、コバルト、およびクロムから選択される金属原子である。カチオン性金属対錯体の第二金属原子は 4 つの被占配位部位；5 つの被占配位部位；または 6 つの被占配位部位を有することができる。カチオン性金属対錯体の第二金属原子が 4 つの被占配位部位を有する場合、第二金属原子は：ニッケル、パラジウム、銅、鉄、コバルト、ロジウム、クロム、およびマンガン；ニッケル、パラジウム、銅、鉄およびコバルト；またはニッケルおよびパラジウムから選択される金属原子である。カチオン性金属対錯体の第二金属原子が 5 つの被占配位部位を有する場合、第二金属原子は：鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガン；または鉄、コバルト、およびクロムから選択される金属原子である。カチオン性金属対錯体の第二金属原子が 6 つの被占配位部位を有する場合、第二金属原子は：銅、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガン；または銅、鉄、コバルト、およびクロムから選択される金属原子である。

【0103】

本発明のカチオン性金属対錯体は、本発明の前駆錯体から調製されるので、カチオン性錯体が 1 以上の前駆錯体から調製される場合、カチオン性金属対錯体の金属原子 M^1 および M^2 はそれぞれ、当該カチオン性金属対錯体が調製される前駆錯体の任意の金属原子 M^1 および M^2 と同一であるということになる。さらに、前駆錯体が「完全(金属対)前駆

10

20

30

40

50

錯体」である場合、 M^1 および M^2 はどちらも前駆錯体中に存在する。前駆錯体が「第一半（金属対）前駆錯体」または「第二半（金属対）前駆錯体」のいずれかである場合、 M^1 または M^2 の何れか一つの金属原子が存在する。従って、前駆錯体の第一金属原子は 5 つの被占配位部位を有し、鉄、コバルト、ロジウム、およびマンガン；または鉄、コバルト、およびクロムから選択される金属原子である。前駆錯体の第二金属原子は 4 つの被占配位部位；5 つの被占配位部位；または 6 つの被占配位部位を有することができる。前駆錯体の第二金属原子が 4 つの被占配位部位を有する場合、第二金属原子は：ニッケル、パラジウム、銅、鉄、コバルト、ロジウム、クロム、およびマンガン；ニッケル、パラジウム、銅、鉄、およびコバルト；またはニッケルおよびパラジウムから選択される金属原子である。前駆錯体の第二金属原子が 5 つの被占配位部位を有する場合、第二金属原子は：鉄、コバルト、ロジウム、およびマンガン；または鉄、コバルト、およびクロムから選択される金属原子である。前駆錯体の第二金属原子が 6 つの被占配位部位を有する場合、第二金属原子は：銅、鉄、コバルト、ルテニウム、ロジウム、クロム、およびマンガン；または銅、鉄、コバルト、およびクロムから選択される金属原子である。

10

【0104】

前駆錯体は完全（金属対）前駆錯体、第一半（金属対）前駆錯体、または第二半（金属対）前駆錯体であり得る。完全（金属対）前駆錯体においては第一金属原子 M^1 と第二金属原子 M^2 がどちらも存在する。対照的に、第一半（金属対）前駆錯体においては第一金属原子 M^1 のみが存在し、第二半（金属対）前駆錯体においては第二金属原子 M^2 のみが存在する。

20

【0105】

本発明の触媒組成物である任意の触媒錯体中に存在する全 M^1 型金属原子と M^2 型金属原子の合計を基準にした本発明のカチオン性金属対錯体において存在する第一金属原子 M^1 と第二金属原子 M^2 の合計モル百分率は、 M^1 と M^2 の合計モル数を基準として、少なくとも 25 %、少なくとも 50 %、少なくとも 75 %、少なくとも 90 %、または少なくとも 95 % であり；100 % 以下、99 % 以下、または 97 % 以下である。

【0106】

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

30

【0107】

任意の一配位または多座配位リガンドが、本発明の L^1 組の第一リガンドまたは L^2 組の第二リガンドとなることができる。ただし任意の所定のカチオン性金属対錯体、または前駆錯体におけるリガンドについて存在する制約（たとえば、電子的、立体的、および他の空間的制約）によって、一配位または多座配位リガンドが対応する金属原子対の金属原子（リガンド組 L^1 については M^1 ；リガンド組 L^2 については M^2 ）との少なくとも一つの配位結合に関与することが可能なことが条件となる。

【0108】

L^1 組および L^2 組がどちらも同じカチオン性金属対錯体または同じ前駆錯体において存在する場合、それぞれがこれらの組の構成要素である第一および第二リガンドは、所定の組（すなわち、 L^1 、 L^2 ）内で同一または異なるリガンドであってもよく、 L^1 組のリガンドは L^2 組のリガンドと同一であってもよいし、異なっていてもよい。第一リガンドおよび第二リガンドは、独立して、次のリガンドタイプの非網羅的リストから選択することができ、ここにおいて 14、15、16、および 17 族から選択される少なくとも一つの原子が本発明の少なくとも一つの配位結合に関与する。

40

【0109】

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

50

に同時に関与することが可能なことが条件となる。

【0110】

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

10

【0111】

一座および多座配位リガンドが構造的または化学名により本明細書において示される場合、その用法は、上付き文字を伴ってもしくは伴わずに、大文字「R」により示される「R基」としてのリガンド上の1以上の置換基の表示からなり得る。かかる表記法は、有機金属化学および化学一般の分野において一般的であり、リガンドの置換基を記載するために本明細書において使用されるが、本明細書において、これらの「R基」表記は、本発明のカチオン性錯体または前駆錯体のR¹組およびR²組の第一または第二アニオン性ヒドロカルビル含有基のそれぞれを意味しないと理解される。同様に、たとえば反応性リガンドの置換基、または半反応性リガンドの置換基、またはアクチベータの置換基、または弱配位アニオンの置換基、またはエチレン性不飽和モノマーの置換基を記載するために本明細書において使用される任意のR基表記は、本発明のR¹組およびR²組の第一または第二アニオン性ヒドロカルビル含有基のそれぞれを意味しないと理解される。

20

【0112】

代表的な中性電子ドナーリガンドとしては、アミン、ピリジン、有機リン含有化合物、ならびに式：E（R₃）₃のアルシンもしくはスチビンが挙げられ、ここで式中、Eはヒ素またはアンチモンであり、R₃は独立して、水素、直鎖および分岐鎖C₁-C₁₀アルキル、C₅-C₁₀シクロアルキル、直鎖および分岐鎖C₁-C₁₀アルコキシ、アリル、直鎖および分岐鎖C₂-C₁₀アルケニル、C₆-C₁₂アリール、C₆-C₁₂アリールオキシ、C₆-C₁₂アリールスルフィド（たとえば、PhS）、C₇-C₁₈アルアルキル、環状エーテルおよびチオエーテル、トリ（直鎖および分岐鎖C₁-C₁₀アルキル）シリル、トリ（C₆-C₂アリール）シリル、トリ（直鎖および分岐鎖C₁-C₁₀アルコキシ）シリル、トリアリールオキシシリル、トリ（直鎖および分岐鎖C₁-C₁₀アルキル）シロキシ、およびトリ（C₆-C₁₂アリール）シロキシから選択され、前記置換基の各々は任意に、直鎖または分岐鎖C₁-C₅アルキル、直鎖または分岐鎖C₁-C₅ハロアルキル、C₁-C₅アルコキシ、ハロゲン、およびそれらの組み合わせで置換することができる。

30

【0113】

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

40

【0114】

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

【0115】

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

【0116】

好適なアミンリガンドは、式N（R⁴）₃のアミンから選択することができ、ここで式中、R⁴は独立して、水素、直鎖および分岐鎖C₁-C₂₀アルキル、直鎖および分岐鎖

50

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

【0117】

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

【0118】

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

【0119】

ホスフィンリガンドは、水溶性であって、これにより結果として得られるカチオン性金属対錯体に水性メディア中の溶解性を付与するホスフィン化合物から選択することができる。この種類のホスフィンの例としては、これらに限定されるわけではないが、イオン性またはイオン化可能な置換ホスフィン、たとえば 4-（ジフェニルホスフィン）安息香酸、2-（ジシクロヘキシルホスフィノ）エタンスルホン酸ナトリウム、および 2-（ジシクロヘキシルホスフィノ）-N, N, N-トリメチルエタナミニウムヨージドが挙げられる。30

【0120】

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

【0121】

ホスフィナイトリガンドの例としては、メチルジフェニルホスフィナイトおよびエチルジフェニルホスフィナイトが挙げられる。40

【0122】

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

【0123】

本発明の多座配位リガンドとしては、14、15、16、および17族原子から選択される同一または異なるドナー原子を含有する多座配位リガンドが挙げられる。14、15、16、および17族原子から選択されるこれらのドナー原子と共有結合する置換基は、本発明の一 座配位リガンドの14、15、16、および17族原子と結合する任意のものであり得る。50

【0124】

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

【0125】

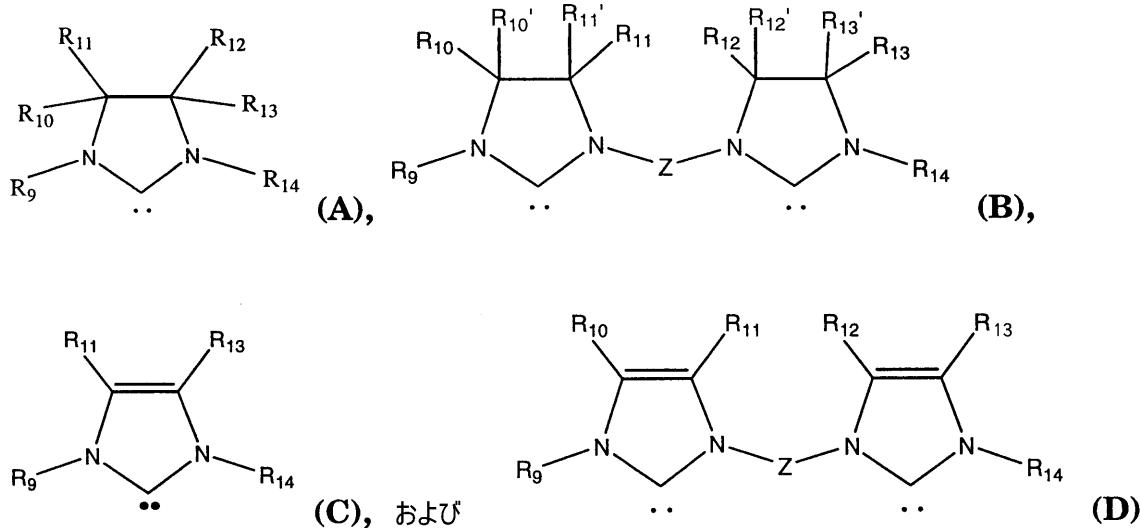
本発明において有用なさらなる中性電子リガンドは米国特許第6,455,650号に開示されている。

【0126】

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

【0127】

【化7】



【0128】

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

【0129】

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

【0130】

他の態様において、R9、R10、R10'、R11、R11'、R12、R12'、R13、R13'およびR14置換基のうちの少なくとも一つはさらに、少なくとも一つ

の官能基を含む。これらの置換基における使用に好適な官能基としては、たとえば、ヒドロキシル、チオール、アルコール、スルホン酸、ホスフィン、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、イミド、イミド(i m i d o)、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメート、アセタール、ケタール、ボロネート、シアノ、シアノヒドリン、ヒドラジン、オキシム、ヒドラジド、エナミン、スルホン、スルフィド、スルフェニルおよびハロゲンが挙げられる。

【0131】

他の態様において、R10、R10'、R11、R11'、R12、R12'、R13およびR13'はそれぞれ独立して、水素、メチル、アルアルキルおよびアリールから選択され、R9およびR14はそれぞれ独立して置換または非置換C1-C10アルキル、C1-C10シクロアルキル、C2-C10アルケニル、アルアルキルおよびアリールから選択される。

【0132】

他の態様において、R10、R10'、R11、R11'、R12、R12'、R13およびR13'はそれぞれ水素であり、R9およびR14置換基は、それぞれ独立して置換または非置換であり、フェニル、ビニル、メチル、イソプロピル、tert-ブチル、ネオペンチルおよびベンジルから選択される。

【0133】

他の態様において、R10、R10'、R11、R11'、R12、R12'、R13およびR13'はそれぞれ水素であり、R9およびR14置換基は、それぞれ独立して置換または非置換であり、フェニル、ビニル、メチル、イソプロピル、tert-ブチル、ネオペンチルおよびベンジルから選択され；ここで置換基R9およびR14の少なくとも一つは、C1-C5アルキル、C1-C5アルコキシ、フェニルおよびある官能基から選択される少なくとも一つの部分で置換される。本発明のこの態様についての使用に好適な官能基としては、たとえば、ヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメートおよびハロゲンが挙げられる。

【0134】

他の態様において、R9およびR14はそれぞれ独立して置換または非置換アリールである。

【0135】

他の態様において、R9、R10、R10'、R11、R11'、R12、R12'、R13、R13'およびR14は結合して置換または非置換、飽和または不飽和環構造を形成する。

【0136】

他の態様において、R9、R10、R10'、R11、R11'、R12、R12'、R13、R13'およびR14は結合して、置換または非置換、飽和または不飽和環構造を形成し、ここにおいて当該環構造は、水素、メチルおよび置換または非置換アリール、アルアルキル、C2-C10アルケニル、C1-C10シクロアルキルおよびC1-C10アルキルから選択される置換基を含有する。

【0137】

他の態様において、R9、R10、R10'、R11、R11'、R12、R12'、R13、R13'およびR14は結合して置換または非置換、飽和または不飽和環構造を形成し、ここにおいて、当該環構造は、アルコキシ、アリールオキシ、ならびにヒドロキシル、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カーボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメートおよびハロゲンから選択される官能基から選択される置換基を含有する。

10

20

30

40

50

【0138】

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

10

【0139】

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

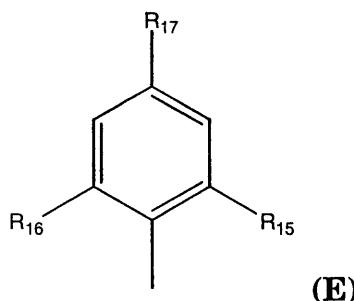
20

【0140】

他の態様において、R₉およびR₁₄は独立して構造（E）である：

【0141】

【化8】



30

【0142】

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

40

【0143】

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

【0144】

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

【0145】

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

50

、ハロゲン、C 1 - 5 アルキル、C 1 - 5 アルコキシおよびフェニルから選択される1以上の基で置換されていてもよい。

【0146】

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

【0147】

架橋リガンドとして好適なさらなる部分としては、メチレン、アルキレン、ハライド、およびシュードハライドが挙げられる。メチレン(すなわち、CR₂)およびアルキレン(すなわち、(CR₂)_n、n = 1 ~ 24)は、独立して、C 1 - C 20 アルキルまたは分岐鎖アルキル、単および多環アリールであり得るR基を有していてもよい。さらに、これらのメチレンおよびアルキレンの任意の炭素は、官能基でさらに置換することができる。ハライドおよびシュードハライドは第一リガンド、第二リガンド、または架橋部分であってもよい。好適なハライドとしては、たとえばフルオリド、クロリド、ブロミド、およびヨージドが挙げられる。好適なシュードハライドとしては、たとえばシアニド、イソシアニド、アルコキシド、チオアルコキシド、アミン、およびホスファイドが挙げられる。ヒドリドはさらに橋架け部分であってもよい。

【0148】

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

【0149】

本発明の半反応性リガンドが任意の半反応性リガンドであってもよいということを有機金属化学の当業者は認識するであろう。例示の目的で、半反応性ホスフィンリガンドの非網羅的リストを記載する。他の14、15、16、および17族原子を含有するリガンドについて同様のリストが存在する。半反応性ホスフィンリガンドとは、金属原子と弱く錯体を形成することができるさらなる複素原子置換基(たとえば、酸素または硫黄)を含有

10

20

30

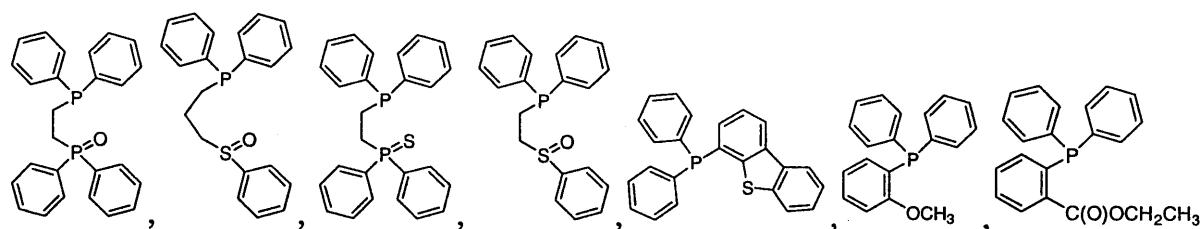
40

50

するホスフィンリガンドを意味する。本発明の半反応性ホスフィンリガンドとしては、式 $P(R^{2-4})_2Q$ により表される半反応性ホスフィンリガンドが含まれ、式中、 R^{2-4} は独立して直鎖および分岐鎖 ($C_1 - C_{1-2}$) アルキル、シクロアルキルおよび ($C_6 - C_{1-4}$) アリールおよび置換アリールを表し、Q は、リン、酸素、および硫黄から選択される複素原子ならびにそれらの組み合わせを含有する有機部分を表す。Q 置換基の例としては、これらに限定されないが、-ジベンゾチオフェン、オルト-アルコキシフェニル-、オルト-アルコキシカルボニルフェニル-が挙げられ、ここにおいて、アルコキシ基は、直鎖または分岐鎖 ($C_1 - C_5$) アルコキシ；- $(CH_2)_qS(=O)C_6H_5$ 、- $(CH_2)_qSC_6H_5$ 、- $(CH_2)_qP(=O)(C_6H_5)_2$ 、- $(CH_2)_qP(=S)(C_6H_5)_2$ が挙げられ、式中 q は 2 または 3 である。この種類の半リガンドから除外されるリガンドの例としては、強力にキレート化するリガンド、たとえば、ジホスフィン類、たとえばジフェニルホスフィノエタンおよびジフェニルホスフィノプロパンである。好適な半反応性ホスフィンリガンドの具体例を以下に示す：

【0150】

【化9】



10

20

30

40

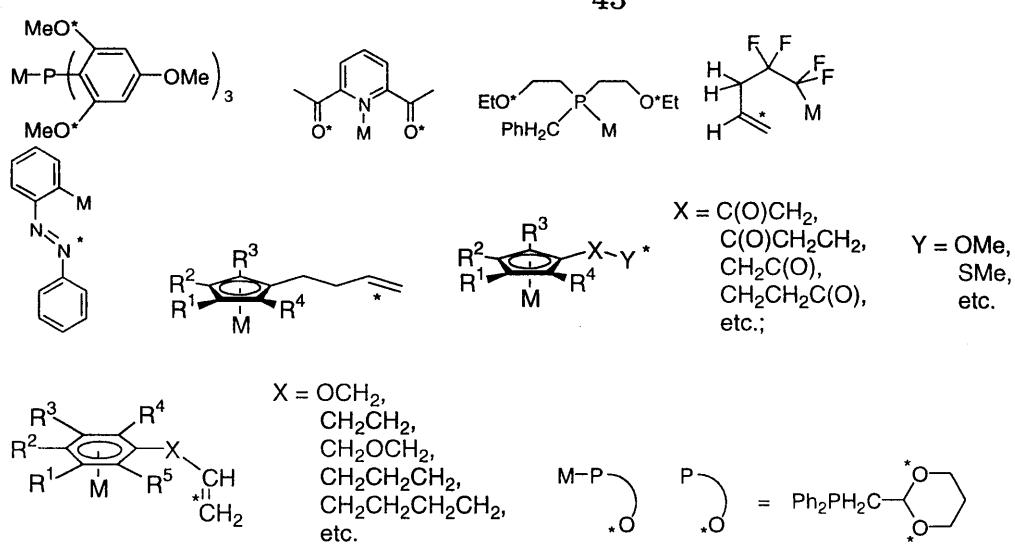
【0151】

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

【0152】

【化10】

43



30

40

50

【0153】

さらに本発明の架橋部分を示すリガンドの非網羅的リストを表Ⅰに示す。これらおよび他の好適な架橋部分は、Gavrilova, A. L.; Bosnich, B. Chem. Rev. 2004, 104, 349に開示されている。

【 0 1 5 4 】

【表1】

表I 本発明の架橋部分の例

【 0 1 5 5 】

【表2】

表Iの続き

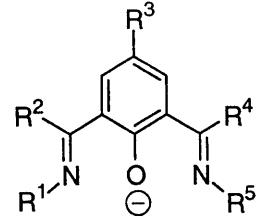
オキサジアゾール		
トリアジアゾール		
ピリダジンおよびフタラジン		
1,8-ナフチリジン		
フェノレート、アルコキシド		
チオフェノレート		
ジスルフィド		
ホスファイド		

【0156】

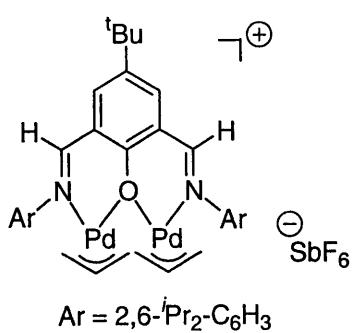
架橋リガンドのさらなる例は、「NON」である：

【0157】

【化11】



たとえば



【0158】

10

20

30

40

50

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

【0159】

任意の一 座配位または多座配位反応性リガンドが、本発明の S^1 組の第一反応性リガンドまたは S^2 組の第二リガンドとなることができる。ただし任意の所定のカチオン性金属対錯体、または前駆錯体における当該反応性リガンドについて存在する制約（たとえば、電子的、立体的および他の空間的制約）によって、一 座配位または多座配位リガンドが対応する金属原子対の金属原子（反応性リガンド組 S^1 については M^1 ；反応性リガンド組 S^2 については M^2 ）との少なくとも一つの配位結合に関与することが可能なことが条件となる。さらに、任意の多座配位反応性リガンドは、金属原子対における各金属原子の少なくとも一つの配位結合に同時に関与する。このような場合、反応性リガンドは、架橋部分として作用し、したがって任意のカチオン性金属対錯体式または前駆錯体式の下付き文字を指定する形式は次の通りである：反応性リガンドが金属原子対の両金属原子と結合する場合、当該反応性リガンドの反応性ドナー部位により形成される任意の配位結合は架橋部分（すなわち、 L^3 組）の配位結合として処理される。

【0160】

本発明の反応性中性電子ドナーリガンドの非網羅的リストとしては、溶媒、たとえば塩化メチレン、 $CHCl_3$ 、 $ClCH_2CH_2Cl$ 、アクリロニトリル、テトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、クロロベンゼン、および極性モノマー、ならびに本明細書における希釈剤のリストにおいて見いだされるものが代表例である任意の他の希釈剤が挙げられ、これらは金属原子配位部位に対して電子密度を供与し、配位結合を形成することができる。さらに、たとえば、ジオキサン、クラウンエーテル、他のポリエーテル、およびシクロデキストリンなどの分子は、金属原子対の金属原子間を架橋することができる反応性リガンドの代表例であり、ここにおいて金属原子対間に電子的、立体的、および空間的制約がなされる。有機金属化学分野の当業者らは、当該反応性リガンドが金属原子対の一方または両方の金属原子との配位結合に関与することができるることを理解するであろう。あるいは、反応性リガンドは、場合によっては任意の本発明のカチオン性金属対錯体または前駆錯体を取り囲むことができる溶媒和スフェアの一部としてさらに緩く会合することができる。当該技術分野の一般的方法にしたがって、溶媒和スフェアのこれらのさらに緩く会合した分子は、カチオン性金属対錯体式または前駆錯体式において明らかには示されない。

【0161】

R^1 は、本発明の前駆錯体、第一半（金属対）、およびカチオン性金属対錯体の式においてみられるアニオン性ヒドロカルビル含有リガンドである。 R^2 は、本発明の第二の半（金属対）、カチオン性金属対錯体、および任意に前駆錯体の式において見られるアニオン性ヒドロカルビル含有リガンドである。 R^1 および R^2 の両方が同じ前駆錯体または同じカチオン性金属対錯体において存在する場合、これらは同一物であってもよいし、異なるものであってもよい。 R^1 および R^2 は独立して、アニオン性ヒドロカルビル含有リガンドのタイプおよびアニオン性ヒドロカルビル含有リガンドの特定例についての以下の非網羅的リストから選択することができる。

【0162】

第一および第二アニオン性ヒドロカルビル含有基としては、これらに限定されるわけではないが、水素、直鎖および分岐鎖 $C_1 - C_20$ アルキル、 $C_5 - C_10$ シクロアルキル、直鎖および分岐鎖 $C_2 - C_20$ アルケニル、 $C_6 - C_{15}$ シクロアルケニル、アリルおよびメタリルリガンド、クロチルリガンド、またはそのカノニカル型、 $C_6 - C_{30}$ アリール、 $C_6 - C_{30}$ ヘテロ原子含有アリール、および $C_7 - C_{30}$ アルアルキルが挙げられ、前記基のそれぞれは、好ましくは直鎖または分岐鎖 $C_1 - C_5$ アルキル、直鎖または分岐鎖 $C_1 - C_5$ ハロアルキル、直鎖または分岐鎖 $C_2 - C_5$ アルケニルおよびハロアルケニル、ハロゲン、硫黄、酸素、窒素、リンおよびフェニル（任意に直鎖または分岐鎖 $C_1 - 5$ アルキル、直鎖または分岐鎖 $C_1 - 5$ ハロアルキル、およびハロゲンで置換されていてもよい）から選択されるヒドロカルビル含有および/または複素原子置換基で任意に

10

20

30

40

50

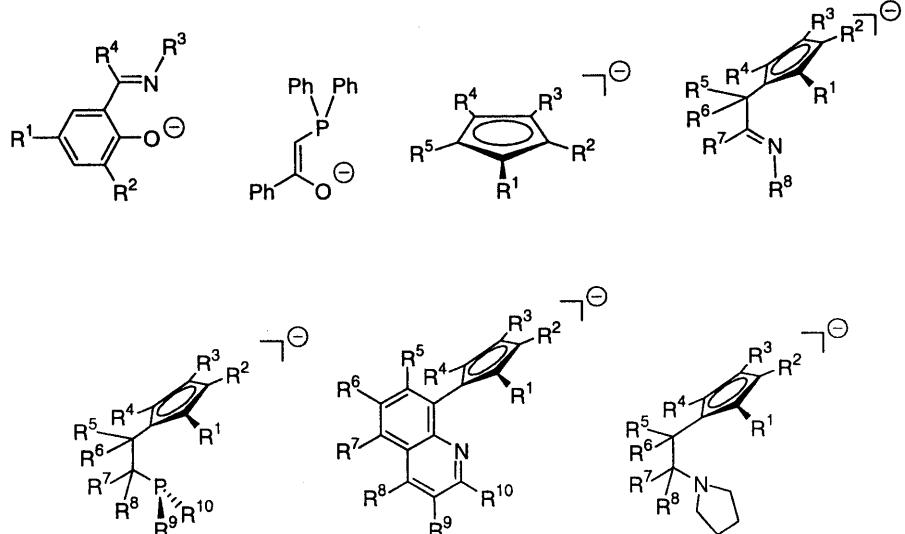
置換することができる。R¹ および R² はまた、式 R" C(O)O、R" C(O)、CHC(O)R"、R" C(O)S、R" C(S)O、R" C(S)S、R" O および R" ₂N のアニオン性含有リガンドを表す。

【0163】

アニオン性リガンドのさらなる代表例：

【0164】

【化12】



10

20

【0165】

(式中、さまざまな R 基は：C 1 - C 12 直鎖、分岐鎖、または環式および多環式アルキル；アリールまたは多環式アリール；あるいは官能基であってもよく；アルキルおよびアリール基はさらに官能基で置換されていてもよい)。

【0166】

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

【0167】

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

【0168】

「WCA」は「弱配位アニオン」である。弱配位アニオンは、カチオン性金属対錯体と

40

50

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

【0169】

弱配位アニオンは、たとえば、ボレートおよびアルミネート、ボレートベンゼンアニオン、カルボランハロカルボランアニオン、ハロゲン化アンチモンアニオン（たとえばSbF₆）、ハロゲン化リンアニオン（たとえばPF₆）、およびハロゲン化ホウ素アニオン（たとえばBF₄）から選択することができる。ボレートおよびアルミネート弱配位アニオンは、次の構造式IIおよびIIIにより表される：

構造式II [Q (R⁴) (R⁵) (R⁶) (R⁷)]

構造式III [Q (OR⁸) (OR⁹) (OR¹⁰) (OR¹¹)]

（構造式IIにおいて、Qはホウ素またはアルミニウムであり、R⁴、R⁵、R⁶、およびR⁷は独立して、フッ素、直鎖および分岐鎖C₁-C₁₀アルキル、直鎖および分岐鎖C₁-C₁₀アルコキシ、直鎖および分岐鎖C₃-C₅ハロアルケニル、直鎖および分岐鎖C₃-C₁₂トリアルキルシロキシ、C₁₈-C₃₆トリアリールシロキシ、置換および非置換C₆-C₃₀アリール、ならびに置換および非置換C₆-C₃₀アリールオキシ基を表し、R⁴～R⁷は全て同時にアルコキシまたはアリールオキシ基を表すことはできない。置換する場合、アリール基は一置換または多置換することができ、ここにおいて置換基は独立して、直鎖および分岐鎖C₁-C₅アルキル、直鎖および分岐鎖C₁-C₅ハロアルキル、直鎖および分岐鎖C₁-C₅アルコキシ、直鎖および分岐鎖C₁-C₅ハロアルコキシ、直鎖および分岐鎖C₁-C₁₂トリアルキルシリル、C₆-C₁₈トリアリールシリル、ならびに塩素、臭素、およびフッ素から選択されるハロゲン（好ましくはフッ素）から選択される。構造式IIの代表的なボレートアニオンとしては、これらに限定されないが、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ボレート、テトラキス（2-フルオロフェニル）ボレート、テトラキス（3-フルオロフェニル）ボレート、テトラキス（4-フルオロフェニル）ボレート、テトラキス（3,5-ジフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（2,3,4,5-テトラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（3,4,5-トリフルオロフェニル）ボレート、メチルトリス（ペルフルオロフェニル）ボレート、エチルトリス（ペルフルオロフェニル）ボレート、フェニルトリス（ペルフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（1,2,2-トリフルオロエチレン）ボレート、テトラキス（4-トリ-*i*-プロピルシリルテトラフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（4-ジメチル-*t*er*t*-ブチルシリルテトラフルオロフェニル）ボレート、（トリフェニルシロキシ）トリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、（オクチルオキシ）トリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス[3,5-ビス[1-メトキシ-2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル]フェニル]ボレート、テトラキス[3-[1-メトキシ-2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル]-5-(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、およびテトラキス[3-[2,2,2-トリフルオロ-1-(2,2,2-トリフルオロエトキシ)-1-(トリフルオロメチル)エチル]-5-(トリフルオロメチル)フェニル]ボレートが挙げられる。

【0170】

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

【0171】

10

20

30

40

50

構造式 I I Iにおいて、Qはホウ素またはアルミニウムであり、R⁸、R⁹、R¹⁰、およびR¹¹は独立して直鎖および分岐鎖C₁-C₁₀アルキル、直鎖および分岐鎖C₁-C₁₀ハロアルキル、C₂-C₁₀ハロアルケニル、置換および非置換C₆-C₃₀アリール、ならびに置換および非置換C₇-C₃₀アルアルキル基を表す（ただし、R⁸～R¹¹の少なくとも3つはハロゲン含有置換基を含まなければならない）。置換する場合、アリールおよびアルアルキル基は、一置換または多置換することができ、ここにおいて置換基は独立して、直鎖および分岐鎖C₁-C₅アルキル、直鎖および分岐鎖C₁-C₅ハロアルキル、直鎖および分岐鎖C₁-C₅アルコキシ、直鎖および分岐鎖C₁-C₁₀ハロアルコキシ、ならびに塩素、臭素およびフッ素から選択されるハロゲン（好ましくはフッ素）から選択される。OR⁸およびOR⁹基は一緒になって-O-RR¹²-O-により表されるキレート化置換基を形成することができ、式中、酸素原子はQと結合し、R¹²は置換および非置換C₆-C₃₀アリールならびに置換および非置換C₇-C₃₀アルアルキルから選択される二価基である。好ましくは、酸素原子は直接か、またはアルキル基を介するかいずれかで芳香環のオルトまたはメタ位に結合する。置換する場合、アリールおよびアルアルキル基は一置換または多置換することができ、ここにおいて置換基は独立して直鎖および分岐鎖C₁-C₅アルキル、直鎖および分岐鎖C₁-C₅ハロアルキル、直鎖および分岐鎖C₁-C₅アルコキシ、直鎖および分岐鎖C₁-C₁₀ハロアルコキシ、ならびに塩素、臭素、およびフッ素から選択されるハロゲン（好ましくはフッ素）から選択される。

10

20

30

【0172】構造式 I I I での代表的なボレートおよびアルミネートアニオンとしては、これらに限定されないが、[B(OC(CF₃)₃)₄]⁻、[B(OC(CF₃)₂(CH₃))₄]⁻、[B(OC(CF₃)₂H)₄]⁻、[B(OC(CF₃)(CH₃)H)₄]⁻、[A1(OC(CF₃)₂Ph)₄]⁻、[B(OCH₂(CF₃)₂)₄]⁻、[A1(OC(CF₃)₂C₆H₄CH₃)₄]⁻、[A1(OC(CF₃)₃)₄]⁻、[A1(OC(CF₃)(CH₃)H)₄]⁻、[A1(OC(CF₃)₂H)₄]⁻、[A1(OC(CF₃)₂C₆H₄-4-i-Pr)₄]⁻、[A1(OC(CF₃)₂C₆H₄-4-t-ブチル)₄]⁻、[A1(OC(CF₃)₂C₆H₄-4-SiMe₃)₄]⁻、[A1(OC(CF₃)₂C₆H₄-4-Si-i-Pr₃)₄]⁻、[A1(OC(CF₃)₂C₆H₂-2,6-(CF₃)₂-4-Si-i-Pr₃)₄]⁻、[A1(OC(CF₃)₂C₆H₃-3,5-(CF₃)₂)₄]⁻、[A1(OC(CF₃)₂C₆H₂-2,4,6-(CF₃)₃)₄]⁻、および[A1(OC(CF₃)₂C₆F₅)₄]⁻が挙げられる。

40

【0173】代表的ボレートベンゼンアニオンとしては、これらに限定されないが、[1,4-ジヒドロ-4-メチル-1-(ペンタフルオロフェニル)]-2-ボレート、4-(1,1-ジメチル)-1,2-ジヒドロ-1-(ペンタフルオロフェニル)-2-ボレート、1-フルオロ-1,2-ジヒドロ-4-(ペンタフルオロフェニル)-2-ボレート、および1-[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]-1,2-ジヒドロ-4-(ペンタフルオロフェニル)-2-ボレートが挙げられる。

50

【0174】弱配位アニオンとして有用なカルボランおよびハロカルボランアニオンとしては、これらに限定されないが、CB_{1,1}(CH₃)_{1,2}⁻、CB_{1,1}H_{1,2}⁻、1-C₂H₅CB_{1,1}H_{1,1}⁻、1-Ph₃SiCB_{1,1}H_{1,1}⁻、1-CF₃CB_{1,1}H_{1,1}⁻、12-BrCB_{1,1}H_{1,1}⁻、12-BrCB_{1,1}H_{1,1}⁻、7,12-Br₂CB_{1,1}H_{1,0}⁻、1-H-CB_{1,1}F_{1,1}⁻、1-CH₃-CB_{1,1}F_{1,1}⁻、1-CF₃-CB_{1,1}F_{1,1}⁻、12-CB_{1,1}H_{1,1}F_{1,1}⁻、7,12-CB_{1,1}H_{1,1}F_{1,2}⁻、7,9,12-CB_{1,1}H_{1,1}F₃⁻、CB_{1,1}H₆Br₆⁻、6-CB₉H₉F⁻、6,8-CB₉H₈F₂⁻、6,7,8-CB₉H₇F₃⁻、6,7,8,9-CB₉H₆F₄⁻、2,6,7,8,9-

50

C B9H5F5、C B9H5Br5、C B11H6Cl6、C B11H6F6、C B11H6I6、C B11H6Br6、6,7,9,10,11,12-C B11H6F6、2,6,7,8,9,10-C B9H5F5、1-H-C B9F9、12-C B11H11(C6H5)、1-C6F5-C B11H5Br6、C B11Me12、C B11(CF3)12、Co(B9C2H11)2、C B11(CH3)12、C B11(C4H9)12、C B11(C6H13)12、Co(C2B9H11)2、Co(Br3C2B9H8)2およびドデカヒドロ-1-カルバドデカーボレートが挙げられる。本発明の弱配位アニオンはさらに、米国特許第6,455,650号に開示されているものを包含する。

【0175】

10

本発明の「アクチベータ成分」の例示的、非制限的例は、ChenおよびMarksのたとえばChem. Rev., 100, 1391-1434, 2000、CoatesのたとえばChem. Rev., 100, 1223-1252, 2000、ResconiらのたとえばChem. Rev., 100, 1253-1346, 2000、Finkらのたとえば、Chem. Rev., 100, 1377-1390, 2000、AltおよびKoepplのたとえばChem. Rev., 100, 1205-1222, 2000およびHlatkyのChem. Rev., 100, 1347-1376, 2000等の刊行物に開示されており、これに記載されているものは本発明に従って有用に用いられる。本発明のカチオン性金属対錯体の調製法において有用なアクチベータ成分としては、たとえば：アルミニウムアルキル、たとえばAl(C₂H₅)₃、Al(CH₂CH(C₂H₃)₂)₃、Al(C₃H₇)₃、Al((CH₂)₃CH₃)₃、Al((CH₂)₅CH₃)₃、Al(C₆F₅)₃、Al(C₂H₅)₂Cl、Al₂(C₂H₅)₃Cl₂、AlCl₃；アルミノキサン、たとえばメチルアルミノキサン(MAO)、改質メチルアルミノキサン(MMAO)、イソブチルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、ヘプチルアルミノキサンおよびメチルブチルアルミノキサン；およびそれらの組み合わせが挙げられる。化学量論的量および非化学量論的量の両方のアクチベータ成分が本発明において有用に用いられる。化学的および構造的に有用なアルミニウム化合物ならびに13族元素の他のアクチベータ成分は、そのそれぞれの化学構造およびカチオン性金属対錯体の調製における活性に基づいて当業者には明らかであろう。

20

【0176】

30

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

【0177】

30

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

40

【0178】

40

ヒドロキシアルミノキサン反応物質を形成するために用いることができる好適なアルミニウムアルキル化合物としては、ジアルキルアルミニウムヒドリドおよびアルミニウムト

50

リアルキルが挙げられる。ジアルキルアルミニウムヒドリドの例としては、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジプロピルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジ(2,4,4-トリメチルペンチル)アルミニウムヒドリド、ジ(2-エチルヘキシル)アルミニウムヒドリド、ジ(2-ブチルオクチル)アルミニウムヒドリド、ジ(2,4,4,6,6-ペンタメチルヘプチル)アルミニウムヒドリド、ジ(2-ヘキシルデシル)アルミニウムヒドリド、ジシクロプロピルカルビニルアルミニウムヒドリド、ジシクロヘキシルアルミニウムヒドリド、ジシクロペンチルカルビニルアルミニウムヒドリド、およびジアルキルアルミニウムヒドリド類似体が挙げられる。ヒドロキシアルミノキサンを形成するために用いることができるトリアルキルアルミニウム化合物の例としては、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリヘプチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、およびそれより高級の直鎖同族物；トリイソブチルアルミニウム、トリス(2,4,4-トリメチルペンチル)アルミニウム、トリ-2-エチルヘキシルアルミニウム、トリス(2,4,4,6,6-ペンタメチルヘプチル)アルミニウム、トリス(2-ブチルオクチル)アルミニウム、トリス(2-ヘキシルデシル)アルミニウム、トリス(2-ヘプチルウンデシル)アルミニウム、およびそれより高級の分岐鎖同族物；トリ(シクロヘキシルカルビニル)アルミニウム、トリ(2-シクロヘキシルエチル)アルミニウムおよびその類似脂環式アルミニウムトリアルキル；ならびにトリ(ペンタフルオロ)アルミニウムが挙げられる。トリイソブチルアルミニウムは、ヒドロキシアルミノキサンを製造するために特に望ましいアルキルアルミニウム化合物であることが判明している。ヒドロキシイソブチルアルミノキサン(HOIBAO)は好ましいヒドロキシアルミノキサンである。ヒドロキシイソブチルアルミノキサンは本質的に未反応トリイソブチルアルミニウムを有していない。

10

20

30

40

50

【0179】

有用なアクチベータ成分としてはさらに、米国特許第5,922,631号に開示されているようなアルミノキサン塩組成物(アルミノキシネット)が挙げられる。有用なアクチベータ成分としてはさらに米国特許第5670682号に開示されているような液体クラスレートアルミノキサンが挙げられる。

【0180】

本発明において有用なアクチベータ成分としてはさらに、有機ボラン化合物、無機ボラン化合物、およびボレートアニオンが挙げられる。本発明のカチオン性金属対錯体の調製法において用いられるホウ素含有アクチベータ成分の好ましい例は、トリフルオロボラン、トリフェニルボラン、トリス(4-フルオロフェニル)ボラン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(トリル)ボラン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボラン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラン、トリス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ボラン、ジメチルアニリニウム(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ナトリウム[B{3,5-(CF₃)₂C₆F₃}₄]、[H(OEt₂)₂[B{3,5-(CF₃)₂C₆F₃}₄]]である。化学量論的量および非化学量論的量の両方のアクチベータが有用に用いられ、これにはトリアリールカルベニウムテトラアリールボレート、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ボレート、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボレートおよび化学的に関連する13族化合物；ジアルキルアンモニウム塩、たとえばジ(i-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素および化学的に関連する13族化合物；トリアリールホスホニウム塩、たとえばトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムテトラ(フェニル)ボレート、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラ(フェニル)ボレートおよび化学的に関連する13族化合物が用いられる。金属化合物を取り出し、活性化する能力を示すような、任意の錯体アニオンまた

はかかるアニオンを形成する化合物は、本発明の「アクチベータ成分」の範囲内に含まれる。化学的および構造的に有用なホウ素化合物は、そのそれぞれの化学構造およびオレフィン重合における活性に基づいて当業者には明らかである。

【0181】

本発明の方法において、アクチベータ成分は脱離基Yを基準にして：少なくとも0.1モル当量、少なくとも0.3モル当量、少なくとも0.7モル当量、または少なくとも1.0モル当量；および、脱離基Yを基準にして5,000モル当量以下、500モル当量以下、5モル当量以下、または2モル当量以下の量で存在する。

【0182】

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

【0183】

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

【0184】

本発明の極性オレフィンモノマーとしてはさらに：アクリル酸5-オキソ-テトラヒドロ-フラン-3-イルエステル、アクリル酸1,1,2-トリメチル-ブロピルエステル、アクリル酸2-エチル-1,3,3-トリメチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、アクリル酸2-エチル-アダマンタン-2-イルエステル、アクリル酸4-ヒドロキシ-アダマンタン-1-イルエステル、アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル、ア

10

20

30

40

50

クリル酸 5 - ヒドロキシ - 2 - メチル - アダマンタン - 2 - イルエステル、5 H - フラン - 2 - オン、3 - メチレン - ジヒドロ - フラン - 2 - オン、アクリル酸 1 , 7 , 7 - トリメチル - ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イルエステル、アクリル酸 1 - メチル - シクロペニチルエステル、アクリル酸 5 - オキソ - 4 - オキサ - トリシクロ [4 . 2 . 1 . 0 3 , 7] ノン - 2 - イルエステル、アクリル酸 1 , 2 , 3 , 3 - テトラメチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - イルエステル、アクリル酸 _{t e r t} - ブチルエステル、アクリル酸 1 - エチルシクロペニチルエステル、アクリル酸 3 - オキソ - 4 - オキサ - トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 2 , 6] デセ - 8 - イルエステル、およびアクリル酸 1 - (2 - オキソ - テトラヒドロ - フラン - 3 - イル) - エチルエステルが挙げられる。

【0185】

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

【0186】

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

【0187】

本明細書において用いられる「環式オレフィン」、「多環式」、「多環式オレフィン」、および「ノルボルネン型」モノマーなる用語は相互に交換可能であり、少なくとも一つの以下のノルボルネン部分を含有するモノマーを意味し：

【0188】

【化13】



【0189】

式中、W'''は、これらに限定されないが、酸素、水素が結合した窒素、直鎖C₁ - C₁₀アルキル基が結合した窒素、分岐鎖C₁ - C₁₀アルキル基が結合した窒素、硫黄および式 - (CH₂)_{n'} - (式中、n'は1 ~ 5の整数である)を有するメチレン基を含む群から置換される。

【0190】

本発明の多環式モノマーには非極性モノマーである多環式モノマーおよび極性モノマー

10

20

30

40

50

である多環式モノマーの両方が含まれる。

【0191】

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

【0192】

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

【0193】

本発明に関する使用に好適なノルボルネン型モノマーは、置換ノルボルネン型モノマーおよびペンダント炭化水素基または酸素原子を含有するペンダント官能性置換基を含有するその高級環状誘導体を含む。

【0194】

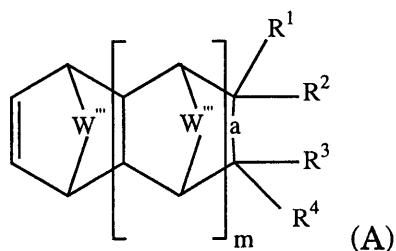
本発明に関する使用に好適なノルボルネン型モノマーは、次の構造式により表されるノルボルネン型または多環式オレフィンモノマーを包含し得る。

【0195】

【化14】

10

20



【0196】

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

30

【0197】

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

40

50

らに限定されるわけではないが、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびシクロオクチル置換基が挙げられる。代表的アリール基としては、これらに限定されるわけではないが、フェニル、ナフチルおよびアントラセニルが挙げられる。代表的アルアルキル基としては、これらに限定されるわけではないが、ベンジルおよびフェネチルが挙げられる。代表的アルキリデニル基としては、これらに限定されるわけではないが、メチリデニルおよびエチリデニル基が挙げられる。

【0198】

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

【0199】

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

【0200】

ペンダント基が官能性置換基である場合、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は独立して、 $(CH_2)_n - CH(CF_3)_2 - O - Si(Me)_3$ 、 $- (CH_2)_n - CH(CF_3)_2 - O - C(O) - O - C(CH_3)_3$ 、 $- (CH_2)_n - C(CF_3)_2 - OH$ 、 $- (CH_2)_n C(O)NH_2$ 、 $- (CH_2)_n C(O)Cl$ 、 $- (CH_2)_n C(O)OR^5$ 、 $- (CH_2)_n - O R^5$ 、 $- (CH_2)_n - OC(O)OR^5$ 、 $- (CH_2)_n - C(O)R^5$ 、 $- (CH_2)_n - O C(O)OR^5$ 、 $- (CH_2)_n Si(R^5)_3$ 、 $- (CH_2)_n Si(OR^5)_3$ 、 $- (CH_2)_n - O - Si(R^5)_3$ および $- (CH_2)_n C(O)OR^6$ から選択される基を表しうる（式中、 n は独立して $0 \sim 10$ の整数を表し、 R^5 は独立して水素、直鎖または分岐鎖 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、直鎖または分岐鎖 $C_1 \sim C_{20}$ ハロゲン化またはペルハロゲン化アルキル、直鎖または分岐鎖 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル、直鎖または分岐鎖 $C_2 \sim C_{10}$ アルキニル、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール、 $C_6 \sim C_{14}$ ハロゲン化またはペルハロゲン化アリール、および $C_7 \sim C_{24}$ アルアルキルを表す）。 R^5 の定義下で記載される代表的炭化水素基は、 $R^1 \sim R^4$ の定義下ですでに特定されたものと同じである。 $R^1 \sim R^4$ すでに記載したように、 R^5 について定義される炭化水素基は、ハロゲン化およびペルハロゲン化することができる。たとえば、 R^5 が $C_1 \sim C_{20}$ ハロゲン化またはペルハロゲン化アルキルである場合、 R^5 は式 $C_z W''_{2z+1}$ により表すことができる（式中、 z および W'' は前記定義の通りであり、アルキル基上の少なくとも一つの W'' はハロゲンである）。アルキル基がペルハロゲン化されている場合、全ての W'' 置換基はハロゲン化されていると理解される。ペルハロゲン化アルキル基の例としては、これらに限定されるわけではないが、トリフルオロメチル、トリクロロメチル、 $-C_7F_{15}$ 、および $-C_{11}F_{23}$ が挙げられる。ペルハロゲン化アリール基の例としては、これらに限定されるわけではないが、ペンタクロロフェニルおよびペンタフルオロフェニルが挙げられる。 R^6 基は、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-CH(R^7)OCH_2CH_3$ 、 $-CH(R^7)OC(CH_3)_3$ または次の環状基から選択される酸反応性基を表す：

【0201】

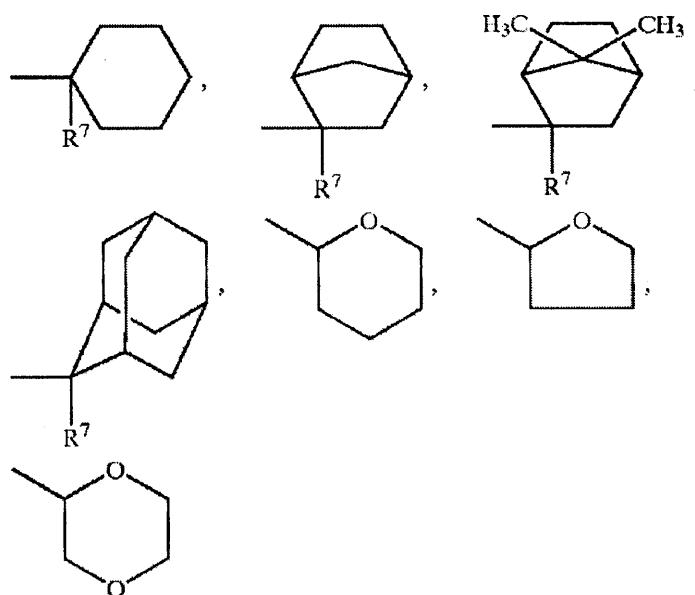
10

20

30

40

【化15】



10

20

【0202】

(式中、R⁷は水素または直鎖もしくは分岐鎖(C₁ - C₅)アルキル基を表す)。アルキル基には、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、i-ブチル、t-ブチル、ペンチル、t-ペンチルおよびネオペンチルを含むことができる。前記構造式において、環状基から伸びている単結合線は、環状保護基が酸置換基と結合する位置を示す。R⁶基の例としては、1-メチル-1-シクロヘキシリル、イソボルニル、2-メチル-2-イソボルニル、2-メチル-2-アダマンチル、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロピラノイル、3-オキソシクロヘキサノニル、メバロニックラクトニル、1-エトキシエチルおよび1-t-ブトキシエチルが含まれ得る。

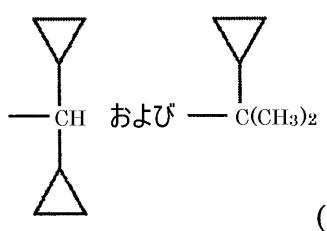
【0203】

30

R⁶基は、次の構造式により表されるジシクロプロピルメチル(Dcpm)、およびジメチルシクロプロピルメチル(Dmcp)基も表し得る。

【0204】

【化16】



40

【0205】

前記構造式(B)において、R¹およびR⁴はこれらが結合している2つの環炭素原子と一緒にになって、4~30の環炭素原子を含有する置換または非置換脂環式基、6~18の環炭素原子を含有する置換または非置換アリール基、あるいはそれらの組み合わせを表すことができる。脂環式基は、単環式または多環式であり得る。不飽和である場合、環状基は一不飽和または多不飽和を含むことができる。一具体例において、不飽和環状基は一不飽和環状基であり得る。置換されている場合、環は一置換または多置換を含むことができ、ここにおいて置換基は独立して水素、直鎖または分岐鎖C₁ - C₅アルキル、直鎖ま

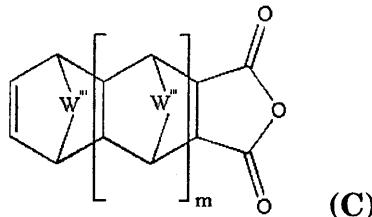
50

たは分岐鎖 $C_1 - C_5$ ハロアルキル、直鎖または分岐鎖 $C_1 - C_5$ アルコキシ、ハロゲンおよびそれらの組み合わせから選択することができる。 R^1 および R^4 は一緒になって二価架橋基 - $C(O) - Q - (O)C$ - を形成することができ、これはこれらが結合している 2 つの環炭素原子と一緒にになった場合に五環式環を形成し、式中、Q は酸素原子または $N(R^8)$ 基を表し、 R^8 は水素、ハロゲン、直鎖または分岐鎖 $C_1 - C_{10}$ アルキル、および $C_6 - C_{18}$ アリールから選択することができる。代表的構造を以下に構造式 (C) として示す。

【0206】

【化17】

10



【0207】

20

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

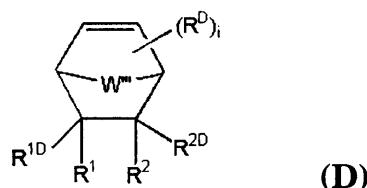
【0208】

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

30

【0209】

【化18】



40

【0210】

式中、 W'''' は前記定義の通りであり、 R^D は重水素であり、「i」は 0 ~ 6 の整数であり、 R^1 および R^2 は独立してヒドロカルビルまたは前記定義の官能性置換基を表し、 R^{1D} および R^{2D} は存在しても、しなくてもよく、独立して、重水素原子または少なくとも一つの重水素原子を含有する重水素リッチ化炭化水素基を表す。ただし、「i」が 0 である場合、 R^{1D} および R^{2D} の少なくとも一方は存在しなければならないとする。一具体例において、重水素化炭化水素基は、直鎖または分岐鎖 $C_1 - C_{10}$ アルキルから選択され、ここにおいて炭素主鎖上の水素原子の少なくとも 40 % は重水素により置換され

50

ている。他の具体例において、重水素化炭化水素基は、直鎖または分岐鎖 C₁ - C₁₀ アルキルから選択され、ここにおいて炭素主鎖上の水素原子の少なくとも 50 % は重水素により置換されている。さらに他の具体例において、重水素化炭化水素基は、直鎖または分岐鎖 C₁ - C₁₀ アルキルから選択され、ここにおいて炭素主鎖上の水素原子の少なくとも 60 % は重水素により置換されている。

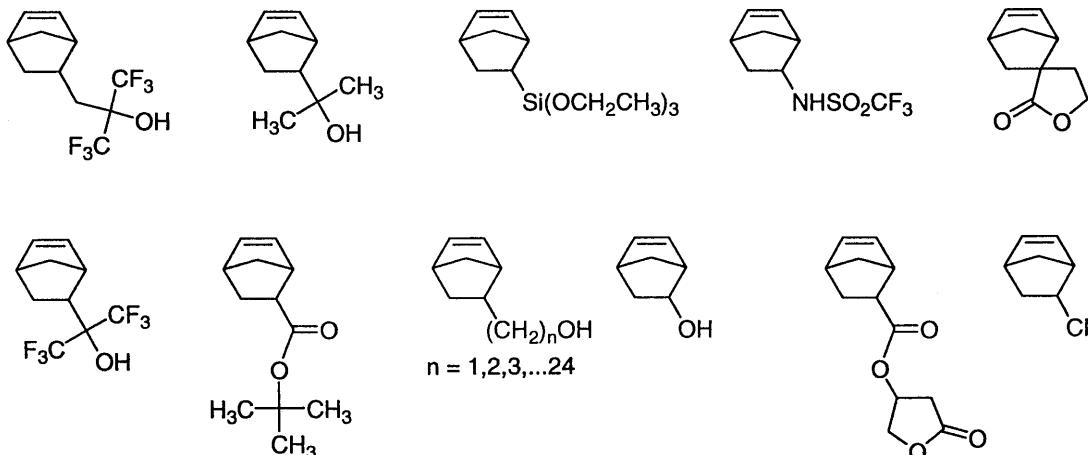
【0211】

ノルボルネン型モノマーのさらなる実例リストを以下に示す。

【0212】

【化19】

10



20

【0213】

本発明のノルボルネン型モノマーのなおさらなる実例リストとしては：ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0]3,7ノン-2-イルエステル、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸2-メトキシ-エチルエステル、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸2-オキソ-テトラヒドロ-フラン-3-イルエステル、4-オキサ-トリシクロ[5.2.1.0]2,6デセ-8-エン-3,5-ジオン、4-オキサ-トリシクロ[5.2.1.0]2,6デセ-8-エン-3-オン、1,4,4a,5,6,7,8,8a-オクタヒドロ-1,4-メタノ-ナフタレン-5-オール、2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-イル-プロパン-2-オール、2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸1,1,2-トリメチル-プロピルエステル、2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸tert-ブチルエステル、2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸2-エチル-アダマンタン-2-イルエステル、2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸2-メチル-アダマンタン-2-イルエステル、2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸1,2,3,3-テトラメチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、および2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸2-ヒドロキシ-エチルエステルが挙げられる。

30

40

40

【0214】

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

50

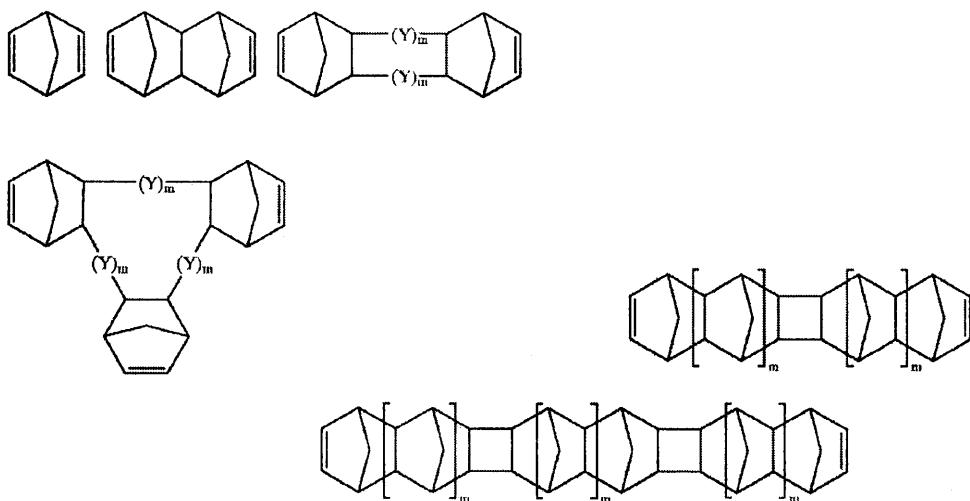
ート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、および1,1,1-トリメチロールプロパントリ(メチル)アクリレートが挙げられる。

【0215】

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

【0216】

【化20】



【0217】

式中、Yはメチレン(-CH₂-)基を表し、mは独立して0~5の整数を表し、mが0である場合、Yは単結合を表す。前記式の代表的モノマーは、たとえば、B 611ら、米国特許第6,350,832号に開示されている。

【0218】

炭化水素基Rとしては、たとえば、水素、直鎖および分岐鎖C₁-C₂₀アルキル、C₅-C₁₀シクロアルキル、直鎖および分岐鎖C₂-C₂₀アルケニル、C₆-C₁₅シクロアルケニル、アリルリガンドまたはそのカノニカル型、C₆-C₃₀アリール、C₆-C₃₀複素原子含有アリールおよびC₇-C₃₀アルアルキルが挙げられ；前記基のそれぞれは任意に、直鎖または分岐鎖C₁-C₅アルキル、直鎖または分岐鎖C₁-C₅ハロアルキル、直鎖または分岐鎖C₂-C₅アルケニルおよびハロアルケニル、ハロゲン、硫黄、酸素、窒素、リン、およびフェニル(任意に直鎖または分岐鎖C₁-C₅アルキル、直鎖または分岐鎖C₁-C₅ハロアルキル、およびハロゲンで置換されていてもよい)から選択されるヒドロカルビルおよび/または複素原子置換基で置換することができる；ここにおいて、シクロアルキルおよびシクロアルケニル基は単環式であっても、多環式であってもよい；ここにおいて、アリール基は、単環(たとえばフェニル)または縮合環系(たとえばナフチル)であり得る；シクロアルキル、シクロアルケニルおよびアリール基は一緒にになって縮合環系を形成することができる；ここにおいて、単環式、多環式およびアリール環系のそれぞれは任意に、水素、直鎖および分岐鎖C₁-C₅アルキル、直鎖および分岐鎖C₁-C₅ハロアルキル、直鎖および分岐鎖C₁-C₅アルコキシ、塩素、フッ素、ヨウ素、臭素、C₅-C₁₀シクロアルキル、C₆-C₁₅シクロアルケニルおよ

10

20

30

40

50

び C_6 - C_{30} アリールから独立に選択される置換基で一置換または多置換されていてもよい。

【0219】

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

【0220】

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

【0221】

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

【0222】

本発明の「ポリ[（極性オレフィン）-（非極性オレフィン）]」は、少なくとも一つの本発明の非極性オレフィンモノマーと少なくとも一つの本発明の極性オレフィンモノマーから調製することができる任意のポリマーである。以下は、ポリ[（極性オレフィン）-（非極性オレフィン）]コポリマーの具体例の簡単な非網羅的リストである：ポリ[エチレン-コ-メチル（メタ）アクリレート]、ポリ[オクテン-コ-メチル（メタ）アクリレート]、ポリ[プロピレン-コ-（メタ）アクリレート]、ポリ[ノルボルネン-コ-（メタ）アクリレート]。実際、ポリ[（極性オレフィン）-（非極性オレフィン）]は、本発明のカチオン性金属対錯体の存在下で挿入付加重合することができる任意の極性オレフィンおよび任意の非極性オレフィンを含み得る。本発明のポリ[（極性オレフィン）-（非極性オレフィン）]において重合単位として存在する極性オレフィンモノマーの非極性オレフィンモノマーに対するモル比は：少なくとも0.05:99.95、少なくとも0.5:99.5、少なくとも10:90、少なくとも20:80、または少なくとも40:60；あるいは99.95:0.05以下、99.5:0.5以下、90:10以下、80:20以下、または60:40以下である。

【0223】

10

20

30

30

40

50

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

【0224】

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

【0225】

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

【0226】

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

【0227】

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

【0228】

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

【0229】

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

10

20

30

40

50

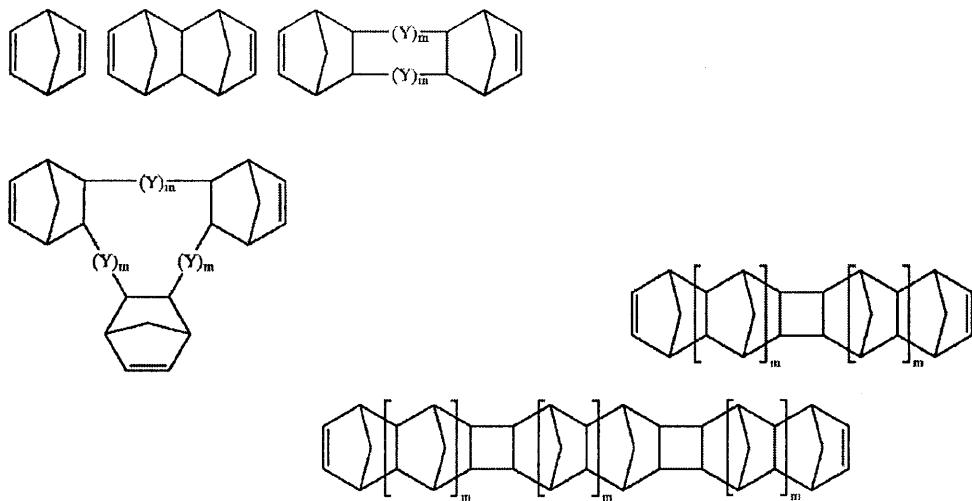
9.5:0.5以下、90:10以下、80:20以下、または60:40以下である。

【0230】

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

【0231】

【化21】



【0232】

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

【0233】

本発明に関する使用に好適な炭化水素基Rは、たとえば、水素、直鎖および分岐鎖C₁-C₂₀アルキル、C₅-C₁₀シクロアルキル、直鎖および分岐鎖C₂-C₂₀アルケニル、C₆-C₁₅シクロアルケニル、アリルリガンドまたはそのカノニカル形、C₆-C₃₀アリール、C₆-C₃₀ヘテロ原子含有アリールおよびC₇-C₃₀アルアルキルを包含し：前記基のそれぞれは任意に、直鎖または分岐鎖C₁-C₅アルキル、直鎖または分岐鎖C₁-C₅ハロアルキル、直鎖または分岐鎖C₂-C₅アルケニルおよびハロアルケニル、ハロゲン、硫黄、酸素、窒素、リン、および任意に直鎖または分岐鎖C₁-C₅アルキル、直鎖または分岐鎖C₁-C₅ハロアルキル、およびハロゲンで置換されてもよいフェニルから選択されるヒドロカルビルおよび/または複素原子置換基で置換することができる；ここにおいて、シクロアルキルおよびシクロアルケニル基は単環式であっても、多環式であってもよい；ここにおいて、アリール基は、単環(たとえばフェニル)または縮合環系(たとえばナフチル)であり得る；ここにおいて、シクロアルキル、シクロアルケニルおよびアリール基は一緒にになって縮合環系を形成することができる；単環式、多環式およびアリール環系のそれぞれは任意に、水素、直鎖および分岐鎖C₁-C₅アルキル、直鎖および分岐鎖C₁-C₅ハロアルキル、直鎖および分岐鎖C₁-C₅アルコキシ、塩素、フッ素、ヨウ素、臭素、C₅-C₁₀シクロアルキル、C₆-C₁₅シクロアルケニルおよびC₆-C₃₀アリールから独立して選択される置換基で一置換または

10

20

30

40

50

多置換することができる。

【0234】

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

10

20

30

40

50

【0235】

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

【0236】

本発明の付加ポリマーの調製法は、バルクまたは希釈剤中で行うことができる。触媒組成物が重合されるべき 1 以上のエチレン性不飽和モノマー中に可溶性である場合、重合をバルクで行うのが好都合であり得る。かかるバルク重合は、たとえばバッチまたは連続様式において、あるいは反応射出成形または他の成形をベースとした技術により行うことができる。本発明の他の具体例において、重合は希釈剤中で行われる。触媒組成物に悪影響を及ぼさず、モノマーの溶媒となる任意の有機または水性希釈剤を用いることができる。有機溶媒の具体例は：脂肪族（非極性）炭化水素、たとえばヘキサンおよびヘプタン；脂環式炭化水素、たとえばシクロヘキサン；芳香族炭化水素、たとえばトルエン；ハロゲン化（極性）炭化水素、たとえば塩化メチレンおよびクロロベンゼンである。触媒組成物が分解されない重合系について、希釈剤としては水、水と混和性の溶媒、およびそれらの組み合わせであることができる。希釈剤はさらに、たとえば米国特許第 6,632,531 号に開示されている任意の不安定物質、たとえば、 2,2-ジメチルプロパン、 1,1-ジフルオロエタン、 1,1,1,2-テトラフルオロエチレンプロパン（ -42.1 ）、

二酸化炭素、およびテトラフルオロメタン(-130)を包含することができ、ここにおいて、反応は臨界条件下または臨界条件以下で行われる。

【0237】

本発明の任意の反応を行うための所定の雰囲気の適切性は、反応物質、中間体および副生成物の当該雰囲気に対する安定性に依存する。典型的には、たとえば窒素またはアルゴンをはじめとする気体が用いられる。所定の重合についての雰囲気ガスの選択は当業者には明らかである。

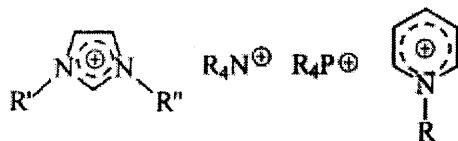
【0238】

本発明の希釈剤は、「イオン液体」であってもよい。イオン液体は、室温または室温付近で流体である有機塩または塩の混合物のいずれかである(DuPont, J. Chem. Rev. 2002, 102, 3667; Kabisa, P. Prog. Polym. Sci. 2004, 29, 3参照)。イオン液体の特性はそのゼロ蒸気圧であり、これによりこれらはゼロ(揮発性有機)化学プロセスの潜在的な溶媒であり得、かつ超臨界CO₂の代替となり得る。イオン液体は、たとえば、嵩高い1,3-ジアルキルイミダゾリウム、アルキルアンモニウム、アルキルホスホニウムまたはアルキルピリジニウム有機カチオンおよび無機アニオン、たとえば、最も頻繁にはAlCl₄⁻、BF₄⁻またはPF₆⁻だけでなくNO₃⁻、ClO₄⁻、CF₃COO⁻、CF₃SO₃⁻またはCH₃COO⁻および他のアニオンで構成されている。最も一般的に用いられる中性イオン液体としては、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロスulfateまたはテトラフルオロボレート(それぞれ相応して[bmim][PF₆]および[bmim][BF₄]と略記する)が挙げられる。

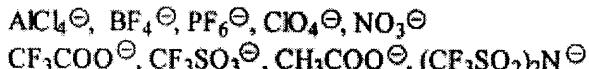
【0239】

【化22】

イオン液体の典型的なカチオン成分:



イオン液体の典型的なアニオン成分:



【0240】

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

【0241】

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

【0242】

10

20

30

40

50

本発明の付加ポリマーのさらなる製造法は、これらに限定されるわけではないが、水性溶液重合、乳化重合、懸濁重合、ミクロエマルジョン重合、ミニエマルジョン、およびスラリー重合を包含する当該分野において公知の任意の好適な方法であってもよい。乳化重合法の説明は、Blackley, D. C. Emulsion Polymerisation; Applied Science Publishers: London, 1975; Odian, G. Principles of Polymerization; John Wiley & Sons: New York, 1991; Emulsion Polymerization of Acrylic Monomers; Rohm and Haas, 1967に開示されている。本発明の方法は、さらに米国特許第6632531号、および公開米国特許出願番号US2003/0007990号に開示されている方法も包含する。10

【0243】

本発明のカチオン性金属対錯体は、担持されていない物質として好適に用いられる。別法として、本発明の任意の錯体は、反応条件下で通常固体であり不均性である（すなわち反応媒体中に実質的に不溶性である）「無機固体担体」（無機担体）または「有機ポリマー固体触媒担体」（有機担体）上に担持させることができる。本明細書において用いられる場合、「担体」および「担持体」なる用語は互換的に用いられる。好適な無機担体の例は、無機酸性酸化物、たとえばアルミナおよび耐火性酸化物として知られる無機物質である。好適な耐火性酸化物としては、合成成分ならびに酸処理クレーおよび類似の物質、たとえば珪藻土またはモレキュラーシーブとして当該分野において公知の結晶性マクロレティキュラーアルミノシリケートが挙げられる。一般に、合成触媒担体が、天然に存在する物質またはモレキュラーシーブよりも好ましい。合成触媒担体の例としては、アルミナ、シリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア、シリカ-アルミナ-チタニア、シリカ-アルミナ-ジルコニア、シリカ-チタニア-ジルコニア、シリカ-マグネシア-アルミナ、塩化マグネシウムなどが挙げられる。有機担体としては、たとえば、極性官能基または炭素-炭素二重結合の有無にかかわらずマクロレティキュラー樹脂が挙げられる。20

【0244】

本発明のカチオン性金属対錯体が担持される場合、その担体との比は重要ではない。一般に、本発明のカチオン性金属対錯体、または前駆錯体の割合（重量%）は、触媒担体を基準にして：少なくとも0.001%、少なくとも0.01%、少なくとも0.1%、または少なくとも1.0%であり；および5%以下、10%以下、20%以下、または70%以下である。カチオン性金属対錯体は任意の好適な方法で担体上に導入される。一つの修飾法において、あらかじめ形成されたカチオン性金属対錯体と担体を不活性希釈剤（当該カチオン性金属対錯体の調製に使用した不活性希釈剤と同じであっても、同じでなくてもよい）中でよく接触させることにより、担持されたカチオン性金属対錯体を調製する。他の修飾法において、カチオン性金属対錯体前駆体を触媒担体の存在下で好適な不活性希釈剤中で接触させることにより、カチオン性金属対錯体を触媒担体担持体表面上で直接調製することができる。前記の担持体に加えて、本発明のカチオン性金属対錯体は、公開米国特許出願番号US2002/60226997号、US2002/0052536号、米国特許出願番号US60/383650号およびUS60/440142号、およびCohenおよびMarks, Chem. Rev., 100, 1391-1434, 2000において開示された任意の担持体またはマトリックス上に担持させることができる。30

【0245】

当業者は、本発明の付加ポリマーを調製するために水性エマルジョン重合およびミクロエマルジョン重合を用いる場合、界面活性剤を、任意に、反応媒体中に存在させてもよいことを認める。モノマーの重合前、重合中、および重合後にエマルジョン重合系を安定化するために従来の界面活性剤を用いることができる。エマルジョンポリマーについて、これらの従来の界面活性剤は通常、合計モノマーの重量を基準にして、0.1重量%~6重量%のレベルで存在するが、ミクロエマルジョン重合は、30重量%もの高レベルを必要とする場合があり得る。有用な界面活性剤としては：アニオン性界面活性剤、たとえば40

ラウリル硫酸ナトリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム；非イオン性界面活性剤、たとえばグリセロール脂肪族エステルおよびポリオキシエチレン脂肪族エステル；および両性界面活性剤、たとえばアミノカルボン酸、イミダゾリン誘導体、およびベタインが挙げられる。

【0246】

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

10

【0247】

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

【0248】

脱離基Yが除去される前駆錯体は、完全（金属対）錯体または第一半（金属対）錯体であり得る。前駆体が第一半（金属対）錯体である場合、脱離基Yは第二半（金属対）錯体で置換される。カチオン性金属対錯体を生成する反応温度（）は：少なくとも-100

20

、少なくとも-50、少なくとも0、または少なくとも20であり；および20以下、160以下、140以下、または120以下である。本発明のカチオン性金属対錯体の調製法において、希釈剤の量（カチオン性金属対錯体1ミリモルあたりの体積（ミリリットル）で表す）は：少なくとも0.0、少なくとも2、少なくとも5、少なくとも10であり；および1,000以下、500以下、200以下、または100以下である。有用な希釈剤としては、本発明のエチレン性不飽和モノマーの重合を行うのに有用な非水性希釈剤（前出）の任意のものが挙げられる。前駆錯体もカチオン性金属対錯体も悪影響を受けない場合、水または水混和性希釈剤を同様に使用することができる。

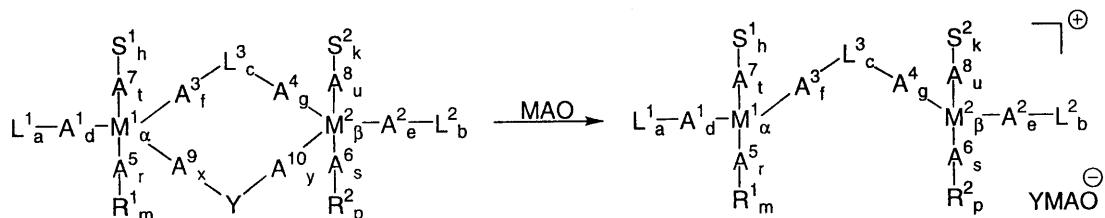
【0249】

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

30

【0250】

【化23】



40

【0251】

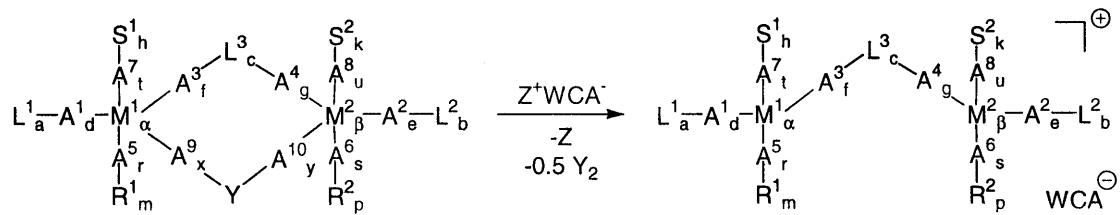
式中、アクチベータ成分はMAOまたは改質MAOである。

【0252】

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

【0253】

【化24】



10

【0254】

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

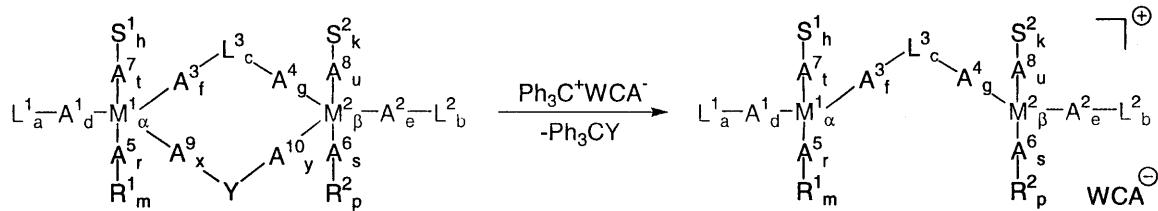
【0255】

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

【0256】

【化25】

20



30

【0257】

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

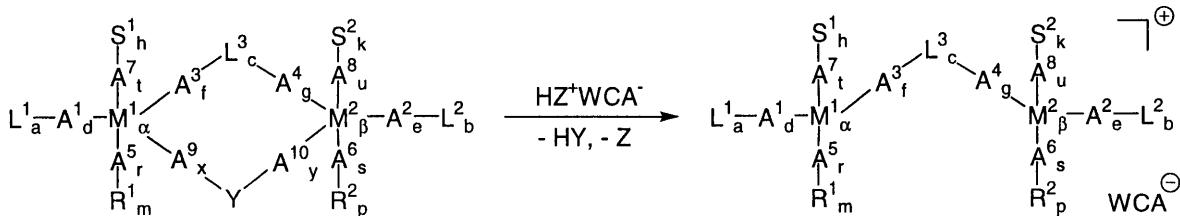
【0258】

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

【0259】

【化26】

40



50

【0260】

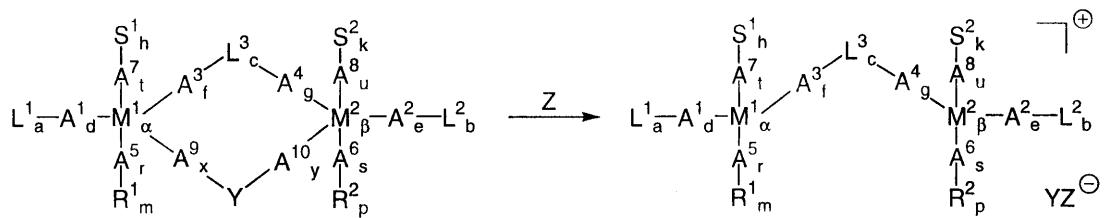
式中、たとえば、Zは： $N R_j A r_k$ （式中、Rはメチルまたは他のアルキル基であり；Arはフェニルまたは他のアリール基である）； $(OEt_2)_2$ ；第一または第二反応性リガンド；存在するが、カチオン性金属対錯体の一部とならない他の反応性中性電子ドナーリガンドである。

【0261】

本発明の方法のさらに他の具体例において、カチオン性金属対錯体は、中性ルイス酸により完全（金属対）前駆錯体の脱離基Yを引き抜くことにより形成される。この具体例は、次の反応スキームにより表される：

【0262】

【化27】



10

20

【0263】

式中、Zはルイス酸であり、たとえば $Z = B(C_6F_5)_3$ または他の $B(Ar^F)_3$ 化合物である。「 Ar^F 」は「フルオロアリール」を表し、「 YZ^- 」は弱配位アニオン WCA^- としての働きをする。

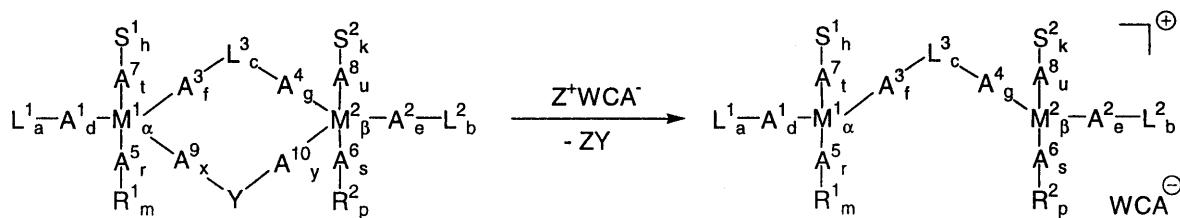
【0264】

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

【0265】

【化28】

30



40

【0266】

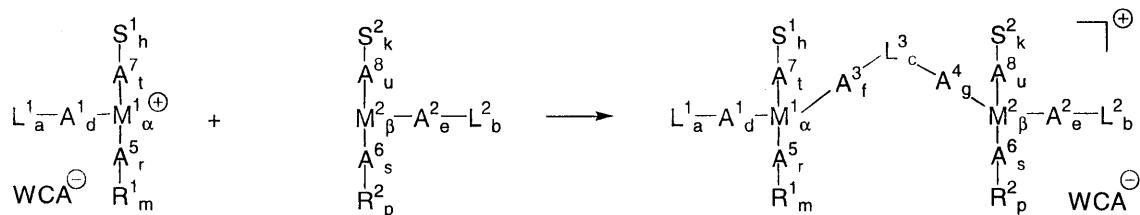
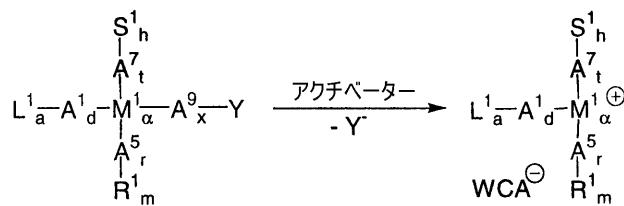
式中、たとえば $Z = Ag$ 、 Tl 、 Li 、 Na 、 K 、または Cs である。

【0267】

本発明の方法の他の具体例において、第一半（金属対）前駆錯体を任意の前記アクトベータ成分（たとえば銀塩）と組み合わせて脱離基Yを除去し、脱離基Yを第一半（金属対）錯体から除去する際または除去後に第二半（金属対）前駆錯体により脱離基Yを置換する。次のスキームにおいて架橋部分 L^3 は前駆錯体の第一リガンドまたは第一アニオン性ヒドロカルビル基から誘導されると理解される。

【0268】

【化29】



10

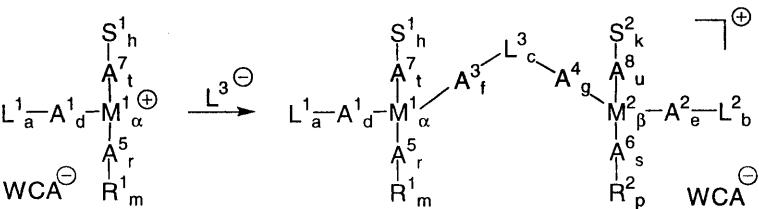
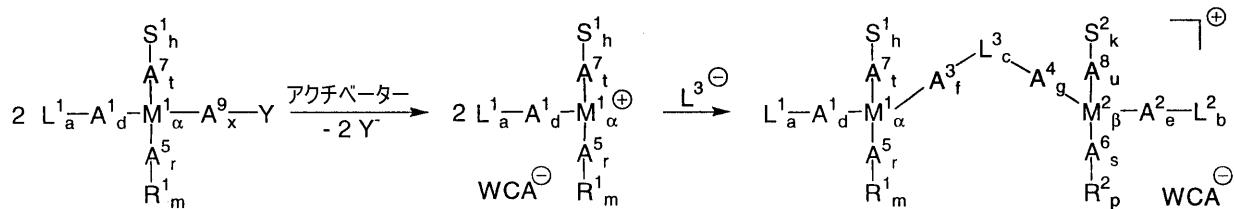
20

【0269】

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

【0270】

【化30】

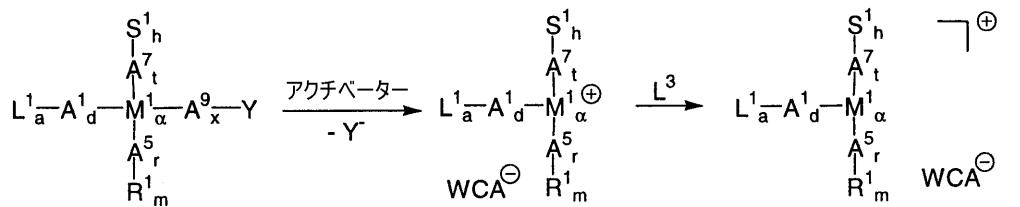


$$\begin{aligned}
 \text{M}^1 &= \text{M}^2, \text{L}^1 = \text{L}^2, \text{A}^1 = \text{A}^2, \text{R}^1 = \text{R}^2, \text{A}^5 = \text{A}^6 \\
 \text{a} &= \text{b}, \text{d} = \text{e}, \text{m} = \text{p}, \text{r} = \text{s}
 \end{aligned}$$

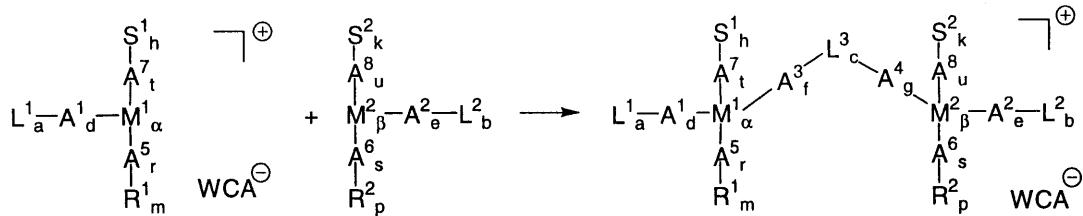
30

【0271】

【化31】



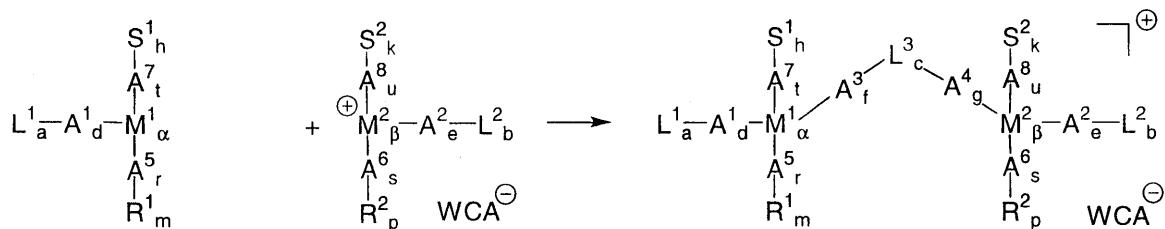
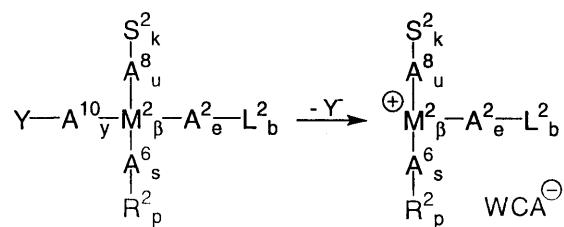
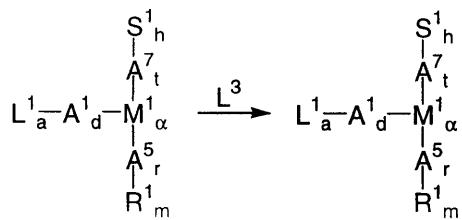
40



50

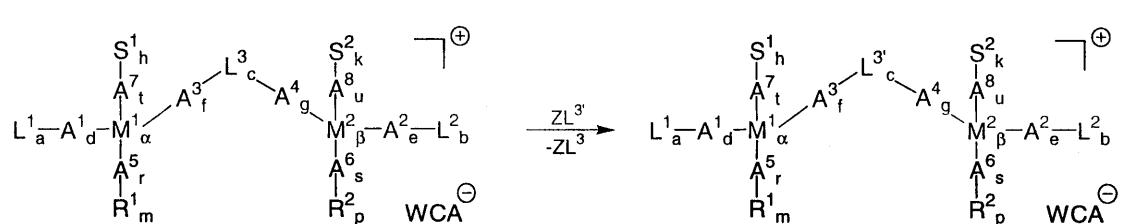
【 0 2 7 2 】

【 化 3 2 】



【 0 2 7 3 】

【 化 3 3 】

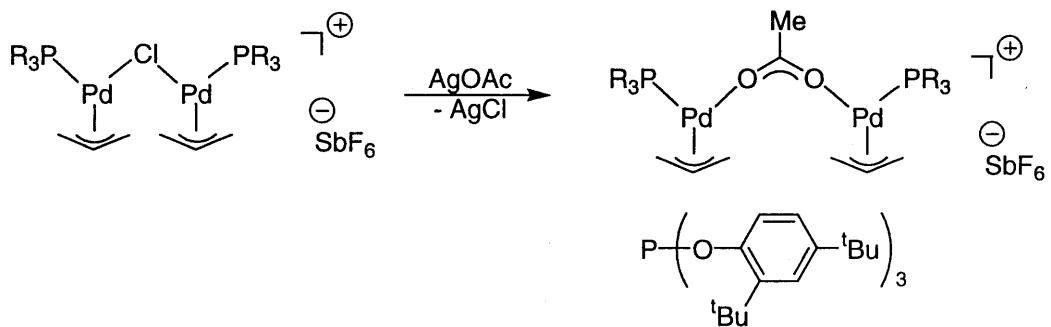


【 0 2 7 4 】

以下は、ZL³、(直前に記載)を用いた反応の一例である。

【 0 2 7 5 】

【化34】



10

【0276】

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

20

【0277】

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

30

【0278】

本発明のポリマーは、極端な強靭性（たとえばゴルフボールカバー）または優れた密封特性（たとえばベーコン包装）を必要とする用途のイオノマーとしてさらに有用である。それらは熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂として、ならびに成分ポリマーと比較して向上された性質を有する非極性および極性ポリマーの相溶性ブレンドを提供する相溶化剤としてもさらに有用である。熱可塑性および熱硬化性樹脂についての衝撃および加工向上添加剤と

40

50

してもさらに有用である。適切に官能化される場合、これらのポリマーは着色剤、UVおよび他の放射線吸収剤、および光増感剤として挙動する。様々な種類の活性成分と組み合わせる場合、これらは標的とされる場所にこれらの成分を送達することができる。かかる活性成分としては、医薬品、農薬、他の生物学的に活性な物質、着色剤および他の光学的に活性な物質、および分析用標識が挙げられる。

【0279】

本発明のポリマーはとりわけエレクトロニクスおよび光学用途において有用である。これらは集積回路（IC）の製造において用いられるレジスト材料における成分として有用である。ICのパターン化は当該分野において公知の様々なリソグラフィー技術にしたがって行われる。主鎖からペンドントな酸反応性基を含有する本発明のポリマーは、放射線感受性フォトレジスト組成物において使用することができる（J. V. Crivelloら、Chemically Amplified Electron-Beam Photoreists, Chem. Mater., 1996, 8, 376-381）。エレクトロニクス用途としてはさらに、これらに限定されないが、誘電性フィルム（すなわちマルチチップモジュールおよびフレキシブル回路）、チップ取付用接着剤、アンダーフィル接着剤、チップカプセル化材料、グロブトップ、近密封性ボードおよびチップ保護コーティング、埋め込みパッジ、ラミネート接着剤、キャパシター誘電体、高周波数絶縁体／コネクター、高電圧絶縁体、高温ワイヤコーティング、導電性接着剤、補修可能な接着剤、感光性接着剤および誘電性フィルム、レジスター、誘導子、キャパシター、アンテナおよびプリント配線板基体が挙げられる。光学用途において、用途としては、これらに限定されないが、光学フィルム、眼科用レンズ、導波路、光ファイバー、感光性光学フィルム、特殊レンズ、窓、高屈折率フィルム、レーザー光学、カラーフィルター、光学接着剤、および光学コネクターが挙げられる。

10

20

【実施例】

【0280】

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

【0281】

【表3】

表II 実施例において用いられる化学物質

化学物質(純度)	供給源	CAS番号
(アリル)パラジウム(トリシクロヘキシルホスフィン)クロリド	(a)	
アリルパラジウムクロリドダイマー(99%)	Strem, Newburyport, MA 01950-4098	12012-95-2
クロロベンゼン	Aldrich	108-90-7
塩化メチレン(99+%)	Aldrich	75-09-2
ヘキサン(98+)	Aldrich	73513-42-5
ヘキサフルオロイソプロパノールノルボルネン		196314-61-1
5-R-NB (R = $\text{CH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$)		
リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートエーテラート	Boulder Scientific, Boulder, CO BSC-353	
Q-5酸素スカベンジャー	Engelhard, Iselin, NJ 08830	
ヘキサフルオロアンチモン酸銀(98%)	Aldrich	12005-82-2
ヘキサフルオロリン酸銀(99.99%)	Aldrich; Acros Organics, Belgium	26042-63-7
テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸ナトリウム(98+)	Aldrich	79060-88-1
トリシクロヘキシルホスフィン(97%)	Strem	2622-14-2

10

20

20

30

【0282】

(a) D i R e n z o , G . M . ; W h i t e , P . S . ; B r o o k h a r t , M . J . A m . C h e m . S o c . 1 9 9 6 , 1 1 8 , 6 2 2 5) の文献の方法に従って調製。
(b) G u z e i , I . A . , ら、 S . F . D a l t o n T r a n s . , 2 0 0 3 , 7 1 5 - 7 2 2 の文献の方法に従って調製。

【0283】

一般的手段

実施例2、9、11、13、および14の重合反応を、窒素雰囲気下でドライボックス内で行う。実施例1、3~8、10、および12の重合反応を窒素雰囲気下でドライボックス内で準備する。反応を準備した後、ガラス容器を密封し、ドライボックスから取り出し、ドラフト中水浴を用いて加熱する。

【0284】

窒素を、活性化モレキュラーシーブおよびQ-5酸素スカベンジャーを含むカラムを通過させることにより精製する。トルエンを、活性化モレキュラーシーブ(4)/アルミナ/オ2リムーバー(たとえばQ-5)のカラムを通過させることにより精製し、塩化メチレンを、活性化アルミナのカラムを通過させることにより精製する。リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートエーテラートをBoulder Scientificから購入し、アリルパラジウムクロリドダイマー(99%)およびトリシクロヘキシルホスフィン(97%)をStremから購入し、ヘキサフルオロリン酸銀(98%)をAcrosから購入し、全てさらに精製せずに使用する。メチルアクリレート(99%)を

40

50

Aldrich から購入し、MEHQ 阻害剤リムーバーおよび活性化モレキュラーシープ (4) のカラムを通過させることにより精製し、窒素で 0.5 時間バージする。ノルボルネン (99%) を Across から購入し、次の二つの方法のうちの一つを用いて精製する：1) 水素化カルシウムを用いて 60 度一夜乾燥し、凍結ポンプ融解を 2 回することにより脱気し、50 度乾燥ガラス受器に真空輸送させる；2) 少量のトルエン中に溶解させて、無色透明溶液を得、これを活性化モレキュラーシープ (4) のカラムを通過させ、窒素で 0.5 時間バージする。このノルボルネンのトルエン溶液の濃度を ^1H NMR 分析により决定する。ヘキサフルオロイソプロパノールノルボルネンおよびクロロベンゼンをそれぞれ窒素で 0.5 時間スパージし、次いでアルミナとモレキュラーシープ (3) を含有するカラムを通過させることにより精製する。

10

【0285】

核磁気共鳴 (NMR) 分光分析

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

【0286】

ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) を用いた分子量决定

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

20

【0287】

全てのサンプルを THF またはクロロホルム (HPLC 等級) 中 2 mg / mL の濃度で調製し、穏やかに攪拌してポリマーサンプルを完全に溶解させる。1 μm PTFE フィルターを用いて全てのポリマー溶液を濾過する。2 PL ゲル Mixed B カラムおよび蒸発光散乱検出器 (ELSD) を用いて GPC 分離を行う。典型的なクロマトグラフィー条件：2 PL ゲル MIXED B カラム、粒子サイズ 5 μm ；溶離剤：THF または CHCl₃ (HPLC 等級)、1.0 mL / 分；サンプル溶液の注入体積：50 μL ；580 ~ 2560000 g / モル (THF または CHCl₃ 中 0.5 mg / mL) の範囲の分子量を有する PS スタンダードを使用して検量線を作成する；ELSD 検出、(TN = 40、TECH = 80、F 窒素 = 1 L / 分)。

30

【0288】

液体クロマトグラフィー - NMR

典型的な LC - NMR 実験条件：サンプルを CDCl₃ 中に溶解させて溶液 (約 1%) を形成し、0.2 ミクロンフィルターを通して濾過する。ポリマー分離を SUPLECO SIL 逆相 C - 18 カラム (25 cm x 4.6 mm) 上で 1 mL / 分の流速で行った。蒸発光散乱検出 (ELSD) および UV 検出器を 24 分で 95 / 5 / 0 から 0 / 0 / 100 のアセトニトリル / 水 / THF の溶媒勾配で使用する。Varian UNITY INOV A 600 MHz NMR 分光計で LC - ^1H NMR スペクトルを得る。

40

【0289】

示差走査熱量測定法 (DSC) :

TA Instruments により製造された Q - 1000 シリーズ DSC で変調示差走査熱量分析を行う。25 mL / 分の流速で、窒素の不活性雰囲気下、サンプルを流す。サンプルを -90 から +380 まで 7 / 分の割合で、1 の変調振幅、および

50

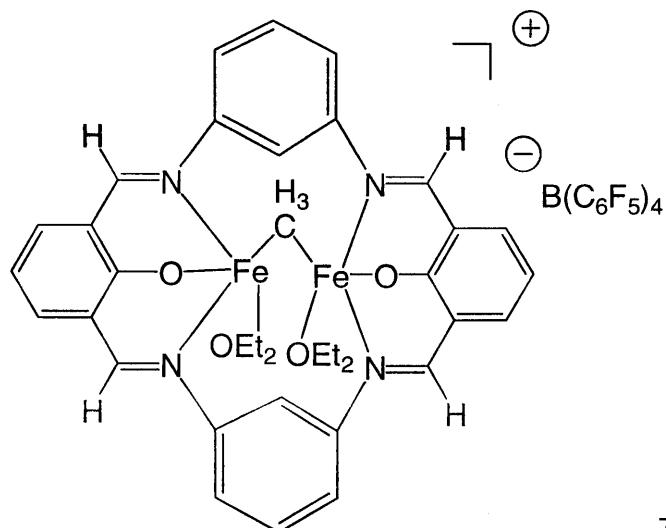
40秒の期間で加熱する。

【0290】

次のカチオン性金属対錯体を実施例において使用する：

【0291】

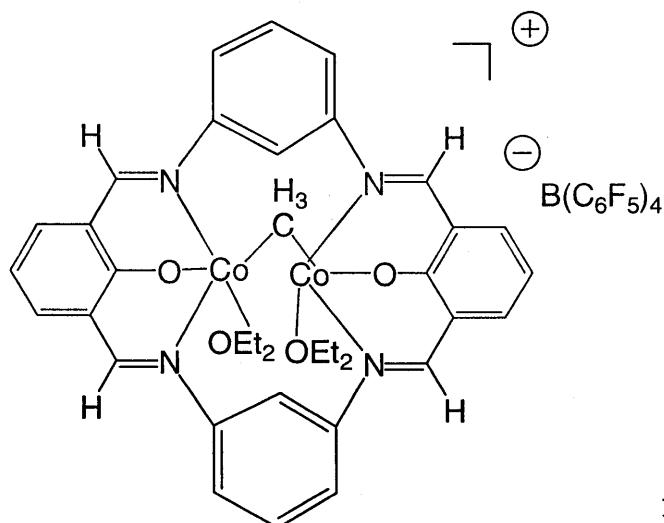
【化35】



カチオン性金属対錯体1

【0292】

【化36】



カチオン性金属対錯体2

【0293】

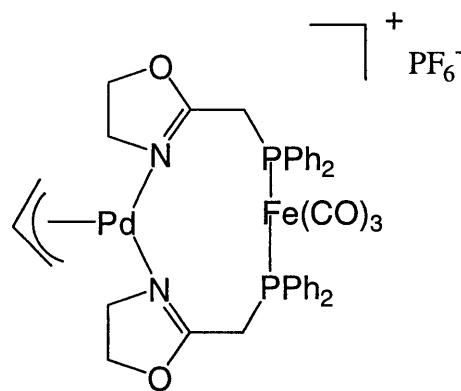
10

20

30

40

【化37】

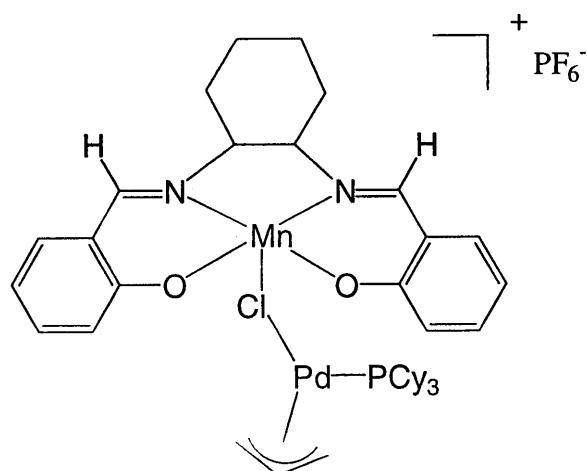


力チオニ性金属対錯体3

10

【0294】

【化38】



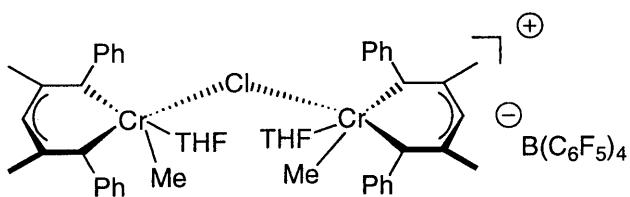
力チオニ性金属対錯体4

20

30

【0295】

【化39】

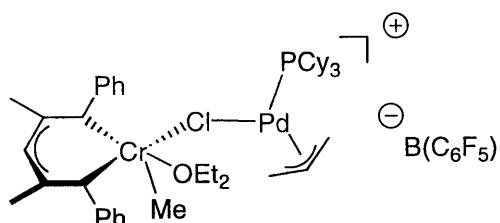


力チオニ性金属対錯体5

40

【0296】

【化40】

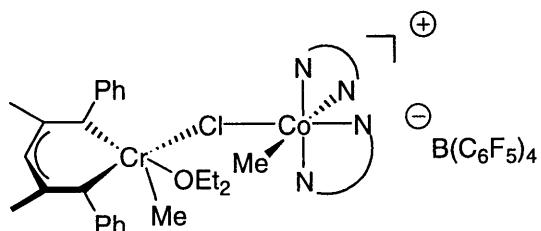


カチオン性金属対錯体6

10

【0297】

【化41】

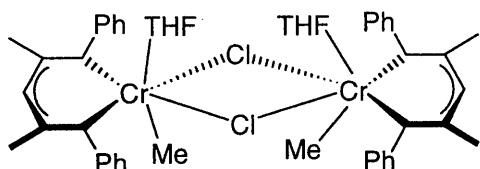


カチオン性金属対錯体7

20

【0298】

【化42】



30

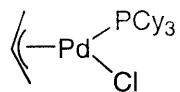
【0299】

前駆錯体1(参考文献: Mac Adams, L. A.; Kim, W.-K.; Liablae-Sands, L. M.; Guzei, I. A.; Rheingold, A. L.; Theopolis, K. H. Organometallics 2002, 21, 952)

【0300】

【化43】

40



【0301】

前駆錯体2(参考文献: Di Renzo, G. M.; White, P. S.; Brookhart, M. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 6225)

50

【0302】

実施例A

カチオン性金属対錯体5の合成

50mL Schlenk (Schlenk) に前駆錯体1 (20ミリモル) を装填する。CH₂Cl₂ (10mL) を添加して透明褐色溶液を形成させる。テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸カリウム (20ミリモル) のCH₂Cl₂ (5mL) 中溶液をシリジにより0で添加して、白色沈殿を有する褐色溶液を形成させる。反応混合物を0で15分間攪拌する。混合物を濾過してKC1を除去し、生成物を真空中で乾燥して、褐色固体を得、これをCH₂Cl₂ (1mL) 中-80で結晶化することにより精製する。実験により褐色固体(収率85%)が得られる。NMRスペクトルにより生成物が触媒5であることが示される。

【0303】

実施例B

カチオン性金属対錯体6の合成

50mL Schlenk に前駆錯体1 (10ミリモル) を装填する。CH₂Cl₂ (20mL) を添加して透明褐色溶液を形成させる。テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸カリウム (20ミリモル) のCH₂Cl₂ (20mL) 中溶液をシリジにより0で添加して、白色沈殿を有する褐色溶液を形成させる。反応混合物を0で35分間攪拌する。前駆錯体2 (20ミリモル) のCH₂Cl₂ (20mL) 中溶液をシリジにより0で添加して黄褐色溶液を形成させる。反応混合物を0で25分間攪拌する。混合物を濾過してKC1を除去し、生成物を真空中で乾燥して、褐色固体を得、これをCH₂Cl₂ (2.5mL) 中-80で結晶化することにより精製する。実験により褐色固体(収率75%)が得られる。NMRスペクトルにより生成物が触媒6であることが示される。

【0304】

実施例1

本発明の方法に従ってノルボルネンのホモポリマーを調製するためのカチオン性金属対錯体の使用。

100mLのセラムボトルにトルエン (20mL) およびノルボルネン (1.13g、12ミリモル、トルエン中にあらかじめ溶解、86重量%) を添加し、ゴム製セプタムで密封する。カチオン性金属対錯体1 (0.1マイクロモル) のCH₂Cl₂ (1mL) 中溶液をシリジにより50で添加する。反応混合物を50で1時間攪拌し、これを次いで周囲温度に冷却し、メタノール (50mL) で急冷して、灰白色スラリーを得る。固体を濾過により単離し、新鮮なメタノールで洗浄し (3×15mL) 、真空中、60で一夜乾燥すると、灰白色固体 (0.95g) が得られる。NMR分析により、生成物がポリノルボルネンであることが示される。GPC分析は単モード形を示す: M_w 120000、M_n 1000000、M_w / M_n 1.2。

【0305】

実施例2

本発明の方法に従ってエチレンのホモポリマーを調製するためのカチオン性金属対錯体の使用。

トルエン (3mL) を、メカニカルスターを備えたスチール製圧力容器のガラスライナー (8mL容量) に装填する。圧力容器を密封し、50に加熱する。エチレン圧 (350psig) を導入する。オープン乾燥された気密性シリジを用いてカチオン性金属対錯体1 (0.25mLの塩化メチレン中8マイクロモル) を圧力容器に注入する。0.75mLのトルエンをシリジにより添加して、注入ポートをリーンスする。これらの反応条件下で2時間、重合を進行させる。この後、リアクターをベントし、ガラスライナーの内容物をメタノールに添加する。一夜攪拌後、沈殿したポリマーを真空中で一夜乾燥する。メタノールで洗浄する。ポリマーを60に加熱された真空オープン中で一夜乾燥する。示差走査熱量分析 (DSC) により測定される溶融転移は約130であり、融解熱 (50)

H_f) は 100 J / g を越える。

【 0 3 0 6 】

実施例 3

本発明の方法に従ってメチルアクリレートのホモポリマーを調製するためのカチオン性金属対錯体の使用。

トルエン (20 mL) およびメチルアクリレート (8.6 g, 0.1 モル) を 100 mL セラムボトルに装填し、ゴム製セプタムで密封する。カチオン性金属対錯体 7 (10 マイクロモル) の CH_2Cl_2 (1 mL) 中溶液をシリングにより 50 度添加する。反応混合物を 50 度で 4 時間攪拌し、これを次いで周囲温度に冷却し、メタノール (100 mL) で急冷する。沈殿したポリマーを濾過により単離し、新鮮なメタノールで洗浄し (3 \times 25 mL) 、真空下、65 度一夜乾燥すると、白色固体 (1.2 g) が得られる。NMR 分析により、生成物がポリ (メチルアクリレート) であることが示される。GPC 分析は単モード形を示す : M_w 100000, M_n 58000, M_w / M_n 1.7。

【 0 3 0 7 】

実施例 4

本発明の方法に従ってスチレンのホモポリマーを調製するためのカチオン性金属対錯体の使用。

トルエン (20 mL) およびスチレン (10.4 g, 0.1 モル) を 100 mL セラムボトルに装填し、ゴム製セプタムで密封する。カチオン性金属対錯体 2 (10 マイクロモル) の CH_2Cl_2 (1 mL) 中溶液をシリングにより 50 度添加する。反応混合物を 50 度で 4 時間攪拌し、次いで周囲温度に冷却し、メタノール (100 mL) で急冷する。沈殿したポリマーを濾過により単離し、新鮮なメタノールで洗浄し (3 \times 25 mL) 、真空下、65 度一夜乾燥すると、白色固体 (5 g) が得られる。NMR 分析により、生成物がポリスチレンであることが示される。GPC 分析は単モード形を示す : M_w 250000, M_n 125000, M_w / M_n 2.0。

【 0 3 0 8 】

実施例 5

本発明の方法に従って酢酸ビニルのホモポリマーを調製するためのカチオン性金属対錯体の使用。

トルエン (20 mL) および酢酸ビニル (8.6 g, 0.1 モル) を 100 mL セラムボトルに装填し、ゴム製セプタムで密封する。カチオン性金属対錯体 2 (10 マイクロモル) の CH_2Cl_2 (1 mL) 中溶液をシリングにより 50 度添加する。反応混合物を 50 度で 4 時間攪拌し、次いで周囲温度に冷却し、メタノール (100 mL) で急冷する。沈殿したポリマーを濾過により単離し、新鮮なメタノールで洗浄し (3 \times 25 mL) 、真空下、65 度一夜乾燥すると、白色固体 (2.0 g) が得られる。NMR 分析により、生成物がポリ (酢酸ビニル) であることが示される。GPC 分析は単モード形を示す : M_w 170000, M_n 86000, M_w / M_n 2.0。

【 0 3 0 9 】

実施例 6

本発明の方法に従って塩化ビニルのホモポリマーを調製するためのカチオン性金属対錯体の使用。

トルエン (10 mL) をフィッシャー・ポーター (Fischer - Porter) リアクターに装填する。-196 度の凝縮により塩化ビニル (89 ミリモル、800 mL ガラスバルブにより測定) を添加する。リアクターを -78 度にゆっくりと温め、 CH_2Cl_2 (1 mL) 中カチオン性金属対錯体 3 (0.6 マイクロモル) をシリングによりゴム製セプタムを通して添加する。リアクターを密封し、ゆっくりと 55 度に温め、この温度で反応混合物を激しく攪拌する。6 時間後、リアクターを周囲温度に冷却し、過剰な圧力を解放した後、酸性化メタノール (1 体積 %, 250 mL) を含有するビーカーに反応混合物を注いで、白色スラリーを得る。固体を濾過により集め、新鮮なメタノールで洗浄し (3 \times 15 mL) 、真空下、60 度 18 時間乾燥して、白色固体 (4.8 g) が得られ

10

20

30

40

50

る。NMR分析により、生成物がポリ(塩化ビニル)であることが示される。GPC分析は単モード形を示す: M_w 2 2 0 0 0 0、M_n 2 0 0 0 0 0、M_w / M_n 1.1。

【0310】

実施例7

本発明の方法に従ってメチルビニルエーテルのホモポリマーを調製するためのカチオン性金属対錯体の使用。

トルエン(20mL)およびメチルビニルエーテル(5.8g、0.1モル、トルエン中にあらかじめ溶解、74重量%)を100mLセラムボトルに装填し、ゴム製セプタムで密封する。カチオン性金属対錯体4(0.25マイクロモル)のCH₂Cl₂(1mL)中溶液をシリングにより50で添加する。反応混合物を50で4時間攪拌し、これを次いで周囲温度に冷却し、メタノール(100mL)で急冷して、白色スラリーを得る。固体を濾過により単離し、新鮮なメタノールで洗浄し(3×25mL)、真空下、65で一夜乾燥すると、白色固体(5.1g)が得られる。NMR分析により、生成物がポリ(メチルビニルエーテル)であることが示される。GPC分析は単モード形を示す: M_w 1 4 0 0 0 0 0、M_n 1 0 0 0 0 0 0、M_w / M_n 1.4。

【0311】

実施例8

本発明の方法に従って5-R-ノルボルネン(R=CH₂C(CF₃)₂OH)およびtert-ブチルアクリレートのコポリマーを調製するためのカチオン性金属対錯体の使用。

トルエン(25mL)、5-R-ノルボルネン(13.7g、50ミリモル)、tert-ブチルアクリレート(6.4g、50ミリモル)を100mLセラムボトルに装填し、N₂下でゴム製セプタムで密封する。CH₂Cl₂中のカチオン性金属対錯体4(0.15マイクロモル)の溶液をシリングにより50で添加する。反応混合物を50で攪拌する。3.5時間後、反応混合物を周囲温度に冷却し、ヘキサン(250mL)で急冷して、直ちに白色スラリーを形成させる。固体を濾過により単離し、すべての揮発性種を真空下(0.5mmHg)、60、一夜で除去する。残存する固体を次いでCHCl₃中に再溶解させ、溶液をイオン交換樹脂のカラムを通して触媒残留物を除去する。精製された溶液を集め、CHCl₃を真空下、50で一夜除去すると、白色粉末(14.2g)が得られる。¹³C NMR実験により、生成物が55(5-R-ノルボルネン):45(tert-ブチルアクリレート)のモル比を有することが示される。GPC分析は単モード形を示す: M_w 2 5 0 0 0 0、M_n 2 0 0 0 0 0、M_w / M_n 1.25。

【0312】

実施例9

本発明の方法に従ってエチレンおよびメチルアクリレートのコポリマーを調製するためのカチオン性金属対錯体の使用。

メチルアクリレート(1mL)およびトルエン(3mL)をメカニカルスターーラーを備えたスチール製圧力容器のガラスライナー(8mL容量)に装填する。圧力容器を密封し、50に加熱する。エチレン圧(350psig)を導入する。オープン乾燥された気密性シリングを用いてカチオン性金属対錯体3(0.25mLの塩化メチレン中8マイクロモル)を圧力容器に注入する。0.75mLのトルエンをシリングにより添加して、注入ポートを洗浄する。これらの反応条件下で4時間、重合を進行させる。この後、リアクターをベントし、ガラスライナーの内容物をメタノールに添加する。一夜攪拌後、沈殿したポリマーを真空濾過により集め、メタノールで洗浄する。ポリマーを60に加熱された真空オープン中で一夜乾燥する。¹H NMRにより、生成物が80(エチレン):20(メチルアクリレート)のモル比を有するコポリマーであることが示される。GPC分析は単モード形を示す: M_w 8 0 0 0 0 0、M_n 5 0 5 0 0 0、M_w / M_n 1.6。

【0313】

実施例10

本発明の方法に従ってノルボルネンおよびメチルアクリレートのコポリマーを調製する

10

20

30

30

40

50

ためのカチオン性金属対錯体の使用。

トルエン (20 mL)、ノルボルネン (1.70 g、18ミリモル)、トルエン中にあらかじめ溶解、86重量%）、メチルアクリレート (1.0 g、12ミリモル) を100mLセラムボトルに装填し、ゴム製セプタムで密封する。CH₂Cl₂中カチオン性金属対錯体5 (0.2マイクロモル) の溶液をシリングにより50で添加する。反応混合物を50で激しく攪拌する。5時間後、反応混合物を周囲温度に冷却し、メタノール (200mL) で急冷して、瞬時に淡黄色スラリーを形成させる。固体を濾過により単離し、新鮮なメタノールで洗浄し (3×25mL)、真空下、60で一夜乾燥すると、淡黄色固体 (2.4g) が得られる。NMR実験により、生成物が72 (ノルボルネン) : 28 (メチルアクリレート) のモル比を有することが示される。GPC分析は単モード形を示す : M_w 600000、M_n 400000、M_w / M_n 1.25。

【0314】

実施例11

本発明の方法に従ってエチレンおよびノルボルネンのコポリマーを調製するためのカチオン性金属対錯体の使用。

ノルボルネン (トルエン中79重量%溶液を2mL) およびトルエン (2mL) をメカニカルスターーラーを備えたスチール製圧力容器のガラスライナー (8mL容量) に装填する。圧力容器を密封し、50に加熱する。エチレン圧 (350psig) を導入する。オープン乾燥された気密性シリングを用いてカチオン性金属対錯体7 (0.25mL) の塩化メチレン中8マイクロモル) を圧力容器に注入する。0.75mLのトルエンをシリングにより添加して、注入ポートを洗浄する。これらの反応条件下で2時間、重合を進行させる。この後、リアクターをベントし、ガラスライナーの内容物をメタノールに添加する。一夜攪拌後、沈殿したポリマーを真空濾過により集め、メタノールで洗浄する。ポリマーを60に加熱された真空オープン中で一夜乾燥する。¹H NMRにより、生成物が55 (エチレン) : 45 (ノルボルネン) のモル比を有するコポリマーであることが示される。GPC分析は単モード形を示す ; M_w 150000、M_n 80000、M_w / M_n 1.9。

【0315】

実施例12

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

ノルボルネン (12ミリモル)、トルエン中にあらかじめ溶解、79重量%）、メチルアクリレート (12ミリモル)、1-オクテン (30ミリモル) およびトルエン (20mL) を100mLセラムボトルに装填し、ゴム製セプタムで密封する。カチオン性金属対錯体6 (0.34マイクロモル) のCH₂Cl₂中溶液をシリングにより50で添加する。反応混合物を50で攪拌する。4時間後、反応混合物を周囲温度にメタノール (250mL) で冷却する。固体を濾過により単離し、新鮮なメタノール (3×25mL) で洗浄し、真空下、70で一夜乾燥すると、白色固体 (2.5g) が得られる。NMR分析により、生成物が15 (ノルボルネン) : 30 (1-オクテン) : 55 (メチルアクリレート) のモル比を有することが示される。GPC実験は単モード形を示す : M_w 70000、M_n 43750、M_w / M_n 1.6。

【0316】

実施例13

本発明の方法に従ってエチレンおよびメチルメタクリレートのコポリマーを調製するためのカチオン性金属対錯体の使用。

メチルメタクリレート (1mL) およびトルエン (2mL) をメカニカルスターーラーを備えたスチール製圧力容器のガラスライナー (8mL容量) に装填する。圧力容器を密封し、50に加熱する。エチレン圧 (350psig) を導入する。オープン乾燥された気密性シリングを用いてカチオン性金属対錯体5 (0.25mL) の塩化メチレン中8マイクロモル) を圧力容器に注入する。0.75mLのトルエンをシリングにより添加して、

注入ポートを洗浄する。これらの反応条件下で4時間、重合を進行させる。この後、リアクターをベントし、ガラスライナーの内容物をメタノールに添加する。一夜攪拌後、沈殿したポリマーを真空濾過により集め、メタノールで洗浄する。ポリマーを60℃に加熱された真空オープン中で一夜乾燥する。¹H NMRにより、生成物が90(エチレン) : 10(メチルメタクリレート)のモル比を有するコポリマーであることが示される。GPC分析は単モード形を示す; M_w 25000, M_n 15000, M_w / M_n 1.7。

【0317】

実施例14

本発明の方法に従ってエチレンおよびスチレンのコポリマーを調製するためのカチオン性金属対錯体の使用。

スチレン(1mL)およびトルエン(2mL)をメカニカルスターーラーを備えたスチール製圧力容器のガラスライナー(8mL容量)に装填する。圧力容器を密封し、50℃に加熱する。エチレン圧(350psi)を導入する。オープン乾燥された気密性シリンジを用いてカチオン性金属対錯体6(0.25mLの塩化メチレン中8マイクロモル)を圧力容器に注入する。0.75mLのトルエンをシリンジにより添加して、注入ポートを洗浄する。これらの反応条件下で4時間、重合を進行させる。この後、リアクターをベントし、ガラスライナーの内容物をメタノールに添加する。一夜攪拌後、沈殿したポリマーを真空濾過により集め、メタノールで洗浄する。ポリマーを60℃に加熱された真空オープン中で一夜乾燥する。¹H NMRにより、生成物が60(エチレン) : 40(スチレン)のモル比を有するコポリマーであることが示される。GPC分析は単モード形を示す; M_w 95000, M_n 60000, M_w / M_n 1.6。

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 ブライアン・レスリー・グッダル

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

(72)発明者 ジェニファー・リン・ペトフ

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

(72)発明者 ハン・シェン

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

F ターム(参考) 4J100 AA02P AA03P AA04P AA16P AB02P AB03P AB15P AB16P AC03P AC03Q

AC04P AC04Q AC24P AC24Q AE03P AE03Q AG04P AG04Q AJ02P AJ02Q

AJ08P AJ08Q AJ09Q AK32P AK32Q AL02P AL02Q AL03P AL03Q AL04P

AL04Q AL05P AL05Q AL08P AL08Q AL09P AL09Q AL34P AL34Q AM15P

AM15Q AR04P AR05P AR11P AR16P AR18P AR21P AS02P AS03P AS11P

AT02P AT05P AT11P AT13P BA03P BA03Q BA30P BA30Q BA31P BA31Q

BC07P BC07Q BC08P BC08Q BC09P BC09Q BC53P BC53Q CA01 CA04

DA01 DA04 FA09 JA01 JA03 JA28 JA32 JA38 JA43 JA67

4J128 AA01 AB00 AC00 AC42 AC45 AC46 AC47 AF01 AF02 AF03

BA01A BA01B BB00A BB00B BC12B BC20B EA01 EB02 EB04 EB05

EB09 EB13 EB14 EB16 EB18 EB21 EB25 EB26 EB27 EC01

EC02 GA01 GA06 GB07

【外國語明細書】

2006028489000001.pdf

2006028489000002.pdf

2006028489000003.pdf