(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7609784号
(P7609784)

(45)発行日　令和7年1月7日(2025.1.7)

(24)登録日　令和6年12月23日(2024.12.23)

(51)国際特許分類

	FI	
C08F 255/00 (2006.01)	C08F 255/00	
C08F 2/44 (2006.01)	C08F 2/44	A
C08F 10/00 (2006.01)	C08F 2/44	B
	C08F 10/00	

請求項の数　12　（全124頁）

(21)出願番号　特願2021-538043(P2021-538043)
(86)(22)出願日　令和1年12月27日(2019.12.27)
(65)公表番号　特表2022-516119(P2022-516119A)
(43)公表日　令和4年2月24日(2022.2.24)
(86)国際出願番号　PCT/US2019/068788
(87)国際公開番号　WO2020/140061
(87)国際公開日　令和2年7月2日(2020.7.2)
審査請求日　令和4年12月14日(2022.12.14)
(31)優先権主張番号　62/786,119
(32)優先日　平成30年12月28日(2018.12.28)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者　502141050
ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー
アメリカ合衆国 ミシガン州 ４８６７４，ミッドランド，エイチ エイチ ダウ ウェイ ２２１１
(74)代理人　100092783
弁理士　小林 浩
(74)代理人　100095360
弁理士　片山 英二
(74)代理人　100120134
弁理士　大森 規雄
(74)代理人　100128484
弁理士　井口 司
(72)発明者　ムンロ、ジェフリー シー.

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　テレケリックポリオレフィンを含む硬化性組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（ａ）テレケリックポリオレフィンと、（ｂ）架橋剤を含む硬化成分と、を含む、硬化性配合物であって、前記テレケリックポリオレフィンが、式（Ｉ）を有し、

$A^1L^1L^2A^2$　（Ｉ）、式中、

L^1が、ポリオレフィンであり、

A^1が、ビニル基、式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基、式$Y^1CH=CH-$のビニレン基、ビニル基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物、ビニル基と式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基との混合物、式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物、およびビニル基と式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物からなる群から選択され、

Y^1が、出現ごとに独立して、C_1～C_{30}ヒドロカルビル基であり、

L^2が、C_1～C_{32}ヒドロカルビル基であり、

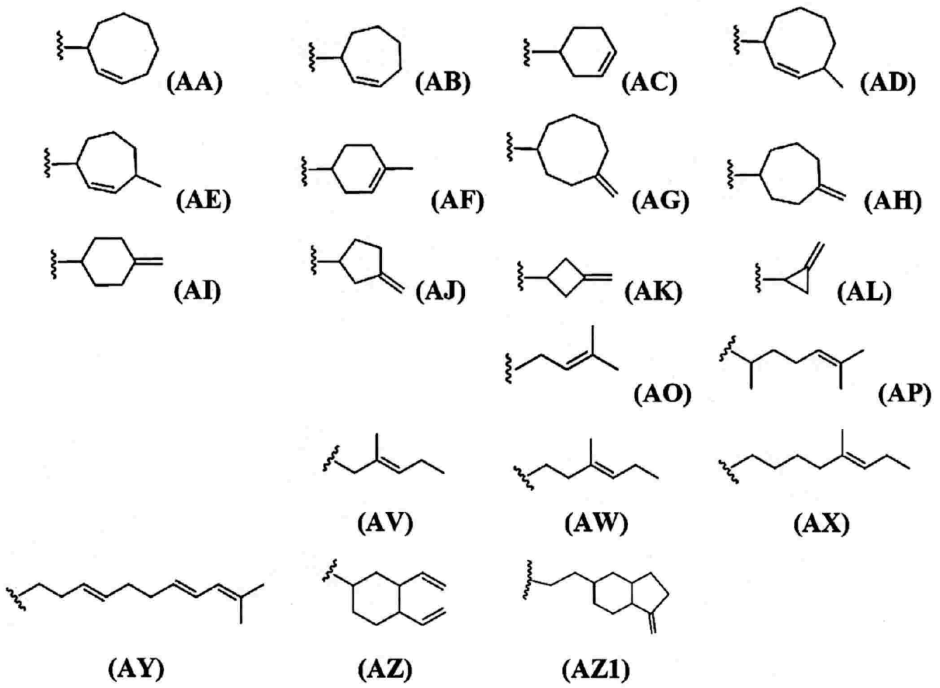
A^2が、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基であり、

前記立体障害のある二重結合が、ビニリデン基の環式二重結合、ビニレン基の環式二重結合、三置換アルケンの二重結合、および分岐アルファ炭素に結合したビニル基の二重結合からなる群から選択される、硬化性配合物。

【請求項２】

前記硬化性配合物が、前記（ａ）テレケリックポリオレフィンを８０重量％～９９．９９重量％、および前記（ｂ）硬化成分を０．０１重量％～２０重量％含む、請求項１に記

載の硬化性配合物。
【請求項３】
Ｌ^{1}が、エチレンから誘導された単位およびＣ$_{3}$～Ｃ$_{30}$アルファ－オレフィンを含むエチレン／アルファ－オレフィンコポリマーである、請求項１または２のいずれかに記載の硬化性配合物。
【請求項４】
前記Ｃ$_{3}$～Ｃ$_{30}$アルファ－オレフィンが、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン、および１－オクテンからなる群から選択される、請求項３のいずれかに記載の硬化性配合物。
【請求項５】
Ａ^{2}が、立体障害のある二重結合を含む、非置換シクロアルケニル基、アルキル置換シクロアルケニル基、および非環式アルケニル基からなる群から選択される、請求項１～４のいずれかに記載の硬化性配合物。
【請求項６】
Ａ^{2}が、以下からなる群から選択され、
【化１】



式中、（ＡＡ）～（ＡＦ）の環内二重結合が、環員である任意の２つの隣接する炭素原子の間にあり得、（ＡＤ）～（ＡＦ）のペンダントメチル基が、環員である任意の炭素原子に結合し得、（ＡＧ）～（ＡＬ）の環外二重結合が、３つ以上の炭素原子にまだ結合していない任意の環員炭素原子に結合し得る、請求項１～５のいずれかに記載の硬化性配合物。
【請求項７】
前記（ａ）テレケリックポリオレフィンが、１，０００～１，０００，０００ｇ／ｍｏｌの重量平均分子量（Ｍｗ）範囲を含む、請求項１～６のいずれかに記載の硬化性配合物。
【請求項８】
Ｌ^{1}が、炭素－炭素単結合を通じてＡ^{1}およびＬ^{2}の各々に共有結合し、Ｌ^{2}が、炭素－炭素単結合を通じてＡ^{2}に共有結合している、請求項１～７のいずれかに記載の硬化性配合物。
【請求項９】
前記（ｂ）硬化成分が、助剤をさらに含む、請求項１～８のいずれかに記載の硬化性配合物。

【請求項１０】
前記架橋剤が、過酸化物である、請求項１～９のいずれかに記載の硬化性配合物。
【請求項１１】
（ｃ）添加剤成分をさらに含む、請求項１～１０のいずれかに記載の硬化性配合物。
【請求項１２】
前記（ｃ）添加剤成分が、酸化亜鉛および／またはステアリン酸を含む、請求項１１に記載の硬化性配合物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
関連出願の相互参照
本出願は、２０１８年１２月２８日出願の米国仮出願第６２／７８６１１９号に対する優先権の利益を主張し、参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれる。
【０００２】
実施形態は、テレケリックポリオレフィンおよびそれを調製するためのプロセスに関する。
【背景技術】
【０００３】
ポリオレフィンは、世界で最も重要かつ広く使用されている高分子材料のうちの１つである。それらの固有の化学的不活性に起因して、２つの反応性末端基を有するテレケリックポリオレフィンを形成するための反応性官能基の導入は、長年にわたって積極的に追求されてきた。しかしながら、テレケリックポリオレフィンを調製するための商業的に実行可能なプロセスが当該技術分野で必要とされている。本開示は、そのような必要性に対処し、また新規のテレケリックポリオレフィン組成物に関する。
【発明の概要】
【０００４】
本開示は、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンを含む組成物であって、
$A^1L^1L^2A^2$（Ｉ）、
式中、L^1が、ポリオレフィンであり、
A^1が、ビニル基、式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基、式$Y^1CH=CH-$のビニレン基、ビニル基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物、ビニル基と式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基との混合物、式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物、およびビニル基と式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物からなる群から選択され、
Y^1が、出現ごとに独立して、C_1～C_{30}ヒドロカルビル基であり、
L^2が、C_1～C_{32}ヒドロカルビレン基であり、
A^2が、立体障害のある二重結合（ｈｉｎｄｅｒｅｄ　ｄｏｕｂｌｅ　ｂｏｎｄ）を含むヒドロカルビル基である、組成物に関する。
【０００５】
本開示はさらに、テレケリックポリオレフィンを含む組成物を調製するためのプロセスであって、
１）（Ａ）モノマー成分、（Ｂ）連鎖移動剤成分、および（Ｃ）触媒成分、を含む出発材料を組み合わせて溶液を形成し、溶液中の１０ｍｏｌ％超～９９ｍｏｌ％以下の（Ａ）モノマー成分を重合することと、
２）溶液を加熱することと、
３）テレケリックポリオレフィンを含む組成物を含む生成物を回収することと、を含み、
（Ｂ）連鎖移動剤成分が、式$Al(CH_2CH(Y^2)A^2)_3$の有機アルミニウム化合物を含み、
Y^2が、出現ごとに独立して、水素またはC_1～C_{30}ヒドロカルビル基であり、
A^2が、出現ごとに独立して、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基であ

る、プロセスに関する。
【図面の簡単な説明】
【０００６】
【図１Ａ】ＣＴＡ１を合成するための１Ｈ　ＮＭＲおよびＧＣ／ＭＳスペクトルを提供する。
【図１Ｂ】ＣＴＡ１を合成するための１Ｈ　ＮＭＲおよびＧＣ／ＭＳスペクトルを提供する。
【図２】ＣＴＡ２を合成するための１Ｈ　ＮＭＲスペクトルを提供する。
【図３】ＣＴＡ７を使用してテレケリックポリオレフィンを合成するための１Ｈ　ＮＭＲスペクトルを提供する。
【図４】ＣＴＡ８を使用してテレケリックポリオレフィンを合成するための１Ｈ　ＮＭＲスペクトルを提供する。
【図５】本発明のＥｘ．１および比較Ａのトルク対時間曲線を提供する。
【図６】特定の例のＭＨ－ＭＬデータを提供する。
【図７】特定の例のＭＨ－ＭＬ対過酸化物レベル曲線を提供する。
【図８】特定の例のＭＨ－ＭＬ対不飽和度／１０００Ｃ曲線を提供する。
【図９】特定の例のＭＨ－ＭＬデータを提供する。
【発明を実施するための形態】
【０００７】
定義
本明細書における元素周期表への全ての言及は、ＣＲＣ　Ｐｒｅｓｓ，Ｉｎｃ．によって２００３年に出版および著作権化されている元素周期表を指すものとする。また、族へのいずれの参照も、族の付番のためにＩＵＰＡＣシステムを使用して、元素のこの周期表に反映された族に対するものとする。反対のことが記載されないか、文脈から示唆されないか、または当該技術分野で慣習的でない限り、全ての部およびパーセントは、重量に基づく。米国特許実務の目的のため、本明細書で参照される任意の特許、特許出願、または刊行物の内容は、特に当該技術分野における合成技法、定義（本明細書に提供される任意の定義と矛盾しない程度において）、および一般的な知識に関して、参照によってそれらの全体が本明細書に組み込まれる（または、それらの同等の米国版が、参照によってそのように組み込まれる）。
【０００８】
本明細書に開示される数値範囲は、下限値および上限値を含む、下限値から上限値の全ての値を含む。明確な数値（例えば、１または２、または３～５、または６、または７）を含む範囲については、いずれかの２つの明確な数値間の任意の部分範囲が含まれる（例えば、１～２、２～６、５～７、３～７、５～６など）。本明細書に開示される数値範囲は、任意の２つの明示的な値の間の分数をさらに含む。
【０００９】
「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」、「含む（ｉｎｃｌｕｄｉｎｇ）」、「有する（ｈａｖｉｎｇ）」という用語、およびそれらの派生語は、任意の追加の成分、ステップ、または手順の存在を、それが具体的に開示されているかどうかにかかわらず除外することを意図しない。任意の疑義を回避するために、「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」という用語の使用を通じて特許請求される全ての組成物は、反対の記載がない限り、ポリマーであろうとなかろうと、任意の追加の添加剤、アジュバント、または化合物を含み得る。対照的に、「～から本質的になる」という用語は、任意の後続の詳述の範囲から、操作性に必要不可欠ではないものを除き、任意の他の成分、ステップ、または手順を除外する。「～からなる（ｃｏｎｓｉｓｔｉｎｇ　ｏｆ）」という用語は、具体的に記述または列挙されていない任意の成分、ステップ、または手順を除外する。「または」という用語は、別途記載がない限り、列挙された部材を個々に、および任意の組み合わせで指す。
【００１０】
「立体障害のある二重結合（ｈｉｎｄｅｒｅｄ　ｄｏｕｂｌｅ　ｂｏｎｄ）」という用

語は、配位重合に容易に関与することができない炭素－炭素二重結合を指す。言い換えれば、立体障害のある二重結合は、配位重合に関与する反応性がごくわずかである。立体障害のある二重結合の例には、ビニリデン基の二重結合、ビニレン基の二重結合、三置換アルケンの二重結合、および分岐アルファ炭素に結合したビニル基の二重結合が挙げられるが、これらに限定されない。本明細書で定義される「立体障害のある二重結合」という用語は、配位重合に容易に関与することができる歪んだ環式オレフィンの二重結合を含まない。当業者が理解するであろうように、そのような歪んだ環式オレフィンの例には、ノルボルネン、エチリデンノルボルネン（ＥＮＢ）、５－ビニル－２－ノルボルネン（ＶＮＢ）、ジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン、５－メチレン－２－ノルボルネン（ＭＮＢ）、５－プロペニル－２－ノルボルネン、５－イソプロピリデン－２－ノルボルネン、５－（４－シクロペンテニル）－２－ノルボルネン、５－シクロヘキシリデン－２－ノルボルネンなどが挙げられるが、これらに限定されない。本明細書で定義される「立体障害のある二重結合」はさらに、非分岐アルファ炭素に結合したビニル基の二重結合を含まない。

【００１１】

「組成物」という用語は、組成物を構成する材料または成分の混合物を指す。したがって、「を含む組成物」という用語および同様の用語は、それが具体的に開示されているかどうかにかかわらず、組成物の任意の追加の成分の存在を含まないことすることを意図するものではない。

【００１２】

「非環式」という用語は、ポリマーまたは化合物中の一連の原子を指し、そのような一連の原子が線状または分岐している。したがって、「非環式ヒドロカルビル基」という用語は、線状または分岐状のヒドロカルビル基を指す。

【００１３】

「環式」という用語は、ポリマーまたは化合物中の一連の原子を指し、そのような一連の原子が、１つ以上の環を含む。したがって、「環式ヒドロカルビル基」という用語は、１つ以上の環を含有するヒドロカルビル基を指す。本明細書で使用される「環式ヒドロカルビル基」は、１つ以上の環に加えて、非環式（線状または分岐状）部分を含有し得る。

【００１４】

「置換された」という用語は、１つ以上の水素原子が、例えば、アルキル基で置換されていることを指す。「非置換」という用語は、そのような置換がないことを意味する。

【００１５】

当業者が理解するであろうように、「ヘテロ原子」という用語は、炭素または水素ではない任意の主族原子を指す。好適なヘテロ原子には、窒素、酸素、硫黄、リン、およびハロゲンが挙げられるが、これらに限定されない。

【００１６】

本明細書で使用される場合、「ヒドロカルビル」、「ヒドロカルビル基」などの用語は、脂肪族、芳香族、非環式、環式、多環式、分岐、非分岐、飽和、および不飽和化合物を含む、完全に水素および炭素で構成される化合物を指す。

【００１７】

「ヒドロカルビル」、「ヒドロカルビル基」、「アルキル」、「アルキル基」、「アリール」、「アリール基」、「シクロアルケン」などの用語は、全ての構造異性体または立体異性体を含む全ての可能な異性体を含むことを意図する。同じことが、ヘテロヒドロカルビル、ヒドロカルビレン、ヘテロヒドロカルビレン、アルキレン、ヘテロアルキル、ヘテロアルキレン、アリーレン、ヘテロアリール、ヘテロアリーレン、シクロアルキル、シクロアルキレン、ヘテロシクロアルキル、およびヘテロシクロアルキレンを含むがこれらに限定されない同様の用語にも適用される。

【００１８】

「環内二重結合」という用語は、環員である２つの炭素原子間の二重結合を指す。「環外二重結合」という用語は、２つの炭素原子間の二重結合を指し、炭素原子のうちの１

つだけが環員である。

【００１９】

「活性触媒」、「活性触媒組成物」などの用語は、助触媒の有無にかかわらず、不飽和モノマーの重合が可能である遷移金属化合物を指す。活性触媒は、助触媒なしで不飽和モノマーを重合するために活性になる「プロ触媒」であり得る。あるいは、活性触媒は、不飽和モノマーを重合するために助触媒と組み合わせて活性になる「プロ触媒」であり得る。

【００２０】

「プロ触媒」という用語は、「触媒」、「プレ触媒」、「触媒前駆体」、「遷移金属触媒」、「遷移金属触媒前駆体」、「重合触媒」、「重合触媒前駆体」、「遷移金属錯体」、「遷移金属化合物」、「金属錯体」、「金属化合物」、「錯体」、「金属－配位子錯体」などの用語と互換的に使用される。

【００２１】

「助触媒」は、特定のプロ触媒を活性化して、不飽和モノマーの重合が可能な活性触媒を形成することができる化合物を指す。「助触媒」という用語は、「活性化剤」などの用語と互換的に使用される。

【００２２】

「ポリマー」は、同じであるかまたは異なる種類であるかにかかわらず、モノマーを重合することによって調製される化合物を指す。したがって、ポリマーという総称は、１つの種類のみのモノマーから調製されるポリマーを指す「ホモポリマー」という用語、および本明細書で定義されるような「インターポリマー」または「コポリマー」という用語を包含する。微量の不純物、例えば、触媒残渣が、ポリマー中および／またはポリマー内に組み込まれ得る。

【００２３】

「インターポリマー」または「コポリマー」は、少なくとも２つの異なる種類のモノマーの重合によって調製されるポリマーを指す。これらの総称は、２つの異なる種類のモノマーから調製されるポリマー、および３つ以上の異なる種類のモノマーから調製されるポリマー（例えば、ターポリマー、テトラポリマーなど）の両方を含む。これらの総称は、ランダム、ブロック、均一、不均一などの、全ての形態のインターポリマーまたはコポリマーを包含する。

【００２４】

「エチレン系ポリマー」または「エチレンポリマー」は、ポリマーの重量に基づいて、過半量（５０重量％超）の重合エチレンを含有し、任意選択で、少なくとも１つのコモノマーの重合単位をさらに含有し得る、ポリマーである。「エチレン系インターポリマー」は、インターポリマーの重量に基づいて、過半量（５０重量％超）の重合形態のエチレンを含有し、少なくとも１つのコモノマーの重合単位をさらに含有する、インターポリマーである。好ましくは、エチレン系インターポリマーは、ランダムインターポリマーである（すなわち、ランダムに分布するそのモノマー構成成分で構成されている）。「エチレンホモポリマー」は、エチレンから誘導された繰り返し単位を含むが、残留量の他の成分を含むポリマーである。

【００２５】

「プロピレン系ポリマー」または「プロピレンポリマー」は、ポリマーの重量に基づいて、過半量（５０重量％超）の重合プロピレンを含有し、任意選択で、少なくとも１つのコモノマーの重合単位をさらに含有し得る、ポリマーである。「プロピレン系インターポリマー」は、インターポリマーの重量に基づいて、過半量（５０重量％超）の重合形態のプロピレンを含有し、少なくとも１つのコモノマーの重合単位をさらに含有する、インターポリマーである。好ましくは、プロピレン系インターポリマーは、ランダムインターポリマーである（すなわち、ランダムに分布するそのモノマー構成成分で構成されている）。「プロピレンホモポリマー」は、プロピレンから誘導された繰り返し単位を含むが、残留量の他の成分を含むポリマーである。

【００２６】
「エチレン／アルファ－オレフィンインターポリマー」は、インターポリマーの重量に基づいて、過半量（５０重量％超）の重合エチレンを含有し、少なくとも１つのアルファ－オレフィンの重合単位をさらに含有する、インターポリマーである。好ましくは、エチレン／アルファ－オレフィンインターポリマーは、ランダムインターポリマーである（すなわち、ランダムに分布するモノマー構成成分で構成されている）。「エチレン／アルファ－オレフィンコポリマー」は、コポリマーの重量に基づいて、過半量（５０重量％超）の重合エチレンを含有し、アルファ－オレフィンの重合単位をさらに含有するコポリマーである。好ましくは、エチレン／アルファ－オレフィンコポリマーは、ランダムコポリマーである（すなわち、ランダムに分布するそのモノマー構成成分で構成されている）。
【００２７】
「プロピレン／アルファ－オレフィンインターポリマー」は、インターポリマーの重量に基づいて、過半量（５０重量％超）の重合プロピレンを含有し、少なくとも１つのアルファ－オレフィンの重合単位をさらに含有する、インターポリマーである。好ましくは、プロピレン／アルファ－オレフィンインターポリマーは、ランダムインターポリマーである（すなわち、ランダムに分布するそのモノマー構成成分で構成されている）。「プロピレン／アルファ－オレフィンコポリマー」は、コポリマーの重量に基づいて、過半量（５０重量％超）の重合プロピレンを含有し、アルファ－オレフィンの重合単位をさらに含有するインターポリマーである。好ましくは、プロピレン／アルファ－オレフィンコポリマーは、ランダムコポリマーである（すなわち、ランダムに分布するそのモノマー構成成分で構成されている）。
【００２８】
「ポリオレフィン」は、オレフィンモノマーから生成されるポリマーを指し、オレフィンモノマー（アルケンとも呼ばれる）が、少なくとも１つの二重結合を有する炭素および水素の線状、分岐状、または環式化合物である。
【００２９】
本明細書で使用される「連鎖移動剤成分」および「連鎖移動剤」という用語は、活性触媒部位との可逆的または不可逆的なポリマー（ｐｏｌｙｍｅｒｙｌ）交換を引き起こすことが可能である化合物または化合物の混合物を指す。不可逆的連鎖移動は、成長中のポリマー鎖を活性触媒から連鎖移動剤に移動させ、その結果、ポリマー鎖の成長が停止することを指す。可逆的連鎖移動とは、成長中のポリマー鎖を活性触媒と連鎖移動剤との間で行き来して移動させることを指す。
【００３０】
「オレフィンブロックコポリマー」または「ＯＢＣ」という用語は、エチレン／アルファ－オレフィンマルチブロックインターポリマーを指し、エチレンと、２つ以上（好ましくは３つ以上）の重合モノマー単位の複数のブロックまたはセグメント（ブロックまたはセグメントは化学的または物理的特性が異なる）を特徴とする１つ以上の共重合性アルファ－オレフィンコモノマーとを重合形態で含む。具体的には、「オレフィンブロックコポリマー」という用語は、線状の様式で結合した２つ以上（好ましくは３つ以上）の化学的に異なる領域またはセグメント（「ブロック」と称される）を含むポリマー、すなわち、ペンダント様式またはグラフト化様式ではなく、重合した官能基に対して、端と端とが結合（共有結合）した化学的に異なる単位を含むポリマーを指す。ブロックは、そこに組み込まれるコモノマーの量もしくは種類、密度、結晶化度の量、結晶化度の種類（例えば、ポリエチレン対ポリプロピレン）、そのような組成のポリマーに起因する結晶のサイズ、立体規則性の種類もしくは程度（アイソタクチックもしくはシンジオタクチック）、領域規則性もしくは領域不規則性、長鎖分岐もしくは超分岐を含む分岐の量、均一性、および／または任意の他の化学的もしくは物理的特性において異なる。ブロックコポリマーは、例えば、触媒系と組み合わせたシャトリング剤の使用効果に基づいて、ポリマー分子量分布（ＰＤＩまたはＭｗ／Ｍｎ）およびブロック長分布の両方において独特の分布を持つことを特徴とする。本開示のオレフィンブロックコポリマーの非限定的な例、ならびにそ

れらを調製するためのプロセスは、全て参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれる、米国特許第７，８５８，７０６（Ｂ２）号、同第８，１９８，３７４（Ｂ２）号、同第８，３１８，８６４（Ｂ２）号、同第８，６０９，７７９（Ｂ２）号、同第８，７１０，１４３（Ｂ２）号、同第８，７８５，５５１（Ｂ２）号、および同第９，２４３，０９０（Ｂ２）号に開示されている。

【００３１】

「ブロック複合体」（「ＢＣ」）という用語は、（ｉ）エチレン系ポリマー（ＥＰ）中の重合モノマー単位の総モル数に基づいて、１０ｍｏｌ％～９０ｍｏｌ％のエチレン含有量を有するエチレン系ポリマー（ＥＰ）（ソフトコポリマー）、（ｉｉ）アルファ－オレフィン系ポリマー（ＡＯＰ）中の重合モノマー単位の総モル数に基づいて、９０ｍｏｌ％超のアルファ－オレフィン含有量を有するアルファ－オレフィン系ポリマー（ＡＯＰ）（ハードコポリマー）、ならびに（ｉｉｉ）エチレンブロック（ＥＢ）およびアルファ－オレフィンブロック（ＡＯＢ）を有するブロックコポリマー（ジブロックコポリマー）であって、ブロックコポリマーのエチレンブロックが、ブロック複合体の成分（ｉ）のＥＰと同じ組成であり、ブロックコポリマーのアルファ－オレフィンブロックが、ブロック複合体の成分（ｉｉ）のＡＯＰと同じ組成である、ブロックコポリマー、の３つのポリマー成分を含むポリマーを指す。加えて、ブロック複合体中のＥＰの量とＡＯＰの量との間の組成分配は、ブロックコポリマー中の対応するブロック間の組成分配と本質的に同じであろう。本開示のブロック複合体の非限定的な例、ならびにそれを調製するためのプロセスは、参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれる米国特許第８，６８６，０８７号および同第８，７１６，４００号に開示されている。

【００３２】

「特定のブロック複合体」（「ＳＢＣ」）という用語は、（ｉ）エチレン系ポリマー（ＥＰ）中の重合モノマー単位の総モル数に基づいて、７８ｍｏｌ％～９０ｍｏｌ％のエチレン含有量を有するエチレン系ポリマー（ＥＰ）（ソフトコポリマー）、（ｉｉ）アルファ－オレフィン系ポリマー（ＡＯＰ）中の重合モノマー単位の総モル数に基づいて、６１ｍｏｌ％～９０ｍｏｌ％のアルファ－オレフィン含有量を有するアルファ－オレフィン系ポリマー（ＡＯＰ）（ハードコポリマー）、ならびに（ｉｉｉ）エチレンブロック（ＥＢ）およびアルファ－オレフィンブロック（ＡＯＢ）を有するブロックコポリマー（ジブロックコポリマー）であって、ブロックコポリマーのエチレンブロックが、特定のブロック複合体の成分（ｉ）のＥＰと同じ組成であり、ブロックコポリマーのアルファ－オレフィンブロックが、特定のブロック複合体の成分（ｉｉ）のＡＯＰと同じ組成である、ブロックコポリマー、の３つのポリマー成分を含むポリマーを指す。加えて、特定のブロック複合体中のＥＰの量とＡＯＰの量との間の組成分配は、ブロックコポリマー中の対応するブロック間の組成分配と本質的に同じであろう。本開示の特定のブロック複合体の非限定的な例、ならびにそれを調製するためのプロセスは、参照によりその全体が本明細書に組み込まれるＷＯ２０１７／０４４５４７に開示されている。

【００３３】

「結晶質ブロック複合体」（「ＣＢＣ」）という用語は、（ｉ）結晶質エチレン系ポリマー（ＣＥＰ）中の重合モノマー単位の総モル数に基づいて、９０ｍｏｌ％超のエチレン含有量を有する結晶質エチレン系ポリマー（ＣＥＰ）、（ｉｉ）結晶質アルファ－オレフィン系ポリマー（ＣＡＯＰ）中の重合モノマー単位の総モル数に基づいて、９０ｍｏｌ％超のアルファ－オレフィン含有量を有する結晶質アルファ－オレフィン系ポリマー（ＣＡＯＰ）、ならびに（ｉｉｉ）エチレンブロック（ＣＥＢ）および結晶質アルファ－オレフィンブロック（ＣＡＯＢ）を含むブロックコポリマーであって、ブロックコポリマーのＣＥＢが、結晶質ブロック複合体の成分（ｉ）のＣＥＰと同じ組成であり、ブロックコポリマーのＣＡＯＢが、結晶質ブロック複合体の成分（ｉｉ）のＣＡＯＰと同じ組成である、ブロックコポリマー、の３つの成分を含むポリマーを指す。加えて、結晶質ブロック複合体中のＣＥＰの量とＣＡＯＰの量との間の組成分配は、ブロックコポリマー中の対応するブロック間の組成分配と本質的に同じであろう。本開示の結晶質ブロック複合材料の非

限定的な例、ならびにそれを調製するためのプロセスは、参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれる米国特許第８，８２２，５９８（Ｂ２）号およびＷＯ２０１６／０１０２８９６１（Ａ１）に開示されている。

【００３４】

「結晶質」という用語は、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）または同等の技法によって決定して、一次転移または結晶融点（Ｔｍ）を有するポリマーを指す。この用語は、「半結晶質」という用語と互換的に使用され得る。「非晶質」という用語は、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）または同等の技法によって決定して、結晶融点を欠いているポリマーを指す。

【００３５】

テレケリックポリオレフィン

本開示は、式$A^1L^1L^2A^2$のテレケリックポリオレフィン、ならびにそのようなテレケリックポリオレフィンを含む組成物に関する。

【００３６】

具体的には、本開示は、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィン、または式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンを含む組成物に関し、

$A^1L^1L^2A^2$（Ｉ）、

式中、L^1が、ポリオレフィンであり、

A^1が、ビニル基、式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基、式$Y^1CH=CH-$のビニレン基、ビニル基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物、ビニル基と式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基との混合物、式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物、およびビニル基と式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物からなる群から選択され、

Y^1が、出現ごとに独立して、C_1～C_{30}ヒドロカルビル基であり、

L^2が、C_1～C_{32}ヒドロカルビレン基であり、

A^2が、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基であり、

式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、１，０００～１０，０００，０００ｇ／ｍｏｌの重量平均分子量を含む。

【００３７】

特定の実施形態では、L^2は、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、$A^1L^1CH_2CH(Y^2)A^2$であり、式中、Y^2が、水素またはC_1～C_{30}ヒドロカルビル基であるような、$-CH_2CH(Y^2)-$である。特定の実施形態では、Y^2基は、水素である。さらなる実施形態では、Y^2基は、C_1～C_{10}アルキル基、またはC_1～C_6アルキル基、またはC_1～C_3アルキル基である。さらなる実施形態では、Y^2基は、エチル基である。

【００３８】

当業者が式$A^1L^1L^2A^2$を考慮して理解するであろうように、A^1は、炭素－炭素単結合を通じてL^1に共有結合し、L^1は、炭素－炭素単結合を通じてL^2に共有結合し、L^2は、炭素－炭素単結合を通じてA^2に共有結合している。したがって、本明細書において、式$A^1L^1L^2A^2$のL^1がポリオレフィンであると述べられるとき、L^1は、炭素－炭素単結合を通じて、A^1およびL^2基の各々に共有結合している二価ポリオレフィニル（ｐｏｌｙｏｌｅｆｉｎｙｌ）基（２つの水素を欠くポリオレフィン）であると理解される。同様に、式$A^1L^1L^2A^2$のL^1がポリマーであると述べられるとき、L^1は、炭素－炭素単結合を通じて、A^1およびL^2基の各々に共有結合している二価ポリマー基（２つの水素を欠くポリマー）であると理解される。例えば、L^1が、エチレンホモポリマーであると述べられるとき、L^1は、炭素－炭素単結合を通じて、A^1およびL^2基の各々に共有結合している二価エチレンホモポリマー基（２つの水素を欠くエチレンホモポリマー）であると理解される。さらなる例として、L^1が、エチレン／アルファ－オレフィンコポリマーであると述べられるとき、L^1は、炭素－炭素単結合を通じて、A^1およびL^2基の各々に共有結合している二価エチレン／アルファ－オレフィンコポリマー基（２つの水素を欠くエチレン／アルファ－オレフィンコポリマー）であると理解される。

【００３９】
いくつかの実施形態では、式（Ｉ）のＬ^{1}は、不飽和モノマー（およびコモノマー）の配位重合から生じるポリオレフィンである。好適なモノマー（およびコモノマー）の例には、エチレン、ならびにプロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、３－メチル－１－ブテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ペンテン、３，５，５－トリメチル－１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、５－エチル－１－ノネン、１－オクタデセン、および１－エイコセンなどの３～３０個の炭素原子、好ましくは３～２０個の炭素原子のアルファ－オレフィン；ブタジエン、イソプレン、４－メチル－１，３－ペンタジエン、１，３－ペンタジエン、１，４－ペンタジエン、１，５－ヘキサジエン、１，４－ヘキサジエン、１，３－ヘキサジエン、１，５－ヘプタジエン、１，６－ヘプタジエン、１，３－オクタジエン、１，４－オクタジエン、１，５－オクタジエン、１，６－オクタジエン、１，７－オクタジエン、１，９－デカジエン、７－メチル－１，６－オクタジエン、４－エチリデン－８－メチル－１，７－ノナジエン、および５，９－ジメチル－１，４，８－デカトリエン、５－メチル－１，４－ヘキサジエン、３，７－ジメチル－１，６－オクタジエン、３，７－ジメチル－１，７－オクタジエン、およびジヒドロミルセンとジヒドロオシメンとの混合異性体などの共役または非共役ジエン；５－エチリデン－２－ノルボルネン、５－ビニル－２－ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、５－メチレン－２－ノルボルネン、５－プロペニル－２－ノルボルネン、５－イソプロピリデン－２－ノルボルネン、５－（４－シクロペンテニル）－２－ノルボルネン、５－シクロヘキシリデン－２－ノルボルネン、およびノルボルナジエンなどのノルボルネンおよびアルケニル、アルキリデン、シクロアルケニル、およびシクロアルキルデンノルボルネン；ならびに（スチレン、ｏ－メチルスチレン、ｔ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｏ，ｐ－ジメチルスチレン、ｏ－エチルスチレン、ｍ－エチルスチレン、およびｐ－エチルスチレンを含む）スチレン、モノまたはポリアルキルスチレンなどの芳香族ビニル化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【００４０】
Ｌ^{1}は、線状（非分岐状）、分岐状、または環式であり得る。Ｌ^{1}に分岐が存在するか存在しないか、および分岐の量（分岐が存在する場合）は、広範に変動し得、所望の加工条件および所望のポリマー特性に依存し得る。分岐がＬ^{1}に存在する場合、分岐は、短鎖分岐または長鎖分岐であり得る。Ｌ^{1}に存在し得る長鎖分岐の例示的な種類には、Ｔ型分岐およびＨ型分岐が挙げられるが、これらに限定されない。したがって、いくつかの実施形態では、Ｌ^{1}は、長鎖分岐を含み得る。言い換えれば、いくつかの実施形態では、Ｌ^{1}は、１つ以上の長鎖分岐を含み得、各長鎖分岐が、式（Ｉ）について本明細書で定義される、Ａ^{2}基を任意選択で含む。

【００４１】
いくつかの実施形態では、式（Ｉ）のＡ^{1}基は、Ｌ^{1}を形成するように、モノマーおよびコモノマーの配位重合に基づいて最後に挿入されたモノマーまたはコモノマーと相関する。したがって、Ｌ^{1}の配位重合のためにモノマーおよびコモノマーを選択することにより、Ａ^{1}基およびＹ^{1}基が何であり得るかが示されるであろう。いくつかの実施形態では、Ａ^{1}基は、ビニル基である。いくつかの実施形態では、Ａ^{1}基は、式ＣＨ$_{2}$＝Ｃ（Ｙ^{1}）－のビニリデン基であり、式中、Ｙ^{1}が、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{30}$ヒドロカルビル基である。いくつかの実施形態では、Ａ^{1}基は、式Ｙ^{1}ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基であり、式中、Ｙ^{1}が、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{30}$ヒドロカルビル基である。いくつかの実施形態では、Ａ^{1}基は、ビニル基と式Ｙ^{1}ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基との混合物であり、式中、Ｙ^{1}が、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{30}$ヒドロカルビル基である。いくつかの実施形態では、Ａ^{1}基は、ビニル基と式ＣＨ$_{2}$＝Ｃ（Ｙ^{1}）－のビニリデン基との混合物であり、式中、Ｙ^{1}が、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{30}$ヒドロカルビル基である。いくつかの実施形態では、Ａ^{1}基は、式ＣＨ$_{2}$＝Ｃ（Ｙ^{1}）－のビニリデン基と式Ｙ^{1}ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基との混合物であり、式中、Ｙ^{1}が、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{30}$ヒドロカルビル基である。いくつかの実施形態では、Ａ^{1}基は、ビニル基と式ＣＨ$_{2}$＝Ｃ（Ｙ^{1}）－のビニリデン基

と式Y^1ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基との混合物であり、式中、Y^1が、C_1～C_{30}ヒドロカルビル基である。

【００４２】

さらなる実施形態では、A^1基は、ビニル基と式Y^1ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基との混合物であり、式中、A^1が、０．９９：０．０１～０．０１：０．９９のビニル基対式Y^1ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基の比を含み、Y^1が、C_1～C_{30}ヒドロカルビル基である。

【００４３】

さらなる実施形態では、A^1基は、ビニル基と式CH_2＝Ｃ（Y^1）－のビニリデン基との混合物であり、式中、A^1が、０．９９：０．０１～０．０１：０．９９のビニル基対式CH_2＝Ｃ（Y^1）－のビニリデン基の比を含み、Y^1が、C_1～C_{30}ヒドロカルビル基である。

【００４４】

さらなる実施形態では、A^1基は、式CH_2＝Ｃ（Y^1）－のビニリデン基と式Y^1ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基との混合物であり、式中、A^1が、０．９９：０．０１～０．０１：０．９９の式CH_2＝Ｃ（Y^1）－のビニリデン基対式^{1}ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基の比を含み、Y^1が、C_1～C_{30}ヒドロカルビル基である。

【００４５】

さらなる実施形態では、A^1基は、ビニル基と式CH_2＝Ｃ（Y^1）－のビニリデン基と式Y^1ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基との混合物であり、式中、A^1が、０．９９：０．０１～０．０１：０．９９のビニル基対式Y^1ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基と式CH_2＝Ｃ（Y^1）－のビニリデン基とビニル基との合計の比を含み、Y^1が、C_1～C_{30}ヒドロカルビル基である。

【００４６】

特定の実施形態では、L^1は、１つのモノマーから誘導された単位を含むホモポリマーである。モノマーは、前述の好適なモノマーのうちのいずれかから選択することができる。さらなる実施形態では、L^1は、エチレンから誘導された単位を含むエチレンホモポリマーである。さらなる実施形態では、L^1は、プロピレンから誘導された単位を含むプロピレンホモポリマーである。

【００４７】

いくつかの実施形態では、L^1は、モノマーおよびコモノマーなどの少なくとも２つの異なる種類のモノマーから誘導された単位を含むインターポリマーである。したがって、特定の実施形態では、L^1は、モノマー、およびモノマーとは異なる少なくとも１つのコモノマーから誘導された単位を含むインターポリマーである。モノマー、およびモノマーとは異なる少なくとも１つのコモノマーの各々は、前述の好適なモノマーのうちのいずれかから選択することができる。

【００４８】

さらなる実施形態では、L^1は、モノマーおよびコモノマーなどの２つの異なる種類のモノマーから誘導された単位を含むコポリマーである。したがって、特定の実施形態では、L^1は、モノマー、およびモノマーとは異なるコモノマーから誘導された単位を含むコポリマーである。モノマーおよびコモノマーの各々は、前述の好適なモノマーのうちのいずれかから選択することができる。

【００４９】

特定の実施形態では、L^1は、エチレン／アルファ－オレフィンコポリマーである。いくつかの実施形態では、L^1は、エチレンから誘導された単位およびC_3～C_{30}アルファ－オレフィンを含むエチレン／アルファ－オレフィンコポリマーであり、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンの総重量に基づいて、５０重量％以上、または６０重量％以上、または７０重量％以上、または７５重量％以上、または８０重量％以上、または８５重量％以上、または８８重量％以上、または８９重量％以上、または９０重量％以上であるエチレンの量を含む。C_3～C_{30}アルファ－

オレフィンは、前述の好適なアルファ－オレフィンのうちのいずれかから選択することができる。特定の実施形態では、Ｃ３～Ｃ３０アルファ－オレフィンは、プロピレン、イソブチレン、１－ブテン、１－ヘキセン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセンなどであり得る。いくつかの実施形態では、Ｌ１は、エチレンから誘導された単位およびＣ３～Ｃ３０アルファ－オレフィンを含むエチレン／アルファ－オレフィンコポリマーであり、Ｃ３～Ｃ３０アルファ－オレフィンが、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン、および１－オクテンからなる群から選択される。

【００５０】

さらなる実施形態では、Ｌ１は、プロピレン／アルファ－オレフィンコポリマーである。Ｌ１は、プロピレン、およびエチレンまたはＣ４～Ｃ３０アルファ－オレフィンのいずれかから誘導された単位を含むプロピレン／アルファ－オレフィンコポリマーであり得、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンの総重量に基づいて、５０重量％以上、または６０重量％以上、または７０重量％以上、または７５重量％以上、または８０重量％以上、または８５重量％以上、または８８重量％以上、または８９重量％以上、または９０重量％以上であるプロピレンの量を含む。Ｃ４～Ｃ３０アルファ－オレフィンは、上述の好適なアルファ－オレフィンのうちのいずれかであり得る。特定の実施形態では、Ｃ４～Ｃ３０アルファ－オレフィンは、イソブチレン、１－ブテン、１－ヘキセン、１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセンなどであり得る。特定の実施形態では、Ｌ１は、プロピレン、およびエチレンまたはＣ４～Ｃ３０アルファ－オレフィンのいずれかから誘導された単位を含むプロピレン／アルファ－オレフィンコポリマーであり得、Ｃ４～Ｃ３０アルファ－オレフィンが、１－ブテン、１－ヘキセン、および１－オクテンからなる群から選択される。

【００５１】

特定の実施形態では、Ｌ１は、３つの異なる種類のモノマーから誘導された単位を含むターポリマーであり、それらの各々が、上述の好適なモノマーのうちのいずれかから選択され得る。さらなる実施形態では、Ｌ１は、第１のモノマーとしてエチレンまたはプロピレン、第２のモノマーとしてＣ３～Ｃ３０アルファ－オレフィンまたはスチレン、および第３のモノマーとしてジエンまたは極性モノマーを含む、ターポリマーである。

【００５２】

いくつかの実施形態では、Ｌ１は、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンの総重量に基づいて、ジエンモノマーから誘導された単位を０～１０重量％含む。例えば、Ｌ１は、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンの総重量に基づいて、ジエンモノマーから誘導された単位を１～８重量％、または１～５重量％、または１～３重量％含み得る。さらなる実施形態では、Ｌ１は、ジエンモノマーから誘導された単位を実質的に含まなくてもよい。例えば、特定の実施形態では、Ｌ１は、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンの総重量に基づいて、ジエンモノマーから誘導された単位を０～０．２重量％、または０～０．０１重量％、または０～０．００１重量％、または０～０．０００１重量％含み得る。

【００５３】

特定の実施形態では、Ｌ１は、本明細書で定義されるオレフィンブロックコポリマーである。さらなる実施形態では、Ｌ１は、本明細書で定義されるブロック複合体、特定のブロック複合体、または結晶質ブロック複合体である。

【００５４】

いくつかの実施形態では、Ａ２は、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基である。さらなる実施形態では、Ａ２は、立体障害のある２つ以上の二重結合を含むヒドロカルビル基である。

【００５５】

特定の実施形態では、立体障害のある二重結合に起因して、Ａ２基は、ポリオレフィンＬ１を作製するために使用されるプロセス条件下で活性触媒によって容易に組み込まれ

ない基であるので、L^1の骨格に沿って直接組み込まれるA^2が、本明細書に記載の^{13}CＮＭＲ法または同様の^{13}C　ＮＭＲによって決定して、０．５ｍｏｌ％以下、または０．１ｍｏｌ％以下であるか、または検出されない。

【００５６】

いくつかの実施形態では、A^2は、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基であり、立体障害のある二重結合が、ビニリデン基の二重結合、ビニレン基の二重結合、三置換アルケンの二重結合、および分岐アルファ炭素に結合したビニル基の二重結合からなる群から選択される。

【００５７】

さらなる実施形態では、A^2は、立体障害のある２つ以上の二重結合を含むヒドロカルビル基であり、各立体障害のある二重結合が、独立して、ビニリデン基の二重結合、ビニレン基の二重結合、三置換アルケンの二重結合、および分岐アルファ炭素に結合したビニル基の二重結合からなる群から選択される。

【００５８】

特定の実施形態では、A^2は、官能基を含むヒドロカルビル基であり、官能基が、ビニリデン基、ビニレン基、三置換アルケン、および分岐アルファ炭素に結合したビニル基からなる基から選択される。

【００５９】

さらなる実施形態では、A^2は、２つ以上の官能基を含むヒドロカルビル基であり、各官能基が、独立して、ビニリデン基、ビニレン基、三置換アルケン、および分岐アルファ炭素に結合したビニル基からなる群から選択される。

【００６０】

A^2基は、環式または非環式（線状または分岐状）ヒドロカルビル基であり得る。A^2が、環式ヒドロカルビル基である場合、A^2は、１つ以上の環を含み得、各環が、単環式、二環式、または多環式環であり得、各環が、立体障害のある１つ以上の二重結合を含み得る。

【００６１】

さらに、A^2が環式ヒドロカルビル基である場合、その中の各立体障害のある二重結合または官能基の各々は、環内二重結合、環外二重結合、または非環式二重結合であり得る。例えば、A^2は、ビニレン基を含む環式ヒドロカルビル基であり得、ビニレン基の二重結合が、環内二重結合または非環式二重結合であり得る。さらなる実施形態では、A^2は、ビニリデン基を含む環式ヒドロカルビル基であり得、ビニリデン基の二重結合が、環外二重結合または非環式二重結合であり得る。さらなる実施形態では、A^2は、三置換アルケンを含む環式ヒドロカルビル基であり得、三置換アルケンの二重結合が、環内二重結合、環外二重結合、または非環式二重結合であり得る。さらなる実施形態では、A^2は、分岐アルファ炭素に結合したビニル基を含む環式ヒドロカルビル基であり得、分岐アルファ炭素に結合したビニル基が、非環式二重結合である。

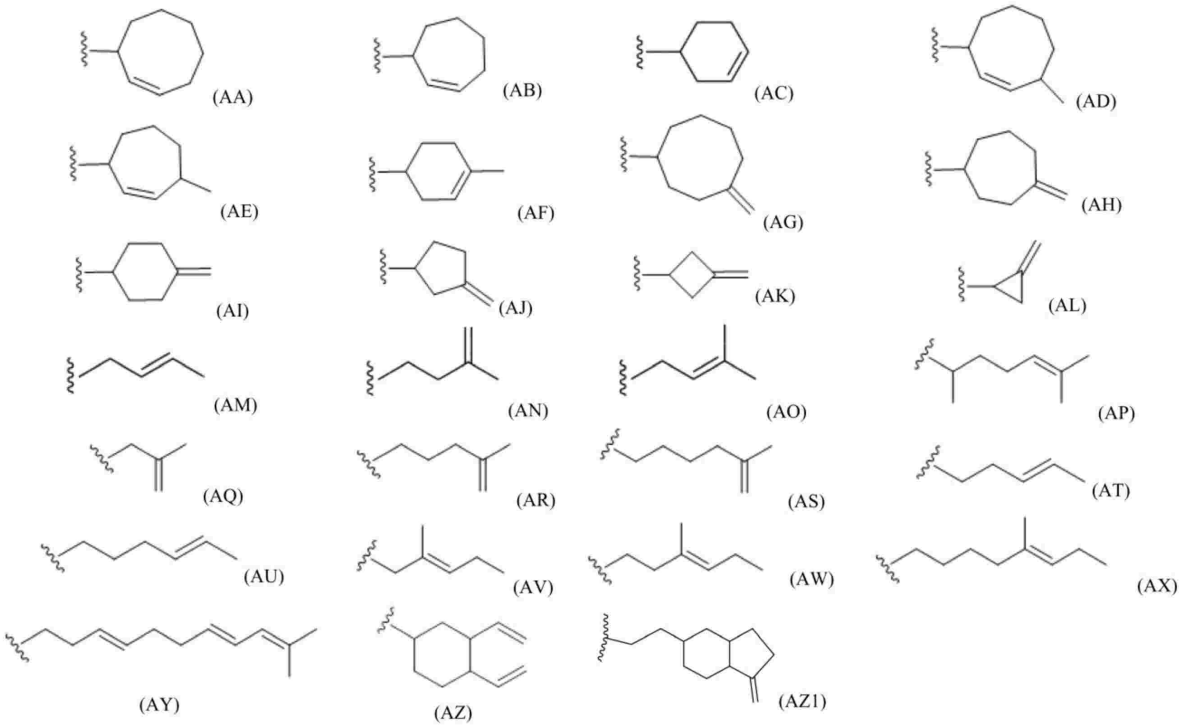
【００６２】

本明細書に記載の実施形態のうちのいずれかでは、A^2は、３～３０個の炭素原子、または３～２５個の炭素原子、または３～２０個の炭素原子、または３～１５個の炭素原子、または３～１０個の炭素原子、または３～９個の炭素原子、または３～８個の炭素原子、または３～７個の炭素原子、または３～６個の炭素原子、または３～５個の炭素原子、または３～４個の炭素原子、または３個の炭素原子を含み得る。

【００６３】

特定の実施形態では、A^2は、アルキル置換または非置換シクロアルケンを含むC_3～C_{30}環式ヒドロカルビル基である。さらなる実施形態では、A^2は、３～３０個の炭素原子、または３～２５個の炭素原子、または３～２０個の炭素原子、または３～１５個の炭素原子、または３～１０個の炭素原子、または３～９個の炭素原子、または３～８個の炭素原子、または３～７個の炭素原子、または３～６個の炭素原子を含む、アルキル置換または非置換シクロアルケンである。

【００６４】
例示的な非置換シクロアルケンには、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、１，３－シクロヘキサジエン、１，４－シクロヘキサジエン、および１，５－シクロオクタジエンが挙げられるが、これらに限定されない。例示的なアルキル置換シクロアルケンには、アルキル置換シクロヘキセン、アルキル置換シクロヘプテン、アルキル置換シクロオクテン、アルキル置換１，３－シクロヘキサジエン、アルキル置換１，４－シクロヘキサジエン、およびアルキル置換１，５－シクロオクタジエンが挙げられるが、これらに限定されない。
【００６５】
いくつかの実施形態では、A^2は、メチル置換または非置換シクロヘキセン、メチル置換または非置換シクロヘプテン、およびメチル置換または非置換シクロオクテンからなる群から選択されるメチル置換または非置換シクロアルケンである。いくつかの実施形態では、A^2は、メチル置換または非置換シクロヘキセンである。
【００６６】
いくつかの実施形態では、A^2は、C_1～C_{10}非環式アルキル基、またはC_3～C_{10}非環式アルキル基、またはC_4～C_8非環式アルキル基である。
【００６７】
式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンの例示的なA^2基には、以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。
【化１】



【００６８】
（ＡＡ）～（ＡＺ）および（ＡＺ１）の各々に関して、
【化２】



記号（波線記号）は、式（Ｉ）のL^2との結合点、例えば、式（Ｉ）の特定の実施形態の水素に結合した炭素、「Y^2，」、および「$A^1L^1CH_2$」との結合点を表す。加えて、（ＡＡ）～（ＡＺ）、および（ＡＺ１）の各々に関して、

【化３】



記号（波線記号）は、以下に論じる式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$およびＺｎ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_2$の連鎖移動剤の水素に結合した炭素およびＹ^{2}との結合点を表す。

【００６９】

（ＡＡ）～（ＡＦ）の各々に関して、環内二重結合は、環員である任意の２つの隣接する炭素原子の間にあり得る。

【００７０】

（ＡＤ）～（ＡＦ）の各々に関して、ペンダントメチル基は、環員である任意の炭素原子に結合し得る。

【００７１】

（ＡＧ）～（ＡＬ）の各々に関して、環外二重結合は、３つ以上の炭素原子にまだ結合していない任意の環員炭素原子に結合し得る。

【００７２】

いくつかの実施形態では、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィン成分は、本明細書に記載のＧＰＣ法または同様のＧＰＣ法に従って、１，０００～１０，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、または１，０００～５，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、または１，０００～１，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、または１，０００～７５０，０００ｇ／ｍｏｌ、または１，０００～５００，０００ｇ／ｍｏｌ、または１，０００～２５０，０００ｇ／ｍｏｌの重量平均分子量（Ｍｗ）を含むかまたは有する。

【００７３】

いくつかの実施形態では、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンは、本明細書に記載のＧＰＣ法または同様のＧＰＣ法に従って、１，０００～１０，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、または１，０００～５，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、または１，０００～１，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、または１，０００～７５０，０００ｇ／ｍｏｌ、または１，０００～５００，０００ｇ／ｍｏｌ、または１，０００～２５０，０００ｇ／ｍｏｌの数平均分子量（Ｍｎ）を含むかまたは有する。

【００７４】

いくつかの実施形態では、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンは、本明細書に記載のＧＰＣ法または同様のＧＰＣ法に従って、１，０００～１０，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、または１，０００～５，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、または１，０００～１，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、または１，０００～７５０，０００ｇ／ｍｏｌ、または１，０００～５００，０００ｇ／ｍｏｌ、または５，０００～５００，０００ｇ／ｍｏｌ、または１０，０００～５００，０００ｇ／ｍｏｌの平均モル質量（Ｍｚ）を含むかまたは有する。

【００７５】

いくつかの実施形態では、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンは、本明細書に記載のＧＰＣ法または同様のＧＰＣ法に従って、１～１０、または１～７、または１～５、または１．５～４、または２～４のＭｗ／Ｍｎ（ＰＤＩ）を含むかまたは有する。

【００７６】

いくつかの実施形態では、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンは、ＡＳＴＭ Ｄ－７９２、方法Ｂに従って、０．８５０～０．９６５ｇ／ｃｃ、または０．８５４～０．９５０ｇ／ｃｃ、または０．８５４～０．９３５ｇ／ｃｃ、または０．８５４～０．９２５ｇ／ｃｃ、または０．８５４～０．９１０ｇ／ｃｃ、または０．８５４～０．９００ｇ／ｃｃ、または０．８５４～０．８８５ｇ／ｃｃ、または０．８５４～０．８８０ｇ／ｃｃ、または０．８５４～０．８７５ｇ／ｃｃの密度を含むかまたは有する。

【００７７】

いくつかの実施形態では、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンは、ＡＳＴＭ Ｄ－１２３８、条件１９０℃／２．１６ｋｇに従って、０．０１～２０００ｇ／１０分、０．０１～１，５００ｇ／１０分、０．０１～１，０００ｇ／１０分、または０．０１～５００ｇ／１０分、または０．０１～１００ｇ／１０分、または０．５～５０ｇ／１０分、または０．５～３０ｇ／１０分のメルトインデックス（Ｉ２）を含むかまたは有する。

【００７８】

いくつかの実施形態では、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンは、本明細書に記載のＤＳＣ法または同様のＤＳＣ法に従って、－２５℃～１６５℃、または－２５℃～１５０℃、または－２５℃～１２５℃、または－２５℃～１００℃、または０℃～８０℃、または１０℃～６０℃の範囲のT_mを含むかまたは有する。

【００７９】

いくつかの実施形態では、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンは、ＡＳＴＭ Ｄ－３２３６に従って、１０～10^8ｃＰ、または１０～10^7ｃＰ、または１０～10^6ｃＰ、または１０～７５０，０００ｃＰ、または１０～５００，０００ｃＰ、または１０～２５０，０００ｃＰ、または１０～１００，０００ｃＰ、または１０～７５，０００ｃＰ、または１０～５０，０００ｃＰ、または１０～４０，０００ｃＰの（１７７℃で測定した）Ｂｒｏｏｋｆｉｅｌｄ粘度を含むかまたは有する。

【００８０】

いくつかの実施形態では、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンは、本明細書に記載のＤＳＣ法または同様のＤＳＣ法に従って、０～２３５Ｊ／ｇ、または０～２００Ｊ／ｇ、または１０～１７５Ｊ／ｇ、または１０～１５０Ｊ／ｇ、または１０～１２５Ｊ／ｇ、または２０～１１７Ｊ／ｇの融解エンタルピー（ΔＨｍ）を含むかまたは有する。

【００８１】

いくつかの実施形態では、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンは、本明細書に記載のＤＳＣ法または同様のＤＳＣ法に従って、２９２Ｊ／ｇのＰＥΔＨｍに基づいて、０～８０％、または０～６０％、または５～５０％、または７～４０％の結晶化度重量％を含むかまたは有する。

【００８２】

いくつかの実施形態では、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンは、本明細書に記載のＤＳＣ法または同様のＤＳＣ法に従って、－８０～１００℃、または－８０～７５℃、または－８０～５０℃、または－８０～２５℃、または－８０～０℃、または－８０～－１５℃、または－７０～－３０℃のT_gを含むかまたは有する。

【００８３】

いくつかの実施形態では、L^1は、ジエンモノマーから誘導された単位を実質的に含まず、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンは、１．１以上、または１．２以上、または１．３以上、または１．４以上、または１．５以上、または１．６以上、または１．７以上、または１．８以上、または１．９以上の不飽和度の総数を含む。不飽和度の総数は、（不飽和度／１０００Ｃ）＊（１０００Ｃ／鎖）＝（不飽和度／１０００Ｃ）＊（Ｍｎ／M_{CH2}／１０００）として定義され得、式中、不飽和度／１０００Ｃが、^{1}Ｈ ＮＭＲによって測定され、Ｍｎが、ＧＰＣによって測定され、^{13}Ｃ ＮＭＲによって測定した組成に対して補正された数平均分子量であり、M_{CH2}＝１４ｇ／ｍｏｌである。報告されているように、ＧＰＣによって測定されたＭｎは、ポリマー骨格の数平均分子量である。１Ｈ ＮＭＲによって測定した不飽和度／１０００Ｃは、ポリマー鎖の総炭素数を基準にしている。エチレン、プロピレン、オクテン、およびエチリデンノルボルネンでは、２つの骨格炭素原子当たりそれぞれ２、３、８、および９個の総炭素原子がある。したがって、組成物に対して補正されたＭｎは、ＧＰＣによって測定したＭｎに（Ｃ２のｍｏｌ％／２＋Ｃ３のｍｏｌ％／３＋Ｃ８のｍｏｌ％／８＋ＥＮＢのｍｏｌ％／９）／２を乗算したものである。ここでの^{13}Ｃ ＮＭＲ、^{1}Ｈ ＮＭＲ、およびＧＰＣは、本明細書に記載の方法または同様の方法を指す。本明細書で使用される「実質的に含まない」は、例えば、Ｌが、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンの総重量に基づいて、ジエンモノマーから誘

導された単位を０～０．００１重量％含むことを指す。
【００８４】
いくつかの実施形態では、L^1は、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンの総重量に基づいて、ジエンモノマーから誘導された単位を１～８重量％、または１～５重量％、または１～３重量％含み、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンは、（X^D＋１．１）以上、または（X^D＋１．２）以上、または（X^D＋１．３）以上、または（X^D＋１．４）以上、または（X^D＋１．５）以上、または（X^D＋１．６）以上、または（X^D＋１．７）以上、または（X^D＋１．８）以上、または（X^D＋１．９）以上の不飽和度の総数を含み、式中、X^Dが、L^1のジエンモノマーから誘導された単位からの不飽和度の数であり、不飽和度が、前の段落で説明したように測定される。
【００８５】
特定の実施形態では、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンは、（ＥＰＤＭまたはポリブタジエンの場合のように）ポリマー骨格に沿ってランダムに分布するのではなく、ポリマー鎖の末端に不飽和を含有する。
【００８６】
式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンは、上記の任意の実施形態または任意の実施形態の組み合わせであり得る。
【００８７】
テレケリックポリオレフィンを調製するためのプロセス
本開示はさらに、テレケリックポリオレフィン、またはテレケリックポリオレフィンを含む組成物を調製するためのプロセスに関し、本プロセスは、
１）（Ａ）モノマー成分、（Ｂ）連鎖移動剤成分、および（Ｃ）プロ触媒を含む触媒成分、を含む出発材料を組み合わせて溶液を形成し、溶液中の１０ｍｏｌ％超～９９ｍｏｌ％以下の（Ａ）モノマー成分を重合することと、
２）溶液を少なくとも１６０℃の温度に加熱し、溶液を少なくとも１６０℃の温度で少なくとも３０秒の時間の間保持することと、
３）テレケリックポリオレフィン、またはテレケリックポリオレフィンを含む組成物を含む生成物を回収することと、を含み、
（Ｂ）連鎖移動剤成分は、式$Al(CH_2CH(Y^2)A^2)_3$の有機アルミニウム化合物を含み、
Y^2は、出現ごとに独立して、水素またはC_1～C_{30}ヒドロカルビル基であり、
A^2は、出現ごとに独立して、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基である。
【００８８】
本開示はさらに、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィン、または
式（Ｉ）：$A^1L^1L^2A^2$（Ｉ）、のテレケリックポリオレフィンを含む組成物を調製するためのプロセスに関し、本プロセスは、
１）（Ａ）モノマー成分、（Ｂ）連鎖移動剤成分、および（Ｃ）プロ触媒を含む触媒成分、を含む出発材料を組み合わせて溶液を形成し、溶液中の１０ｍｏｌ％超～９９ｍｏｌ％以下の（Ａ）モノマー成分を重合することと、
２）溶液を少なくとも１６０℃の温度に加熱し、溶液を少なくとも１６０℃の温度で少なくとも３０秒の時間の間保持することと、
３）式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィン、または式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンを含む組成物を含む生成物を回収することと、を含み、
（Ｂ）連鎖移動剤成分は、式$Al(CH_2CH(Y^2)A^2)_3$の有機アルミニウム化合物を含み、
L^1は、ポリオレフィンであり、
L^2は、C_1～C_{32}ヒドロカルビレン基であり、
A^1は、ビニル基、式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基、式$Y^1CH=CH-$のビニレン基、ビニル基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物、ビニル基と式CH_2

＝Ｃ（Ｙ^{1}）－のビニリデン基との混合物、式ＣＨ$_{2}$＝Ｃ（Ｙ^{1}）－のビニリデン基と式Ｙ^{1}ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基との混合物、およびビニル基と式ＣＨ$_{2}$＝Ｃ（Ｙ^{1}）－のビニリデン基と式Ｙ^{1}ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基との混合物からなる群から選択され、

Ｙ^{1}は、出現ごとに独立して、Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{30}$ヒドロカルビル基であり、

Ｙ^{2}は、出現ごとに独立して、水素またはＣ$_{1}$～Ｃ$_{30}$ヒドロカルビル基であり、

Ａ^{2}は、出現ごとに独立して、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基であり、

式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンは、１，０００～１０，０００，０００ｇ／ｍｏｌの重量平均分子量を含む。

【００８９】

式（Ｉ）のＬ^{1}、Ａ^{1}、Ｙ^{1}、Ｌ^{2}、Ｙ^{2}、およびＡ^{2}基の各々について前述の実施形態は、本明細書に開示の本プロセスに対して適用される。同様に、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンについて前述の実施形態は、本明細書に開示の本プロセスに対して適用される。

【００９０】

ステップ１）の出発材料は、（Ｄ）溶媒をさらに含み得る。出発材料の（Ｄ）溶媒は、任意の芳香族または脂肪族炭化水素であり得る。好適な溶媒には、トルエン、キシレン、ヘキサン、ペンタン、ベンゼン、ヘプタン、Ｉｓｏｐａｒ（商標）、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。これ以外に、ステップ１）の出発材料は、水素、アジュバント、捕捉剤、および／または重合助剤をさらに含み得る。

【００９１】

ステップ１）は、（Ａ）モノマー成分のモノマーおよびコモノマーから式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンの骨格鎖を形成するための配位重合ステップである。ステップ１）の間に、ポリマーアルミニウム種は、（Ｂ）連鎖移動剤成分と（Ｃ）触媒成分からの活性触媒との間の連鎖移動を介して形成することができる。その後、ポリマーアルミニウム種は、ステップ２）の間にベータ－水素化物脱離を受けて、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンを含む生成物を形成し、これは、ステップ３）の間に回収される。

【００９２】

本開示のテレケリックポリオレフィンを含む組成物を調製するためのプロセスのステップ１）は、好ましくは、溶液重合ステップとして行われる。最も好ましくは、ステップ１）は、出発材料が反応ゾーンに連続的に供給され、ポリマー生成物が反応ゾーンから連続的に取り出される連続溶液重合ステップとして実施される。この文脈において使用される場合、「連続的」および「連続的に」という用語の範囲内にあるのは、反応物質の断続的な添加および規則的または不規則な間隔での生成物の除去が存在し、そのため経時的に、全体的なプロセスが実質的に連続的であるそれらのプロセスである。

【００９３】

ステップ１）は、６０℃、または８０℃、または１００℃、または１１０℃、または１１５℃～１２０℃、または１３０℃、または１４０℃、または１５０℃の温度で実施され得る。例えば、特定の実施形態では、ステップ１）は、６０～１５０℃、または８０～１４０℃、または１００～１３０℃、または１１０～１２０℃の温度で実施され得る。

【００９４】

当業者は、１つ以上の化学的または物理的特性が異なるポリマーを生成するために、成分（Ａ）～（Ｄ）を含む出発材料の各成分の量を変動させてもよいことを理解するであろう。

【００９５】

本発明の範囲を何ら限定することはないが、ステップ１）を実行するための１つの手段は、以下のとおりである。撹拌槽反応器には、任意の溶媒または希釈剤と一緒に（Ａ）モノマー成分のモノマーが連続的に導入される。反応器は、任意の溶媒または希釈剤および溶解ポリマーと共にモノマーから実質的に構成される液相を含有する。好ましい溶媒としては、Ｃ$_{4～10}$の炭化水素またはそれらの混合物、特に、ヘキサンなどのアルカンまた

はアルカンの混合物、および重合に用いられるモノマーのうちの１つ以上が挙げられる。（Ｂ）連鎖移動剤成分および（Ｃ）触媒成分は、反応器液相またはその任意のリサイクル部分に連続的または断続的に導入される。反応器温度および圧力は、溶媒／モノマー比、（Ｃ）触媒成分の添加速度を調節することによって、ならびに冷却もしくは加熱コイル、ジャケット、またはそれらの両方によって制御され得る。重合速度は、（Ｃ）触媒成分の添加速度によって制御される。（Ａ）モノマー成分がエチレンおよび少なくとも１つのコモノマーを含む場合、ポリマー生成物中のエチレン含有量は、反応器内のエチレン対コモノマーの比によって決定され、この比は、これらの成分の反応器へのそれぞれの供給速度を操作することによって制御される。ポリマー生成物の分子量は、温度、モノマー濃度、または当該技術分野において他の既知のものなどの他の重合変数を制御することによって、任意選択で制御される。連続プロセスにおいて、反応器内の活性触媒およびポリマーの平均滞留時間は、一般に、５分間～８時間、好ましくは１０分間～６時間である。

【００９６】

あるいは、ステップ１）は、直列に接続され定常状態の重合条件下で動作する２つ以上の反応器で、またはプラグフロー重合条件下で動作する反応器の２つ以上のゾーンで、異なるプロセス条件下で実施され得る。あるいは、ステップ１）は、異なる領域間で確立されるモノマー、触媒、または連鎖移動剤の勾配を用いてまたは用いずに、触媒および／または連鎖移動剤の別々の添加を任意選択で伴い、断熱もしくは非断熱溶液重合条件下、または前述の反応器条件の組み合わせで動作する、１つ以上の連続ループ反応器で実施され得る。

【００９７】

ステップ１）に続いて、ポリマー溶液は、以下でさらに説明されるステップ２）に従って加熱される。そのような加熱には、反応器後の加熱器での加熱が挙げられるが、これに限定されない。ステップ２）に続いて、ポリマー生成物は、当該技術分野において既知の手段によって、ステップ３）で回収される。そのような手段は、ポリマー溶液を水、蒸気、またはアルコールなどの触媒失活剤（ｃａｔａｌｙｓｔ　ｋｉｌｌ　ａｇｅｎｔ）と接触させることと、ガス状モノマーならびに残留溶媒または希釈剤を減圧で脱気分離することと、必要に応じて、脱気押し出し機などの装置でさらに脱気を実施することと、を含む。

【００９８】

いくつかの実施形態では、ステップ２）の溶液は、少なくとも１６０℃、または少なくとも１８０℃、または少なくとも２００℃、または少なくとも２１０℃、または少なくとも２２０℃、または少なくとも２３０℃、または少なくとも２４０℃、または少なくとも２５０℃、または少なくとも２６０℃、または少なくとも２７０℃、または少なくとも２８０℃、または少なくとも２９０℃、または少なくとも３００℃の温度で加熱される。

【００９９】

いくつかの実施形態では、ステップ２）の溶液は、少なくとも１６０℃、または少なくとも１８０℃、または少なくとも２００℃、または少なくとも２１０℃、または少なくとも２２０℃、または少なくとも２３０℃、または少なくとも２４０℃、または少なくとも２５０℃、または少なくとも２６０℃、または少なくとも２７０℃、または少なくとも２８０℃、または少なくとも２９０℃、または少なくとも３００℃の温度で、少なくとも３０秒、または少なくとも１分、または少なくとも５分、または少なくとも１０分、または少なくとも１５分、または少なくとも２０分、または少なくとも３０分、または少なくとも４５分、または少なくとも１時間、または少なくとも６時間、または少なくとも１２時間、または少なくとも１８時間、または少なくとも２４時間の時間の間加熱される。

【０１００】

いくつかの実施形態では、ステップ２）の溶液は、少なくとも１６０℃、または少なくとも１８０℃、または少なくとも２００℃、または少なくとも２１０℃、または少なくとも２２０℃、または少なくとも２３０℃、または少なくとも２４０℃、または少なくとも２５０℃、または少なくとも２６０℃、または少なくとも２７０℃、または少なくとも２８０℃、または少なくとも２９０℃、または少なくとも３００℃の温度に加熱され、少

なくとも１６０℃、または少なくとも１８０℃、または少なくとも２００℃、または少なくとも２１０℃、または少なくとも２２０℃、または少なくとも２３０℃、または少なくとも２４０℃、または少なくとも２５０℃、または少なくとも２６０℃、または少なくとも２７０℃、または少なくとも２８０℃、または少なくとも２９０℃、または少なくとも３００℃の温度で、少なくとも３０秒、または少なくとも１分、または少なくとも５分、または少なくとも１０分、または少なくとも１５分、または少なくとも２０分、または少なくとも３０分、または少なくとも４５分、または少なくとも１時間、または少なくとも６時間、または少なくとも１２時間、または少なくとも１８時間、または少なくとも２４時間の時間の間保持される。

【０１０１】

例えば、特定の実施形態では、ステップ２）の溶液は、１６０～３００℃、または１８０～３００℃、または２００～３００℃、または２１０～３００℃、または２２０～２９０℃、または２３０～２９０℃、または２４０～２８０℃の温度で加熱される。

【０１０２】

さらなる実施形態では、ステップ２）の溶液は、１６０～３００℃、または１８０～３００℃、または２００～３００℃、または２１０～３００℃、または２２０～２９０℃、または２３０～２９０℃、または２４０～２８０℃の温度で、３０秒～２４時間、または３０秒～１８時間、または３０秒～１２時間、または３０秒～６時間、または３０秒～１時間、または３０秒～４５分、または３０秒～３０分、または３０秒～２０分、または１分～２０分、または５分～２０分の時間の間加熱される。

【０１０３】

さらなる実施形態では、ステップ２）の溶液は、１６０～３００℃、または１８０～３００℃、または２００～３００℃、または２１０～３００℃、または２２０～２９０℃、または２３０～２９０℃、または２４０～２８０℃の温度に加熱され、１６０～３００℃、または１８０～３００℃、または２００～３００℃、または２１０～３００℃、または２２０～２９０℃、または２３０～２９０℃、または２４０～２８０℃の温度で、３０秒～２４時間、または３０秒～１８時間、または３０秒～１２時間、または３０秒～６時間、または３０秒～１時間、または３０秒～４５分、または３０秒～３０分、または３０秒～２０分、または１分～２０分、または５分～２０分の時間の間保持される。

【０１０４】

（Ａ）モノマー成分

（Ａ）モノマー成分は、L^1に関して本明細書で論じられるモノマーおよびコモノマーから選択される任意のモノマーを含む。好適なモノマーおよびコモノマーの例には、エチレン、ならびにプロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、３－メチル－１－ブテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ペンテン、３，５，５－トリメチル－１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、５－エチル－１－ノネン、１－オクタデセン、および１－エイコセンなどの３～３０個の炭素原子、好ましくは３～２０個の炭素原子のアルファ－オレフィン；ブタジエン、イソプレン、４－メチル－１，３－ペンタジエン、１，３－ペンタジエン、１，４－ペンタジエン、１，５－ヘキサジエン、１，４－ヘキサジエン、１，３－ヘキサジエン、１，５－ヘプタジエン、１，６－ヘプタジエン、１，３－オクタジエン、１，４－オクタジエン、１，５－オクタジエン、１，６－オクタジエン、１，７－オクタジエン、１，９－デカジエン、７－メチル－１，６－オクタジエン、４－エチリデン－８－メチル－１，７－ノナジエン、および５，９－ジメチル－１，４，８－デカトリエン、５－メチル－１，４－ヘキサジエン、３，７－ジメチル－１，６－オクタジエン、３，７－ジメチル－１，７－オクタジエン、およびジヒドロミルセンとジヒドロオシメンとの混合異性体などの共役または非共役ジエン；５－エチリデン－２－ノルボルネン、５－ビニル－２－ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、５－メチレン－２－ノルボルネン、５－プロペニル－２－ノルボルネン、５－イソプロピリデン－２－ノルボルネン、５－（４－シクロペンテニル）－２－ノルボルネン、５－シクロヘキシリデン－２－ノルボルネン、およ

びノルボルナジエンなどのノルボルネンおよびアルケニル、アルキリデン、シクロアルケニル、およびシクロアルキルデンノルボルネン；（スチレン、ｏ－メチルスチレン、ｔ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｏ，ｐ－ジメチルスチレン、ｏ－エチルスチレン、ｍ－エチルスチレン、およびｐ－エチルスチレンを含む）スチレン、モノまたはポリアルキルスチレンなどの芳香族ビニル化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【０１０５】

いくつかの実施形態では、（Ａ）モノマー成分は、エチレンモノマーを含む。いくつかの実施形態では、（Ａ）モノマー成分は、プロピレンモノマーを含む。いくつかの実施形態では、（Ａ）モノマー成分は、エチレンモノマーおよびＣ３～Ｃ３０アルファ－オレフィンコモノマーを含む。Ｃ３～Ｃ３０アルファオレフィンは、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、３－メチル－１－ブテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ペンテン、３，５，５－トリメチル－１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、５－エチル－１－ノネン、１－オクタデセン、および１－エイコセンから選択され得る。いくつかの実施形態では、（Ａ）モノマー成分は、プロピレンモノマー、およびエチレンまたはＣ４～Ｃ３０アルファ－オレフィンのコモノマーを含む。Ｃ４～Ｃ３０アルファ－オレフィンは、１－ブテン、１－ペンテン、３－メチル－１－ブテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ペンテン、３，５，５－トリメチル－１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、５－エチル－１－ノネン、１－オクタデセン、および１－エイコセンから選択され得る。

【０１０６】

特定の実施形態では、（Ａ）モノマー成分は、エチレンモノマーおよびＣ３～Ｃ３０アルファ－オレフィンコモノマーを含み、Ｃ３～Ｃ３０アルファ－オレフィンが、プロピレン、１－ヘキセン、１－ブテン、および１－オクテンからなる群から選択される。さらなる実施形態では、（Ａ）モノマー成分は、エチレンモノマーおよびプロピレンコモノマーを含む。さらなる実施形態では、（Ａ）モノマー成分は、エチレンモノマーおよび１－ヘキセンコモノマーを含む。さらなる実施形態では、（Ａ）モノマー成分は、エチレンモノマーおよび１－ブテンコモノマーを含む。さらなる実施形態では、（Ａ）モノマー成分は、エチレンモノマーおよび１－オクテンコモノマーを含む。

【０１０７】

さらなる実施形態では、（Ａ）モノマー成分は、プロピレンモノマー、およびエチレンまたはＣ４～Ｃ３０アルファ－オレフィンのコモノマーを含み、Ｃ４～Ｃ３０アルファ－オレフィンが、１－ヘキセン、１－ブテン、および１－オクテンからなる群から選択される。さらなる実施形態では、（Ａ）モノマー成分は、プロピレンモノマーおよびエチレンコモノマーを含む。さらなる実施形態では、（Ａ）モノマー成分は、プロピレンモノマーおよび１－ヘキセンコモノマーを含む。さらなる実施形態では、（Ａ）モノマー成分は、プロピレンモノマーおよび１－ブテンコモノマーを含む。さらなる実施形態では、（Ａ）モノマー成分は、プロピレンモノマーおよび１－オクテンコモノマーを含む。

【０１０８】

特定の実施形態では、（Ａ）モノマー成分は、５０重量％以上～９９重量％以下（例えば、６０重量％以上～９９重量％以下、または７０重量％以上～９９重量％以下、または７５重量％以上～９９重量％以下、または８０重量％以上～９９重量％以下、または８５重量％以上～９９重量％以下、または９０重量％以上～９９重量％以下）のエチレンモノマー、および１重量％以上～５０重量％（例えば、１重量％以上～４０重量％以下、または１重量％以上～３０重量％以下、または１重量％以上～２５重量％以下、または１重量％以上～２０重量％以下、または１重量％以上～１５重量％以下、または１重量％以上～１０重量％以下）のＣ３～Ｃ３０アルファ－オレフィンコモノマーを含み、Ｃ３～Ｃ３０アルファ－オレフィンが、プロピレン、１－ヘキセン、１－ブテン、および１－オクテンからなる群から選択される。

【０１０９】
特定の実施形態では、（Ａ）モノマー成分は、５０重量％以上～９９重量％以下（例えば、６０重量％以上～９９重量％以下、または７０重量％以上～９９重量％以下、または７５重量％以上～９９重量％以下、または８０重量％以上～９９重量％以下、または８５重量％以上～９９重量％以下、または９０重量％以上～９９重量％以下）のプロピレンモノマー、および１重量％以上～５０重量％（例えば、１重量％以上～４０重量％以下、または１重量％以上～３０重量％以下、または１重量％以上～２５重量％以下、または１重量％以上～２０重量％以下、または１重量％以上～１５重量％以下、または１重量％以上～１０重量％以下）のエチレンまたはＣ４～Ｃ３０アルファ－オレフィンのコモノマーを含み、Ｃ４～Ｃ３０アルファ－オレフィンが、１－ヘキセン、１－ブテン、および１－オクテンからなる群から選択される。

【０１１０】
いくつかの実施形態では、（Ａ）モノマー成分は、０～１０重量％のジエンモノマーを含む。例えば、（Ａ）モノマー成分は、０．５～８重量％、または１～５重量％、または１～３重量％のジエンモノマーを含み得る。さらなる実施形態では、（Ａ）モノマー成分は、ジエンモノマーを実質的に含まなくてもよい。例えば、特定の実施形態では、（Ａ）モノマー成分は、０～０．２重量％、または０～０．０１重量％、または０～０．００１重量％、または０～０．０００１重量％のジエンモノマーを含み得る。

【０１１１】
（Ｂ）連鎖移動剤
特定の実施形態では、（Ｂ）連鎖移動剤成分は、式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物を含み、式中、Ｙ^{2}が、出現ごとに独立して、水素またはＣ$_1$～Ｃ$_{30}$ヒドロカルビル基であり、Ａ^{2}が、出現ごとに独立して、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基である。さらなる実施形態では、（Ｂ）連鎖移動剤成分は、式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物である。Ｙ^{2}およびＡ^{2}は、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンに関するＹ^{2}およびＡ^{2}の前述の実施形態のうちのいずれかであり得る。特定の実施形態では、式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物のＹ^{2}は、水素、メチル基、およびエチル基からなる基から選択され得る。特定の実施形態では、式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物のＡ^{2}は、前述の（ＡＡ）～（ＡＺ）および（ＡＺ１）の中から選択され得る。さらなる実施形態では、式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物のＡ^{2}は、（ＡＣ）、（ＡＦ）、（ＡＭ）、（ＡＯ）、（ＡＰ）、（ＡＳ）、および（ＡＺ１）からなる群から選択される。（ＡＦ）のペンダントメチル基は、環員である任意の炭素原子に結合し得る。

【０１１２】
式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物は、（ａ）式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^2）Ａ^{2}の炭化水素、式Ａｌ（ｄ）$_3$のアルキルアルミニウム、および任意選択の溶媒を含む出発材料を組み合わせて有機アルミニウム溶液を形成することと、（ｂ）有機アルミニウム溶液を６０～２００℃、または８０～１８０℃、または１００～１５０℃、または１１０～１３０℃の温度に加熱し、有機アルミニウム溶液を６０～２００℃、または８０～１８０℃、または１００～１５０℃、または１１０～１３０℃の温度で、３０分～２００時間、または３０分～１００時間、または３０分～５０時間、または３０分～２５時間、または１時間～１０時間、または１時間～５時間、または３時間～５時間の時間の間保持することと、（ｃ）式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物を含む生成物を回収することと、を含み、式中、ｄが、出現ごとに独立して、Ｃ$_1$～Ｃ$_{10}$アルキル基であり、Ｙ^{2}が、出現ごとに独立して、水素、またＣ$_1$～Ｃ$_{30}$ヒドロカルビル基であり、Ａ^{2}が、出現ごとに独立して、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基である、熱プロセスによって調製され得る。特定の実施形態では、Ａｌに結合しているｄの炭素は、三級炭素に結合している炭素である。例えば、特定の実施形態では、式Ａｌ（ｄ）$_3$のアルキルアルミニウムは、トリイソブチルアルミニウムである。

【０１１３】
式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物を調製する熱プロセスでは、Ｙ^{2}およびＡ^{2}は、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンに関するＹ^{2}およびＡ^{2}の前述の実施形態のうちのいずれかであり得る。任意選択の溶媒は、本明細書で論じられるいずれかであり得る。ステップ（ａ）の出発材料は、１：１０、または１：５、または１：３の式Ａｌ（ｄ）$_3$のアルキルアルミニウム対式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^2）Ａ^{2}の炭化水素の比を含み得る。ステップ（ａ）の出発材料は、式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^2）Ａ^{2}の１つ以上の炭化水素を含み得、式中、各炭化水素のＹ^{2}が、出現ごとに独立して、水素、またはＣ$_1$～Ｃ$_{30}$ヒドロカルビル基であり、各炭化水素のＡ^{2}が、出現ごとに独立して、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基であり、出発材料が、１：１０、または１：５、または１：３の式Ａｌ（ｄ）$_3$のアルキルアルミニウム対式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^2）Ａ^{2}の１つ以上の炭化水素の比を含む。特定の実施形態では、Ｙ^{2}は、水素、メチル基、およびエチル基からなる基から選択され得、Ａ^{2}は、前述の（ＡＡ）～（ＡＺ）および（ＡＺ１）の中から選択され得る。さらなる実施形態では、Ａ^{2}は、（ＡＣ）、（ＡＦ）、（ＡＭ）、（ＡＯ）、（ＡＰ）、（ＡＳ）、および（ＡＺ１）からなる群から選択され得る。（ＡＦ）のペンダントメチル基は、環員である任意の炭素原子に結合し得る。式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物を調製するこのプロセスでは、式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^2）Ａ^{2}の過剰な炭化水素は、真空および任意選択の加熱の使用を通じて除去することができる。

【０１１４】
あるいは、式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物は、（ａ）式ＣＨ$_2$＝ＣＨＡ^{2}の炭化水素、式Ａｌ（Ｙ^2）$_3$のアルキルアルミニウム、プロ触媒、任意選択の助触媒、および任意選択の溶媒を含む、出発材料を組み合わせることと、（ｂ）式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物を含む生成物を回収することと、を含み、ステップ（ａ）が、１℃～５０℃、または１０℃～４０℃、または２０℃～３０℃の温度で、１～５０時間、または１０～４０時間、または１５～２５時間の時間の間実施され、Ｙ^{2}が、出現ごとに独立して、Ｃ$_1$～Ｃ$_{30}$のヒドロカルビル基であり、Ａ^{2}が、出現ごとに独立して、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基である、触媒プロセスによって調製され得る。

【０１１５】
式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物を調製する触媒プロセスでは、Ｙ^{2}は、Ｃ$_1$～Ｃ$_{30}$ヒドロカルビル基であり、Ａ^{2}は、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンについて前述の実施形態のうちのいずれかであり得る。プロ触媒、任意選択の助触媒、および任意選択の溶媒の各々は、本明細書に開示のいずれかであり得る。ステップ（ａ）の出発材料は、１：１０、または１：５、または１：３の式Ａｌ（Ｙ^2）$_3$のアルキルアルミニウム対式ＣＨ$_2$＝ＣＨＡ^{2}の炭化水素の比を含み得る。ステップ（ａ）の出発材料は、式ＣＨ$_2$＝ＣＨＡ^{2}の１つ以上の炭化水素を含み得、式中、各炭化水素のＡ^{2}が、出現ごとに独立して、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基であり、出発材料が、１：１０、または１：５、または１：３の式Ａｌ（Ｙ^2）$_3$のアルキルアルミニウム対式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^2）Ａ^{2}の１つ以上の炭化水素の比を含む。特定の実施形態では、Ｙ^{2}は、Ｃ$_1$～Ｃ$_{10}$のアルキル基であり得、Ａ^{2}は、前述の（ＡＡ）～（ＡＺ）および（ＡＺ１）の中から選択され得る。さらなる実施形態では、Ａ^{2}は、（ＡＣ）、（ＡＦ）、（ＡＭ）、（ＡＯ）、（ＡＰ）、（ＡＳ）、および（ＡＺ１）からなる群から選択され得る。（ＡＦ）のペンダントメチル基は、環員である任意の炭素原子に結合し得る。

【０１１６】
さらなる実施形態では、（Ｂ）連鎖移動剤成分は、式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物および式Ｚｎ（ｄ）$_2$のアルキル亜鉛を含み、式中、Ｙ^{2}が、出現ごとに独立して、水素またはＣ$_1$～Ｃ$_{30}$ヒドロカルビル基であり、Ａ^{2}が、出現ごとに独立して、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基であり、ｄが、出現ごとに独立して、Ｃ$_1$～Ｃ$_{10}$アルキル基である。さらなる実施形態では、（Ｂ）連鎖移動剤成分

は、６５ｍｏｌ％～９９ｍｏｌ％の式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物および１ｍｏｌ％～３５ｍｏｌ％の式Ｚｎ（ｄ）$_2$のアルキル亜鉛を含む。Ｙ^{2}およびＡ^{2}は、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンに関するＹ^{2}およびＡ^{2}の前述の実施形態のうちのいずれかであり得る。Ｙ^{2}は、水素、メチル基、およびエチル基からなる基から選択され得、Ａ^{2}は、前述の（ＡＡ）～（ＡＺ）および（ＡＺ１）の中から選択され得る。さらに、Ａ^{2}は、（ＡＣ）、（ＡＦ）、（ＡＭ）、（ＡＯ）、（ＡＰ）、（ＡＳ）、および（ＡＺ１）からなる群から選択され得る。（ＡＦ）のペンダントメチル基は、環員である任意の炭素原子に結合し得る。任意の特定の理論に拘束されることなく、式Ｚｎ（ｄ）$_2$のアルキル亜鉛の添加により、連鎖移動反応の速度を高めることができる。式Ｚｎ（ｄ）$_2$のアルキル亜鉛は、ジ（Ｃ$_{1-8}$）アルキル亜鉛であり得る。式Ｚｎ（ｄ）$_2$のアルキル亜鉛の非限定的な例は、ジエチル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛、ジイソブチル亜鉛、ジ（ｎ－ヘキシル）亜鉛、およびジ（ｎ－オクチル）亜鉛である。

【０１１７】

特定の実施形態では、（Ｂ）連鎖移動剤成分は、式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物および式Ｚｎ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_2$の有機亜鉛化合物を含み、式中、Ｙ^{2}が、出現ごとに独立して、水素またはＣ$_1$～Ｃ$_{30}$ヒドロカルビル基であり、Ａ^{2}が、出現ごとに独立して、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基である。式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物および式Ｚｎ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_2$の有機亜鉛化合物を含む（Ｂ）連鎖移動剤成分は、式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物および式Ｚｎ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_2$の有機亜鉛化合物の各々を独立して調製し、次いで１：９９～８０：２０、または１０：９０～６０：４０、または２０：８０～４０：６０の式Ｚｎ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_2$の有機亜鉛化合物対式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物の比で、２つを一緒に混合することによって調製され得る。

【０１１８】

そのために、式Ｚｎ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_2$の有機亜鉛化合物は、（ａ）式ＣＨ$_2$＝ＣＨＡ^{2}の炭化水素、式Ｚｎ（Ｙ^2）$_2$のアルキル亜鉛、プロ触媒、任意選択の助触媒、および任意選択の溶媒を含む、出発材料を組み合わせることと、（ｂ）式Ｚｎ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_2$の有機亜鉛化合物を含む生成物を回収することと、を含み、ステップ（ａ）が、１℃～５０℃、または１０℃～４０℃、または２０℃～３０℃の温度で、１～５０時間、または１０～４０時間、または１５～２５時間の時間の間実施され、Ｙ^{2}が、出現ごとに独立して、Ｃ$_1$～Ｃ$_{30}$のヒドロカルビル基であり、Ａ^{2}が、出現ごとに独立して、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基である、触媒プロセスによって調製され得る。

【０１１９】

式Ｚｎ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_2$の有機亜鉛化合物を調製する触媒プロセスでは、Ｙ^{2}は、Ｃ$_1$～Ｃ$_{30}$ヒドロカルビル基であり、Ａ^{2}は、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンについて前述の実施形態のうちのいずれかであり得る。プロ触媒、任意選択の助触媒、および任意選択の溶媒の各々は、本明細書に開示のいずれかであり得る。ステップ（ａ）の出発材料は、１：１０、または１：５、または１：２の式Ｚｎ（Ｙ^2）$_2$のアルキル亜鉛対式ＣＨ$_2$＝ＣＨＡ^{2}の炭化水素の比を含み得る。ステップ（ａ）の出発材料は、式ＣＨ$_2$＝ＣＨＡ^{2}の１つ以上の炭化水素を含み得、式中、各炭化水素のＡ^{2}が、出現ごとに独立して、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基であり、出発材料が、１：１０、または１：５、または１：２の式Ｚｎ（Ｙ^2）$_2$のアルキル亜鉛対式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^2）Ａ^{2}の１つ以上の炭化水素の比を含む。特定の実施形態では、Ｙ^{2}は、Ｃ$_1$～Ｃ$_{10}$のアルキル基であり得、Ａ^{2}は、前述の（ＡＡ）～（ＡＺ）および（ＡＺ１）の中から選択され得る。さらなる実施形態では、Ａ^{2}は、（ＡＣ）、（ＡＦ）、（ＡＭ）、（ＡＯ）、（ＡＰ）、（ＡＳ）、および（ＡＺ１）からなる群から選択され得る。（ＡＦ）のペンダントメチル基は、環員である任意の炭素原子に結合し得る。

【０１２０】

あるいは、式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物および式Ｚｎ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_2$の有機亜鉛化合物を含む（Ｂ）連鎖移動剤成分は、触媒プロセスによって調製され得る。具体的には、式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物および式Ｚｎ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_2$の有機亜鉛化合物を含む（Ｂ）連鎖移動剤成分は、（ａ）式ＣＨ$_2$＝ＣＨＡ^{2}の炭化水素、式Ａｌ（Ｙ^2）$_3$のアルキルアルミニウム、式Ｚｎ（Ｙ^2）$_2$のアルキル亜鉛、プロ触媒、任意選択の助触媒、および任意選択の溶媒を含む、出発材料を組み合わせることと、（ｂ）式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物および式Ｚｎ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_2$の有機亜鉛化合物を含む（Ｂ）連鎖移動剤成分を含む生成物を回収することと、を含み、ステップ（ａ）が、１℃～５０℃、または１０℃～４０℃、または２０℃～３０℃の温度で、１～５０時間、または１０～４０時間、または１５～２５時間の時間の間実施され、Ｙ^{2}が、出現ごとに独立して、Ｃ$_1$～Ｃ$_{30}$のヒドロカルビル基であり、Ａ^{2}が、出現ごとに独立して、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基である、プロセスによって調製され得る。

【０１２１】

式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物および式Ｚｎ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_2$の有機亜鉛化合物を含む（Ｂ）連鎖移動剤を調製する触媒プロセスでは、Ｙ^{2}は、Ｃ$_1$～Ｃ$_{30}$ヒドロカルビル基であり、Ａ^{2}は、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンについて前述の実施形態のうちのいずれかであり得る。プロ触媒、任意選択の助触媒、および任意選択の溶媒の各々は、本明細書に開示のいずれかであり得る。ステップ（ａ）の出発材料は、１：１の式Ａｌ（Ｙ^2）$_3$のアルキルアルミニウムおよび式Ｚｎ（Ｙ^2）$_2$のアルキル亜鉛対式ＣＨ$_2$＝ＣＨＡ^{2}の炭化水素の比を含み得る。ステップ（ａ）の出発材料はさらに、１：９９～８０：２０、または１０：９０～６０：４０、または２０：８０～４０：６０の式Ｚｎ（Ｙ^2）$_2$のアルキル亜鉛対式Ａｌ（Ｙ^2）$_3$のアルキルアルミニウムの比を含み得る。ステップ（ａ）の出発材料は、式ＣＨ$_2$＝ＣＨＡ^{2}の１つ以上の炭化水素を含み得、式中、Ａ^{2}が、各炭化水素の出現ごとに独立して、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基であり、出発材料は、１：１の式Ａｌ（Ｙ^2）$_3$のアルキルアルミニウムおよび式Ｚｎ（Ｙ^2）$_2$のアルキル亜鉛対式ＣＨ$_2$＝ＣＨＡ^{2}の１つ以上の炭化水素の比、ならびに１：９９～８０：２０、または１０：９０～６０：４０、または２０：８０～４０：６０の式Ｚｎ（Ｙ^2）$_2$のアルキル亜鉛対式Ａｌ（Ｙ^2）$_3$のアルキルアルミニウムの比を含む。特定の実施形態では、Ｙ^{2}は、Ｃ$_1$～Ｃ$_{10}$のアルキル基であり得、Ａ^{2}は、前述の（ＡＡ）～（ＡＺ）および（ＡＺ１）の中から選択され得る。さらなる実施形態では、Ａ^{2}は、（ＡＣ）、（ＡＦ）、（ＡＭ）、（ＡＯ）、（ＡＰ）、（ＡＳ）、および（ＡＺ１）からなる群から選択され得る。（ＡＦ）のペンダントメチル基は、環員である任意の炭素原子に結合し得る。

【０１２２】

さらなる実施形態では、式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物および式Ｚｎ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_2$の有機亜鉛化合物を含む（Ｂ）連鎖移動剤成分は、熱プロセスによって調製され得る。そのようなプロセスは、限定されないが、実施例のＣＴＡ６の合成によって実証されている。

【０１２３】

さらなる実施形態では、（Ｂ）連鎖移動剤は、式（ｄ）$_2$ＡｌＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^{2}の有機アルミニウム化合物であり得、式中、Ｙ^{2}が、出現ごとに独立して、水素またはＣ$_1$～Ｃ$_{30}$ヒドロカルビル基であり、Ａ^{2}が、出現ごとに独立して、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基である。式（ｄ）$_2$ＡｌＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^{2}の有機アルミニウム化合物は、（ａ）式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^2）Ａ^{2}の炭化水素、式ＡｌＨ（ｄ）$_2$のアルキルアルミニウム、および任意選択の溶媒を含む出発材料を組み合わせて有機アルミニウム溶液を形成することと、（ｂ）有機アルミニウム溶液を１０～２００℃、または２０～１５０℃、または３０～１００℃、または４０～８０℃の温度に加熱し、有機アルミニウム溶液を１０～２００℃、または２０～１５０℃、または３０～１００℃、または４０～８０℃

の温度で、３０分～２００時間、または１～１００時間、または５～７５時間、または１０～５０時間、または１５～３０時間の時間の間保持することと、（ｃ）式ｄ）$_2$ＡｌＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^{2}の有機アルミニウム化合物を含む生成物を回収することと、を含み、式中、ｄが、出現ごとに独立して、Ｃ$_1$～Ｃ$_{10}$アルキル基であり、Ｙ^{2}が、出現ごとに独立して、水素、またＣ$_1$～Ｃ$_{30}$ヒドロカルビル基であり、Ａ^{2}が、出現ごとに独立して、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基である、プロセスによって調製され得る。ステップ（ａ）の出発材料は、１：１の式ＡｌＨ（ｄ）$_2$のアルキルアルミニウム対式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^2）Ａ^{2}の炭化水素の比を含み得る。ステップ（ａ）の出発材料は、式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^2）Ａ^{2}の１つ以上の炭化水素を含み得、１：１の式ＡｌＨ（ｄ）$_2$のアルキルアルミニウム対式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^2）Ａ^{2}の１つ以上の炭化水素の比を含み得る。Ｙ^{2}およびＡ^{2}は、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンに関するＹ^{2}およびＡ^{2}の前述の実施形態のうちのいずれかであり得る。特定の実施形態では、Ｙ^{2}は、水素、メチル基、およびエチル基からなる基から選択され得る。特定の実施形態では、Ａ^{2}は、前述の（ＡＡ）～（ＡＺ）および（ＡＺ１）の中から選択され得る。さらなる実施形態では、Ａ^{2}は、（ＡＣ）、（ＡＦ）、（ＡＭ）、（ＡＯ）、（ＡＰ）、（ＡＳ）、および（ＡＺ１）からなる群から選択される。（ＡＦ）のペンダントメチル基は、環員である任意の炭素原子に結合し得る。

【０１２４】

（Ｃ）触媒成分

特定の実施形態では、（Ｃ）触媒成分は、プロ触媒を含む。これらの実施形態では、プロ触媒は、助触媒を用いずに不飽和モノマーを重合するための活性触媒になる。さらなる実施形態では、（Ｃ）触媒成分は、プロ触媒および助触媒を含み、それにより、活性触媒は、プロ触媒と助触媒との組み合わせによって形成される。これらの実施形態では、（Ｃ）活性触媒成分は、１：２、または１：１．５、または１：１．２のプロ触媒対助触媒の比を含み得る。

【０１２５】

好適なプロ触媒には、ＷＯ２００５／０９０４２６、ＷＯ２００５／０９０４２７、ＷＯ２００７／０３５４８５、ＷＯ２００９／０１２２１５、ＷＯ２０１４／１０５４１１、ＷＯ２０１７／１７３０８０、米国特許公開第２００６／０１９９９３０号、同第２００７／０１６７５７８号、同第２００８／０３１１８１２号、ならびに米国特許第７，８５８，７０６（Ｂ２）号、同第７，３５５，０８９（Ｂ２）号、同第８，０５８，３７３（Ｂ２）号、および同第８，７８５，５５４（Ｂ２）号に開示されているものが挙げられるが、これらに限定されない。以下の段落を参照すると、「プロ触媒」という用語は、「触媒」、「プレ触媒」、「触媒前駆体」、「遷移金属触媒」、「遷移金属触媒前駆体」、「重合触媒」、「重合触媒前駆体」、「遷移金属錯体」、「遷移金属化合物」、「金属錯体」、「金属化合物」、「錯体」、および「金属－配位子錯体」などの用語と互換的である。

【０１２６】

不均一系触媒および均一系触媒の両方が用いられ得る。不均一系触媒の例としては、周知のチーグラー・ナッタ組成物、特に２族金属ハロゲン化物または混合ハロゲン化物上に担持された４族金属ハロゲン化物、およびアルコキシド、ならびに周知のクロムまたはバナジウム系触媒が挙げられる。好ましくは、本明細書で使用するための触媒は、比較的純粋な有機金属化合物または金属錯体、特に３～１０族または元素周期表のランタニド系列から選択される金属をベースとする化合物または錯体を含む、均一系触媒である。

【０１２７】

本明細書で使用するための金属錯体は、１つ以上の非局在化π結合配位子または多価ルイス塩基配位子を含有する元素周期表の３～１５族から選択することができる。例としては、メタロセン、ハーフメタロセン、拘束幾何、および多価ピリジルアミン、または他のポリキレート化塩基錯体が挙げられる。錯体は、一般的に、式：ＭＫ$_k$Ｘ$_x$Ｚ$_z$によって表されるか、またはその二量体であり、式中、

Ｍは、元素周期表の３～１５族、好ましくは３～１０族、より好ましくは４～１０族、最も好ましくは４族から選択される金属であり、

Ｋは、出現ごとに独立して、それを介してＫがＭに結合される非局在化π電子または１以上の電子対を含有する基であり、該Ｋ基は、水素原子を含まない最大５０個の原子を含有し、任意選択で、２つ以上のＫ基は、一緒になって接合して架橋構造を形成してもよく、さらに任意選択で１個以上のＫ基は、Ｚ、ＸまたはＺとＸの両方に結合してもよく、

Ｘが、出現ごとに独立して、最大４０個の非水素原子を有する一価のアニオン性部分であり、任意選択で１つ以上のＸ基は一緒になって結合し、それによって二価または多価アニオン基を形成してもよく、さらに任意選択で、１つ以上のＸ基および１つ以上のＺ基が、一緒になって結合し、それによってＭに共有結合しそれに配位している部分を形成してもよく、あるいは２つのＸ基が、一緒になって最大４０個の非水素原子の二価アニオン性配位子基を形成するか、または一緒に非局在化π電子によってＭに結合した４～３０個の非水素原子を有する共役ジエンであり、その際、Ｍが、＋２の形式的な酸化状態にあり、

Ｚが、出現ごとに独立して、ＺがＭに配位する少なくとも１つの非共有電子対を含有する最大５０個の非水素原子の中性ルイス塩基ドナー配位子であり、

ｋは、０～３の整数であり、ｘは、１～４の整数であり、Ｚは、０～３の数であり、

和、ｋ＋ｘは、Ｍの形式酸化状態に等しい。

【０１２８】

好適な金属錯体としては、環式または非環式の非局在化π結合アニオン配位子基であり得る、１～３個のπ結合アニオンまたは中性配位子基を含有するものが挙げられる。このようなπ結合基の例は、共役または非共役の、環式または非環式のジエンおよびジエニル基、アリル基、ボラタベンゼン基、ホスホール、ならびにアレーン基である。「π結合」という用語は、部分的に非局在化したπ結合からの電子を共有することによって、配位子基が遷移金属に結合していることを意味する。

【０１２９】

非局在化したπ結合基中の各原子は、水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、ハロヒドロカルビル、ヒドロカルビル置換ヘテロ原子からなる群から選択されるラジカルで独立して置換されてもよく、ヘテロ原子は、周期表の１４～１６族から選択され、そのようなヒドロカルビル置換ヘテロ原子ラジカルは、１５族または１６族のヘテロ原子含有部分でさらに置換される。さらに、２つ以上のそのようなラジカルが一緒になって、部分的にまたは完全に水素化された縮合環系を含む縮合環系を形成してもよく、またはそれらは金属と共に金属環を形成してもよい。「ヒドロカルビル」という用語に含まれるのは、$C_{1～20}$直鎖、分岐鎖および環式のアルキルラジカル、$C_{6～20}$芳香族ラジカル、$C_{7～20}$アルキル置換芳香族ラジカル、および$C_{7～20}$アリール置換アルキルラジカルである。好適なヒドロカルビル置換ヘテロ原子ラジカルとしては、各々のヒドロカルビル基が１～２０個の炭素原子を含有する、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、窒素、リンまたは酸素の一置換、二置換および三置換ラジカルが挙げられる。例としては、Ｎ、Ｎ－ジメチルアミノ、ピロリジニル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、ｔ－ブチルジメチルシリル、メチルジ（ｔ－ブチル）シリル、トリフェニルゲルミル、およびトリメチルゲルミル基が挙げられる。１５族または１６族ヘテロ原子含有部分の例としては、アミノ、ホスフィノ、アルコキシ、またはアルキルチオ部分もしくはそれらの二価誘導体、例えば遷移金属またはランタニド金属に結合し、かつヒドロカルビル基、π結合基、またはヒドロカルビル置換ヘテロ原子に結合したアミド、ホスフィド、アルキレンオキシまたはアルキレンチオ基が挙げられる。

【０１３０】

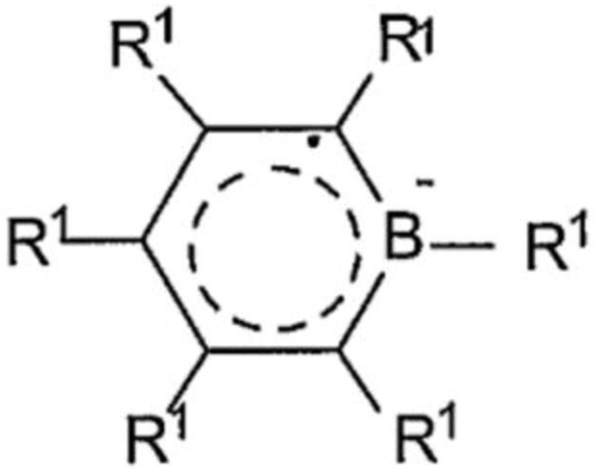
好適なアニオン性、非局在化π－結合基の例としては、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、テトラヒドロインデニル、テトラヒドロフルオレニル、オクタヒドロフルオレニル、ペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、ジヒドロアントラセニル、ヘキサヒドロアントラセニル、デカヒドロアントラセニル基、ホスホール、およびボラタベンジル基、ならびにそれらの不活性置換誘導体、特にそれらの$C_{1～10}$ヒドロカルビル

置換またはトリス（Ｃ１～１０ヒドロカルビル）シリル置換誘導体が挙げられる。好ましいアニオン性非局在化π結合基は、シクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、テトラメチルシクロペンタジエニル、テトラメチルシリルシクロペンタジエニル、インデニル、２，３－ジメチルインデニル、フルオレニル、２－メチルインデニル、２－メチル－４－フェニルインデニル、テトラヒドロフルオレニル、オクタヒドロフルオレニル、１－インダセニル、３－ピロリジノインデン－１－イル、３，４－（シクロペンタ（１）フェナントレン－１－イル、およびテトラヒドロインデニルである。

【０１３１】

ボラタベンゼニル配位子は、ベンゼンに対するホウ素含有類似体であるアニオン配位子である。これらは、Ｇ．Ｈｅｒｂｅｒｉｃｈ，ｅｔ　ａｌ．，Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，１４，１，４７１－４８０（１９９５）に記載されていることで、当該技術分野において以前から既知である。好ましいボラタベンゼニル配位子は、以下の式に対応し、

【化４】

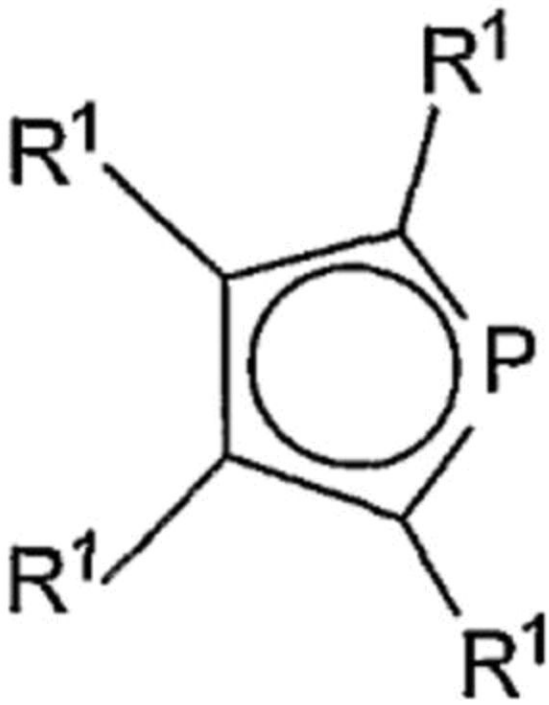


式中、Ｒ^{1}は、好ましくは水素、ヒドロカルビル、シリル、ハロ、またはゲルミルからなる群から選択される不活性置換基であり、該Ｒ^{1}は、水素を含まない最大２０個の原子を有し、任意選択で、隣接する２つのＲ^{1}基が一緒結合し得る。このような非局在化π結合基の二価誘導体を含む錯体において、その１つの原子は、共有結合または共有結合した二価基によって錯体の他の原子に結合し、それによって架橋系を形成する。

【０１３２】

ホスホールは、シクロペンタジエニル基に対するリン含有類似体であるアニオン性配位子である。これらは、ＷＯ９８／５０３９２、および他の箇所に記載されている当該技術分野において以前から既知である。好ましいホスホール配位子は、以下の式に対応し、

【化５】



式中、R^1は、以前に定義されたとおりである。

【０１３３】

本明細書における使用に好適な遷移金属錯体は、式：$MK_kX_xZ_z$またはその二量体に対応し、式中、

Ｍは、４族の金属であり、

Ｋは、ＫがＭに結合される非局在化π電子を含有する基であり、該Ｋ基は、水素原子を含まない最大５０個の原子を含有し、任意選択で、２つのＫ基は、一緒になって接合して架橋構造を形成してもよく、さらに任意選択で１個のＫ基は、ＸまたはＺに結合してもよく、

Ｘは、出現ごとに、最大４０個の非水素原子を有する一価のアニオン性部分であり、任意選択で１つ以上のＸおよび１つ以上のＫ基は、一緒になって結合して金属環を形成し、さらに任意選択で１つ以上のＸ基および１つ以上のＺ基は一緒になって結合し、それによりＭに共有結合し、かつそれに配位している部分を形成し、

Ｚが、出現ごとに独立して、ＺがＭに配位する少なくとも１つの非共有電子対を含有する最大５０個の非水素原子の中性ルイス塩基ドナー配位子であり、

ｋは、０～３の整数であり、ｘは、１～４の整数であり、Ｚは、０～３の数であり、和、ｋ＋ｘは、Ｍの形式酸化状態に等しい。

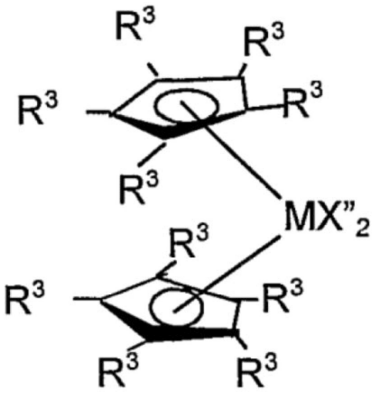
【０１３４】

好適な錯体は、１つまたは２つのＫ基を含有するものを含む。後者の錯体は、２つのＫ基を連結する架橋基を含むものを含む。好適な架橋基は、式（$ER'_2)_e$に対応するものであり、式中、Ｅは、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、または炭素であり、Ｒ’は、出現ごとに独立して、水素、またはシリル、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、およびそれらの組み合わせから選択される基であり、該Ｒ’は、３０個までの炭素原子またはケイ素原子を有し、ｅは、１～８である。例示的には、Ｒ’は、出現ごとに独立して、メチル、エチル、プロピル、ベンジル、ｔｅｒｔ－ブチル、フェニル、メトキシ、エトキシまたはフェノキシである。

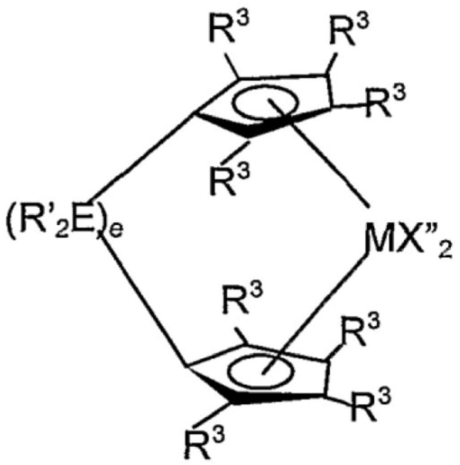
【０１３５】

２つのＫ基を含有する錯体の例は、以下の式に対応する化合物であり、

【化６】



または



式中、

Ｍは、＋２または＋４の形式酸化状態にあるチタン、ジルコニウム、またはハフニウム、好ましくはジルコニウムまたはハフニウムであり、Ｒ^{3}は、出現ごとに独立して、水素、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、シアノ、ハロ、およびそれらの組み合わせからなる群から選択され、該Ｒ^{3}は、２０個の非水素原子を有し、または隣接Ｒ^{3}基が一緒になって二価誘導体（すなわち、ヒドロカルバジイル、シラジイルまたはゲルマジイル基）を形成し、それにより縮合環系を形成し、

Ｘ”は、出現ごとに独立して、４０個までの非水素原子のアニオン性配位子基であり、または、２つのＸ”基が一緒になって最大４０個の非水素原子の二価アニオン性配位子基を形成し、もしくは一緒になって、非局在化π電子によりＭに結合した４～３０個の非水素原子を有する共役ジエンであり、Ｍは、＋２の形式酸化状態にあり、

Ｒ’、Ｅ、およびｅは、以前に定義されたとおりである。

【０１３６】

２つのπ結合基を含有する例示的な架橋配位子は、ジメチルビス（シクロペンタジエニル）シラン、ジメチルビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）シラン、ジメチルビス（２－エチルシクロペンタジエン－１－イル）シラン、ジメチルビス（２－ｔ－ブチルシクロペンタジエン－１－イル）シラン、２，２－ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）プロパン、ジメチルビス（インデン－１－イル）シラン、ジメチルビス（テトラヒドロインデン－１－イル）シラン、ジメチルビス（フルオレン－１－イル）シラン、ジメチルビス（テトラヒドロフルオレン－１－イル）シラン、ジメチルビス（２－メチル－４－フェニルインデン－１－イル）－シラン、ジメチルビス（２－メチルインデン－１－イル）シラン、ジメチル（シクロペンタジエニル）（フルオレン－１－イル）シラン、ジメチル（シクロペンタジエニル）（オクタヒドロフルオレン－１－イル）シラン、ジメチル（シクロペンタジエニル）（テトラヒドロフルオレン－１－イル）シラン、（１，１，２，２－テトラメチル）－１，２－ビス（シクロペンタジエニル）ジシラン、（１，２－ビス（シクロペンタジエニル）エタン、およびジメチル（シクロペンタジエニル）－１－（フルオレン－１－イル）メタンである。

【０１３７】

好適なＸ”基は、ヒドリド、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、ハロヒドロカルビル、ハロシリル、シリルヒドロカルビル、およびアミノヒドロカルビル基から選択されるか、または２つのＸ”基は、一緒になって、共役ジエンの二価誘導体を形成するか、さもなければこれらは、一緒になって、中性のπ結合した共役ジエンを形成する。例示的なＸ”基は、Ｃ１～２０ヒドロカルビル基である。

【０１３８】

本開示において利用されるさらなるクラスの金属錯体は、前述の式ＭＫＺ$_{z}$Ｘ$_{x}$またはその二量体に対応し、式中、Ｍ、Ｋ、Ｘ、ｘ、およびｚは、以前に定義されたとおりで

あり、Ｚは、Ｋと一緒になってＭを伴う金属環を形成する、最大５０個の非水素原子の置換基である。

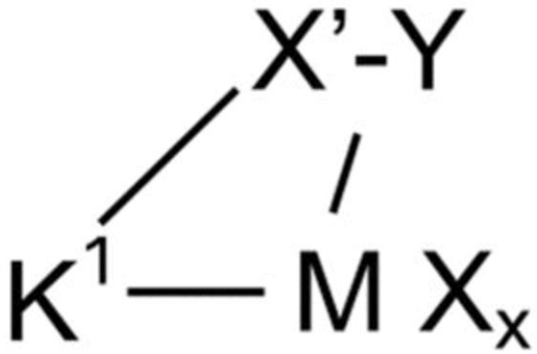
【０１３９】

好適なＺ置換基は、酸素、硫黄、ホウ素、またはＫに直接結合した元素周期表の１４族の構成要素である少なくとも１個の原子を含む、最大３０個の非水素原子と、Ｍに共有結合している窒素、リン、酸素、または硫黄からなる群から選択される異なる原子とを含有する基を含む。

【０１４０】

より具体的には、本発明に従って使用されるこのクラスの４族の金属錯体には、以下の式に対応する「拘束幾何触媒」が挙げられ、

【化７】



式中、Ｍは、チタンまたはジルコニウム、好ましくは＋２、＋３、または＋４の形式酸化状態のチタンであり、

K^1は、１～５個のR^2基で任意選択で置換された非局在化π結合配位子基であり、

R^2は、出現ごとに独立して、水素、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、シアノ、ハロ、およびそれらの組み合わせからなる群から選択され、該R^2は、２０個までの非水素原子を有し、または、隣接R^2基が一緒になって二価誘導体（即ち、ヒドロカルバジイル、シラジイル、またはゲルマジイル基）を形成し、それにより縮合環系を形成し、

各Ｘは、ハロ、ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシまたはシリル基であり、該基は、２０個までの非水素原子を有し、または、２個のＸ基が一緒になって中性Ｃ５～３０共役ジエンもしくはその二価誘導体を形成し、

ｘは、１または２であり、

Ｙは、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＲ’－、－ＰＲ’－であり、

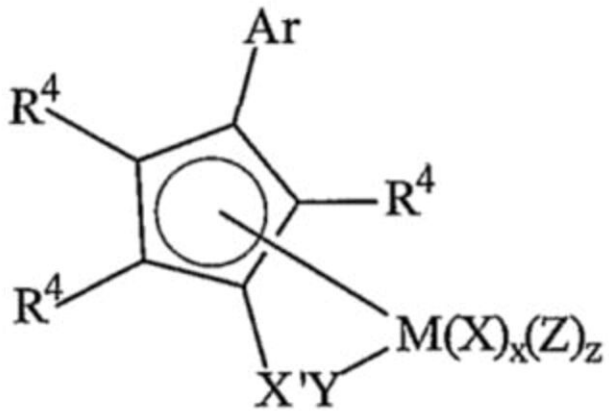
Ｘ’は、SiR'_2、CR'_2、$SiR'_2SiR'_2$、$CR'_2CR'_2$、Ｃ Ｒ’＝Ｃ Ｒ’、$CR'_2SiR'_2$、またはGeR'_2であり、式中、

Ｒ’は、出現ごとに独立して、水素、またはシリル、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、およびそれらの組み合わせから選択される基であり、該Ｒ’は、最大３０個の炭素原子またはケイ素原子を有する。

【０１４１】

前述の拘束幾何構造の金属錯体の具体例としては、以下の式に対応する化合物が挙げられ、

【化８】



式中、

Ａｒは、水素を含まない６～３０個の原子のアリール基であり、

R^4は、出現ごとに独立して、水素、Ａｒ、または、ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルゲルミル、ハロゲン化物、ヒドロカルビルオキシ、トリヒドロカルビルシロキシ、ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ、ジ（ヒドロカルビル）アミノ、ヒドロカルバジイルアミノ、ヒドロカルビルイミノ、ジ（ヒドロカルビル）ホスフィノ、ヒドロカルバジイルホスフィノ、ヒドロカルビルスルフィド、ハロ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ置換ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル置換ヒドロカルビル、ビス（トリヒドロカルビルシリル）アミノ置換ヒドロカルビル、ジ（ヒドロカルビル）アミノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビレンアミノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビレンホスフィノ置換ヒドロカルビル、もしくはヒドロカルビルスルフィド置換ヒドロカルビルから選択されるＡｒ以外の基であり、該Ｒ基は、水素原子を含まない４０個までの原子を有し、任意選択で２つの隣接R^4基が一緒になって接合して多環式縮合環基を形成してもよく、

Ｍは、チタンであり、

Ｘ’が、SiR^6_2、CR^6_2、$SiR^6_2SiR^6_2$、$CR^6_2CR^6_2$、$CR^6=CR^6$、$CR^6_2SiR^6_2$、BR^6、BR^6L''、またはGeR^6_2であり、

Ｙは、－Ｏ－、－Ｓ、$-NR^5-$、$-PR^5-$、$-NR^5_2$、または$-PR^5_2$であり、

R^5は、出現ごとに独立して、ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、またはトリヒドロカルビルシリルヒドロカルビルであり、該R^5は、水素以外の２０個までの原子を有し、任意選択で２つのR^5基またはR^5とＹまたはＺとが一緒になって環系を形成し、

R^6は、出現ごとに独立して、水素、またはヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、$-NR^5_2$およびそれらの組み合わせから選択されるメンバーであり、該R^6は、２０個までの非水素原子を有し、任意選択で２つのR^6基またはR^6とＺとが一緒になって環系を形成し、

Ｚは、任意選択でR^5、R^6、またはＸに結合した中性ジエンまたは単座もしくは多座ルイス塩基であり、

Ｘは、水素原子、水素を含まない最大６０個の原子を有する一価のアニオン性配位子基、または２つのＸ基が、一緒になって接合し、それにより二価配位子基を形成し、

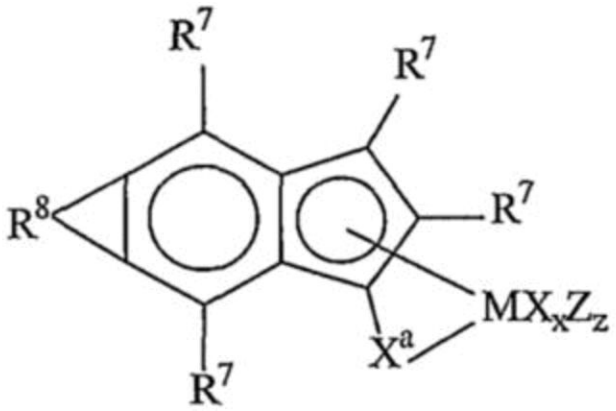
ｘは、１または２であり、

ｚは、０、１、または２である。

【０１４２】

本明細書における好適な金属錯体の追加の例は、以下の式に対応する多環式錯体であり、

【化９】



式中、Ｍは、＋２、＋３、または＋４の形式酸化状態のチタンであり、

Ｒ^{7}は、出現ごとに独立して、水素化物、ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、ハロゲン化物、ヒドロカルビルオキシ、ヒドロカルビルシロキシ、ヒドロカルビルシリルアミノ、ジ（ヒドロカルビル）アミノ、ヒドロカルビレンアミノ、ジ（ヒドロカルビル）ホスフィノ、ヒドロカルビレン－ホスフィノ、ヒドロカルビルスルフィド、ハロ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ置換ヒドロカルビル、シリル置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシロキシ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビルシリルアミノ置換ヒドロカルビル、ジ（ヒドロカルビル）アミノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビレンアミノ置換ヒドロカルビル、ジ（ヒドロカルビル）ホスフィノ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビレン－ホスフィノ置換ヒドロカルビル、またはヒドロカルビルスルフィド置換ヒドロカルビルであり、該Ｒ^{7}基は、水素を含まない４０個までの原子を有し、任意選択で２つ以上の前述の基が一緒になって二価誘導体を形成してもよく、

Ｒ^{8}は、金属錯体の残りの部分と縮合系を形成する二価ヒドロカルビレンまたは置換ヒドロカルビレン基であり、該Ｒ^{8}は、水素を含まない１～３０個の原子を含み、

Ｘ^{a}が、二価部分、または１つのπ結合およびＭと配位共有結合を形成することができる中性の２つの電子対とを含む部分であり、該Ｘ^{a}が、ホウ素、または元素周期表の１４族のメンバーを含み、また窒素、リン、硫黄または酸素を含み、

Ｘは、環式、非局在化、π結合配位子基である配位子のクラスを除く６０個までの原子を有する一価のアニオン性配位子基であり、任意選択で２つのＸ基が一緒になって二価配位子基を形成し、

Ｚは、出現ごとに独立して、２０個までの原子を有する中性配位化合物であり、

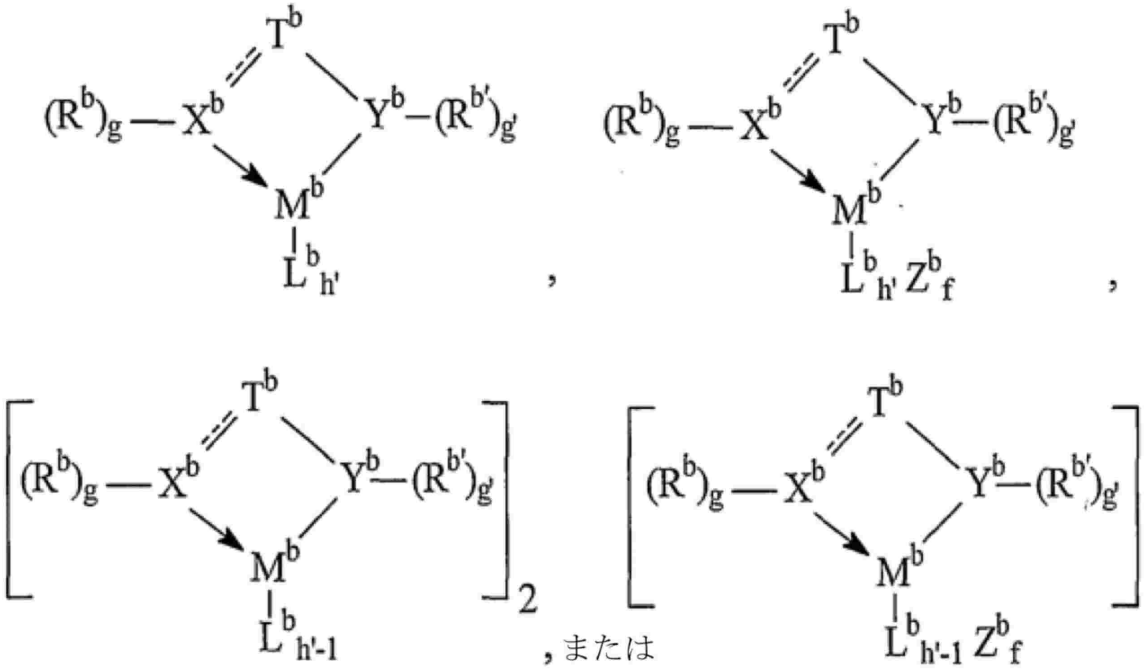
ｘは、０、１、または２であり、

ｚは、ゼロまたは１である。

【０１４３】

触媒として有用に用いられる金属錯体の追加の例は、多価ルイス塩基の錯体、例えば、以下の式に対応する化合物であり、

【化１０】



式中、Ｔ^{b}は、架橋基であり、好ましくは水素以外の２個以上の原子を含み、

Ｘ^{b}およびＹ^{b}は、それぞれ独立して、窒素、硫黄、酸素およびリンからなる群から選択され、より好ましくは、Ｘ^{b}およびＹ^{b}の両方が窒素であり、

Ｒ^{b}およびＲ^{b}’は、出現ごとに独立して、水素または１個以上のヘテロ原子を任意選択で含むＣ$_{1～50}$ヒドロカルビル基もしくはそれらの不活性に置換された誘導体である。好適なＲ^{b}およびＲ^{b}’基の非限定的な例としては、アルキル、アルケニル、アリール、アラルキル、（ポリ）アルキルアリール、およびシクロアルキル基、ならびにそれらの窒素、リン、酸素、およびハロゲン置換誘導体が挙げられる。好適なＲ^{b}およびＲ^{b}’基の具体例には、メチル、エチル、イソプロピル、オクチル、フェニル、２，６－ジメチルフェニル、２，６－ジ（イソプロピル）フェニル、２，４，６－トリメチルフェニル、ペンタフルオロフェニル、３，５－トリフルオロメチルフェニル、およびベンジルが挙げられ、

ｇおよびｇ’は、それぞれ独立して、０または１であり、

Ｍ^{b}は、元素周期表の３～１５族、またはランタニド系列から選択される金属元素である。好ましくは、Ｍ^{b}は、３～１３族金属であり、より好ましくは、Ｍ^{b}は、４～１０族金属であり、

Ｌ^{b}は、水素を含まない１～５０個の原子を含む一価、二価、または三価のアニオン性配位子である。好適なＬ^{b}基の例としては、ハロゲン化物；水素化物；ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、ジ（ヒドロカルビル）アミド、ヒドロカルビレンアミド、ジ（ヒドロカルビル）ホスフィド；ヒドロカルビルスルフィド；ヒドロカルビルオキシ、トリ（ヒドロカルビルシリル）アルキル；およびカルボキシレートが挙げられる。より好ましいＬ^{b}基は、Ｃ１～２０アルキル、Ｃ$_{7～20}$アラルキル、およびクロリドであり、

ｈおよびｈ’は、それぞれ独立して、１～６、好ましくは１～４、より好ましくは１～３の整数であり、ｊは、１または２であり、ｈ×ｊの値は、電荷平衡を提供するように選択され、

Ｚ^{b}は、Ｍ^{b}に配位した中性配位子基であり、水素を含まない原子を最大５０個含有する。好ましいＺ^{b}基としては、脂肪族および芳香族アミン、ホスフィン、ならびにエーテル、アルケン、アルカジエン、およびそれらの不活性に置換された誘導体が挙げられる。好適な不活性置換基としては、ハロゲン、アルコキシ、アリールオキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ジ（ヒドロカルビル）アミン、トリ（ヒドロカル

ビル）シリル、およびニトリル基が挙げられる。好ましいZ^{b}基としては、トリフェニルホスフィン、テトラヒドロフラン、ピリジン、および１，４－ジフェニルブタジエンが挙げられ、

ｆは、１～３の整数であり、

T^{b}、R^{b}、およびR^{b}’のうちの２つまたは３つは、一緒になって接合して、単一または複数の環構造を形成してもよく、

ｈは、１～６、好ましくは１～４、より好ましくは１～３の整数であり、

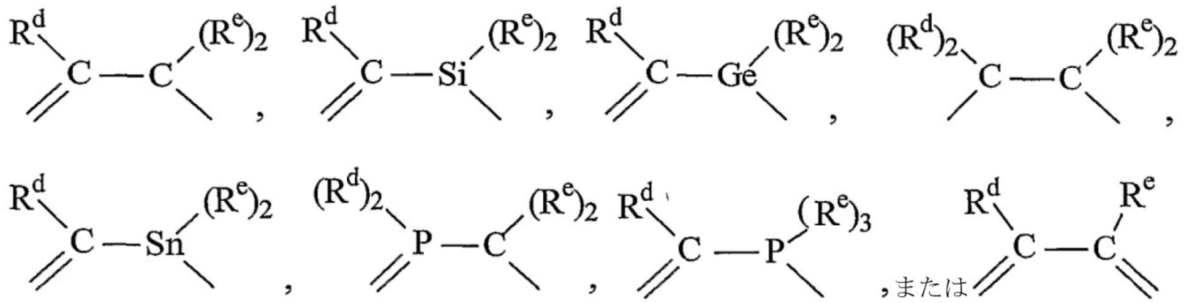
【０１４４】

一実施形態では、R^{b}は、X^{b}に対して比較的低い立体障害を有することが好ましい。この実施形態では、最も好ましいR^{b}基は、直鎖アルキル基、直鎖アルケニル基、最も近い分岐点がX^{b}から除去された少なくとも３個の原子である分岐鎖アルキル基、およびそれらのハロ、ジヒドロカルビルアミノ、アルコキシまたはトリヒドロカルビルシリル置換誘導体である。この実施形態では極めて好ましいR^{b}基は、Ｃ１～８直鎖アルキル基である。

【０１４５】

同時に、この実施形態では、R^{b}’は、好ましくは、M^{b}に関して比較的高い立体障害を有する。この実施形態に好適なR^{b}’基の非限定的な例には、１つ以上の二級または三級炭素中心を含有するアルキルまたはアルケニル基、シクロアルキル、アリール、アルカリール、脂肪族または芳香族複素環式基、有機または無機オリゴマー、ポリマーまたは環式基、およびそれらのハロ、ジヒドロカルビルアミノ、アルコキシ、またはトリヒドロカルビルシリル置換誘導体が挙げられる。この実施形態における好ましいR^{b}’基は、水素を含まない３～４０個、より好ましくは３～３０個、最も好ましくは４～２０個の原子を含み、分岐鎖または環式である。好ましいT^{b}基の例は、以下の式に対応する構造であり、

【化１１】



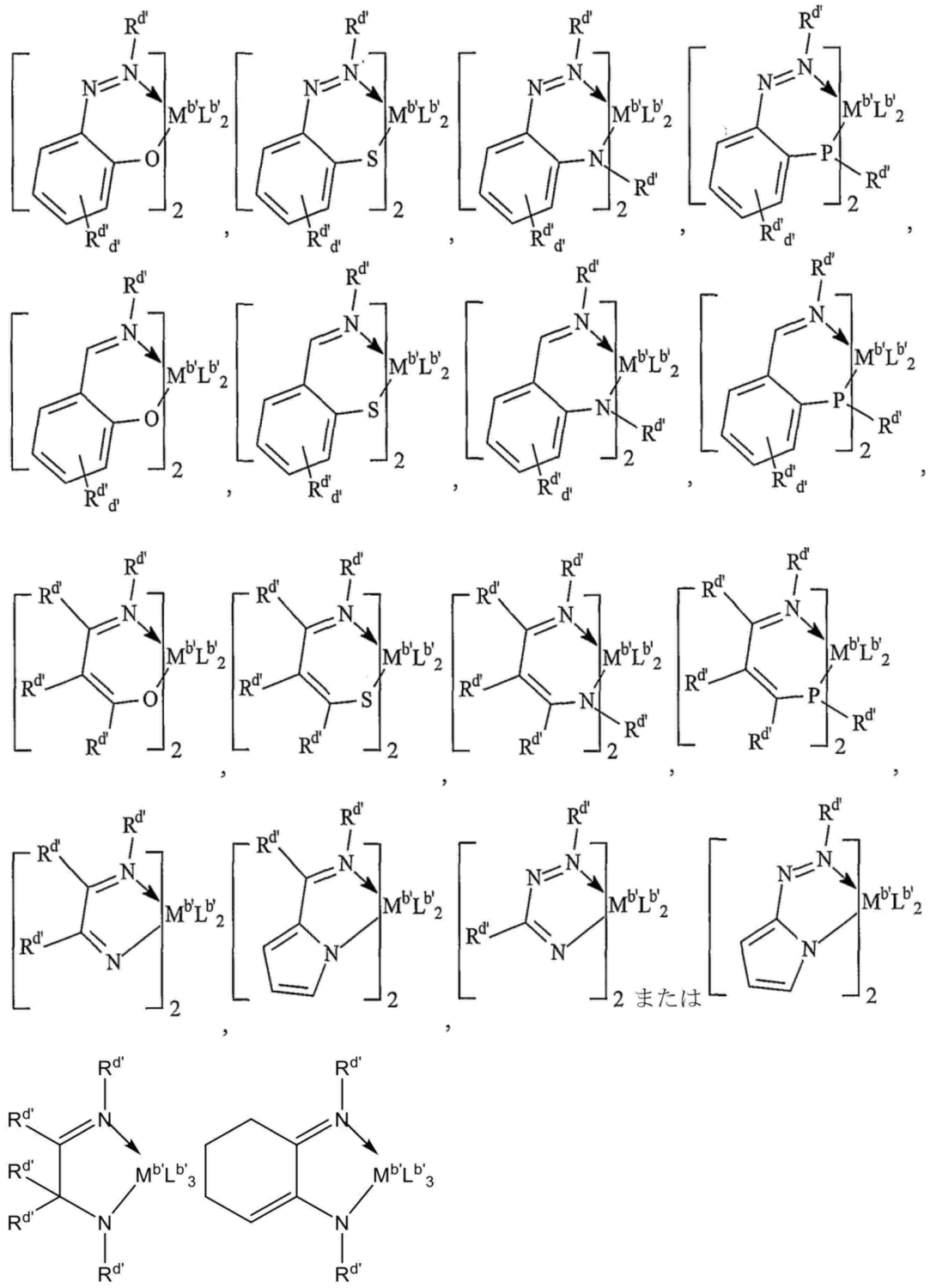
式中、

各R^{d}は、Ｃ１～１０ヒドロカルビル基、好ましくはメチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｔ－ブチル、フェニル、２，６－ジメチルフェニル、ベンジル、またはトリルである。各R^{e}は、Ｃ１～１０ヒドロカルビル、好ましくはメチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｔ－ブチル、フェニル、２，６－ジメチルフェニル、ベンジル、またはトリルである。加えて、２つ以上のR^{d}基もしくはR^{e}基、またはＲｄ基とＲｅ基との混合物が一緒になって、１，４－ブチレン、１，５－ペンチレン、または環式環、または多環式縮合環、ナフタレン－１，８－ジイルなどの多価ヒドロカルビルもしくはヘテロヒドロカルビル基などのヒドロカルビル基の二価または多価誘導体を形成し得る。

【０１４６】

前述の多価ルイス塩基錯体の好適な例としては、以下が挙げられ、

【化１２】



式中、$R^{d'}$は、出現ごとに独立して、水素、および任意選択で１個以上のヘテロ原子を含むＣ１～５０ヒドロカルビル基、もしくはその不活性に置換された誘導体からなる群から選択され、または、さらに任意選択で、２つの隣接する$R^{d'}$基が一緒になって二価架橋基を形成してもよく、

ｄ’は、４であり、

$M^{b'}$は、４族金属、好ましくはチタンもしくはハフニウム、または１０族金属、好ましくはＮｉもしくはＰｄであり、

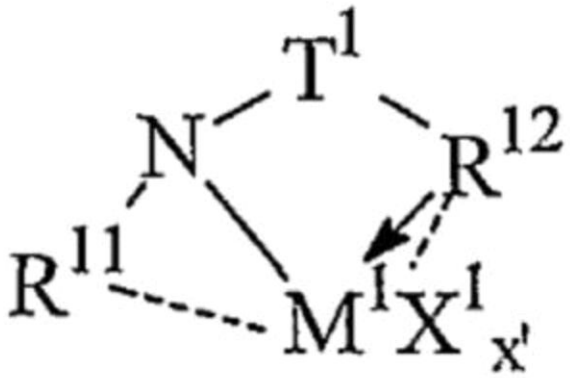
$L^{b'}$は、水素を含まない５０個までの原子の一価配位子、好ましくはハロゲン化物もしくはヒドロカルビルであるか、または２つの$L^{b'}$基が一緒になって二価もしくは中性配

位子基、好ましくはＣ２～５０ヒドロカルビレン、ヒドロカルバジイルもしくはジエン基である。

【０１４７】

本発明において使用するための多価ルイス塩基錯体としては、特に、４族の金属誘導体、特に、以下の式に対応するヒドロカルビルアミン置換ヘテロアリール化合物のハフニウム誘導体が挙げられ、

【化１３】



式中、

Ｒ１１は、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、および水素を含まない１～３０個の原子を含むそれらの不活性に置換された誘導体またはそれらの二価誘導体から選択され、

Ｔ１は、水素以外の１～４１個の原子、好ましくは水素以外の１～２０個の原子の二価架橋基、最も好ましくはモノ－またはジ－Ｃ１～２０ヒドロカルビル置換メチレンまたはシラン基であり、

Ｒ１２は、ルイス塩基官能基を含むＣ５～２０ヘテロアリール基、特にピリジン－２－イル－もしくは置換ピリジン－２－イル基、またはそれらの二価誘導体であり、

Ｍ１は、４族金属、好ましくはハフニウムであり、

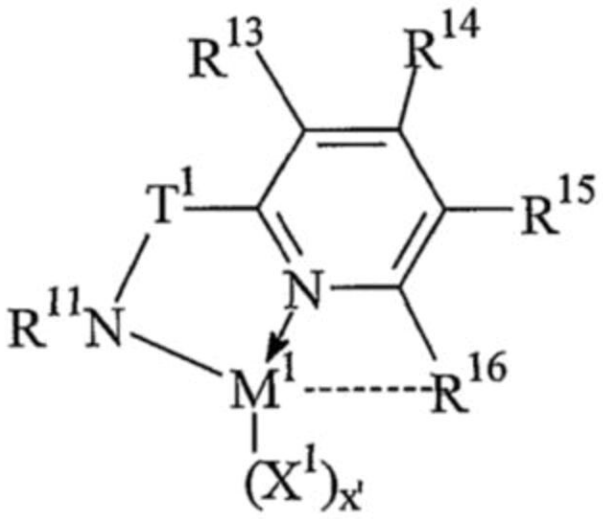
Ｘ１は、アニオン性、中性またはジアニオン性の配位子基であり、

ｘ’は、そのようなX^1基の数を示す０～５の数であり、結合、任意選択の結合および電子供与性相互作用は、それぞれ線、点線および矢印で表される。

【０１４８】

好適な錯体は、配位子形成が、アミン基からの、および任意選択で１つ以上の追加の基、特にＲ１２からの水素脱離から生じる錯体である。さらに、ルイス塩基官能基、好ましくは電子対からの電子供与は、金属中心に追加の安定性を提供する。好適な金属錯体は、以下の式に対応し、

【化１４】

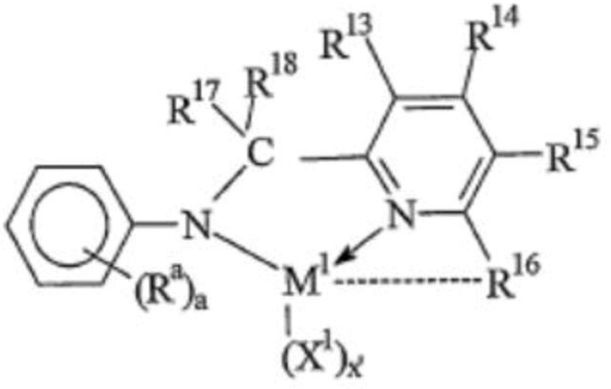


式中、M^1、X^1、x’、R^{11}およびT^1は、以前に定義されたとおりであり、

R^{13}、R^{14}、R^{15}、およびR^{16}が、水素、ハロ、または水素を含まない最大２０個の原子のアルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、もしくはシリル基であるか、あるいは隣接するR^{13}、R^{14}、R^{15}、またはR^{16}基が、一緒になって接合し、それによって縮合環誘導体を形成してもよく、結合、任意選択の結合、および電子対供与性相互作用が、それぞれ線、点線、および矢印で表される。

前述の金属錯体の好適例は、以下の式に対応し、

【化１５】



式中、

M^1、X^1、およびx’は、以前に定義されたとおりであり、

R^{13}、R^{14}、R^{15}およびR^{16}が、以前に定義されたとおりであり、好ましくは、R^{13}、R^{14}、およびR^{15}が、水素、または$C_{1～4}$アルキルであり、R^{16}は、$C_{6～20}$アリール、最も好ましくはナフタレニルであり、

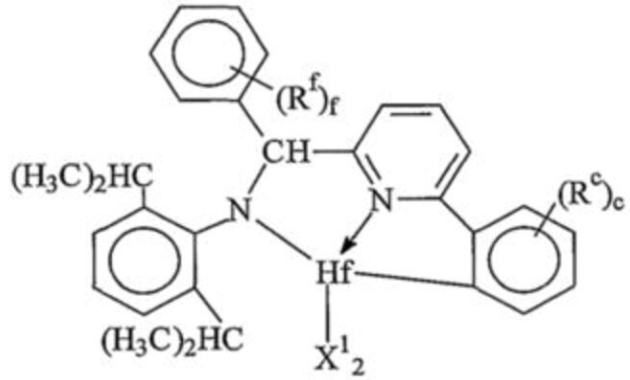
R^aは、出現ごとに独立して、$C_{1～4}$アルキルであり、aは、１～５であり、最も好ましくは、窒素への２つのオルト位置のR^aは、イソプロピルまたはｔ－ブチルであり、

R^{17}およびR^{18}は、出現ごとに独立して、水素、ハロゲン、または$C_{1～20}$アルキルもしくはアリール基であり、最も好ましくは、R^{17}およびR^{18}の一方が水素であり、他方が$C_{6～20}$アリール基、特に２－イソプロピル、フェニルまたは縮合多環式アリール基、最も好ましくはアントラセニル基であり、結合、任意選択の結合および電子対供与性相互作用は、それぞれ線、点線および矢印で表される。

【０１４９】

触媒として本明細書で使用するための例示的な金属錯体は、以下の式に対応し、

【化１６】



式中、X^1は、出現ごとに、ハロゲン化物、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミド、またはＣ１～４アルキルであり、好ましくは出現ごとに、X^1はメチルであり、

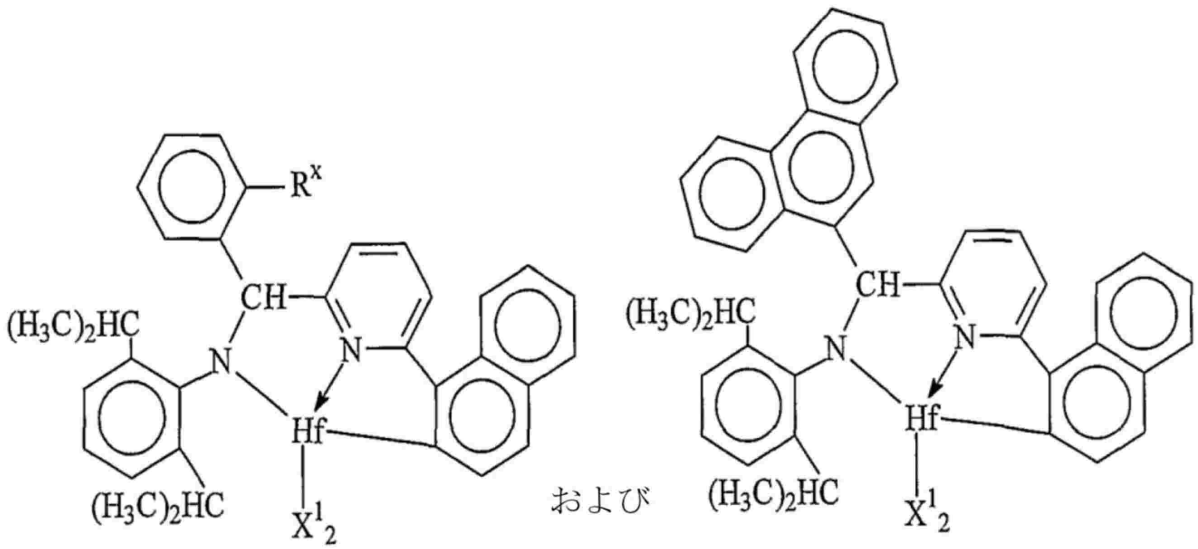
R^fは、出現ごとに独立して、水素、ハロゲン、Ｃ１～２０アルキル、もしくはＣ６～２０アリールであるか、または２つの隣接するR^f基が一緒になって接合し、それにより環を形成し、ｆは１～５であり、

R^cは、出現ごとに独立して、水素、ハロゲン、$C_{1\sim20}$アルキル、もしくは$C_{6\sim20}$アリールであるか、または２つの隣接するR^c基が一緒になって接合し、それにより環を形成し、ｃは１～５である。

【０１５０】

本発明に従う触媒として使用するための金属錯体の好適な例は、以下の式の錯体であり、

【化１７】



および

式中、R^xは、Ｃ１～４アルキルまたはシクロアルキル、好ましくはメチル、イソプロピル、ｔ－ブチルまたはシクロヘキシルであり、

X^1は、出現ごとに、ハロゲン化物、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミド、またはＣ１～４アルキル、好ましくはメチルである。

【０１５１】

本発明に従う触媒として有用に用いられる金属錯体の例としては、以下のものが挙げられる。

［Ｎ－（２，６－ジ（１－メチルエチル）フェニル）アミド）（ｏ－トリル）（α－ナフタレン－２－ジイル（６－ピリジン－２－ジイル）メタン）］ジメチルハフニウム、

［Ｎ－（２，６－ジ（１－メチルエチル）フェニル）アミド）（ｏ－トリル）（α－ナ

フタレン－２－ジイル（６－ピリジン－２－ジイル）メタン）］ハフニウムジ（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミド）、
［Ｎ－（２，６－ジ（１－メチルエチル）フェニル）アミド）（ｏ－トリル）（α－ナフタレン－２－ジイル（６－ピリジン－２－ジイル）メタン）］ハフニウムジクロリド、
［Ｎ－（２，６－ジ（１－メチルエチル）フェニル）アミド）（２－イソプロピルフェニル）（α－ナフタレン－２－ジイル（６－ピリジン－２－ジイル）メタン）］ジメチルハフニウム、
［Ｎ－（２，６－ジ（１－メチルエチル）フェニル）アミド）（２－イソプロピルフェニル）（α－ナフタレン－２－ジイル（６－ピリジン－２－ジイル）メタン）］ハフニウムジ（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミド）、
［Ｎ－（２，６－ジ（１－メチルエチル）フェニル）アミド）（２－イソプロピルフェニル）（α－ナフタレン－２－ジイル（６－ピリジン－２－ジイル）メタン）］ハフニウムジクロリド、
［Ｎ－（２，６－ジ（１－メチルエチル）フェニル）アミド）（フェナントレン－５－イル）（α－ナフタレン－２－ジイル（６－ピリジン－２－ジイル）メタン）］ジメチルハフヒウム（ｈａｆｈｉｕｍ）、
［Ｎ－（２，６－ジ（１－メチルエチル）フェニル）アミド）（フェナントレン－５－イル）（α－ナフタレン－２－ジイル（６－ピリジン－２－ジイル）メタン）］ハフヒウム（ジ（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミド）、および
［Ｎ－（２，６－ジ（１－メチルエチル）フェニル）アミド）（フェナントレン－５－イル）（α－ナフタレン－２－ジイル（６－ピリジン－２－ジイル）メタン）］ハフニウムジクロリド。

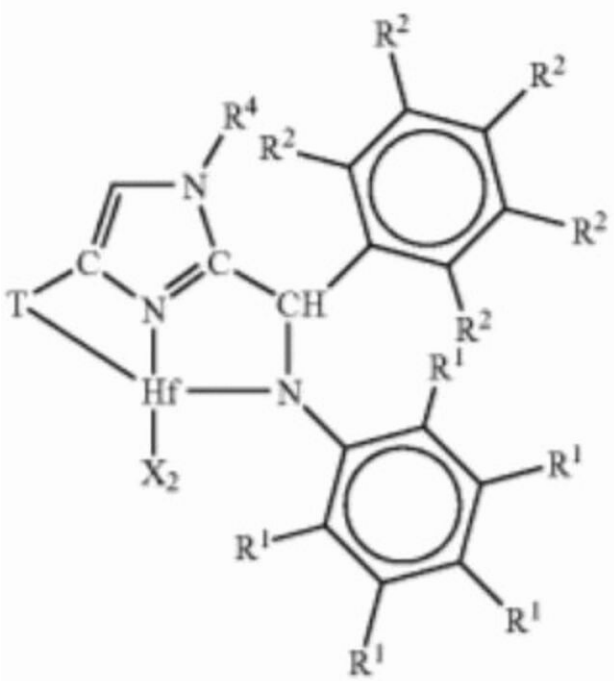
【０１５２】

本開示において使用される金属錯体を調製するために使用される反応条件下で、ピリジン－２－イル基の６位で置換されたα－ナフタレン基の２位の水素は、脱離に供され、それによって、得られたアミド基とα－ナフタレニル基の２位との両方に金属が共有結合し、かつ窒素原子の電子対を介してピリジニル窒素原子に配位することにより安定化された、金属錯体を形成する。

【０１５３】

好適なさらなるプロ触媒には、参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれる、ＷＯ２００７／１３０３０７（Ａ２）、ＷＯ２００７／１３０３０６（Ａ２）、および米国特許出願公開第２００９０３０６３１８（Ａ１）号に開示のものに対応するイミダゾール－アミン化合物が挙げられる。そのようなイミダゾール－アミン化合物には、以下の式に対応するものが挙げられ、

【化１８】

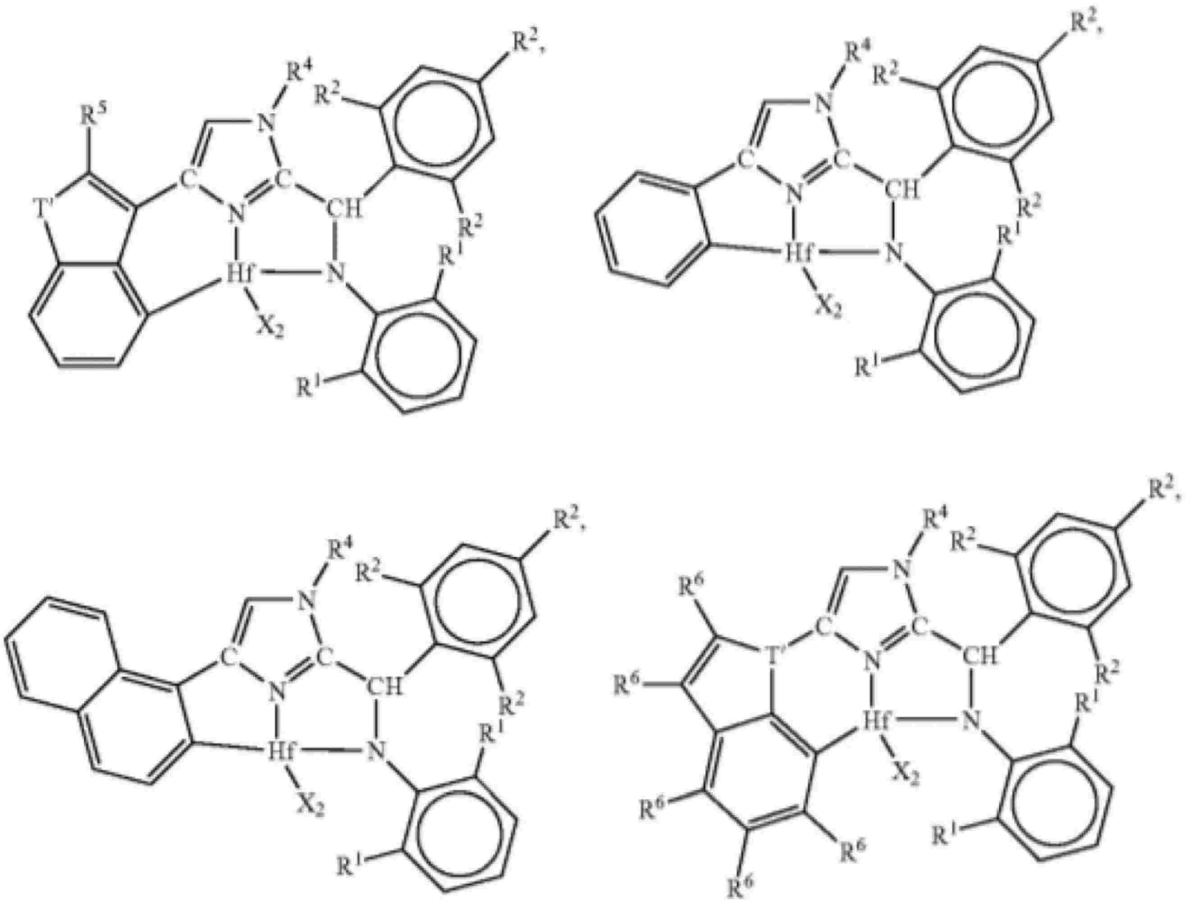


式中、Ｘが、出現ごとに独立して、アニオン性配位子であるか、または２つのＸ基が、一緒になってジアニオン性配位子基もしくは中性ジエンを形成し、Ｔが、１つ以上の環を含有する脂環式または芳香族基であり、Ｒ^{1}が、出現ごとに独立して、水素、ハロゲン、もしくは一価の多原子アニオン性配位子であるか、または２つ以上のＲ^{1}基が、一緒に結合し、それによって多価縮合環系を形成し、Ｒ^{2}が、出現ごとに独立して、水素、ハロゲン、もしくは一価の多原子アニオン性配位子であるか、または２つ以上のＲ^{2}基が、一緒に結合し、それによって多価縮合環系を形成し、Ｒ^{4}が、水素、アルキル、アリール、アラルキル、トリヒドロカルビルシリル、または１～２０個の炭素のトリヒドロカルビルシリルメチルである。

【０１５４】

そのようなイミダゾール－アミン化合物のさらなる例には、これらに限定されないが、以下のものが挙げられ、

【化１９】

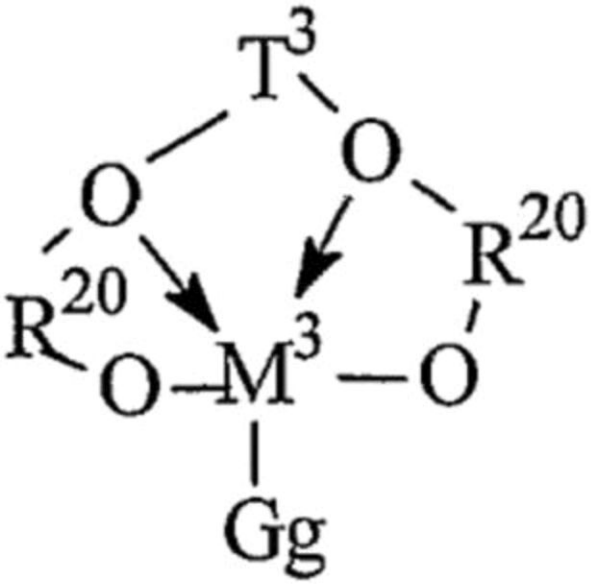


式中、R^1が、出現ごとに独立して、$C_{3\sim12}$アルキル基であり、フェニル環に結合した炭素が、二級または三級置換されており、R^2が、出現ごとに独立して、水素または$C_{1\sim2}$アルキル基であり、R^4が、メチルまたはイソプロピルであり、R^5が、水素または$C_{1\sim6}$アルキルであり、R^6が、水素、もしくは$C_{1\sim6}$アルキルもしくはシクロアルキルであるか、または２つの隣接するR^6基が、一緒になって縮合芳香族環を形成し、Ｔ’が、酸素、硫黄、または$C_{1\sim20}$ヒドロカルビル置換窒素もしくはリン基であり、Ｔ’’が、窒素またはリンであり、Ｘが、メチルまたはベンジルである。

【０１５５】

本明細書で使用するための多価ルイス塩基の追加の好適な金属錯体としては、以下の式に対する化合物が挙げられ、

【化２０】

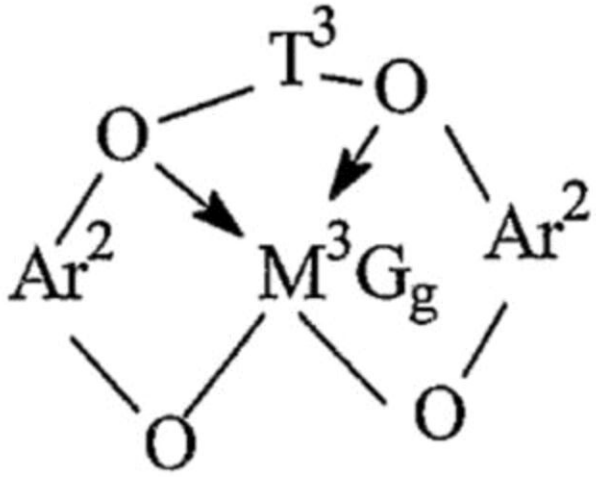


（式中、
Ｒ２０は、水素を含まない５～２０個の原子を含む芳香族もしくは不活性に置換された芳香族基、またはそれらの多価誘導体であり、
Ｔ３は、水素を含まない１～２０個の原子を有するヒドロカルビレンもしくはヒドロカルビルシラン基、またはそれらの不活性に置換された誘導体であり、
Ｍ３は、４族金属、好ましくはジルコニウムまたはハフニウムであり、
Ｇは、アニオン性、中性またはジアニオン性配位基；好ましくは、水素を含まない２０個までの原子を有するハロゲン化物、ヒドロカルビル、シラン、トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、またはジヒドロカルビルアミド基であり、
ｇは、そのようなＧ基の数を示す１～５の数であり、結合および電子供与性相互作用は、それぞれ、線および矢印で表される。

【０１５６】

例示的に、そのような錯体は、以下の式に対応し、

【化２１】



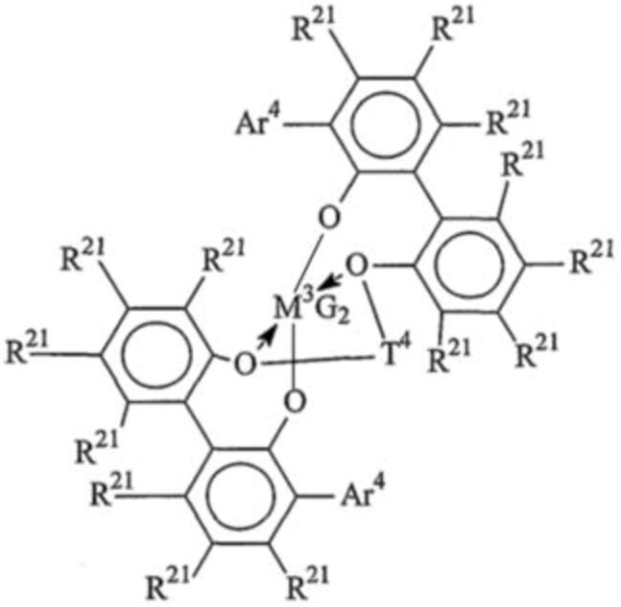
（式中、
Ｔ３は、水素を含まない２～２０個の原子の二価架橋基、好ましくは置換または非置換のＣ３～６アルキレン基であり、
Ａｒ２は、出現ごとに独立して、水素を含まない６～２０個の原子のアリーレンまたは

アルキルもしくはアリール置換アリーレン基であり、
M^3は、４族金属、好ましくはハフニウムまたはジルコニウムであり、
Ｇは、出現ごとに独立して、アニオン性、中性またはジアニオン性配位基であり、
ｇは、そのようなＸ基の数を示す１～５の数であり、電子供与性相互作用は矢印で表される。

【０１５７】

前述の式の金属錯体の好適な例としては、以下の化合物が挙げられ、

【化２２】

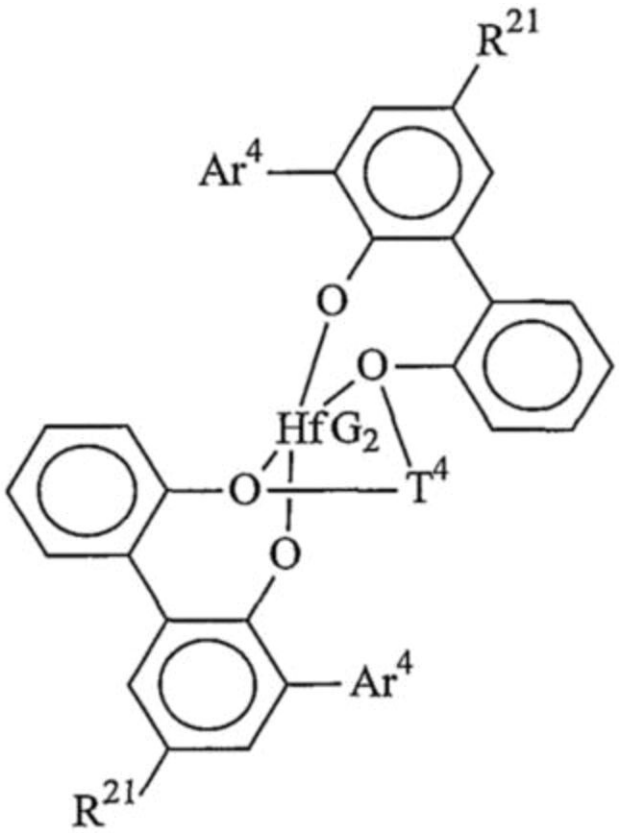


式中、M^3は、ＨｆまたはＺｒであり、
Ar^4が、$C_{6～20}$アリールまたはその不活性に置換された誘導体、特に、３，５－ジ（イソプロピル）フェニル、３，５－ジ（イソブチル）フェニル、ジベンゾ－１Ｈ－ピロール－１－イル、またはアントラセン－５－イルであり、
T^4は、出現ごとに独立して、$C_{3～6}$アルキレン基、$C_{3～6}$シクロアルキレン基、またはそれらの不活性に置換された誘導体を含み、
R^{21}は、出現ごとに独立して、水素、ハロ、ヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、または水素を含まない最大５０個の原子のトリヒドロカルビルシリルヒドロカルビルであり、
Ｇは、出現ごとに独立して、ハロ、または水素を含まない最大２０個の原子のヒドロカルビルもしくはトリヒドロカルビルシリル基であるか、あるいは２個のＧ基は、一緒になって、前述のヒドロカルビルまたはトリヒドロカルビルシリル基の二価誘導体である。

【０１５８】

好適な化合物は、以下の式の化合物であり、

【化２３】

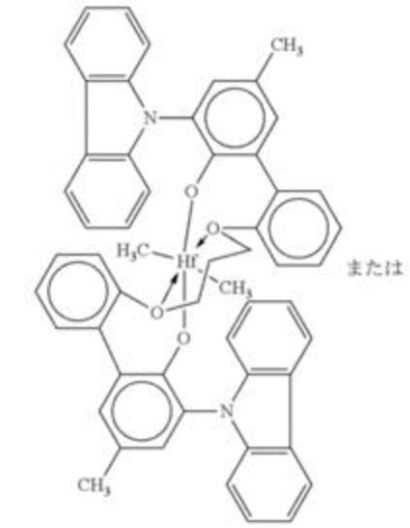


式中、Ａｒ^{4}が、３，５－ジ（イソプロピル）フェニル、３，５－ジ（イソブチル）フェニル、ジベンゾ－１Ｈ－ピロール－１－イル、またはアントラセン－５－イルであり、
Ｒ^{21}は、水素、ハロ、またはＣ１～４アルキル、特にメチルであり、
Ｔ^{4}は、プロパン－１，３－ジイルまたはブタン－１，４－ジイルであり、
Ｇは、クロロ、メチル、またはベンジルである。

【０１５９】

前述の式の例示的な金属錯体は、以下である。

【化２４】



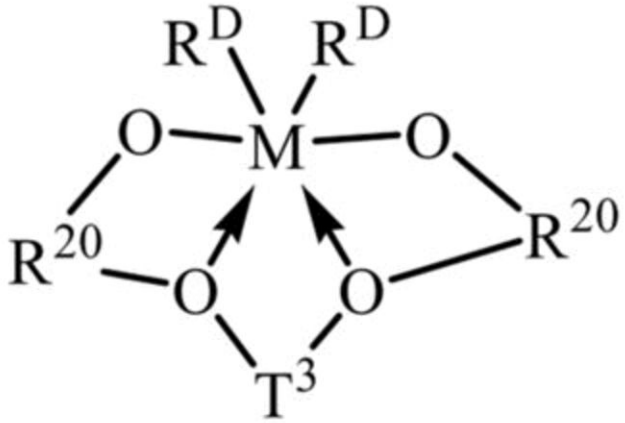
または



【０１６０】

本開示に従う使用のための好適な金属錯体としては、以下の式に対応する化合物がさらに挙げられ、

【化２５】



、式中、

Ｍが、ジルコニウムまたはハフニウムであり、

Ｒ^{20}は、出現ごとに独立して、水素を含まない５～２０個の原子を含有する二価の芳香族基または不活性に置換された芳香族基であり、

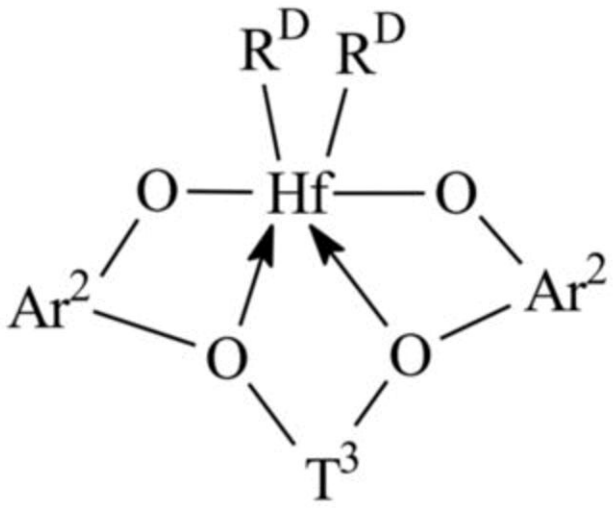
Ｔ^{3}は、水素を含まない３～２０個の原子を有する二価の炭化水素もしくはシラン基、またはそれらの不活性に置換された誘導体であり、

ＲＤは、出現ごとに独立して、水素を含まない１～２０個の原子の一価配位子基であるか、または２つのＲＤ基は、一緒になって、水素を含まない１～２０個の原子の二価配位子基である。

【０１６１】

そのような錯体は、以下の式に対応してもよく、

【化２６】



式中、

Ａｒ２は、出現ごとに独立して、水素を含まない６～２０個の原子または任意の置換基の任意の原子の、アリーレン、またはアルキル、アリール、アルコキシ、もしくはアミノ置換アリーレン基であり、

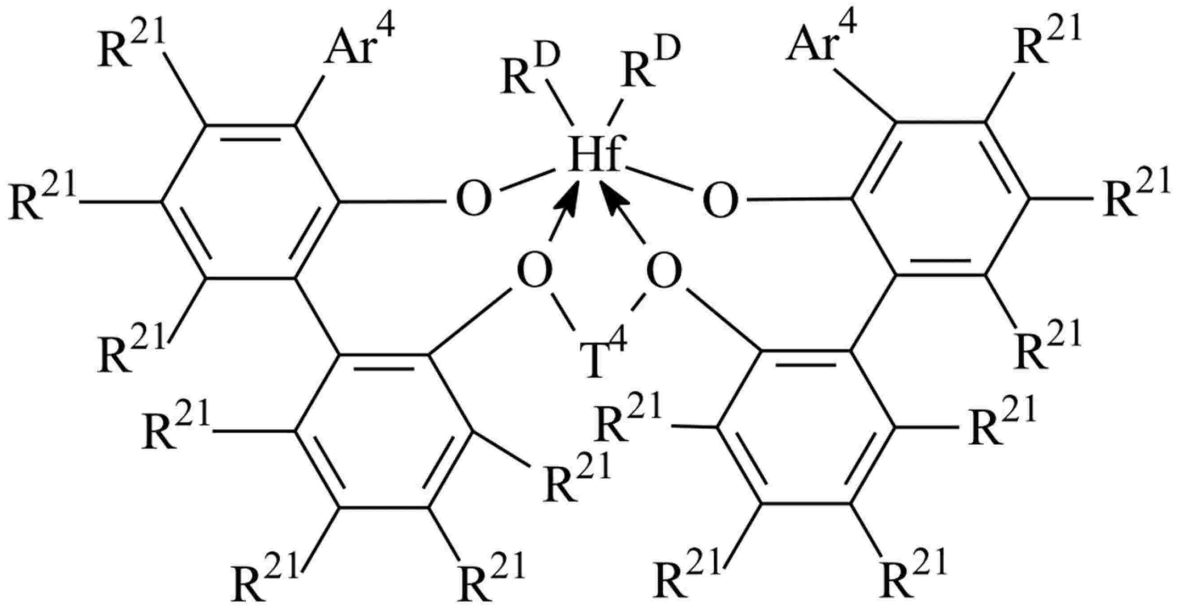
Ｔ３は、水素を含まない３～２０個の原子の二価炭化水素架橋基、好ましくは、酸素原子を隔てる少なくとも３個の炭素原子を有する二価の置換または非置換Ｃ３～６脂肪族、脂環式、またはビス（アルキレン）置換脂環式の基であり、

ＲＤは、出現ごとに独立して、水素を含まない１～２０個の原子の一価配位子基であるか、または２つのＲＤ基は、一緒になって、水素を含まない１～４０個の原子の二価配位子基である。

【０１６２】

本明細書における使用に好適な金属錯体のさらなる例には、以下の式の化合物が挙げられ、

【化２７】



、式中、

Ａｒ^{4}は、出現ごとに独立して、Ｃ$_{6}$～$_{20}$アリールまたはその不活性に置換された誘導体、特に、３，５－ジ（イソプロピル）フェニル、３，５－ジ（イソブチル）フェニル、ジベンゾ－１Ｈ－ピロール－１－イル、ナフチル、アントラセン－５－イル、１，２，３，４，６，７，８，９－オクタヒドロアントラセン－５－イルであり、

Ｔ^{4}は、出現ごとに独立して、プロピレン－１，３－ジイル基、ビス（アルキレン）シクロヘキサン－１，２－ジイル基、または各々最大２０個の炭素を有する１～５個のアルキル、アリール、もしくはアラルキル置換基で置換された、それらの不活性に置換された誘導体であり、

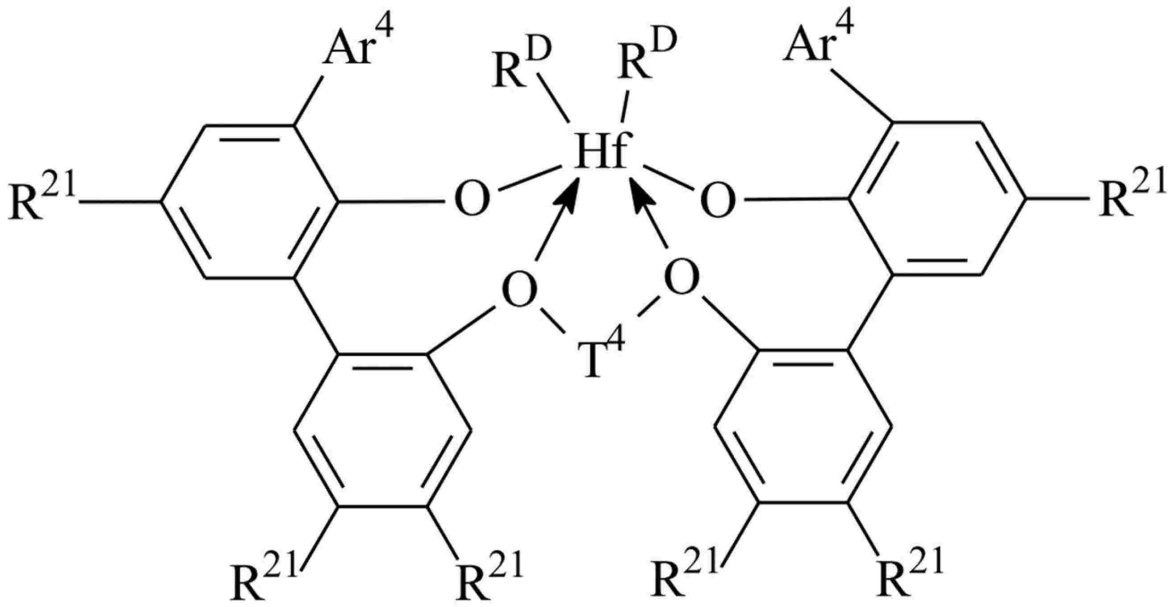
Ｒ^{21}は、出現ごとに独立して、水素、ハロ、水素を含まない最大５０個の原子のヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、アルコキシ、またはアミノであり、

Ｒ^{D}は、出現ごとに独立して、ハロ、または水素を含まない最大２０個の原子のヒドロカルビルもしくはトリヒドロカルビルシリル基であるか、あるいは２つのＲ^{D}基は、一緒になって、水素を含まない最大４０個の原子の二価ヒドロカルビレン、ヒドロカルバジイル、またはトリヒドロカルビルシリル基である。

【０１６３】

例示的な金属錯体は、以下の式の化合物であり、

【化２８】



、式中、Ａｒ^{4}は、出現ごとに独立して、３，５－ジ（イソプロピル）フェニル、３，５－ジ（イソブチル）フェニル、ジベンゾ－１Ｈ－ピロール－１－イル、またはアントラセン－５－イルであり、

Ｒ^{21}は、出現ごとに独立して、水素、ハロ、水素を含まない最大５０個の原子のヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、アルコキシ、またはアミノであり、

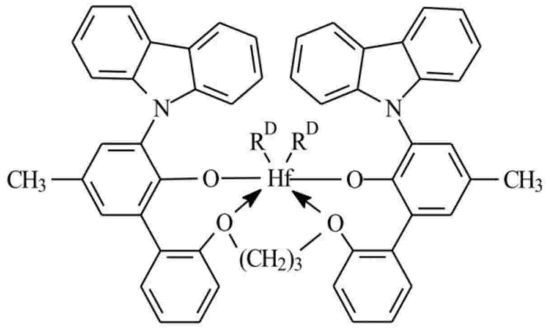
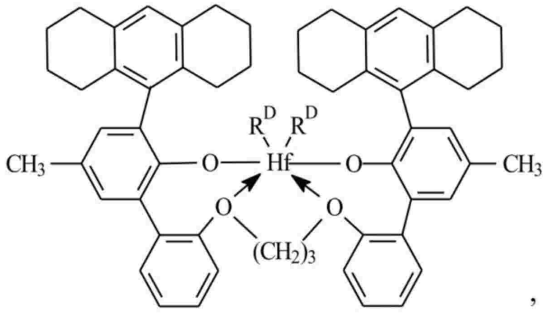
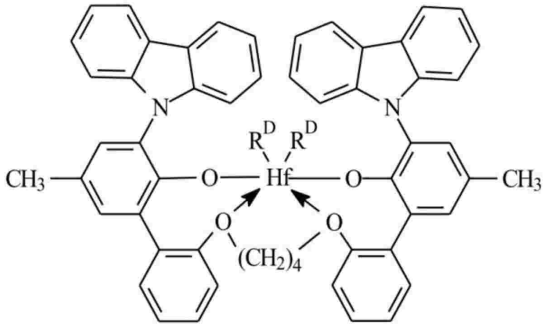
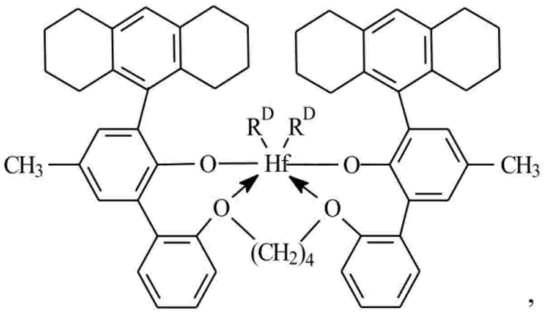
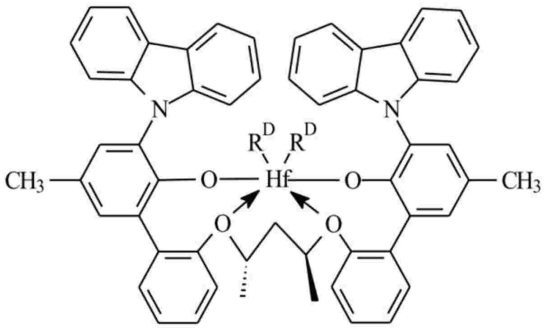
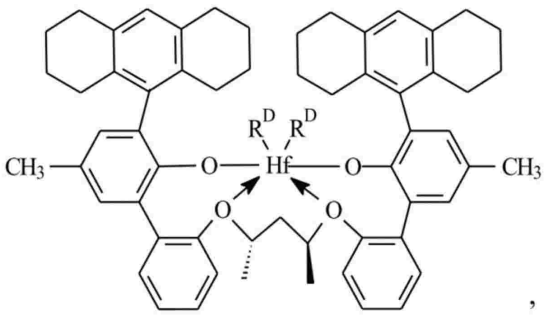
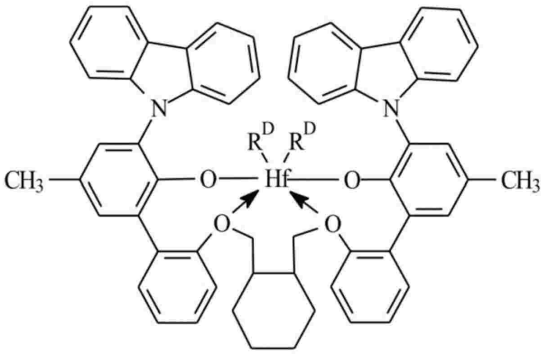
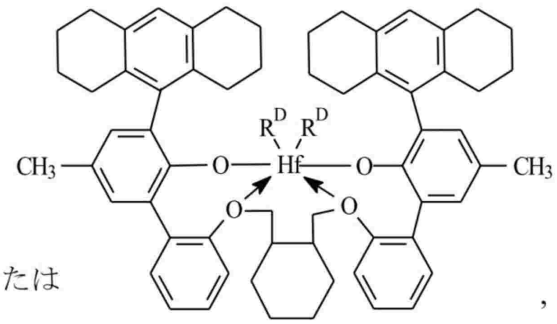
Ｔ^{4}は、プロパン－１，３－ジイルまたはビス（メチレン）シクロヘキサン－１，２－ジイルであり、

Ｒ^{D}は、出現ごとに独立して、ハロ、または水素を含まない最大２０個の原子のヒドロカルビルもしくはトリヒドロカルビルシリル基であるか、あるいは２つのＲ^{D}基は、一緒になって、水素を含まない最大４０個の原子のヒドロカルビレン、ヒドロカルバジイル、またはヒドロカルビルシランジイル基である。

【０１６４】

本開示に従う好適な金属錯体は、以下の式に対応し、

【化２９】


,

,

,

,

,

,

,または

,

式中、R^Dは、出現ごとに独立して、クロロ、メチル、またはベンジルである。

【０１６５】

好適な金属錯体の具体例は、以下の化合物である。

Ａ）ビス（（２－オキソイル－３－（１，２，３，４，６，７，８，９－オクタヒドロアントラセン－５－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシ）－１，３－プロパンジイルハフニウム（ＩＶ）ジメチル、

ビス（（２－オキソイル－３－（１，２，３，４，６，７，８，９－オクタヒドロアントラセン－５－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシ）－１，３－プロパンジイルハフニウム（ＩＶ）ジクロリド、

ビス（（２－オキソイル－３－（１，２，３，４，６，７，８，９－オクタヒドロアントラセン－５－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシ）－１，３－プロパ

ンジイルハフニウム（ＩＶ）ジベンジル、
ビス（（２－オキソイル－３－（ジベンゾ－１Ｈ－ピロール－１－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシ）－１，３－プロパンジイルハフニウム（ＩＶ）ジメチル、
ビス（（２－オキソイル－３－（ジベンゾ－１Ｈ－ピロール－１－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシ）－１，３－プロパンジイルハフニウム（ＩＶ）ジクロリド、
ビス（（２－オキソイル－３－（ジベンゾ－１Ｈ－ピロール－１－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシ）－１，３－プロパンジイルハフニウム（ＩＶ）ジベンジル、
Ｂ）ビス（（２－オキソイル－３－（１，２，３，４，６，７，８，９－オクタヒドロアントラセン－５－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシメチル）－１，４－ブタンジイルハフニウム（ＩＶ）ジメチル、
ビス（（２－オキソイル－３－（１，２，３，４，６，７，８，９－オクタヒドロアントラセン－５－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシメチル）－１，４－ブタンジイルハフニウム（ＩＶ）ジクロリド、
ビス（（２－オキソイル－３－（１，２，３，４，６，７，８，９－オクタヒドロアントラセン－５－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシメチル）－１，４－ブタンジイルハフニウム（ＩＶ）ジベンジル、
ビス（（２－オキソイル－３－（ジベンゾ－１Ｈ－ピロール－１－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシメチル）－１，４－ブタンジイルハフニウム（ＩＶ）ジメチル、
ビス（（２－オキソイル－３－（ジベンゾ－１Ｈ－ピロール－１－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシメチル）－１，４－ブタンジイルハフニウム（ＩＶ）ジクロリド、
ビス（（２－オキソイル－３－（ジベンゾ－１Ｈ－ピロール－１－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシメチル）－１，４－ブタンジイルハフニウム（ＩＶ）ジベンジル、
Ｃ）ビス（（２－オキソイル－３－（１，２，３，４，６，７，８，９－オクタヒドロアントラセン－５－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシ）－２，４－ペンタンジイルハフニウム（ＩＶ）ジメチル、
ビス（（２－オキソイル－３－（１，２，３，４，６，７，８，９－オクタヒドロアントラセン－５－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシ）－２，４－ペンタンジイルハフニウム（ＩＶ）ジクロリド、
ビス（（２－オキソイル－３－（１，２，３，４，６，７，８，９－オクタヒドロアントラセン－５－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシ）－２，４－ペンタンジイルハフニウム（ＩＶ）ジベンジル、
ビス（（２－オキソイル－３－（ジベンゾ－１Ｈ－ピロール－１－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシ）－２，４－ペンタンジイルハフニウム（ＩＶ）ジメチル、
ビス（（２－オキソイル－３－（ジベンゾ－１Ｈ－ピロール－１－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシ）－２，４－ペンタンジイルハフニウム（ＩＶ）ジクロリド、
ビス（（２－オキソイル－３－（ジベンゾ－１Ｈ－ピロール－１－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシ）－２，４－ペンタンジイルハフニウム（ＩＶ）ジベンジル、
Ｄ）ビス（（２－オキソイル－３－（１，２，３，４，６，７，８，９－オクタヒドロアントラセン－５－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシメチル）－メチレンｔｒａｎｓ－１，２－シクロヘキサンジイルハフニウム（ＩＶ）ジメチル、
ビス（（２－オキソイル－３－（１，２，３，４，６，７，８，９－オクタヒドロアン

トラセン－５－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシメチル）－メチレンｔｒａｎｓ－１，２－シクロヘキサンジイルハフニウム（ＩＶ）ジクロリド、
ビス（（２－オキソイル－３－（１，２，３，４，６，７，８，９－オクタヒドロアントラセン－５－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシメチル）－メチレンｔｒａｎｓ－１，２－シクロヘキサンジイルハフニウム（ＩＶ）ジベンジル、
ビス（（２－オキソイル－３－（ジベンゾ－１Ｈ－ピロール－１－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシメチル）－メチレンｔｒａｎｓ－１，２－シクロヘキサンジイルハフニウム（ＩＶ）ジメチル、
ビス（（２－オキソイル－３－（ジベンゾ－１Ｈ－ピロール－１－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシメチル）－メチレンｔｒａｎｓ－１，２－シクロヘキサンジイルハフニウム（ＩＶ）ジクロリド、および
ビス（（２－オキソイル－３－（ジベンゾ－１Ｈ－ピロール－１－イル）－５－（メチル）フェニル）－２－フェノキシメチル）－メチレンｔｒａｎｓ－１，２－シクロヘキサンジイルハフニウム（ＩＶ）ジベンジル。

【０１６６】

前述の金属錯体は、遷移金属源および中性多官能配位子源を含む標準的な金属化および配位子交換手順によって都合よく調製され得る。用いられる技術は、ＵＳＰ６，８２７，９７６およびＵＳ２００４／００１０１０３、ならびに他の場所で開示されているものと同じであるか、または類似している。

【０１６７】

前述の多価ルイス塩基錯体は、（周期表の）４族金属源および中性多官能配位子源を含む標準的な金属化および配位子交換手順によって都合よく調製され得る。さらに、錯体はまた、対応する４族金属テトラアミドおよびトリメチルアルミニウムのようなヒドロカルビル化剤から出発するアミド除去およびヒドロカルビル化プロセスによっても調製され得る。他の技術も同様に使用され得る。これらの錯体は、とりわけ、米国特許第６，３２０，００５号、同第６，１０３，６５７号、ＷＯ０２／３８６２８、ＷＯ０３／４０１９５、およびＵＳ０４／０２２００５０の開示から知られている。

【０１６８】

高いコモノマー組み込み特性を有する触媒はまた、重合中にβ－ヒドリドの除去および成長中のポリマーの連鎖停止を介して偶然に生じる、その場で調製された長鎖オレフィンを再組み込みすること、または他の方法で知られる。このような長鎖オレフィンの濃度は、高い転化率、特に９５％以上のエチレン転化率、より好ましくは９７％以上のエチレン転化率での連続溶液重合条件の使用により特に高められる。このような条件下では、少量だが検出可能な量のオレフィン末端ポリマーが成長中のポリマー鎖に再組み込みされ、長鎖分岐、すなわち他の意図的に添加されたコモノマーから生じるよりも長い炭素長の分岐の形成をもたらす。さらに、このような鎖は反応混合物中に存在する他のコモノマーの存在を反映している。すなわち、鎖は、反応混合物のコモノマー組成に応じて、短鎖または長鎖分岐も同様に含み得る。オレフィンポリマーの長鎖分岐は、ＵＳＰ５，２７２，２３６、５，２７８，２７２、および５，６６５，８００においてさらに説明されている。

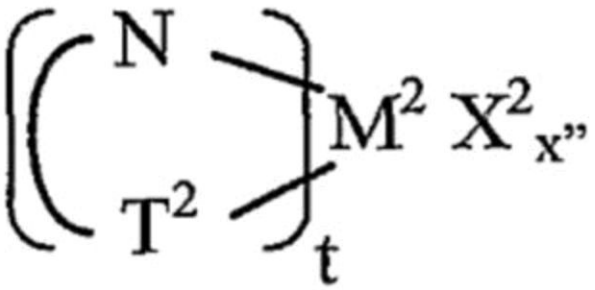
【０１６９】

あるいは、超分岐を含む分岐は、得られるポリマーに「連鎖移動（ｃｈａｉｎ－ｗａｌｋｉｎｇ）」をもたらすことが知られている特定の触媒を使用することによって、本マルチブロックコポリマーの特定のセグメントに誘導され得る。例えば、Ｋａｍｉｎｓｋｉ，ｅｔ ａｌ．，Ｊ．Ｍｏｌ．Ｃａｔａｌ．Ａ：Ｃｈｅｍｉｃａｌ，１０２（１９９５）５９－６５、Ｚａｍｂｅｌｌｉ，ｅｔ ａｌ．，Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，１９８８，２１，６１７－６２２、またはＤｉａｓ，ｅｔ ａｌ．，Ｊ．Ｍｏｌ．Ｃａｔａｌ．Ａ：Ｃｈｅｍｉｃａｌ，１８５（２００２）５７－６４によって開示された特定の均一架橋ビスインデニル－または部分的水素化ビスインデニル－ジルコニウム触媒を使用して、エチレンを含む単一のモノマーから分岐コポリマーを調製し得る。

【０１７０】

使用に適したさらなる錯体としては、以下の式に対応する４～１０族の誘導体が挙げられ、

【化３０】



式中、

M^2は、元素周期表の４～１０族の金属、好ましくは４族金属、Ｎｉ（ＩＩ）またはＰｄ（ＩＩ）、最も好ましくはジルコニウムであり、

T^2は、窒素、酸素、またはリン含有基であり、

X^2は、ハロ、ヒドロカルビル、またはヒドロカルビルオキシであり、

ｔは、１または２であり、

ｘ”は、電荷平衡を提供するように選択される数であり、

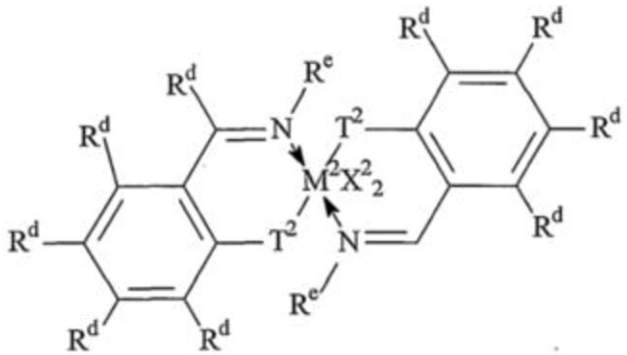
T^2およびＮは、架橋配位子によって連結されている。

そのような触媒は、以前に、他の開示の中でも、Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１１８，２６７－２６８（１９９６）、Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１１７，６４１４－６４１５（１９９５）、およびＯｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，１６，１５１４－１５１６，（１９９７）に開示されている。

【０１７１】

触媒としての使用のための前述の金属錯体の好適な例は、以下の式に対応する４族金属、特にジルコニウムの芳香族ジイミンまたは芳香族ジオキシイミン錯体であり、

【化３１】



式中、

M^2、X^2、およびT^2は、以前に定義されたとおりであり、

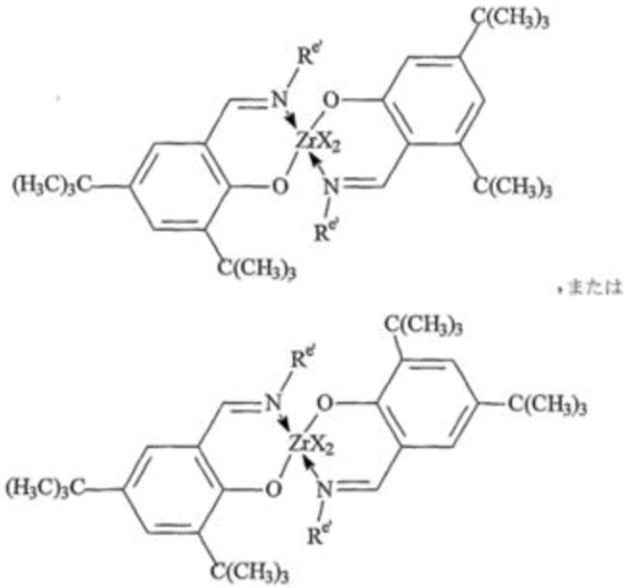
R^dは、出現ごとに独立して、水素、ハロゲン、またはR^eであり、

R^eは、出現ごとに独立して、Ｃ１～２０ヒドロカルビルまたはそのヘテロ原子、特にそのＦ、Ｎ、ＳまたはＰ置換誘導体、より好ましくはＣ１～２０ヒドロカルビルまたはそのＦまたはＮ置換誘導体、最も好ましくはアルキル、ジアルキルアミノアルキル、ピロリル、ピペリデニル、ペルフルオロフェニル、シクロアルキル、（ポリ）アルキルアリール、またはアラルキルである。

【０１７２】

触媒として使用するための前述の金属錯体の好適な例は、以下の式に対応するジルコニウムの芳香族ジオキシイミン錯体であり、

【化３２】



，または

式中、

Ｘ^{2}は、以前に定義されたとおりであり、好ましくはＣ１～１０ヒドロカルビル、最も好ましくはメチルまたはベンジルであり、

Ｒ^{e}’は、メチル、イソプロピル、ｔ－ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、２－メチルシクロヘキシル、２，４－ジメチルシクロヘキシル、２－ピロリル、Ｎ－メチル－２－ピロリル、２－ピペリデニル、Ｎ－メチル－２－ピペリデニル、ベンジル、ｏ－トリル、２，６－ジメチルフェニル、ペルフルオロフェニル、２，６－ジ（イソプロピル）フェニル、または２，４，６－トリメチルフェニルである。

【０１７３】

特定のホスフィンイミン錯体も含むものとして使用するための前述の錯体は、ＥＰ－Ａ－８９０５８１に開示されている。これらの錯体は、式：［（Ｒ^{f}）$_{3}$－Ｐ＝Ｎ］$_{f}$Ｍ（Ｋ^{2}）（Ｒ^{f}）$_{3-f}$に対応し、式中、Ｒ^{f}は、一価配位子であるか、または２つのＲ^{f}基が一緒になって二価配位子であり、好ましくは、Ｒ^{f}は、水素またはＣ１～４アルキルであり、

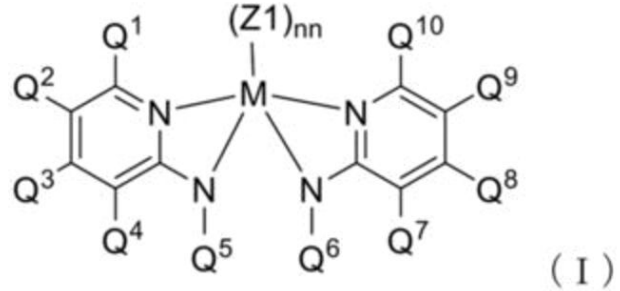
Ｍは、４族金属であり、

Ｋ^{2}は、それを介してＫ^{2}がＭに結合される非局在化π電子を含有する基であり、該Ｋ^{2}基は、水素原子を含まない最大５０個の原子を含有し、ｆは、１または２である。

【０１７４】

さらに好適なプロ触媒には、ＷＯ２０１７／１７３０８０（Ａ１）に開示のものが挙げられ、参照によりその全体が組み込まれる。そのようなプロ触媒には、式（ｉ）の金属－配位子錯体が挙げられ、

【化３３】



（Ｉ）

式中、Ｍは、チタン、ジルコニウム、またはハフニウムであり、

各Ｚ１は、独立して、中性、モノアニオン性、またはジアニオン性の単座または多座配位子であり、ｎｎは整数であり、Ｚ１およびｎｎは、式（ｉ）の金属－配位子錯体が全体として中性であるように選択され、

各Q^{1}およびQ^{10}は、独立して、（C_{6}～C_{40}）アリール、置換（C_{6}～C_{40}）アリール、（C_{3}～C_{40}）ヘテロアリール、および置換（C_{3}～C_{40}）ヘテロアリールからなる群から選択され、

各Q^{2}、Q^{3}、Q^{4}、Q^{7}、Q^{8}、およびQ^{9}は、独立して、水素、（C_{1}～C_{40}）ヒドロカルビル、置換（C_{1}～C_{40}）ヒドロカルビル、（C_{1}～C_{40}）ヘテロヒドロカルビル、置換（C_{1}～C_{40}）ヘテロヒドロカルビル、ハロゲン、およびニトロ（NO_{2}）からなる群から選択され、

各Q^{5}およびQ^{6}は、独立して、（C_{1}～C_{40}）アルキル、置換（C_{1}～C_{40}）アルキル、および［（Ｓｉ）$_{1}$－（Ｃ＋Ｓｉ）$_{40}$］置換オルガノシリルからなる群から選択され、

各Ｎは、独立して、窒素であり、

任意選択で、$Q^{1～5}$基のうちの２つ以上は、一緒に組み合わさって、環構造を形成することができ、かかる環構造は、いずれの水素原子も除いて環中に５～１６個の原子を有し、

任意選択で、$Q^{6～10}$基のうちの２つ以上は、一緒に組み合わさって、環構造を形成することができ、かかる環構造は、いずれの水素原子も除いて環中に５～１６個の原子を有する。

【０１７５】

上記の式（ｉ）の金属配位子錯体および本明細書のその全ての特定の実施形態は、その配位異性体を含む全ての可能性のある立体異性体を含むことが意図される。

【０１７６】

上記の式（ｉ）の金属配位子は、ホモレプティックプロ触媒成分およびヘテロレプティックプロ触媒成分を提供する。

【０１７７】

代替的な実施形態では、Q^{1}、Q^{2}、Q^{3}、Q^{4}、Q^{5}、Q^{6}、Q^{7}、Q^{8}、Q^{9}、およびQ^{10}のうちのいずれか１つ以上の（C_{1}～C_{40}）ヒドロカルビルおよび（C_{1}～C_{40}）ヘテロヒドロカルビルの各々は、それぞれ独立して、非置換または１つ以上のR^{S}置換基で置換され、各R^{S}は、独立して、ハロゲン原子、ポリフルオロ置換、ペルフルオロ置換、非置換（C_{1}～C_{18}）アルキル、（C_{6}～C_{18}）アリール、$F_{3}C$、$FCH_{2}O$、$F_{2}HCO$、$F_{3}CO$、$(R^{C1})_{3}Si$、$(R^{C1})_{3}Ge$、$(R^{C1})O$、$(R^{C1})S$、$(R^{C1})S(O)$、$(R^{C1})S(O)_{2}$、$(R^{C1})_{2}P$、$(R^{C1})_{2}N$、$(R^{C1})_{2}C=N$、NC、NO_{2}、$(R^{C1})C(O)O$、$(R^{C1})OC(O)$、$(R^{C1})C(O)N(R^{C1})$、または$(R^{C1})_{2}NC(O)$であるか、あるいはR^{S}のうちの２つは、一緒になって、非置換（C_{1}～C_{18}）アルキレンを形成し、各R^{S}は、独立して、非置換（C_{1}～C_{18}）アルキルであり、独立して、各R^{C1}は、水素、非置換（C_{1}～C_{18}）ヒドロカルビル、または非置換（C_{1}～C_{18}）ヘテロヒドロカルビルであるか、または存在しない（例えば、Ｎが－Ｎ＝を含むとき、存在しない）。特定の実施形態では、Q^{5}およびQ^{6}は、各々独立して、親配位子構造のアミン窒素へのその接続に関して、（C_{1}～C_{40}）の一級または二級アルキル基である。一級および二級アルキル基という用語は、本明細書ではそれらの通常の慣習的な意味を持ち、すなわち、一級は、配位子窒素に直接連結した炭素原子が少なくとも２つの水素原子を担持することを示し、二級は、配位子窒素に直接連結した炭素原子が１つのみの水素原子を担持することを示す。

【０１７８】

任意選択で、２つ以上の$Q^{1～5}$基または２つ以上の$Q^{6～10}$基は、それぞれ独立して、一緒に組み合わさって、環構造を形成し、かかる環構造は、いずれの水素原子も除いて環中に５～１６個の原子を有する。

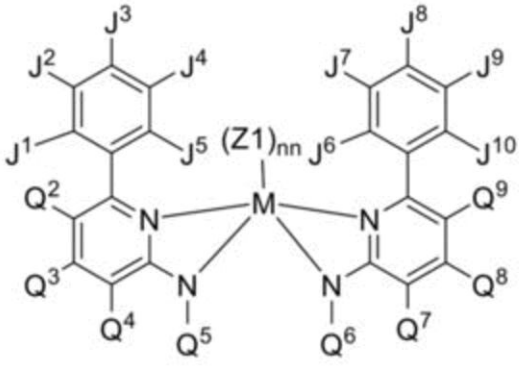
【０１７９】

好ましい実施形態では、Q^5およびQ^6は、それぞれ独立して、（C_1～C_{40}）の一級または二級アルキル基であり、最も好ましくは、Q^5およびQ^6は、それぞれ独立して、プロピル、イソプロピル、ネオペンチル、ヘキシル、イソブチル、およびベンジルである。

【０１８０】

特定の実施形態では、式（ｉ）のオレフィン重合プロ触媒のQ^1およびQ^{10}は、式（ｉｉ）に示されるような置換フェニル基であり、

【化３４】



（ｉｉ）

式中、J^1～J^{10}が、各々独立して、R^S置換基および水素からなる群から選択され、各R^Sが、独立して、ハロゲン原子、ポリフルオロ置換、ペルフルオロ置換、非置換（C_1～C_{18}）アルキル、（C_6～C_{18}）アリール、F_3C、FCH_2O、F_2HCO、F_3CO、$(R^{C1})_3Si$、$(R^{C1})_3Ge$、$(R^{C1})O$、$(R^{C1})S$、$(R^{C1})S(O)$、$(R^{C1})S(O)_2$、$(R^{C1})_2P$、$(R^{C1})_2N$、$(R^{C1})_2C=N$、NC、NO_2、$(R^{C1})C(O)O$、$(R^{C1})OC(O)$、$(R^{C1})C(O)N(R^{C1})$、または$(R^{C1})_2NC(O)$であるか、あるいはR^Sのうちの２つが、一緒になって、非置換（C_1～C_{18}）アルキレンを形成し、各R^Sが、独立して、非置換（C_1～C_{18}）アルキルであり、各R^{C1}が、独立して、水素、非置換（C_1～C_{18}）ヒドロカルビルもしくは非置換（C_1～C_{18}）ヘテロヒドロカルビルであるか、または存在しない（例えば、Ｎが－Ｎ＝を含むとき、存在しない）。より好ましくは、式（ｉｉ）のJ^1、J^5、J^6、およびJ^{10}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、（C_1～C_8）アルキル基、および（C_1～C_8）アルコキシル基からなる群から選択される。最も好ましくは、式（ｉｉ）のJ^1、J^5、J^6、およびJ^{10}は、それぞれ独立して、メチル、エチル、またはイソプロピルである。

【０１８１】

「［$(Si)_1$－$(C+Si)_{40}$］置換オルガノシリル」は、炭素原子とケイ素原子との合計数が１～４０になるように、１～４０個のケイ素原子と０～３９個の炭素原子とを有する置換シリルラジカルを意味する。［$(Si)_1$－$(C+Si)_{40}$］置換オルガノシリルの例としては、トリメチルシリル、トリイソプロピルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、およびトリエチルシリルが挙げられる。

【０１８２】

好ましくは、式（ｉ）の金属－配位子錯体において、S（O）またはS（O）$_2$ジラジカル官能基中のＯ－Ｓ結合以外に、Ｏ－Ｏ、Ｓ－Ｓ、またはＯ－Ｓ結合は存在しない。より好ましくは、式（ｉ）の金属－配位子錯体において、S（O）またはS（O）$_2$ジラジカル官能基中のＯ－Ｓ結合以外に、Ｏ－Ｏ、Ｐ－Ｐ、Ｓ－Ｓ、またはＯ－Ｓ結合は存在しない。

【０１８３】

Ｍは、チタン、ジルコニウム、またはハフニウムである。一実施形態では、Ｍはチタンである。別の実施形態では、Ｍはジルコニウムである。別の実施形態では、Ｍはハフニ

ウムである。いくつかの実施形態では、Ｍは、＋２、＋３、または＋４の形式酸化状態にある。各Ｚ１は、独立して、中性、モノアニオン性、またはジアニオン性の単座または多座配位子である。Ｚ１およびｎｎは、式（ｉ）の金属－配位子錯体が全体として中性であるように選択される。いくつかの実施形態では、各Ｚ１は、独立して、単座配位子である。一実施形態では、２つ以上のＺ１単座配位子があるとき、各Ｚ１は同一である。いくつかの実施形態では、単座配位子は、モノアニオン性配位子である。モノアニオン性配位子は、－１の正味形式酸化状態を有する。各モノアニオン性配位子は、独立して、水素化物、（Ｃ$_1$－Ｃ$_{40}$）ヒドロカルビルカルバニオン、（Ｃ$_1$－Ｃ$_{40}$）ヘテロヒドロカルビルカルバニオン、ハロゲン化物、硝酸塩、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、水素化ホウ素、硫酸塩、ＨＣ（Ｏ）Ｏ$^-$、アルコキシドまたはアリールオキシド（ＲＯ$^-$）、（Ｃ$_1$－Ｃ$_{40}$）ヒドロカルビルＣ（Ｏ）Ｏ$^-$、ＨＣ（Ｏ）Ｎ（Ｈ）$^-$、（Ｃ$_1$－Ｃ$_{40}$）ヒドロカルビルＣ（Ｏ）Ｎ（Ｈ）$^-$、（Ｃ$_1$－Ｃ$_{40}$）ヒドロカルビルＣ（Ｏ）Ｎ（（Ｃ$_1$－Ｃ$_{20}$）ヒドロカルビル）$^-$、Ｒ^{K}Ｒ^{L}Ｂ$^-$、Ｒ^{K}Ｒ^{L}Ｎ$^-$、Ｒ^{K}Ｏ$^-$、Ｒ^{K}Ｓ$^-$、Ｒ^{K}Ｒ^{L}Ｐ$^-$、またはＲ^{M}Ｒ^{K}Ｒ^{L}Ｓｉ$^-$であり得、各Ｒ^K、Ｒ^L、およびＲ^{M}は、独立して、水素、（Ｃ$_1$－Ｃ$_{40}$）ヒドロカルビル、または（Ｃ$_1$－Ｃ$_{40}$）ヘテロヒドロカルビルであるか、またはＲ^{K}およびＲ^{L}は、一緒になって（Ｃ$_2$－Ｃ$_{40}$）ヒドロカルビレンまたは（Ｃ$_1$－Ｃ$_{40}$）ヘテロヒドロカルビレンを形成し、Ｒ^{M}は、上記に定義されたとおりである。

【０１８４】

いくつかの実施形態では、Ｚ１の少なくとも１つの単座配位子は、独立して、中性配位子である。一実施形態では、中性配位子は、Ｒ^{X1}ＮＲ^{K}Ｒ^L、Ｒ^{K}ＯＲ^L、Ｒ^{K}ＳＲ^L、またはＲ^{X1}ＰＲ^{K}Ｒ^{L}である中性ルイス塩基基であり、式中、各Ｒ^{X1}は、独立して、水素、（Ｃ$_1$～Ｃ$_{40}$）ヒドロカルビル、［（Ｃ$_1$～Ｃ$_{10}$）ヒドロカルビル］$_3$Ｓｉ、［（Ｃ$_1$～Ｃ$_{10}$）ヒドロカルビル］$_3$Ｓｉ（Ｃ$_1$～Ｃ$_{10}$）ヒドロカルビル、または（Ｃ$_1$～Ｃ$_{40}$）ヘテロヒドロカルビルであり、各Ｒ^{K}およびＲ^{L}は、独立して、上記に定義されたとおりである。

【０１８５】

いくつかの実施形態では、各Ｚ１は、独立してハロゲン原子、非置換（Ｃ$_1$～Ｃ$_{20}$）ヒドロカルビル、非置換（Ｃ$_1$～Ｃ$_{20}$）ヒドロカルビルＣ（Ｏ）Ｏ－、またはＲ^{K}Ｒ^{L}Ｎ－である単座配位子であり、Ｒ^{K}およびＲ^{L}の各々は、独立して、非置換（Ｃ$_1$～Ｃ$_{20}$）ヒドロカルビルである。いくつかの実施形態では、各単座配位子Ｚ１は、塩素原子、（Ｃ$_1$～Ｃ$_{10}$）ヒドロカルビル（例えば、（Ｃ$_1$～Ｃ$_6$）アルキルまたはベンジル）、非置換（Ｃ$_1$～Ｃ$_{10}$）ヒドロカルビルＣ（Ｏ）Ｏ－、またはＲ^{K}Ｒ^{L}Ｎ－であり、Ｒ^{K}およびＲ^{L}の各々は、独立して、非置換（Ｃ$_1$～Ｃ$_{10}$）ヒドロカルビルである。

【０１８６】

いくつかの実施形態では、少なくとも２つのＺ１ｓが存在し、２つのＺ１ｓは、一緒になって二座配位子を形成する。いくつかの実施形態では、二座配位子は、中性二座配位子である。一実施形態では、中性二座配位子は、式（Ｒ^{D1}）$_2$Ｃ＝Ｃ（Ｒ^{D1}）－Ｃ（Ｒ^{D1}）＝Ｃ（Ｒ^{D1}）$_2$のジエンであり、式中、各Ｒ^{D1}は、独立して、Ｈ、非置換（Ｃ$_1$～Ｃ$_6$）アルキル、フェニル、またはナフチルである。いくつかの実施形態では、二座配位子は、モノアニオン性－モノ（ルイス塩基）配位子である。モノアニオン性モノ（ルイス塩基）配位子は、式（Ｄ）：Ｒ^{E1}－Ｃ（Ｏ$^-$）＝ＣＨ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{E1}（Ｄ）の１，３－ジオナートであり得、式中、各Ｒ^{E1}は、独立して、Ｈ、非置換（Ｃ$_1$～Ｃ$_6$）アルキル、フェニル、またはナフチルである。いくつかの実施形態では、二座配位子は、ジアニオン性配位子である。ジアニオン性配位子は、－２の正味形式酸化状態を有する。一実施形態では、各ジアニオン性配位子は、独立して、炭酸塩、シュウ酸塩（すなわち、－Ｏ$_2$ＣＣ（Ｏ）Ｏ－）、（Ｃ$_2$～Ｃ$_{40}$）ヒドロカルビレンジカルバニオン、（Ｃ$_1$～Ｃ$_{40}$）ヘテロヒドロカルビレンジカルバニオン、リン酸塩、または硫酸塩である。

【０１８７】

前述のように、Ｚ１の数および電荷（中性、モノアニオン性、ジアニオン性）は、式（ｉ）の金属－配位子錯体が全体として中性になるように、Ｍの形式酸化状態に応じて選

択される。

【０１８８】

いくつかの実施形態では、各Ｚ１は同一であり、各Ｚ１は、メチル、イソブチル、ネオペンチル、ネオフィル、トリメチルシリルメチル、フェニル、ベンジル、またはクロロである。いくつかの実施形態では、ｎｎは２であり、各Ｚ１は同一である。

【０１８９】

いくつかの実施形態では、少なくとも２つのＺ１は異なる。いくつかの実施形態では、各Ｚ１は、メチル、イソブチル、ネオペンチル、ネオフィル、トリメチルシリルメチル、フェニル、ベンジル、およびクロロのうちの異なるものである。

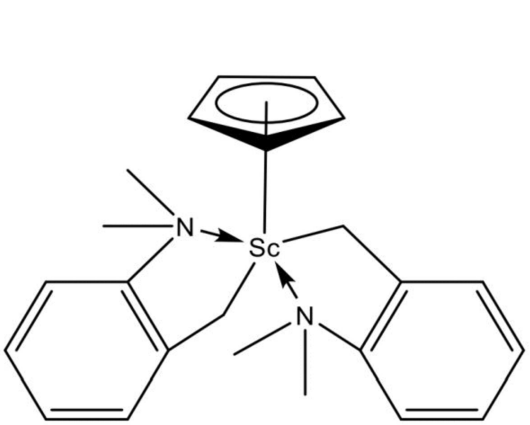
【０１９０】

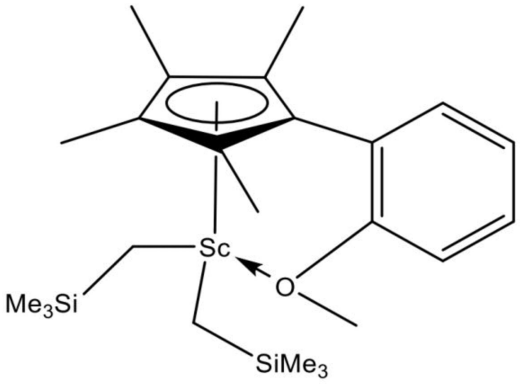
一実施形態では、式（ｉ）の金属－配位子錯体は、単核金属錯体である。

【０１９１】

さらに好適なプロ触媒には、Ａｃｃ．Ｃｈｅｍ．Ｒｅｓ．，２０１５，４８（８），ｐｐ２２０９－２２２０に開示のものが挙げられ、これらに限定されないが以下の構造のものを含む。

【化３５】



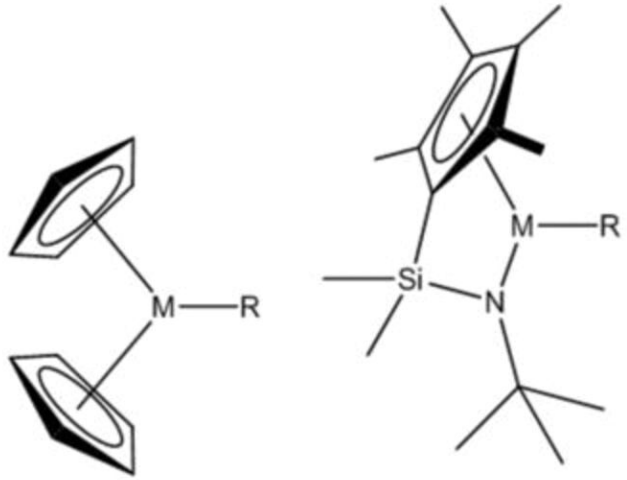


【０１９２】

好適なプロ触媒には、助触媒を使用することなくオレフィン重合を触媒することができる「単一成分触媒」がさらに挙げられる。そのような単純成分触媒には、Ｗａｔｓｏｎ，Ｐ．Ｌ．Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．１９８２，１０４，３３７－３３９、Ｙａｓｕｄａ，Ｈ．；Ｉｈａｒａ，Ｅ．Ａｄｖ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．１９９７，１３３，５３－１０１、Ｉｈａｒａ，Ｅ．；Ｎｏｄｏｎｏ，Ｍ．；Ｋａｔｓｕｒａ，Ｋ．；Ａｄａｃｈｉ，Ｙ．；Ｙａｓｕｄａ，Ｈ．；Ｙａｍａｇａｓｈｉｒａ，Ｍ．；Ｈａｓｈｉｍｏｔｏ，Ｈ．；Ｋａｎｅｈｉｓａ，Ｎ．；ａｎｄ Ｋａｉ，Ｙ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ １９９８，１７，３９４５－３９５６、Ｌｏｎｇ，Ｄ．Ｐ．；Ｂｉａｎｃｏｎｉ，Ｐ．Ａ．Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．１９９６，１１８，１２４５３－１２４５４、Ｇｉｌｃｈｒｉｓｔ，Ｊ．Ｈ．；Ｂｅｒｃａｗ，Ｊ．Ｅ．Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．１９９６，１１８，１２０２１－１２０２８、Ｍｉｔｃｈｅｌｌ，Ｊ．Ｐ．；Ｈａｊｅｌａ，Ｓ．；Ｂｒｏｏｋｈａｒｔ，Ｓ．Ｋ．；Ｈａｒｄｃａｓｔｌｅ，Ｋ．Ｉ．；Ｈｅｎｌｉｎｇ，Ｌ．Ｍ．；Ｂｅｒｃａｗ，Ｊ．Ｅ．Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．１９９６，１１８，１０４５－１０５３、Ｅｖａｎｓ，Ｗ．Ｊ．；ＤｅＣｏｓｔｅｒ，Ｄ．Ｍ．；Ｇｒｅａｖｅｓ，Ｊ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ １９９６，１５，３２１０－３２２１、Ｅｖａｎｓ，Ｗ．Ｊ．；ＤｅＣｏｓｔｅｒ，Ｄ．Ｍ．；Ｇｒｅａｖｅｓ，Ｊ．Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ １９９５，２８，７９２９－７９３６、Ｓｈａｐｉｒｏ，Ｐ．Ｊ．；Ｃｏｔｔｅｒ，Ｗ．Ｄ．；Ｓｃｈａｅｆｅｒ，Ｗ．Ｐ．；Ｌａｂｉｎｇｅｒ，Ｊ．Ａ．；Ｂｅｒｃａｗ，Ｊ．Ｅ．Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．１９９４，１１６，４６２３－４６４０、Ｓｃｈａｖｅｒｉｅｎ，Ｃ．Ｊ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ １９９４，１３

，６９－８２、Ｃｏｕｇｈｌｉｎ，Ｅ．Ｂ．Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．１９９２，１１４，７６０６－７６０７、Ｐｉｅｒｓ，Ｗ．Ｅ．；Ｂｅｒｃａｗ，Ｊ．Ｅ．Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．１９９０，１１２，９４０６－９４０７、Ｂｕｒｇｅｒ，Ｂ．Ｊ．；Ｔｈｏｍｐｓｏｎ，Ｍ．Ｅ．，Ｃｏｔｔｅｒ，Ｗ．Ｄ．；Ｂｅｒｃａｗ，Ｊ．Ｅ．Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．１９９０，１１２，１５６６－１５７７、Ｓｈａｐｉｒｏ，Ｐ．Ｊ．；Ｂｕｎｅｌ，Ｅ．；Ｓｃｈａｅｆｅｒ，Ｗ．Ｐ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ１９９０，９，８６７－８６９、Ｊｅｓｋｅ，Ｇ．；Ｌａｕｋｅ，Ｈ．；Ｍａｕｅｒｍａｎｎ，Ｈ．；Ｓｗｅｐｓｔｏｎ，Ｐ．Ｎ．；Ｓｃｈｕｍａｎｎ，Ｈ．；Ｍａｒｋｓ，Ｔ．Ｊ．Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．１９８５，１０７，８０９１－８１０３、Ｊｅｓｋｅ，Ｇ．；Ｓｃｈｏｃｋ，Ｌ．Ｅ．；Ｓｗｅｐｓｔｏｎ，Ｐ．Ｎ．；Ｓｃｈｕｍａｎｎ，Ｈ．；Ｍａｒｋｓ，Ｔ．Ｊ．Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．１９８５，１０７，８１０３－８１１０、およびＯｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ，２００１，２０（９），ｐｐ１７５２－１７６１に開示のものが挙げられる。そのような単純成分触媒の例示的な非限定的な式には、以下が挙げられ、

【化３６】



式中、

Ｍが、ＳｍまたはＹであり、Ｒが、水素を含まない最大５０個の原子の一価配位子、好ましくはハロゲン化物もしくはヒドロカルビルであるか、または２つのＬ^{b}基が一緒になって二価もしくは中性配位子基、好ましくはＣ$_{2-50}$ヒドロカルビレン、ヒドロカルバジイル、もしくはジエン基である。

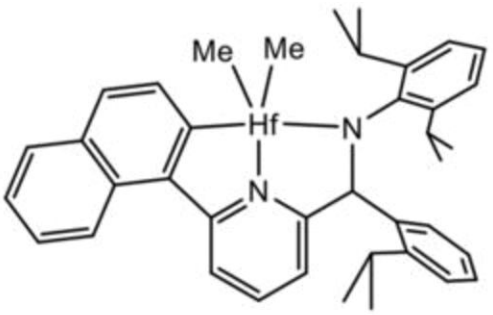
【０１９３】

好適なプロ触媒には、（触媒１）～（触媒１７）と名付けられた以下のものが挙げられるが、これらに限定されない。

【０１９４】

（触媒１）は、ＷＯ０３／４０１９５および米国特許第６，９５３，７６４（Ｂ２）号の教示に従って調製することができ、以下の構造を有する：

【化３７】



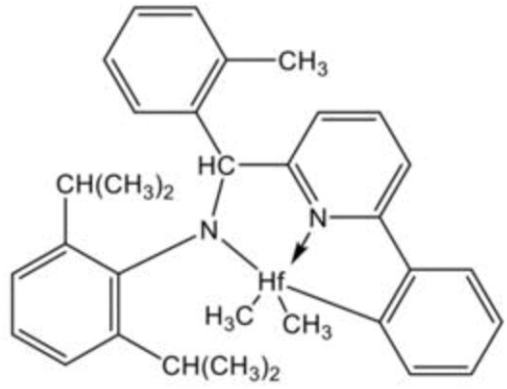
（触媒１）

。

【０１９５】

（触媒２）は、ＷＯ０３／４０１９５およびＷＯ０４／２４７４０の教示に従って調製することができ、以下の構造を有する：

【化３８】



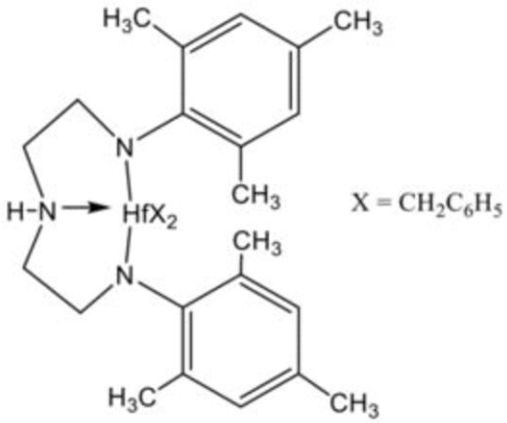
（触媒２）

。

【０１９６】

（触媒３）は、当該技術分野において既知の方法に従って調製することができ、以下の構造を有する：

【化３９】



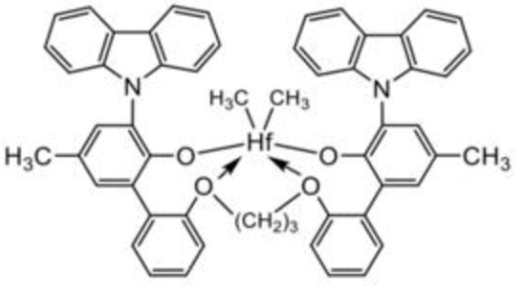
（触媒３）

。

【０１９７】

（触媒４）は、米国特許出願公開第２００４／００１０１０３号の教示に従って調製することができ、以下の構造を有する：

【化４０】



（触媒４）

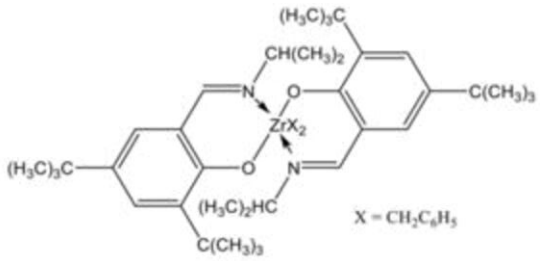
。

【０１９８】

（触媒５）は、米国特許第７，８５８，７０６（Ｂ２）号の教示に従って調製するこ

とができ、以下の構造を有する：

【化４１】



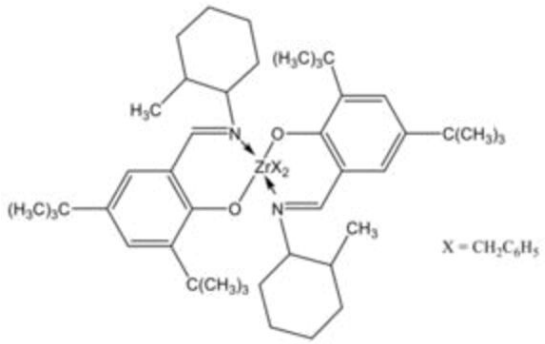
（触媒５）

。

【０１９９】

（触媒６）は、米国特許第７，８５８，７０６（Ｂ２）号の教示に従って調製することができ、以下の構造を有する：

【化４２】



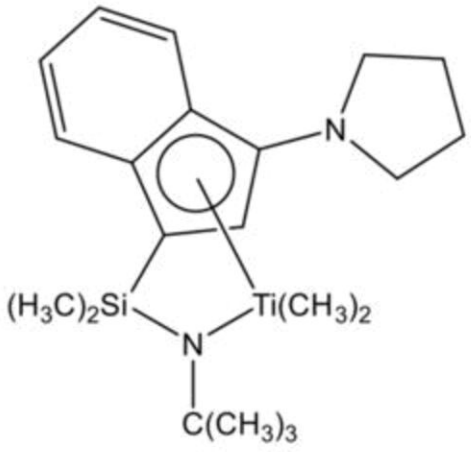
（触媒６）

。

【０２００】

（触媒７）は、米国特許第６，２６８，４４４号の教示に従って調製することができ、以下の構造を有する：

【化４３】



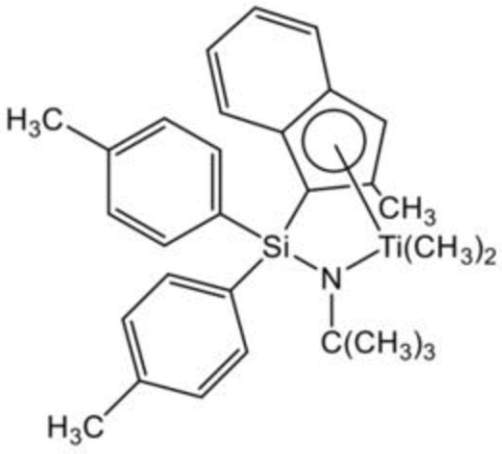
（触媒７）

。

【０２０１】

（触媒８）は、米国特許公開第２００３／００４２８６号の教示に従って調製することができ、以下の構造を有する：

【化４４】



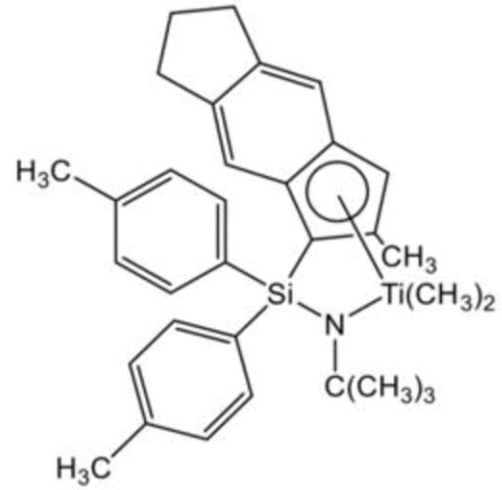
（触媒８）

。

【０２０２】

（触媒９）は、米国特許公開第２００３／００４２８６号の教示に従って調製することができ、以下の構造を有する：

【化４５】



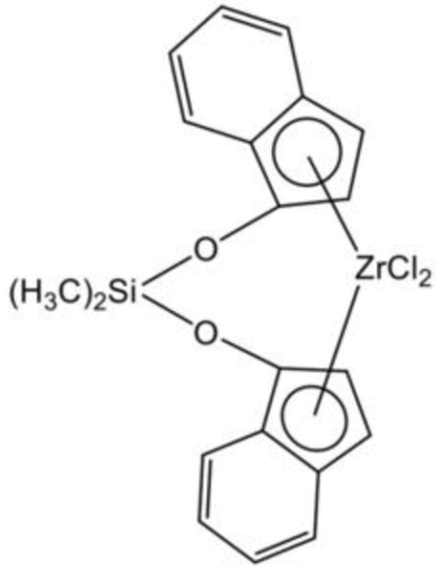
（触媒９）

。

【０２０３】

（触媒１０）は、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈから市販されており、以下の構造を有する：

【化４６】



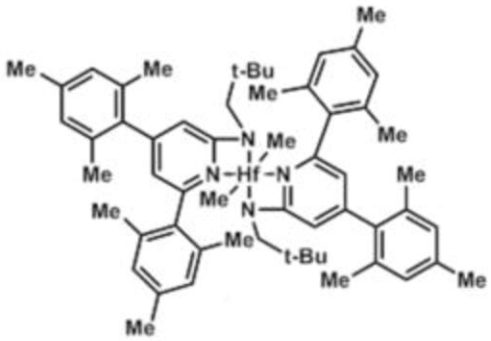
（触媒１０）

。

【０２０４】

（触媒１１）は、ＷＯ２０１７／１７３０８０（Ａ１）の教示に従って調製することができ、以下の構造を有する：

【化４７】



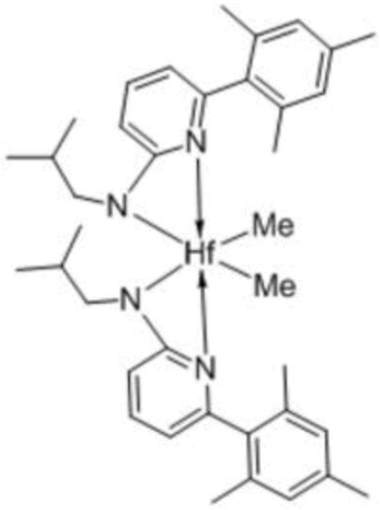
（触媒１１）

。

【０２０５】

（触媒１２）は、ＷＯ２０１７／１７３０８０（Ａ１）の教示に従って調製することができ、以下の構造を有する：

【化４８】



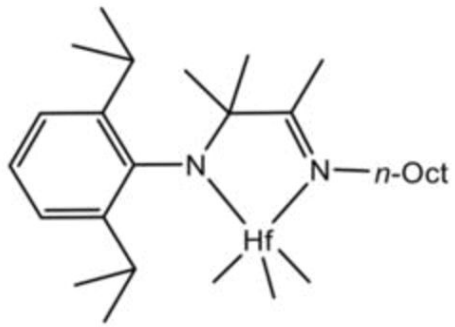
（触媒１２）

。

【０２０６】

（触媒１３）は、Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ（Ｗａｓｈｉｎｇｔｏｎ，ＤＣ，Ｕｎｉｔｅｄ　Ｓｔａｔｅｓ），４３（１９），７９０３－７９０４（２０１０）の教示に従って調製することができ、以下の構造を有する：

【化４９】



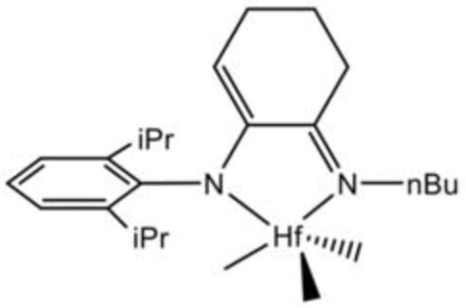
（触媒１３）

。

【０２０７】

（触媒１４）は、ＷＯ２０１１／１０２９８９（Ａ１）の教示に従って調製することができ、以下の構造を有する：

【化５０】



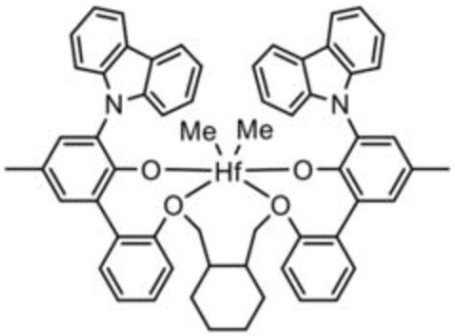
（触媒１４）

。

【０２０８】

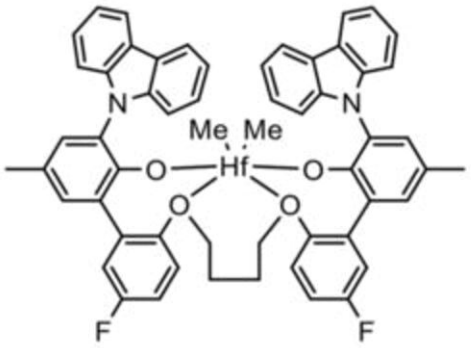
（触媒１５）は、米国特許第８，１０１，６９６（Ｂ２）の教示に従って調製するこ

とができ、以下の構造を有する：
【化５１】



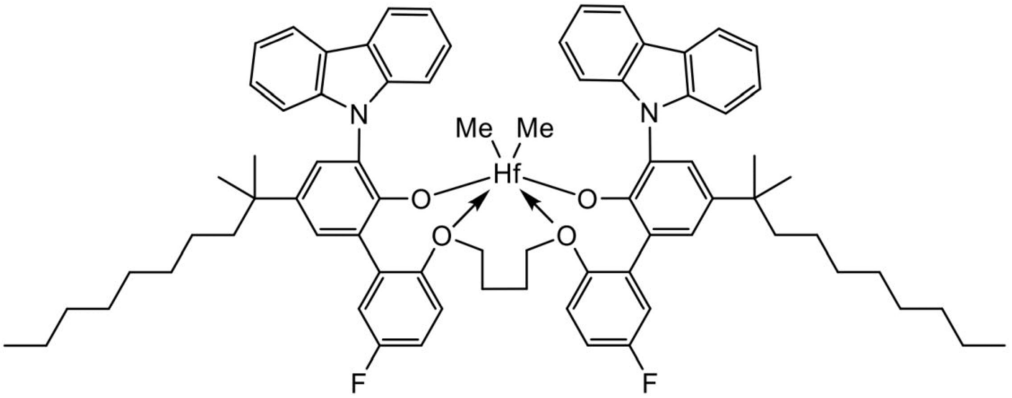
（触媒１５）

。
【０２０９】
（触媒１６）は、ＷＯ２０１８／１７０１３８（Ａ１）の教示に従って調製することができ、以下の構造を有する：
【化５２】



（触媒１６）

。
【０２１０】
（触媒１７）は、ＷＯ２０１８／１７０１３８（Ａ１）の教示に従って調製することができ、以下の構造を有する：
【化５３】



（触媒１７）

。
【０２１１】
特定の実施形態では、（Ｃ）触媒成分は、プロ触媒および助触媒を含む。これらの実施形態では、プロ触媒は、助触媒（活性化剤）、好ましくはカチオン形成助触媒、強ルイス酸、またはそれらの組み合わせと組み合わせることによって活性化されて、活性触媒組成物を形成することができる。

【０２１２】
好適なカチオン形成助触媒としては、金属オレフィン重合錯体について当該技術分野において以前から知られているものが挙げられる。例には、中性ルイス酸、例えばＣ$_{1～30}$ヒドロカルビル置換１３族化合物、特にトリ（ヒドロカルビル）ホウ素化合物および各ヒドロカルビルもしくはハロゲン化ヒドロカルビル中に１～１０個の炭素を有するそのハロゲン化（過ハロゲン化を含む）誘導体、より特にペルフルオロ化トリ（アリール）ホウ素化合物、およびとりわけトリス（ペンタフルオロ－フェニル）ボラン；非ポリマー性、相溶性、非配位性、イオン形成性化合物（酸化条件下でのそのような化合物の使用を含む）、特に相溶性、非配位性アニオンのアンモニウム塩、ホスホニウム塩、オキソニウム塩、カルボニウム塩、シリリウム塩もしくはスルホニウム塩、または相溶性、非配位性アニオンのフェロセニウム塩、鉛塩もしくは銀塩の使用；ならびに前述のカチオン形成助触媒および技法の組み合わせが挙げられる。前述の活性化助触媒および活性化技術は、オレフィン重合用の種々の金属錯体に関して以下の参考文献中で以前に教示されている：ＥＰ－Ａ－２７７，００３、米国特許第５，１５３，１５７号、同第５，０６４，８０２号、同第５，３２１，１０６号、同第５，７２１，１８５号、同第５，３５０，７２３号、同第５，４２５，８７２号、同第５，６２５，０８７号、同第５，８８３，２０４号、同第５，９１９，９８３号、同第５，７８３，５１２号、ＷＯ９９／１５５３４、およびＷＯ９９／４２４６７。

【０２１３】
中性ルイス酸の組み合せ、特に各アルキル基中に１～４個の炭素を有するトリアルキルアルミニウム化合物および各ヒドロカルビル基中に１～２０個の炭素を有するハロゲン化トリ（ヒドロカルビル）ホウ素化合物、特にトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランの組み合せ、このような中性ルイス酸混合物とポリマーまたはオリゴマーアルモキサンとのさらなる組み合わせ、および単一の中性ルイス酸、特にトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランとポリマーまたはオリゴマーアルモキサンとの組み合わせを、活性化助触媒として使用することができる。金属錯体：トリス（ペンタフルオロフェニル－ボラン：アルモキサン）の例示的なモル比は、１：１：１～１：５：２０、例えば１：１：１．５～１：５：１０である。

【０２１４】
本開示の一実施形態では助触媒として有用な好適なイオン形成性化合物は、プロトンを供与することができるブレンステッド酸であるカチオン、および相溶性の非配位性アニオン、Ａ$^{-}$を含む。本明細書で使用されるとき、「非配位性」という用語は、４族金属含有前駆体錯体およびそれから誘導される触媒誘導体に配位しないか、またはそのような錯体に弱く配位するだけで、それによって、中性ルイス塩基によって置き換えられるには十分に不安定なままである、アニオンまたは物質を指す。非配位性アニオンは、カチオン性金属錯体中で電荷均衡アニオンとして機能するときに、アニオン性置換基またはそのフラグメントを該カチオンに移動させず、それによって中性錯体を形成しないアニオンを具体的に指す。「相溶性アニオン」は、最初に形成された錯体が分解したときに中性まで分解せず、所望のその後の重合または錯体の他の用途を妨げないアニオンである。

【０２１５】
好適なアニオンは、２つの成分が組み合わされるときに形成され得る活性触媒種（金属カチオン）の電荷を均衡させることができる電荷保有金属または半金属コアを含む単一配位錯体を含有するものである。また、該アニオンは、オレフィン系、ジオレフィン系およびアセチレン系不飽和化合物、または他の中性ルイス塩基、例えばエーテルまたはニトリルによって置換されるのに十分に不安定であるべきである。好適な金属としては、アルミニウム、金および白金が挙げられるが、これらに限定されない。好適な半金属としては、ホウ素、リン、およびケイ素が挙げられるが、これらに限定されない。単一の金属原子または半金属原子を含む配位錯体を含むアニオンを含有する化合物は、もちろんよく知られており、そして多くの、特にアニオン部分に単一のホウ素原子を含有するこのような化合物は市販されている。

【０２１６】
一態様では、好適な助触媒は、以下の一般式：
（Ｌ＊－Ｈ）$_g^+$（Ａ）$^{g-}$、によって表すことができ、式中、
Ｌ＊は、中性ルイス塩基であり、
（Ｌ＊－Ｈ）$^+$は、Ｌ＊の共役ブレンステッド酸であり、
Ａ$^{g-}$は、ｇ－の電荷を有する非配位性の相溶性アニオンであり、ｇは１～３の整数である。
【０２１７】
より詳細には、Ａ$^{g-}$は、式：［Ｍ’Ｑ$_4$］－に相当し、式中、
Ｍ’は、＋３の形式的な酸化状態のホウ素またはアルミニウムであり、
Ｑは、各出現ごとに独立して、ヒドリド、ジアルキルアミド、ハロゲン化物、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシド、ハロ置換ヒドロカルビル、ハロ置換ヒドロカルビルオキシ、およびハロ置換シリルヒドロカルビルラジカル（過ハロゲン化ヒドロカルビル－過ハロゲン化ヒドロカルビルオキシ－および過ハロゲン化シリルヒドロカルビルラジカルを含む）から選ばれ、各Ｑは、１回以下の出現において、Ｑがハロゲン化物であるという条件で、最大２０個の炭素を有する。好適なヒドロカルビルオキシドＱ基の例は、米国特許第５，２９６，４３３号に開示されている。
【０２１８】
例示的な実施形態では、ｇは１である、すなわち、対イオンは、単一の負電荷を有し、Ａ$^-$である。本開示の触媒の調製において特に有用であるホウ素を含む活性化助触媒は、以下の一般式：
（Ｌ＊－Ｈ）$^+$（ＢＱ$_4$）$^-$によって表すことができ、式中、
Ｌ＊は前に定義した通りであり、
Ｂは、３の形式的なホルマール酸化状態のホウ素であり、
Ｑは、最大２０個の非水素原子のヒドロカルビル－、ヒドロカルビルオキシ－、フッ素化ヒドロカルビル－、フッ素化ヒドロカルビルオキシ－、またはフッ素化シリルヒドロカルビル基である（但し、１度限りにおいて、Ｑはヒドロカルビルである）。
【０２１９】
特に有用なルイス塩基塩は、アンモニウム塩であり、より好ましくは、１つ以上のＣ$_{12～40}$アルキル基を含有するトリアルキル－アンモニウム塩である。この態様では、例えば、各出現におけるＱは、フッ素化アリール基、特にペンタフルオロフェニル基であり得る。
【０２２０】
本開示の改善された触媒の調製において活性化助触媒として使用され得るホウ素化合物の例示的であるが、限定されない例としては、三置換アンモニウム塩、例えば、
トリメチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
トリエチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
トリプロピルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
トリ（ｎ－ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
トリ（ｓｅｃ－ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウムｎ－ブチルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウムベンジルトリス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（４－（ｔ－ブチルジメチルシリル）－２，３，５，６テトラフルオロフェニル）ボレート、
Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（４－（トリイソプロピルシリル）－２，３，５，６－テトラフルオロフェニル）ボレート、
Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウムペンタフルオロフェノキシトリス（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キス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
　Ｎ、Ｎ－ジメチル－２，４，６－トリメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート。
　ジメチルオクタデシルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
　メチルジオクタデシルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート。
　多くのジアルキルアンモニウム塩、例えば、
　ジ－（ｉ－プロピル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
　メチルオクタデシルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
　メチルオクタドデシルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、および
　ジオクタデシルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；
　様々な三置換ホスホニウム塩、例えば、
　トリフェニルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
　メチルジオクタデシルホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、および
　トリ（２，６－ジメチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート；
　二置換オキソニウム塩、例えば、
　ジフェニルオキソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
　ジ（ｏ－トリル）オキソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート。
　ジ（オクタデシル）オキソニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
ならびに
　二置換スルホニウム塩、例えば、
　ジ（ｏ－トリル）スルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、および
　メチルコタデシルスルホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートが挙げられる。

【０２２１】

　本開示のこの態様に加えて、有用な（Ｌ＊－Ｈ）$^{+}$カチオンの例には、メチルジオクタデシルアンモニウムカチオン、ジメチルオクタデシルアンモニウムカチオン、および１または２個のＣ$_{14～18}$アルキル基を含有するトリアルキルアミンの混合物から誘導されるアンモニウムカチオンが含まれるが、これらに限定されない。

【０２２２】

　他の好適なイオン形成性活性化助触媒は、カチオン性酸化剤の塩と、下記式：
（Ｏｘ$^{h+}$）$_{g}$（Ａ$^{g-}$）$_{h}$で表される非配位性の相溶性アニオンとを含み、式中、
　Ｏｘ$^{h+}$は、ｈ＋の電荷を有するカチオン性酸化剤であり、
　ｈは、１～３の整数であり、
　Ａ$^{g-}$およびｇは、先に定義した通りである。

【０２２３】

　カチオン性酸化剤の例としては、フェロセニウム、ヒドロカルビル置換フェロセニウム、Ａｇ$^{+}$、またはＰｂ$^{+2}$が挙げられる。Ａ$^{g-}$の特に有用な例は、ブレンステッド酸含有活性化助触媒に関して以前に定義されたアニオン、特にテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである。

【０２２４】

　他の好適なイオン形成性活性化助触媒は、カルベニウムイオンの塩と以下の式：
［Ｃ］$^{+}$Ａ$^{-}$で表される非配位性の相溶性アニオンである化合物であることができ、
　式中、
　［Ｃ］$^{+}$は、Ｃ$_{1～20}$カルベニウムイオンであり、
　これは、－１の電荷を有する非配位性の相溶性アニオンである。例えば、うまく機能

する１つのカルベニウムイオンは、トリチルカチオン、すなわちトリフェニルメチリウムである。

【０２２５】

さらなる好適なイオン形成性活性化助触媒は、シリリウムイオンの塩と以下の式：

$(Q^1{}_3Si)^+A^-$で表される非配位性の相溶性アニオンである化合物を含み、

式中、

Q^1は、$C_{1～10}$ヒドロカルビルであり、A^-は先に定義した通りである。

【０２２６】

好適なシリリウム塩活性化助触媒としては、トリメチルシリルテトラキスペンタフルオロフェニルボレート、トリエチルシリリウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート、およびそれらのエーテル置換付加物が挙げられる。シリリウム塩は、以前にＪ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．Ｃｈｅｍ．Ｃｏｍｍ．１９９３，３８３－３８４、ならびにＬａｍｂｅｒｔ，Ｊ．Ｂ．，ｅｔ　ａｌ．，Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌｌｉｃｓ　１９９４，１３，２４３０－２４４３に概ね開示されている。付加重合触媒用の活性化助触媒としての上のシリリウム塩の使用は、米国特許第５，６２５，０８７号にも記載されている。

【０２２７】

アルコール、メルカプタン、シラノール、およびオキシムと、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランとの特定の錯体も有効な触媒活性化剤であり、本開示に従って使用することができる。そのような助触媒は米国特許第５，２９６，４３３号に開示されている。

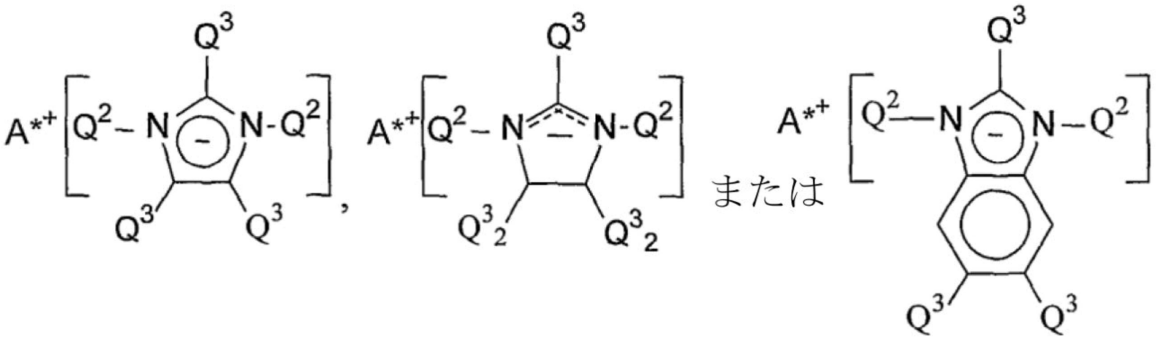
【０２２８】

本明細書での使用に適した活性化助触媒はまた、ポリマーまたはオリゴマーアルモキサン（アルミノキサンとも呼ばれる）、特にメチルアルモキサン（ＭＡＯ）、トリイソブチルアルミニウム変性メチルアルモキサン（ＭＭＡＯ）、またはイソブチルアルモキサン；ルイス酸変性アルモキサン、特に、各ヒドロカルビルまたはハロゲン化ヒドロカルビル基中に１～１０個の炭素を有する、過ハロゲン化トリ（ヒドロカルビル）アルミニウム－または過ハロゲン化トリ（ヒドロカルビル）ホウ素変性アルモキサン、およびとりわけ、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン変性アルモキサンも含む。このような助触媒は、米国特許第６，２１４，７６０号、同第６，１６０，１４６号、同第６，１４０，５２１号、および同第６，６９６，３７９号に以前に開示されている。

【０２２９】

米国特許第６，３９５，６７１号にさらに開示されている、一般に膨張アニオンと呼ばれる非配位性アニオンを含む助触媒の部類は、オレフィン重合のために本開示の金属錯体を活性化するために好適に用いられ得る。一般に、これらの助触媒（イミダゾリド、置換イミダゾリド、イミダゾリニド、置換イミダゾリニド、ベンズイミダゾリド、または置換ベンズイミダゾリドアニオンを有するものによって例示される）は、以下のように表すことができる。

【化５４】



式中、

A^{*+}はカチオン、特にプロトン含有カチオンであり、１または２個の$C_{10～40}$アルキル基を含有するトリヒドロカルビルアンモニウムカチオン、特にメチルジ（$C_{14～2}$

０アルキル）アンモニウムカチオンであることができ、
　Q^3は、各出現ごとに独立して、水素、または水素を含まない最大３０個の原子のハロ、ヒドロカルビル、ハロカルビル、ハロヒドロカルビル、シリルヒドロカルビル、またはシリル（例えば、モノ－、ジ－およびトリ（ヒドロカルビル）シリル）基、例えば、Ｃ１～２０アルキルなどであり、
　Q^2は、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、またはトリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）である。
【０２３０】
　これらの触媒活性化剤の例には、以下のもののトリヒドロカルビルアンモニウム塩、特にメチルジ（Ｃ１４～２０アルキル）アンモニウム塩が挙げられる：
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）イミダゾリド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）－２－ウンデシルイミダゾリド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）－２－ヘプタデシルイミダゾリド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）－４，５－ビス（ウンデシル）イミダゾリド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）－４，５－ビス（ヘプタデシル）イミダゾリド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）イミダゾリニド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）－２－ウンデシルイミダゾリニド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）－２－ヘプタデシルイミダゾリニド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）－４，５－ビス（ウンデシル）イミダゾリニド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）－４，５－ビス（ヘプタデシル）イミダゾリニド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）－５，６－ジメチルベンズイミダゾリド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）－５，６－ビス（ウンデシル）ベンズイミダゾリド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）イミダゾリド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）－２－ウンデシルイミダゾリド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）－２－ヘプタデシルイミダゾリド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）－４，５－ビス（ウンデシル）イミダゾリド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）－４，５－ビス（ヘプタデシル）イミダゾリド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）イミダゾリニド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）－２－ウンデシルイミダゾリニド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）－２－ヘプタデシルイミダゾリニド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）－４，５－ビス（ウンデシル）イミダゾリニド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）－４，５－ビス（ヘプタデシル）イミダゾリニド、
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）－５，６－ジメチルベンズイミダゾリド、および
　ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）－５，６－ビス（ウンデシル）ベンズイミダゾリド。

【０２３１】
他の活性剤としては、トリス（２，２’，２”－ノナフルオロビフェニル）フルオロアルミネートなどのＰＣＴ公開ＷＯ９８／０７５１５に記載されているものが挙げられる。活性化剤の組み合わせ、例えば、アルモキサンとイオン化活性化剤との組み合わせもまた本開示によって企図されており、例えば、ＥＰ－Ａ－０５７３１２０、ＰＣＴ公開ＷＯ９４／０７９２８およびＷＯ９５／１４０４４、ならびに米国特許第５，１５３，１５７号および同第５，４５３，４１０号を参照されたい。例えば、そして一般論として、ＷＯ９８／０９９９６は、過塩素酸塩、過ヨウ素酸塩およびヨウ素酸塩（それらの水和物を含む）を用いて触媒化合物を活性化することを記載している。ＷＯ９９／１８１３５は、有機ホウ素アルミニウム活性剤の使用を記載している。ＷＯ０３／１０１７１は、ブレンステッド酸とルイス酸との付加物である触媒活性化剤を開示している。触媒化合物を活性化するための他の活性剤または方法は、例えば、米国特許第５，８４９，８５２号、同第５，８５９，６５３号、および同第５，８６９，７２３号に、ＥＰ－Ａ－６１５９８１に、ならびにＰＣＴ公開ＷＯ９８／３２７７５に記載されている。本開示によれば、前述の触媒活性化剤の全てならびに遷移金属錯体触媒用の他の任意の既知の活性化剤を、単独でまたは組み合わせて用いられ得る。しかしながら、一態様では、助触媒はアルモキサンを含まなくてもよい。別の態様では、例えば、助触媒は、本明細書に開示されるように、いかなる具体的に命名された活性剤または活性剤の部類も含まないことがあり得る。

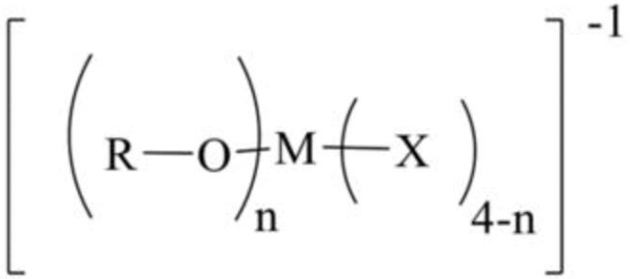
【０２３２】
さらなる態様では、用いられるプロ触媒／助触媒のモル比は、一般に、１：１０，０００～１００：１、例えば１：５０００～１０：１、または１：１０００～１：１の範囲である。アルモキサンは、活性化助触媒としてそれ自体で使用されるとき、大量に、一般にモル基準で金属錯体の量の少なくとも１００倍の量で用いられ得る。

【０２３３】
活性化助触媒として使用される場合、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランは、一般に０．５：１～１０：１、例えば１：１～６：１および１：１～５：１の金属錯体に対するモル比で用いられ得る。残りの活性化助触媒は、一般に金属錯体とほぼ等モル量で用いられる。

【０２３４】
本開示の例示的実施形態では、助触媒は［（$C_{16\sim18}H_{33\sim37}$）$_2CH_3NH$］テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート塩である。

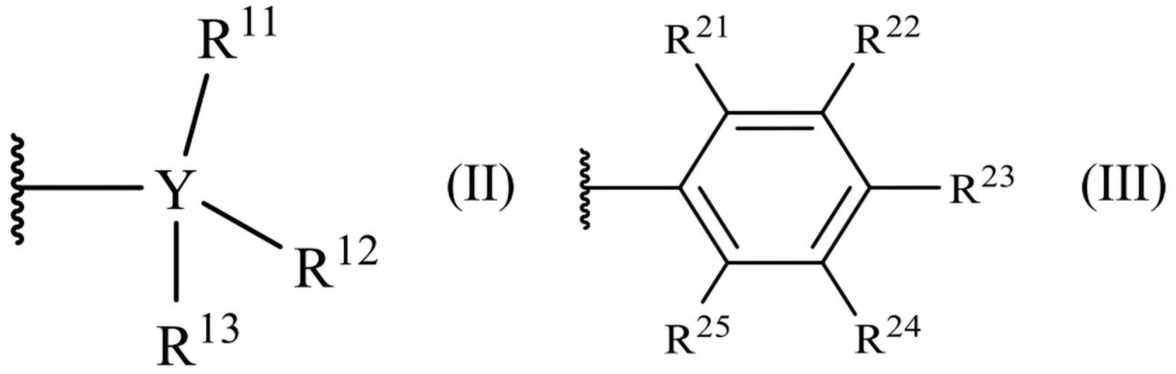
【０２３５】
好適な助触媒にはまた、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる、米国仮特許出願第６２６５０４２３号、同第６２６５０４１２号、および同第６２６５０４５３号に開示のものが挙げられる。そのような助触媒には、アニオンおよび対カチオンを含むイオン性錯体のものが挙げられ、アニオンが、以下の構造を有し、

【化５５】



式中、Ｍが、アルミニウム、ホウ素、またはガリウムであり、ｎが、２、３、または４であり、各Ｒが、独立して、ラジカル（ＩＩ）およびラジカル（ＩＩＩ）からなる群から選択され、

【化５６】

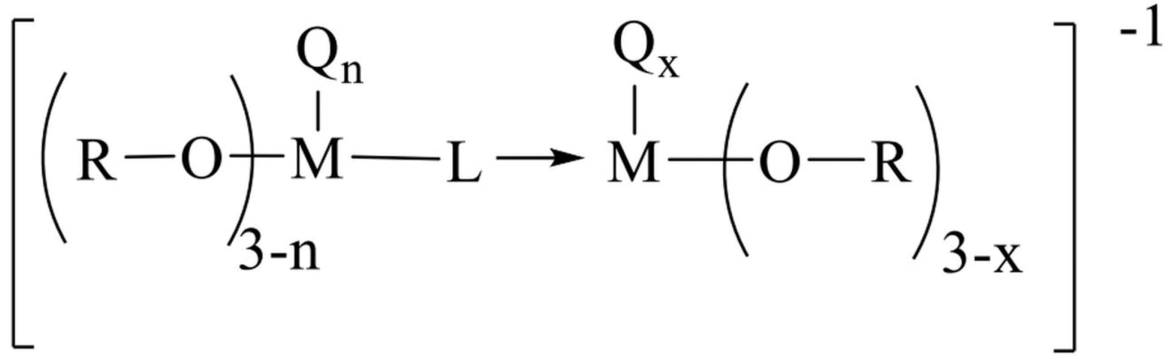


各Ｙが、独立して、炭素またはケイ素であり、各Ｒ^{11}、Ｒ^{12}、Ｒ^{13}、Ｒ^{21}、Ｒ^{22}、Ｒ^{23}、Ｒ^{24}、およびＲ^{25}が、独立して（Ｃ$_1$～Ｃ$_{40}$）アルキル、（Ｃ$_6$～Ｃ$_{40}$）アリール、－ＯＲ^{C}、－Ｏ－、－ＳＲ^{C}、－Ｈ、または－Ｆから選択され、Ｒが、ラジカル（ＩＩＩ）に従ったラジカルであるとき、ハロゲン置換Ｒ$^{21～25}$のうちの少なくとも１つが、（Ｃ$_1$～Ｃ$_{40}$）アルキル、ハロゲン置換（Ｃ$_6$～Ｃ$_{40}$）アリール、または－Ｆであるが、ただし、各Ｒが、ラジカル（ＩＩ）であり、Ｙが、炭素であるとき、Ｒ$^{11～13}$のうちの少なくとも１つが、ハロゲン置換（Ｃ$_1$～Ｃ$_{40}$）アルキル、ハロゲン置換（Ｃ$_6$～Ｃ$_{40}$）アリール、もしくは－Ｆであるか、または、Ｍが、アルミニウムであり、ｎが、４であり、各Ｒが、ラジカル（ＩＩ）であり、各Ｙが、炭素であるとき、各Ｒの各Ｒ^{11}、Ｒ^{12}、およびＲ^{13}が、ハロゲン置換（Ｃ$_1$～Ｃ$_{40}$）アルキル、ハロゲン置換（Ｃ$_6$～Ｃ$_{40}$）アリール、もしくは－Ｆであるか、または各ＲのＲ^{11}、Ｒ^{12}、およびＲ^{13}のハロゲン原子の総数が、少なくとも６であることを条件とし、各Ｘが、ハロゲン置換（Ｃ$_1$～Ｃ$_{20}$）アルキル、（Ｃ$_1$～Ｃ$_{20}$）アルキル、ハロゲン置換（Ｃ$_6$～Ｃ$_{40}$）アリール、（Ｃ$_6$～Ｃ$_{40}$）アリール、トリフラート、または－Ｓ（Ｏ）$_3$から独立して選択される単座配位子であり、任意選択で、２つのＲ基が、共有結合しており、各Ｒ^{N}およびＲ^{C}が、独立して、（Ｃ$_1$～Ｃ$_{30}$）ヒドロカルビルまたは－Ｈである。

【０２３６】

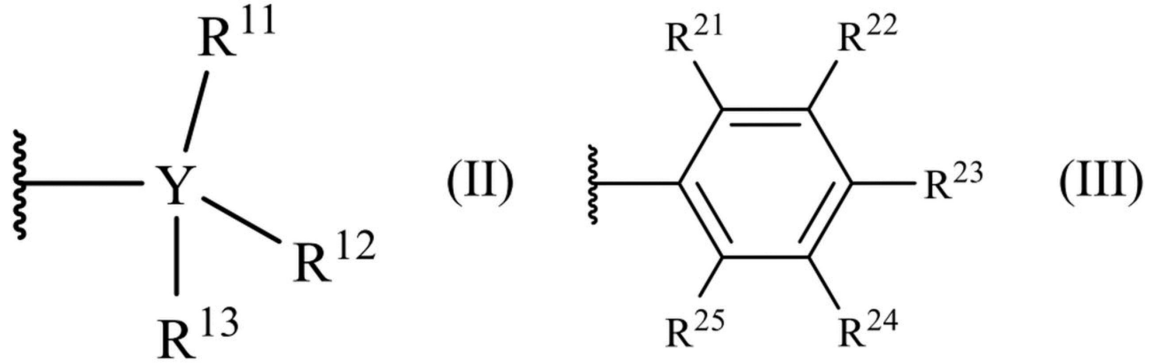
そのような助触媒には、アニオンおよび対カチオンを含む二金属性活性化剤錯体がさらに挙げられ、アニオンが、以下の構造を有し、

【化５７】



式中、各Ｍが、独立して、アルミニウム、ホウ素、またはガリウムであり、Ｌが、少なくとも２つのルイス塩基性部位を有する種から選択され、各Ｑが、独立して、単座配位子であり、ｎが、０、１、または２であり、ｎが０であるとき、Ｑが存在せず、ｘが、０、１、または２であり、ｘが、０であるとき、Ｑが存在せず、各Ｒが、独立して、ラジカル（ＩＩ）およびラジカル（ＩＩＩ）からなる群から選択され、

【化５８】

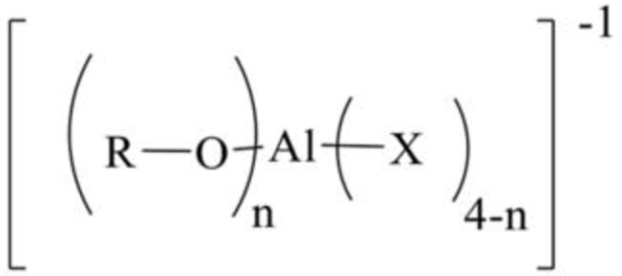


各Ｙが、独立して、炭素またはケイ素であり、各Ｒ^{11}、Ｒ^{12}、Ｒ^{13}、Ｒ^{21}、Ｒ^{22}、Ｒ^{23}、Ｒ^{24}、およびＲ^{25}が、独立して、（Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{40}$）アルキル、（Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{40}$）アリール、－Ｈ、－ＮＲ$^{N}_{2}$、－ＯＲ^{C}、－ＳＲ^{C}、またはハロゲンから選択され、Ｒが、ラジカル（ＩＩ）であるとき、Ｒ$^{11～13}$のうちの少なくとも１つが、過ハロゲン化（Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{40}$）アルキル、過ハロゲン化（Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{40}$）アリール、または－Ｆであり、Ｒが、ラジカル（ＩＩＩ）であるとき、Ｒ$^{21～25}$のうちの少なくとも１つが、過ハロゲン化（Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{40}$）アルキル、過ハロゲン化（Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{40}$）アリール、または－Ｆであり、任意選択で、ｎが０または１であるとき、２つのＲ基が共有結合しており、Ｒ^{N}またはＲ^{C}が、独立して、（Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{30}$）ヒドロカルビルまたは－Ｈである。

【０２３７】

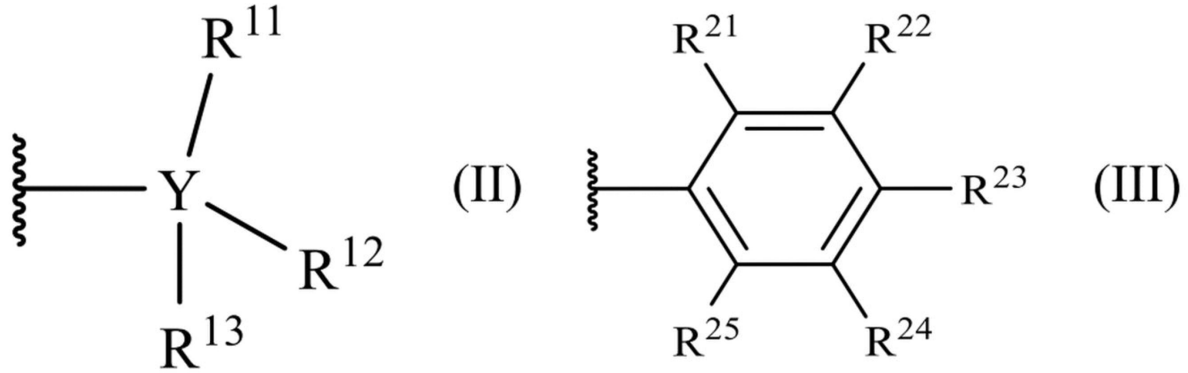
そのような助触媒には、アニオンおよび対カチオンを含む金属性活性化剤錯体がさらに挙げられ、アニオンが、以下の構造を有し、

【化５９】



式中、ｎが、０、または１であり、各Ｒが、独立して、ラジカル（ＩＩ）およびラジカル（ＩＩＩ）からなる群から選択され、

【化６０】



各Ｙが、独立して、炭素またはケイ素であり、各Ｒ^{11}、Ｒ^{12}、Ｒ^{13}、Ｒ^{21}、Ｒ^{22}、Ｒ^{23}、Ｒ^{24}、およびＲ^{25}が、独立して、（Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{40}$）アルキル、ハロゲン置

換（Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{40}$）アルキル、（Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{40}$）アリール、ハロゲン置換（Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{40}$）アリール、－ＯＲ^{C}、－ＳＲ^{C}、－Ｈ、－Ｆ、またはＣｌから選択され、Ｒ$^{11～13}$のうちの少なくとも１つおよびＲ$^{21～25}$のうちの１つが、ハロゲン置換（Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{40}$）アルキル、ハロゲン置換（Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{40}$）アリール、または－Ｆであり、各Ｘが、ハロゲン置換（Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{20}$）アルキル、またはハロゲン置換（Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{40}$）アリールから独立して選択された単座配位子であり、任意選択で、２つのＸ基が、共有結合しており、各Ｒ^{C}が、独立して、ハロゲン置換（Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{30}$）ヒドロカルビルであるが、ただし、対カチオンが、（Ｐｈ）$_{3}$Ｃ$^{+}$であるとき、アニオンが、Ａｌ（Ｃ$_{6}$Ｆ$_{5}$）$_{4}$であることを条件とする。

【０２３８】

用途および最終使用

本開示のテレケリックポリオレフィンは、鋳造、ブロー、カレンダー、または押し出しプロセスによって調製された物体；ブロー成形、射出成形、または回転成形物品などの成形物品；押し出し物；繊維；および織布または不織布を含む、有用な物品を製造するための多様な従来の製造プロセスで用いることができる。本開示のテレケリックポリオレフィンを含む組成物は、限定されないが、他の天然または合成ポリマー、油、ＵＶ安定剤、顔料、粘着付与剤、充填剤（タルク、炭酸カルシウム、ガラス繊維、炭素繊維など）、添加剤、炭酸カルシウムまたは炭酸マグネシウム、それらの脂肪酸および塩などの強化剤、難燃性添加剤、スコーチ抑制剤、抗酸化剤、安定剤、着色剤、増量剤、カーボンブラック、架橋剤、発泡剤、酸化亜鉛またはステアリン酸亜鉛などの活性化剤、シリカ、ケイ酸アルミニウム、ジカルボン酸のジアルキルエステルなどの可塑剤、劣化防止剤、軟化剤、ワックス、（ポリ）アルコール、（ポリ）アルコールエーテル、ポリエステル、金属塩、捕捉剤、核剤、安定性制御剤、難燃剤、潤滑剤、加工助剤、押し出し助剤、ならびに化学防護剤がさらに挙げられ得る。

【０２３９】

特に有用なのものは、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンを含む硬化性配合物である。いくつかの実施形態では、式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンを含む硬化性配合物は、架橋剤を必要とせずに、ｅビーム照射（電子ビーム照射）を介して硬化され得る。さらなる実施形態では、硬化性配合物は、架橋剤をさらに含み、また、助剤、硬化添加剤、スコーチ抑制剤、および／または促進剤を含み得る。架橋剤をさらに含む硬化性配合物は、ｅビーム照射を介した硬化によってレオロジーを改変することができる。

【０２４０】

好適な架橋剤の非限定的な例には、過酸化物；フェノール；アジド；アルデヒド－アミン反応生成物；置換尿素；置換グアニジン；置換キサントゲン酸塩；置換ジチオカルバメート；チアゾール、スルフェンアミド、チウラムジスルフィド、パラキノンジオキシム、ジベンゾパラキノンジオキシム、硫黄などの硫黄含有化合物；イミダゾール；シラン；亜鉛、マグネシウム、および鉛酸化物などの金属酸化物；ｐ－キノン－ジオミシムおよびｐ，ｐ’－ジベンゾイルキノン－ジオキシムなどのジニトロソ化合物；ならびにヒドロキシメチルまたはハロメチル官能基を含有するフェノール－ホルムアルデヒド樹脂、ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。これらの架橋剤のうちのいずれかの適合性は、調合の分野の当業者には周知であるように、ポリマーの選択によって大きく支配される。

【０２４１】

架橋剤は、過酸化アルキル、過酸化アリール、過酸化エステル、過酸化炭酸塩、過酸化ジアシル、過酸化ケタール、環式過酸化物、過酸化ジアルキル、過酸化エステル、過酸化二炭酸塩、またはそれらの２つ以上の組み合わせを含むがこれらに限定されない、１つ以上の有機過酸化物を含み得る。過酸化物の例には、ジ－ｔｅｒｔブチル過酸化物、過酸化ジクミル、ジ（３，３，５－トリメチルヘキサノイル）ペルオキシド、ｔ－ブチルペルオキシピバレート、ｔ－ブチルペルオキシネオデカノエート、ジ（ｓｅｃ－ブチル）ペルオキシジカーボネート、ｔ－アミルペルオキシネオデカノエート、１，１－ジ－ｔ－ブチルペルオキシ－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、ｔ－ブチル－クミルペルオキシ

ド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチル－ペルオキシ）ヘキサン、１，３－ビス（ｔｅｒｔ－ブチル－ペルオキシル－イソプロピル）ベンゼン、またはそれらの組み合わせが挙げられるがこれらに限定されない。例示的な架橋剤は、Ａｒｋｅｍａから商品名ＬＵＰＥＲＯＸ（登録商標）、またはＡｋｚｏ　Ｎｏｂｅｌから商品名ＴＲＩＧＯＮＯＸ（登録商標）で市販されている過酸化ジクミルである。さらなる例示的な架橋剤は、Ｖａｎｄｅｒｂｉｌｔ　ＣｈｅｍｉｃａｌｓからのＶＡＲＯＸ（登録商標）ＤＢＰＨ－５０である。架橋剤が過酸化物であるとき、ステアリン酸およびＺｎＯなどの特定の加工助剤および硬化活性化剤も使用することができる。

【０２４２】

過酸化物系硬化剤を使用するとき、共活性化剤、または助剤を過酸化物系硬化剤と組み合わせて使用してもよい。好適な助剤には、トリメチロールプロパントリアクリレート（ＴＭＰＴＡ）、トリメチロールプロパントリメタクリレート（ＴＭＰＴＭＡ）、トリアリルシアヌレート（ＴＡＣ）、トリアリルイソシアヌレート（ＴＡＩＣ）、および１，４－フェニレンジマレイミド（ＴＣＩ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓから入手可能）が挙げられるが、これらに限定されない。

【０２４３】

好適な助剤には、参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれる、ＷＯ２０１９／０００３１１およびＷＯ２０１９／０００６５４に開示のアルケニル官能性単環式オルガノシロキサンがさらに挙げられるが、これらに限定されない。例えば、助剤は、式［Ｒ１，Ｒ２ＳｉＯ２／２］ｎ（式中、下付き文字ｎが、３以上の整数であり、各Ｒ１が、独立して、（Ｃ２～Ｃ４）アルケニルまたはＨ２Ｃ＝Ｃ（Ｒ１ａ）－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－（ＣＨ２）ｍ－であり、Ｒ１ａが、Ｈまたはメチルであり、下付き文字ｍが、１～４の整数であり、各Ｒ２が、独立して、Ｈ、（Ｃ１～Ｃ４）アルキル、フェニル、またはＲ１である）の単環式オルガノシロキサンであり得る。そのような単環式オルガノシロキサンの例には、２，４，６，８－テトラメチル－２，４，６，８－テトラビニルシクロテトラシロキサン、２，４，６－トリメチル－２，４，６－トリビニル－シクロトリシロキサン、またはそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【０２４４】

スコーチ抑制剤／遅延剤は、早期硬化を阻害する分子、またはそのような分子の集合である。スコーチ抑制剤／遅延剤の例は、ヒンダードフェノール、セミヒンダードフェノール、ＴＥＭＰＯ、ＴＥＭＰＯ誘導体、１，１－ジフェニルエチレン、２，４－ジフェニル－４－メチル－１－ペンテン（アルファ－メチルスチレンダイマーまたはＡＭＳＤとも呼ばれる）、およびＵＳ６２７７９２５（Ｂ１）、第２欄第６２行～第３欄第４６行に記載されているアリル含有化合物である。

【０２４５】

好適な架橋剤には、元素硫黄などの硫黄系ものが挙げられる。硫黄系硬化剤を用いるとき、アミン、ジスルフィド、グアニジン、チオ尿素、チアゾール、チウラム、スルフェンアミド、ジチオカルバメート、キサントゲン酸塩、４，４’－ジチオジモルホリン、チウラムジ－およびポリスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、および２－モルホリノ－ジチオベンゾチアゾール、テトラメチルチウラムジスルフィド（ＴＭＴＤ）、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド（ＤＰＴＴ）、２－メルカプトベンゾチアゾール（ＭＢＴ）、２－メルカプトベンゾチアゾレートジスルフィド（ＭＢＴＳ）、亜鉛－２－メルカプトベンゾチアゾレート（ＺＭＢＴ）、亜鉛ジエチルジチオカルバメート亜鉛（ＺＤＥＣ）、亜鉛ジブチルジチオカルバメート（ＺＤＢＣ）、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド（ＤＰＴＴ）、Ｎ－ｔ－ブチルベンゾチアゾール－２－スルファンアミド（ＴＢＢＳ）、およびそれらの混合物などの促進剤および硬化活性化剤も同様に使用することができる。

【０２４６】

追加の架橋剤には、フェノール樹脂、アジド、アルデヒド－アミン反応生成物、ビニルシラン、ヒドロシリル化剤、置換尿素、置換グアニジン、置換キサントゲン酸塩、置換

ジチオカルバメート、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。架橋剤は、任意選択の助剤を伴うフェノール系硬化剤もしくは過酸化物硬化剤、またはヒドロシリル化触媒を伴うヒドロシリル化架橋剤、または任意選択の助剤アルミナ三水和物（「ＡＴＨ」）を伴うジブチルスズジラウレート（「ＤＢＴＤＬ」）であってよい。一般的な工業用触媒は、H_2PtCl_6である「Ｓｐｅｉｅｒの触媒」、およびアルケンで安定化された白金（０）触媒であるＫａｒｓｔｅｄｔの触媒である。

【０２４７】

架橋剤が使用されるとき、架橋は、硬化性配合物中の架橋剤を活性化することによって誘導され得る。架橋剤は、その分解温度より上の温度にそれを曝すことによって活性化され得る。温度範囲は、８０℃～２７５℃などの、５０℃～３００℃である。時間は、選択されたポリマーおよび硬化成分に応じて、当業者によって決定され得る。

【０２４８】

あるいは、架橋剤は、架橋剤からフリーラジカルの生成を引き起こす放射線にそれを曝すことによって活性化され得る。好適な放射線の非限定的な例には、ＵＶもしくは可視光線、電子ビーム、またはベータ線、ガンマ線、Ｘ線、もしくは中性子線が挙げられる。放射線は、ポリマー中にラジカルを生成することによって架橋を活性化させると考えられ、これはその後結合し、架橋し得る。放射線量は多くの要因に依存し、当業者によって決定され得る。架橋剤が過酸化ジベンゾイル、クメンヒドロペルオキシド、ジ－ｔ－ブチルペルオキシド、ジアセチルペルオキシド、過酸化水素、ペルオキシジサルフェート、および２，２－ビス（テルブチルペルオキシ（ｔｅｒｂｕｔｙｌｐｅｒｏｘｙ））－２，５－ジメチルヘキサンなどの過酸化物光開始剤であるとき、ＵＶまたは可視光線の活性化が起こり得る。

【０２４９】

いくつかの実施形態では、熱、湿気硬化、および放射線から選択される組み合わせなどの、少なくとも２つの活性化方法を含む二重硬化系を効果的に用いてもよい。例えば、過酸化物架橋剤をシラン架橋剤と併用して、過酸化物架橋剤を放射線と併用して、硫黄含有架橋剤をシラン架橋剤と併用することなどが望ましい場合がある。当業者は、所望の架橋レベル、ポリマーの特性、例えば、分子量、分子量分布、コモノマー含有量、架橋促進助剤、他の添加剤などの存在に基づいて、架橋剤の量を容易に選択することができるであろう。

【０２５０】

テレケリックポリオレフィン含有組成物が、少なくとも部分的に架橋しているとき、架橋の程度は、組成物を特定の期間溶媒に溶解させ、ゲルまたは抽出不可能な成分のパーセントを計算することによって測定することができる。ゲルのパーセントは、通常、架橋レベルの増加と共に増加する。本発明に従った硬化物品では、ゲル含有量パーセントは、０～１００パーセント、または５～１００パーセント、または１０～９５パーセント、または２０～９０パーセント、または３０～８５パーセント、または４０～８０パーセントの範囲が望ましい。

【０２５１】

繊維は、本テレケリックポリオレフィンから調製することができる。調製され得る繊維には、ステープルファイバー、粗麻、多成分繊維、鞘／芯、撚合、およびモノフィラメントが挙げられる。好適な繊維形成プロセスには、米国特許第４，４３０，５６３号、同第４，６６３，２２０号、同第４，６６８，５６６号、および同第４，３２２，０２７号に開示のスピンボンド、メルトブロー技法、米国特許第４，４１３，１１０号に開示のゲルスパン繊維、米国特許第３，４８５，７０６号に開示の織布および不織布、またはポリエステル、ナイロン、もしくは綿などの他の繊維とのブレンド、熱成形物品、異形押し出しもしくは共押し出しを含む押し出し形材、カレンダー成形物品、ならびに延伸、撚合、もしくは捲縮糸もしくは繊維を含むそのような繊維から作製される構造物が挙げられる。本明細書に記載の新しいポリマーはまた、ワイヤーおよびケーブルのコーティング作業、ならびに真空形成作業用のシート押し出し、および射出成形、ブロー成形プロセス、また

は回転成形プロセスの使用を含む、成形物品の形成に有用である。テレケリックポリオレフィンを含む組成物はまた、ポリオレフィン加工の当業者に周知である従来のポリオレフィン加工技法を使用して、前述のものなどの加工物品に形成することができる。

【０２５２】

分散液（水性および非水性の両方）もまた、本テレケリックポリオレフィンまたはそれを含む配合物を使用して形成することができる。

【０２５３】

添加剤およびアジュバントは、本テレケリックポリオレフィンを含む任意の配合物に含まれ得る。好適な添加剤には、粘土、タルク、二酸化チタン、ゼオライト、粉末状金属を含む有機または無機粒子、炭素繊維、窒化ケイ素繊維、鋼線またはメッシュを含む有機または無機繊維、およびナイロンまたはポリエステルコーディング、ナノサイズの粒子、粘土など；粘着付与剤、パラフィン油またはナフテン油を含む油増量剤；ならびに他の天然ポリマーおよび本発明に従った他のポリマーを含む合成ポリマーなどの充填剤が挙げられる。

【０２５４】

本開示のテレケリックポリオレフィンとブレンドするのに好適なポリマーには、天然および合成ポリマーを含む熱可塑性および非熱可塑性ポリマーが挙げられる。そのようなポリマーには、不飽和ポリオレフィン熱プラスチック（ＥＰＤＭ、ポリブタジエンなど）、低い不飽和度を有するかまたはまったく飽和を有さないポリオレフィン熱プラスチック（ＰＥ、ＰＰ、エチレン／アルファ－オレフィンインターポリマー）、他のエラストマー（ＳＢＣ、ＰＶＣ、ＥＶＡ、アイオノマーなど）、および他のエンジニアリング熱プラスチック（スチレン系、ポリアミド、ポリエステルなど）が挙げられる。ブレンド用の例示的なポリマーには、ポリプロピレン（耐衝撃性改質ポリプロピレン、アイソタクチックポリプロピレン、アタクチックポリプロピレン、およびランダムエチレン／プロピレンコポリマーの両方）、（米国特許第６，５４５，０８８号、同第６，５３８，０７０号、同第６，５６６，４４６号、同第５，８４４，０４５号、同第５，８６９，５７５号、および同第６，４４８，３４１号に開示の生成物などの、チーグラー・ナッタＰＥおよびメタロセンＰＥの「反応器内」ブレンド）を含む高圧、フリーラジカルＬＤＰＥ、チーグラー・ナッタＬＬＤＰＥ、複数反応器ＰＥメタロセンＰＥを含む、様々な種類のポリエチレン、エチレン－酢酸ビニル（ＥＶＡ）、エチレン／ビニルアルコールコポリマー、ポリスチレン、耐衝撃性改質ポリスチレン、ＡＢＳ、スチレン／ブタジエンブロックコポリマーおよびそれらの水素化誘導体（ＳＢＳおよびＳＥＢＳ）、エチレン系オレフィンブロックコポリマー（Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙから入手可能な商品名ＩＮＦＵＳＥ（商標）で入手可能なものなど）、プロピレン系オレフィンブロックコポリマー（Ｔｈｅ Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙから入手可能な商品名ＩＮＴＵＮＥ（商標）で入手可能なものなど）、ならびに熱可塑性ポリウレタンが挙げられる。オレフィンプラストマーなどの均一なポリマー、ならびにエチレン／アルファ－オレフィンコポリマーおよび低い不飽和度を有するか不飽和を全く有さないプロピレン系コポリマーなどのエラストマー（例えば、Ｔｈｅ Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙから入手可能なＶＥＲＳＩＦＹ（商標）、Ｔｈｅ Ｄｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ ＣｏｍｐａｎｙからのＥＮＧＡＧＥ（商標）、Ｍｉｔｓｕｉ ＣｈｅｍｉｃａｌｓからのＴＡＦＭＥＲ（商標）、ＥｘｘｏｎＭｏｂｉｌからのＥｘａｃｔ（商標）、およびＥｘｘｏｎＭｏｂｉｌから入手可能なＶＩＳＴＡＭＡＸＸ（商標）の商標名で入手可能なポリマー）はまた、本ポリマーを含むブレンドの成分として有用であり得る。

【０２５５】

好適な最終使用には、フィルム；繊維；歯ブラシの持ち手および器具の持ち手などの柔らかい触感の商品；ガスケットおよび輪郭；接着剤（機能性接着剤、架橋接着剤、ホットメルト接着剤）；履物（靴底および靴中敷きを含む）；自動車内装部品および輪郭；発泡体商品（連続気泡および独立気泡の両方）；高密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、または他のオレフィンポリマーなどの他の熱可塑性ポリマー用の耐衝撃性

改質剤；コーティングされた生地；ホース；導管；目張り；キャップライナー；フローリング；建設または建築部品；木工；コーティング（粉体コーティング、飲料および食品ライナー用の水性コーティング、工業用金属コーティング用の溶剤系コーティング）；防水；太陽光発電用途；ワイヤーおよびケーブル用途；熱可塑性加硫物（ＴＰＶ）用途；ＥＰＤＭ熱硬化性樹脂；封止材、ベルト、コンベヤーベルト、自動車用タイミングベルトなど、ガスケット、衝撃吸収材；タイヤコンパウンド；高充填コンパウンド、サイドウォールおよびトレッドコンパウンド；熱硬化性ゴム用助剤；架橋チューブ；液体（低粘度）反応射出成形；射出成形スキン；３Ｄプリント；ならびに配管用の架橋性または非架橋性配合物が挙げられる。

【０２５６】

組成物はまた、ゴム化学の当業者に既知である抗オゾン剤または抗酸化剤を含有し得る。抗オゾン剤は、表面に出て、部品を酸素もしくはオゾンから保護するワックス状材料などの物理的保護剤であり得るか、または酸素もしくはオゾンと反応する化学的保護剤であり得る。好適な化学的保護剤には、スチレン化フェノール、ブチル化オクチル化フェノール、ブチル化ジ（ジメチルベンジル）フェノール、ｐ－フェニレンジアミン、ｐ－クレゾールとジシクロペンタジエン（ＤＣＰＤ）とのブチル化反応生成物、ポリフェノール系抗酸化剤、ヒドロキノン誘導体、キノリン、ジフェニレン抗酸化剤、チオエステル抗酸化剤、およびそれらのブレンドが挙げられる。そのような製品のいくつかの代表的な商品名は、Ｗｉｎｇｓｔａｙ（商標）Ｓ抗酸化剤、Ｐｏｌｙｓｔａｙ（商標）１００抗酸化剤、Ｐｏｌｙｓｔａｙ（商標）１００ＡＺ抗酸化剤、Ｐｏｌｙｓｔａｙ（商標）２００抗酸化剤、Ｗｉｎｇｓｔａｙ（商標）Ｌ抗酸化剤、Ｗｉｎｇｓｔａｙ（商標）ＬＨＬＳ抗酸化剤、Ｗｉｎｇｓｔａｙ（商標）Ｋ抗酸化剤、Ｗｉｎｇｓｔａｙ（商標）２９抗酸化剤、Ｗｉｎｇｓｔａｙ（商標）ＳＮ－１抗酸化剤、およびＩｒｇａｎｏｘ（商標）抗酸化剤である。いくつかの用途では、使用される抗酸化剤および抗オゾン剤は、好ましくは、非汚染性かつ非移動性であろう。

【０２５７】

ＵＶ光線に対する追加の安定性を提供するために、ヒンダードアミン光安定剤（ＨＡＬＳ）およびＵＶ吸収剤も使用され得る。好適な例には、Ｃｉｂａ Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓから入手可能なＴｉｎｕｖｉｎ（商標）１２３、Ｔｉｎｕｖｉｎ（商標）１４４、Ｔｉｎｕｖｉｎ（商標）６２２、Ｔｉｎｕｖｉｎ（商標）７６５、Ｔｉｎｕｖｉｎ（商標）７７０、およびＴｉｎｕｖｉｎ（商標）７８０、ならびにＣｙｔｅｘ Ｐｌａｓｔｉｃｓ（Ｈｏｕｓｔｏｎ Ｔｅｘ．，ＵＳＡ）から入手可能なＣｈｅｍｉｓｏｒｂ（商標）Ｔ９４４が挙げられる。米国特許第６，０５１，６８１号に開示のように、優れた表面品質を達成するために、ＨＡＬＳ化合物に追加して、ルイス酸を含んでもよい。

【０２５８】

いくつかの組成物では、追加の混合プロセスを用いて、抗酸化剤、抗オゾン剤、カーボンブラック、ＵＶ吸収剤、および／または光安定剤を事前に分散させてマスターバッチを形成し、その後マスターバッチからポリマーブレンドを形成してもよい。

【０２５９】

本発明に従った組成物はまた、有機もしくは無機充填剤、またはデンプン、タルク、炭酸カルシウム、ガラス繊維、ポリマー繊維（ナイロン、レヨン、綿、ポリエステル、およびポリアラミドを含む）、金属繊維、フレークもしくは粒子、粘土、雲母、シリカ、アルミナ、アルミノケイ酸塩もしくはアルミノリン酸塩などの膨張性層状ケイ酸塩、リン酸塩、もしくは炭酸塩、カーボンウィスカー、炭素繊維、ナノチューブを含むナノ粒子、ウォラストナイト、グラファイト、ゼオライト、および炭化ケイ素、窒化ケイ素もしくはチタニアなどのセラミックスなどの他の添加剤を含有し得る。また、より良好な充填剤結合のために、シラン系または他のカップリング剤を用いてもよい。

【０２６０】

好適な発泡体には、無機発泡剤、有機発泡剤、化学発泡剤、およびそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。好適な無機発泡剤の非限定的な例としては、

二酸化炭素、窒素、アルゴン、水、空気、窒素、およびヘリウムが挙げられる。好適な有機発泡剤の非限定的な例としては、１～６個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素、１～３個の炭素原子を有する脂肪族アルコール、および１～４個の炭素原子を有する完全および部分ハロゲン化脂肪族炭化水素が挙げられる。好適な脂肪族炭化水素の非限定的な例としては、メタン、エタン、プロパン、ｎ－ブタン、イソブタン、ｎ－ペンタン、イソペンタン、ネオペンタンなどが挙げられる。好適な脂肪族アルコールの非限定的な例には、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、およびイソプロパノールが挙げられる。好適な完全および部分ハロゲン化脂肪族炭化水素の非限定的な例としては、フルオロカーボン、クロロカーボン、およびクロロフルオロカーボンが挙げられる。好適なフルオロカーボンの非限定的な例には、フッ素化メチル、ペルフルオロメタン、フッ素化エチル、１，１－ジフルオロエタン（ＨＦＣ－１５２ａ）、１，１，１－トリフルオロエタン（ＨＦＣ－１４３ａ）、１，１，１，２－テトラフルオロ－エタン（ＨＦＣ－１３４ａ）、ペンタフルオロエタン、ジフルオロメタン、ペルフルオロエタン、２，２－ジフルオロプロパン、１，１，１－トリフルオロプロパン、ペルフルオロプロパン、ジクロロプロパン、ジフルオロプロパン、ペルフルオロブタン、ペルフルオロシクロブタンが挙げられる。好適な部分ハロゲン化クロロカーボンおよびクロロフルオロカーボンの非限定的な例には、塩化メチル、塩化メチレン、塩化エチル、１，１，１－トリクリロロエタン（ｔｒｉｃｌｉｌｏｒｏｅｔｈａｎｅ）、１，１－ジクロロ－１－フルオロエタン（ＨＣＦＣ－１４　Ｉｂ）、１－クロロ－１，１ジフルオロエタン（ＨＣＦＣ－１４２ｂ）、１，１－ジクロロ－２，２，２－トリフルオロエタン（ＨＣＦＣ－１２３）、および１－クロロ－１，２，２，２－テトラフルオロエタン（ＨＣＦＣ－１２４）が挙げられる。好適な完全ハロゲン化クロロフルオロカーボンの非限定的な例には、トリクロロモノフルオロメタン（ＣＦＣ－１１）、ジクロロジフルオロメタン（ＣＦＣ－１２）、トリクロロトリフルオロエタン（ＣＦＣ－１１３）、１，１，１－トリフルオロエタン、ペンタフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタン（ＣＦＣ－１１４）、クロロヘプタフルオロプロパン、およびジクロロヘキサフルオロプロパンが挙げられる。好適な化学発泡剤の非限定的な例には、アゾジカルボンアミド、アゾジイソブチロ－ニトリル、ベンゼンスルホンヒドラジド、４，４－オキシベンゼンスルホニル－セミカルバジド、ｐ－トルエンスルホニルセミ－カルバジド、バリウムアゾジカルボキシレート、Ｎ，Ｎ’－ジメチル－Ｎ，Ｎ’－ジニトロソテレフタルアミド、およびトリヒドラジノトリアジンが挙げられる。いくつかの実施形態では、発泡剤は、アゾジカルボンアミドイソブタン、CO_2、またはそれらの混合物である。

【０２６１】

本開示のテレケリックポリオレフィンはまた、グラフト化（例えば、無水マレイン酸（ＭＡＨ）、シラン、グリシジルメタクリレート、または他のグラフト化剤の使用による）、ハロゲン化、アミノ化、スルホン化、または他の化学修飾などによって化学的に修飾され得る。

【０２６２】

具体的な実施形態

以下は、本発明を例示し、本出願における任意の特許請求の範囲について詳細な開示を提供する、非限定的な実施形態である。特に明記しない限り、以下の実施形態で測定された特性または特徴評価は、本明細書に開示の試験方法に従う。

１．式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンを含む組成物であって、

$A^1L^1L^2A^2$（Ｉ）、

式中、L^1が、ポリオレフィンであり、

A^1が、ビニル基、式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基、式$Y^1CH=CH-$のビニレン基、ビニル基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物、ビニル基と式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基との混合物、式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物、およびビニル基と式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物からなる群から選択され、

Y^1が、出現ごとに独立して、C_1～C_{30}ヒドロカルビル基であり、

L^2が、C_1～C_{32}ヒドロカルビレン基であり、
A^2が、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基である、組成物。
２．Ｌが、－CH_2CH（Y^2）－であり、式中、Y^2が、水素またはC_1～C_{30}ヒドロカルビル基である、実施形態１に記載の組成物。
３．L^1が、エチレンから誘導された単位を含むエチレンホモポリマーである、実施形態１または２に記載の組成物。
４．A^1が、ビニル基である、実施形態３に記載の組成物。
５．A^1が、式$Y^1CH=CH-$のビニレン基であり、式中、Y^1が、C_1～C_{30}アルキル基である、実施形態３に記載の組成物。
６．Y^1が、メチル基である、実施形態５に記載の組成物。
７．A^1が、ビニル基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物であり、式中、Y^1が、C_1～C_{30}アルキル基である、実施形態３に記載の組成物。
８．Y^1が、メチル基である、実施形態７に記載の組成物。
９．A^1が、０．９９：０．１～０．１：０．９９のビニル基対式$Y^1CH=CH-$のビニレン基の比を含む、実施形態７または８に記載の組成物。
１０．L^1が、プロピレンから誘導された単位を含むプロピレンホモポリマーである、実施形態１または２に記載の組成物。
１１．A^1が、式$CH_2=C$（Y^1）－のビニリデン基であり、式中、Y^1が、メチル基である、実施形態１０に記載の組成物。
１２．A^1が、式$Y^1CH=CH-$のビニレン基であり、式中、Y^1が、メチル基である、実施形態１０に記載の組成物。
１３．A^1が、式$CH_2=C$（Y^1）－のビニリデン基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物であり、式中、Y^1が、出現ごとに独立して、メチル基である、実施形態１０に記載の組成物。
１４．A^1が、０．９９：０．０１～０．０１：０．９９の式$CH_2=C$（Y^1）－のビニリデン基対式$Y^1CH=CH-$のビニレン基の比を含む、実施形態１３に記載の組成物。
１５．L^1が、エチレンから誘導された単位およびC_3～C_{30}アルファ－オレフィンを含むエチレン／アルファ－オレフィンコポリマーである、実施形態１または２に記載の組成物。
１６．C_3～C_{30}アルファ－オレフィンが、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン、および１－オクテンからなる群から選択される、実施形態１５に記載の組成物。
１７．C_3～C_{30}アルファ－オレフィンが、プロピレンであり、L^1が、エチレン／プロピレンコポリマーである、実施形態１６に記載の組成物。
１８．A^1が、ビニル基である、実施形態１７に記載の組成物。
１９．A^1が、式$CH_2=C$（Y^1）－のビニリデン基であり、式中、Y^1が、メチル基である、実施形態１７に記載の組成物。
２０．A^1が、式$Y^1CH=CH-$のビニレン基であり、式中、Y^1が、メチル基である、実施形態１７に記載の組成物。
２１．A^1が、ビニル基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物であり、式中、Y^1が、メチル基である、実施形態１７に記載の組成物。
２２．A^1が、０．９９：０．１～０．１：０．９９のビニル基対式$Y^1CH=CH-$のビニレン基の比を含む、実施形態２１に記載の組成物。
２３．A^1が、ビニル基と式$CH_2=C$（Y^1）－のビニリデン基との混合物であり、式中、Y^1が、メチル基である、実施形態１７に記載の組成物。
２４．A^1が、０．９９：０．１～０．１：０．９９のビニル基対式$CH_2=C$（Y^1）－のビニリデン基の比を含む、実施形態２３に記載の組成物。
２５．A^1が、ビニル基と式$CH_2=C$（Y^1）－のビニリデン基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物であり、式中、Y^1が、出現ごとに独立して、メチル基である、実施形態１７に記載の組成物。
２６．A^1が、０．９９：０．０１～０．０１：０．９９のビニル基対式$Y^1CH=C$

Ｈ－のビニレン基と式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^1）－のビニリデン基とビニル基との合計の比を含む、実施形態２５に記載の組成物。

２７．Ｃ$_3$～Ｃ$_{30}$アルファ－オレフィンが、１－ブテンであり、Ｌ^{1}が、エチレン／１－ブテンコポリマーである、実施形態１６に記載の組成物。

２８．Ａ^{1}が、ビニル基である、実施形態２７に記載の組成物。

２９．Ａ^{1}が、式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^1）－のビニリデン基であり、式中、Ｙ^{1}が、エチル基である、実施形態２７に記載の組成物。

３０．Ａ^{1}が、式Ｙ^{1}ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基であり、式中、Ｙ^{1}が、エチル基である、実施形態２７に記載の組成物。

３１．Ａ^{1}が、ビニル基と式Ｙ^{1}ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基との混合物であり、式中、Ｙ^{1}が、エチル基である、実施形態２７に記載の組成物。

３２．Ａ^{1}が、０．９９：０．１～０．１：０．９９のビニル基対式Ｙ^{1}ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基の比を含む、実施形態３１に記載の組成物。

３３．Ａ^{1}が、ビニル基と式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^1）－のビニリデン基との混合物であり、式中、Ｙ^{1}が、エチル基である、実施形態２７に記載の組成物。

３４．Ａ^{1}が、０．９９：０．１～０．１：０．９９のビニル基対式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^1）－のビニリデン基の比を含む、実施形態３３に記載の組成物。

３５．Ａ^{1}が、ビニル基と式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^1）－のビニリデン基と式Ｙ^{1}ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基との混合物であり、式中、Ｙ^{1}が、出現ごとに独立して、エチル基である、実施形態２７に記載の組成物。

３６．Ａ^{1}が、０．９９：０．０１～０．０１：０．９９のビニル基対式Ｙ^{1}ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基と式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^1）－のビニリデン基とビニル基との合計の比を含む、実施形態３５に記載の組成物。

３７．Ｃ$_3$～Ｃ$_{30}$アルファ－オレフィンが、１－ヘキセンであり、Ｌ^{1}が、エチレン／１－ヘキセンコポリマーである、実施形態１６に記載の組成物。

３８．Ａ^{1}が、ビニル基である、実施形態３７に記載の組成物。

３９．Ａ^{1}が、式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^1）－のビニリデン基であり、式中、Ｙ^{1}が、ブチル基である、実施形態３７に記載の組成物。

４０．Ａ^{1}が、式Ｙ^{1}ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基であり、式中、Ｙ^{1}が、ブチル基である、実施形態３７に記載の組成物。

４１．Ａ^{1}が、ビニル基と式Ｙ^{1}ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基との混合物であり、式中、Ｙ^{1}が、ブチル基である、実施形態３７に記載の組成物。

４２．Ａ^{1}が、０．９９：０．１～０．１：０．９９のビニル基対式Ｙ^{1}ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基の比を含む、実施形態４１に記載の組成物。

４３．Ａ^{1}が、ビニル基と式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^1）－のビニリデン基との混合物であり、式中、Ｙ^{1}が、ブチル基である、実施形態３７に記載の組成物。

４４．Ａ^{1}が、０．９９：０．１～０．１：０．９９のビニル基対式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^1）－のビニリデン基の比を含む、実施形態４３に記載の組成物。

４５．Ａ^{1}が、ビニル基と式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^1）－のビニリデン基と式Ｙ^{1}ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基との混合物であり、式中、Ｙ^{1}が、出現ごとに独立して、ブチル基である、実施形態３７に記載の組成物。

４６．Ａ^{1}が、０．９９：０．０１～０．０１：０．９９のビニル基対式Ｙ^{1}ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基と式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^1）－のビニリデン基とビニル基との合計の比を含む、実施形態４５に記載の組成物。

４７．Ｃ$_3$～Ｃ$_{30}$アルファ－オレフィンが、１－オクテンであり、Ｌ^{1}が、エチレン／１－オクテンコポリマーである、実施形態１６に記載の組成物。

４８．Ａ^{1}が、ビニル基である、実施形態４７に記載の組成物。

４９．Ａ^{1}が、式ＣＨ$_2$＝Ｃ（Ｙ^1）－のビニリデン基であり、式中、Ｙ^{1}が、Ｃ６アルキル基である、実施形態４７に記載の組成物。

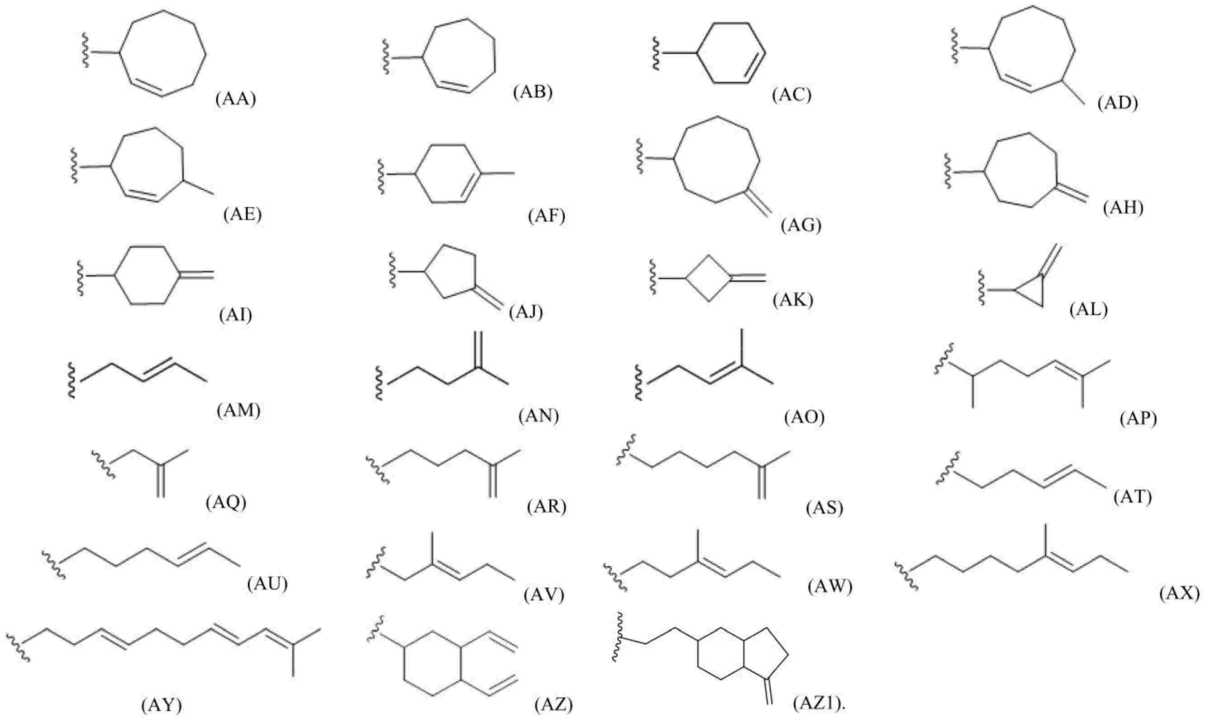
５０．Ａ^{1}が、式Ｙ^{1}ＣＨ＝ＣＨ－のビニレン基であり、式中、Ｙ^{1}が、Ｃ６アルキル基

である、実施形態４７に記載の組成物。
５１．A^1が、ビニル基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物であり、式中、Y^1が、Ｃ６アルキル基である、実施形態４７に記載の組成物。
５２．A^1が、０．９９：０．１～０．１：０．９９のビニル基対式$Y^1CH=CH-$のビニレン基の比を含む、実施形態５１に記載の組成物。
５３．A^1が、ビニル基と式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基との混合物であり、式中、Y^1が、Ｃ６アルキル基である、実施形態４７に記載の組成物。
５４．A^1が、０．９９：０．１～０．１：０．９９のビニル基対式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基の比を含む、実施形態５３に記載の組成物。
５５．A^1が、ビニル基と式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物であり、式中、Y^1が、出現ごとに独立して、Ｃ６アルキル基である、実施形態４７に記載の組成物。
５６．A^1が、０．９９：０．０１～０．０１：０．９９のビニル基対式$Y^1CH=CH-$のビニレン基と式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基とビニル基との合計の比を含む、実施形態５５に記載の組成物。
５７．L^1が、プロピレンから誘導された単位およびエチレンまたはC_4～C_{30}アルファ－オレフィンのいずれかを含むプロピレン／アルファ－オレフィンコポリマーである、実施形態１または２に記載の組成物。
５８．C_4～C_{30}アルファ－オレフィンが、１－ブテン、１－ヘキセン、および１－オクテンからなる群から選択される、実施形態５７に記載の組成物。
５９．各L^1が、プロピレン／エチレンコポリマーである、実施形態５７に記載の組成物。
６０．A^1が、ビニル基である、実施形態５９に記載の組成物。
６１．A^1が、式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基であり、式中、Y^1が、メチル基である、実施形態５９に記載の組成物。
６２．A^1が、式$Y^1CH=CH-$のビニレン基であり、式中、Y^1が、メチル基である、実施形態５９に記載の組成物。
６３．A^1が、ビニル基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物であり、式中、Y^1が、メチル基である、実施形態５９に記載の組成物。
６４．A^1が、０．９９：０．１～０．１：０．９９のビニル基対式$Y^1CH=CH-$のビニレン基の比を含む、実施形態６３に記載の組成物。
６５．A^1が、ビニル基と式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基との混合物であり、式中、Y^1が、メチル基である、実施形態５９に記載の組成物。
６６．A^1が、０．９９：０．１～０．１：０．９９のビニル基対式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基の比を含む、実施形態６５に記載の組成物。
６７．A^1が、ビニル基と式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物であり、式中、Y^1が、出現ごとに独立して、メチル基である、実施形態５９に記載の組成物。
６８．A^1が、０．９９：０．０１～０．０１：０．９９のビニル基対式$Y^1CH=CH-$のビニレン基と式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基とビニル基との合計の比を含む、実施形態６７に記載の組成物。
６９．Y^2が水素である、任意の実施形態２～６８に記載の組成物。
７０．Y^2が、Ｃ１～Ｃ１０アルキル基である、実施形態２～６８のいずれかに記載の組成物。
７１．Y^2が、エチル基である、実施形態７０に記載の組成物。
７２．立体障害のある二重結合が、ビニリデン基の二重結合、ビニレン基の二重結合、三置換アルケンの二重結合、および分岐アルファ炭素に結合したビニル基の二重結合からなる群から選択される、実施形態１～７１のいずれかに記載の組成物。
７３．A^2が、C_3～C_{30}環式ヒドロカルビル基またはC_3～C_{30}非環式ヒドロカルビル基である、実施形態１～７２のいずれかに記載の組成物。

７４．Ａ^{2}が、非置換シクロアルケン、アルキル置換シクロアルケン、および非環式アルキル基からなる群から選択される、実施形態１～７３のいずれかに記載の組成物。

７５．Ａ^{2}が、以下からなる群から選択される、実施形態１～７４のいずれかに記載の組成物。

【化６１】



７６．Ａ^{2}が、（ＡＣ）、（ＡＦ）、（ＡＭ）、（ＡＯ）、（ＡＰ）、（ＡＳ）、および（ＡＺ１）からなる群から選択される、実施形態１～７５のいずれかに記載の組成物。

７７．式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、１，０００～１０，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、１，０００～５，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、１，０００～１，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、１，０００～７５０，０００ｇ／ｍｏｌ、１，０００～５００，０００ｇ／ｍｏｌ、および１，０００～２５０，０００ｇ／ｍｏｌからなる群から選択される重量平均分子量（Ｍｗ）範囲を含むかまたは有する、実施形態１～７６のいずれかに記載の組成物。

７８．式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、１，０００～１０，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、１，０００～５，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、１，０００～１，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、１，０００～７５０，０００ｇ／ｍｏｌ、１，０００～５００，０００ｇ／ｍｏｌ、および１，０００～２５０，０００ｇ／ｍｏｌからなる群から選択される数平均分子量（Ｍｎ）範囲を含むかまたは有する、実施形態１～７７のいずれかに記載の組成物。

７９．式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、１，０００～１０，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、１，０００～５，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、１，０００～１，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、１，０００～７５０，０００ｇ／ｍｏｌ、１，０００～５００，０００ｇ／ｍｏｌ、５，０００～５００，０００ｇ／ｍｏｌ、および１０，０００～５００，０００ｇ／ｍｏｌからなる群から選択される平均モル質量（Ｍｚ）範囲を含むかまたは有する、実施形態１～７８のいずれかに記載の組成物。

８０．式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、１～１０、１～７、１～５、１．５～４、および２～４からなる群から選択されるＭｗ／Ｍｎ（ＰＤＩ）範囲を含むかまたは有する、実施形態１～７９のいずれかに記載の組成物。

８１．式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、ＡＳＴＭ　Ｄ－７９２、方法Ｂによって測定して、０．８５０～０．９６５ｇ／ｃｃ、０．８５４～０．９５０ｇ／ｃｃ、０

．８５４～０．９３５ｇ／ｃｃ、０．８５４～０．９２５ｇ／ｃｃ、０．８５４～０．９１０ｇ／ｃｃ、０．８５４～０．９００ｇ／ｃｃ、０．８５４～０．８８５ｇ／ｃｃ、０．８５４～０．８８０ｇ／ｃｃ、および０．８５４～０．８７５ｇ／ｃｃからなる群から選択される密度範囲を含むかまたは有する、実施形態１～８０のいずれかに記載の組成物。

８２．式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、ＡＳＴＭ　Ｄ－１２３８、条件１９０℃／２．１６ｋｇによって測定して０．０１～２０００ｇ／１０分、０．０１～１，５００ｇ／１０分、０．０１～１，０００ｇ／１０分、０．０１～５００ｇ／１０分、０．０１～１００ｇ／１０分、０．５～５０ｇ／１０分、および０．５～３０ｇ／１０分からなる群から選択されるメルトインデックス（Ｉ２）範囲を含むかまたは有する、実施形態１～８１のいずれかに記載の組成物。

８３．式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、－２５℃～１６５℃、－２５℃～１５０℃、－２５℃～１２５℃、－２５℃～１００℃、０℃～８０℃、および１０℃～６０℃からなる群から選択されるＴ$_m$範囲を含むかまたは有する、実施形態１～８２のいずれかに記載の組成物。

８４．式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、ＡＳＴＭ　Ｄ－３２３６によって測定して、１０～１０^{8}ｃＰ、１０～１０^{7}ｃＰ、１０～１０^{6}ｃＰ、１０～７５０，０００ｃＰ、１０～５００，０００ｃＰ、１０～２５０，０００ｃＰ、１０～１００，０００ｃＰ、１０～７５，０００ｃＰ、１０～５０，０００　ｃＰ、および１０～４０，０００ｃＰからなる群から選択される１７７℃でのＢｒｏｏｋｆｉｅｌｄ粘度範囲を含むかまたは有する、実施形態１～８３のいずれかに記載の組成物。

８５．式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、０～２３５Ｊ／ｇ、０～２００Ｊ／ｇ、１０～１７５Ｊ／ｇ、１０～１５０Ｊ／ｇ、１０～１２５Ｊ／ｇ、および２０～１１７Ｊ／ｇからなる群から選択されるｎ融解エンタルピー（ΔＨｍ）範囲を含む、実施形態１～８４のいずれかに記載の組成物。

８６．式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、－８０～１００℃、－８０～７５℃、－８０～５０℃、－８０～２５℃、－８０～０℃、－８０～－１５℃、および－７０～－３０℃からなる群から選択されるＴ$_g$範囲を含むかまたは有する、実施形態１～８５のいずれかに記載の組成物。

８７．式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、ジエンモノマーから誘導された単位を０重量％～０．００１重量％含む、実施形態１～８６のいずれかに記載の組成物。

８８．式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、１．１以上、１．２以上、１．３以上、１．４以上、１．５以上、１．６以上、１．７以上、１．８以上、および１．９以上からなる群から選択される範囲の不飽和度の総数を含むかまたは有する、実施形態８８に記載の組成物。

８９．式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、２９２Ｊ／ｇのＰＥΔＨｍに基づいて、０～８０％、０～６０％、５～５０％、および７～４０％からなる群から選択される結晶化度重量％範囲を含むかまたは有する、実施形態３～９、１５～５６、および６９～８８のいずれかに記載の組成物。

９０．Ｌ^{1}が、炭素－炭素単結合を通じてＡ^{1}およびＬ^{2}の各々に共有結合し、Ｌ^{2}が、炭素－炭素単結合を通じてＡ^{2}に共有結合している、実施形態１～８９のいずれかに記載の組成物。

９１．Ｌ^{1}が、水素が２つ欠けているポリオレフィンであり、Ａ^{1}およびＬ^{2}の各々に共有結合している、実施態様１～９０のいずれかに記載の組成物。

９２．実施形態１～９１のいずれかに記載の式（Ｉ）の、テレケリックポリオレフィン。

１ａ．テレケリックポリオレフィン、またはテレケリックポリオレフィンを含む組成物を調製するためのプロセスであって、

１）（Ａ）モノマー成分、（Ｂ）連鎖移動剤成分、および（Ｃ）プロ触媒を含む触媒成分、を含む出発材料を組み合わせて溶液を形成し、溶液中の１０ｍｏｌ％超～９９ｍｏｌ％以下の（Ａ）モノマー成分を重合することと、

２）溶液を加熱することと、

３）テレケリックポリオレフィン、またはテレケリックポリオレフィンを含む組成物を含む生成物を回収することと、を含み、

（Ｂ）連鎖移動剤成分が、式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物を含み、

Ｙ^{2}が、出現ごとに独立して、水素またはＣ$_1$～Ｃ$_{30}$ヒドロカルビル基であり、

Ａ^{2}が、出現ごとに独立して、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基である、プロセス。

２ａ．出発材料が、Ｄ）溶媒をさらに含む、実施形態１ａに記載のプロセス。

３ａ．ステップ２）が、溶液を少なくとも１６０℃、または少なくとも１８０℃、または少なくとも２００℃、または少なくとも２２０℃の温度に加熱し、溶液を少なくとも１６０℃、または少なくとも１８０℃、または少なくとも２００℃、または少なくとも２２０℃の温度で、少なくとも３０秒、または少なくとも１分間、または少なくとも５分間の時間の間保持することである、実施形態１ａまたは２ａに記載のプロセス。

４ａ．ステップ２）が、溶液を少なくとも１６０℃、または少なくとも１８０℃、または少なくとも２００℃、または少なくとも２２０℃の温度で、少なくとも３０秒、または少なくとも１分間、または少なくとも５分間の時間加熱することである、実施形態１ａ～３ａのいずれかに記載のプロセス。

５ａ．ステップ２）が、溶液を２２０℃～２９０℃の温度で５分～２０分間の時間加熱することである、実施形態１ａ～４ａのいずれかに記載のプロセス。

６ａ．ステップ２）が、溶液を２２０℃～２９０℃の温度に加熱し、溶液を２２０℃～２９０℃の温度で５分間～２０分間の時間保持することである、実施形態１ａ～５ａのいずれかに記載のプロセス。

７ａ．プロ触媒が、上記の（触媒１）～（触媒１７）からなる群から選択される、実施形態１ａ～６ａのいずれかに記載のプロセス。

８ａ．プロ触媒が、上記の（触媒１）、（触媒１３）、（触媒１４）、または（触媒１７）である、実施形態７ａに記載のプロセス。

９ａ．触媒成分が、助触媒をさらに含む、実施形態１ａ～８ａのいずれかに記載のプロセス。

１０ａ．助触媒が、［（Ｃ$_{16-18}$Ｈ$_{33-37}$）$_2$ＣＨ$_3$ＮＨ］テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸塩である、実施形態１ａ～９ａのいずれかに記載のプロセス。

１１ａ．（Ｂ）連鎖移動剤成分が、式Ｚｎ（ｄ）$_2$のアルキル亜鉛をさらに含み、式中、ｄが、出現ごとに独立して、Ｃ１～Ｃ１０アルキル基である、実施形態１ａ～１０ａのいずれかに記載のプロセス。

１２ａ．（Ｂ）連鎖移動剤成分が、６５ｍｏｌ％～９９ｍｏｌ％の式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物および１ｍｏｌ％～３５ｍｏｌ％の式Ｚｎ（ｄ）$_2$のアルキル亜鉛を含む、実施形態１１ａに記載のプロセス。

１３ａ．（Ｂ）連鎖移動剤成分が、式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物および式Ｚｎ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_2$の有機亜鉛化合物を含み、式中、Ｙ^{2}が、出現ごとに独立して、水素またはＣ$_1$～Ｃ$_{30}$ヒドロカルビル基であり、Ａ^{2}が、出現ごとに独立して、立体障害のある二重結合を含むヒドロカルビル基である、実施形態１ａ～１０ａのいずれかに記載のプロセス。

１４ａ．（Ｂ）連鎖移動剤成分が、２０：８０～４０：６０の式Ａｌ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_3$の有機アルミニウム化合物対式Ｚｎ（ＣＨ$_2$ＣＨ（Ｙ^2）Ａ^2）$_2$の有機亜鉛化合物の比を含む、実施形態１３ａに記載のプロセス。

１５ａ．テレケリックポリオレフィンを含む組成物が、実施形態１～９１のいずれかに記載の組成物である、実施形態１ａ～１４ａのいずれかに記載のプロセス。

１６ａ．テレケリックポリオレフィンが、実施形態９２に記載のテレケリックポリオレフィンである、実施形態１ａ～１５ａのいずれかに記載のプロセス。

１Ｂ．（ａ）実施形態１～９１のいずれかに記載の組成物、または実施形態９２に記載のテレケリックポリオレフィンを含む、硬化性配合物。

２Ｂ．（ａ）実施形態１～９１に記載のいずれかの組成物または実施形態９２に記載のテレケリックポリオレフィンを８０重量％～９９．９９重量％、および（ｂ）架橋剤を含む硬化成分を０．０１重量％～２０重量％を含む、実施形態１Ｂに記載の配合物。

３Ｂ．（ｂ）硬化成分が、助剤をさらに含む、実施形態２Ｂに記載の配合物。

４Ｂ．架橋剤が、過酸化物である、実施形態２Ｂまたは３Ｂに記載の配合物。

５Ｂ．（ｃ）添加剤成分をさらに含む、実施形態２Ｂ～４Ｂのいずれかに記載の配合物。

６Ｂ．（ｃ）添加剤成分が、酸化亜鉛および／またはステアリン酸を含む、実施形態２Ｂ～５Ｂのいずれかに記載の配合物。

７Ｂ．

式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、１００ｇ／１０分未満のメルトインデックス、１０００炭素当たり０．２超の不飽和度、およびジエンモノマーから誘導された単位を０重量％～０．００１重量％含み、

本明細書に記載の方法に従って１８０℃で３０分間硬化させると、配合物が、８．８ｄＮｍ超～３０ｄＮｍ未満（または８．８ｄＮｍ超～２５ｄＮｍ未満、または８．８ｄＮｍ超～２０ｄＮｍ未満）のＭＨ－ＭＬを含む、実施形態１Ｂ～６Ｂのいずれかに記載の配合物。

８Ｂ．

式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、１００ｇ／１０分未満のメルトインデックス、１０００炭素当たり０．２超の不飽和度、およびジエンモノマーから誘導された単位を０重量％～０．００１重量％含み、

本明細書に記載の方法に従って１８０℃で３０分間硬化させると、配合物が、２．１ｄＮｍ／分超～６０ｄＮｍ／分未満の硬化速度を含む、実施形態１Ｂ～６Ｂのいずれかに記載の配合物。

９Ｂ．

式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、３０，０００ｇ／ｍｏｌ超の重量平均分子量を含み、

本明細書に記載の方法に従って１８０℃で３０分間硬化させると、配合物が、８．８ｄＮｍ超～３０ｄＮｍ未満（または８．８ｄＮｍ超～２５ｄＮｍ未満、または８．８ｄＮｍ超～２０ｄＮｍ未満）のＭＨ－ＭＬを含む、実施形態１Ｂ～６Ｂのいずれかに記載の配合物。

１０Ｂ．

式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、３０，０００ｇ／ｍｏｌ超の重量平均分子量を含み、

本明細書に記載の方法に従って１８０℃で３０分間硬化させると、配合物が、２．１ｄＮｍ／分超～６０ｄＮｍ／分未満の硬化速度を含む、実施形態１Ｂ～６Ｂのいずれかに記載の配合物。

１１Ｂ．

式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、１００ｇ／１０分未満のメルトインデックス、１０００炭素当たり０．２超の不飽和度、およびジエンモノマーから誘導された単位を０重量％～０．００１重量％含み、

配合物を本明細書に記載の方法に従って１８０℃で３０分間硬化させると、配合物が、ＥＮＧＡＧＥ（商標）８１００と比較して、２０％超（または３０％超、または４０％超、または５０％超、または６０％超）のＭＨ－ＭＬを含む、実施形態１Ｂ～６Ｂのいずれかに記載の配合物。

１２Ｂ．

式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、３０，０００ｇ／ｍｏｌ超の重量平均分子量を含み、

配合物を本明細書に記載の方法に従って１８０℃で３０分間硬化させると、配合物が、ＥＮＧＡＧＥ（商標）８１００と比較して、２０％超（または３０％超、または４０％超、または５０％超、または６０％超）のＭＨ－ＭＬを含む、実施形態１Ｂ～６Ｂのいず

れかに記載の配合物。

１３Ｂ．

式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、１００ｇ／１０分未満のメルトインデックス、１０００炭素当たり０．２超の不飽和度、およびジエンモノマーから誘導された単位を０重量％～０．００１重量％含み、

配合物を本明細書に記載の方法に従って１８０℃で３０分間硬化させると、配合物が、ＥＮＧＡＧＥ（商標）８１００と比較して、５０％超（または７５％超、または１００％超、または１２５％超、または１５０％超、または１７５％超、または２００％超、または２２５％超）の硬化速度を含む、実施形態１Ｂ～６Ｂのいずれかに記載の配合物。

１４Ｂ．

式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、３０，０００ｇ／ｍｏｌ超の重量平均分子量を含み、配合物を本明細書に記載の方法に従って１８０℃で３０分間硬化させると、配合物が、ＥＮＧＡＧＥ（商標）８１００と比較して、５０％超（または７５％超、または１００％超、または１２５％超、または１５０％超、または１７５％超、または２００％超、または２２５％超）の硬化速度を含む、実施形態１Ｂ～６Ｂのいずれかに記載の配合物。

１５Ｂ．

式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、１００ｇ／１０分超のメルトインデックス、１０００炭素当たり０．５超の不飽和度、およびジエンモノマーから誘導された単位を０重量％～０．００１重量％含み、

本明細書に記載の方法に従って１８０℃で３０分間硬化させると、配合物が、２ｄＮｍ超～３０ｄＮｍ未満（または７．５ｄＮｍ超～２０ｄＮｍ未満、または１０ｄＮｍ超～１５ｄＮｍ未満）のＭＨ－ＭＬを含む、実施形態１Ｂ～６Ｂのいずれかに記載の配合物。

１６Ｂ．

式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、１００ｇ／１０分超のメルトインデックス、１０００炭素当たり０．５超の不飽和度、およびジエンモノマーから誘導された単位を０重量％～０．００１重量％含み、

本明細書に記載の方法に従って１８０℃で３０分間硬化させると、配合物が、０．２０ｄＮｍ／分超～５ｄＮｍ／分未満の硬化速度を含む、実施形態１Ｂ～６Ｂのいずれかに記載の配合物。

１７Ｂ．

式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、３０，０００ｇ／ｍｏｌ未満の重量平均分子量を含み、

本明細書に記載の方法に従って１８０℃で３０分間硬化させると、配合物が、２ｄＮｍ超～３０ｄＮｍ未満（または７．５ｄＮｍ超～２０ｄＮｍ未満、または１０ｄＮｍ超～１５ｄＮｍ未満）のＭＨ－ＭＬを含む、実施形態１Ｂ～６Ｂのいずれかに記載の配合物。

１８Ｂ．

式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンが、３０，０００ｇ／ｍｏｌ未満の重量平均分子量を含み、

本明細書に記載の方法に従って１８０℃で３０分間硬化させると、配合物が、０．２０ｄＮｍ／分超～５ｄＮｍ／分未満の硬化速度を含む、実施形態１Ｂ～６Ｂのいずれかに記載の配合物。

１９Ｂ．本明細書に記載の方法に従って１８０℃で３０分間硬化させると、配合物が、７５（ｄＮｍ／分）／（ｇ／ｍｏｌ）＊１０００００超の硬化速度／Ｍｎを含む、実施形態１Ｂ～６Ｂのいずれかに記載の配合物。

２０Ｂ．本明細書に記載の方法に従って１８０℃で３０分間硬化させると、配合物が、７５（ｄＮｍ／分）／（ｇ／ｍｏｌ）＊１０００００超かつ３０００（ｄＮｍ／分）／（ｇ／ｍｏｌ）＊１０００００未満の硬化速度／Ｍｎを含む、実施形態１Ｂ～６Ｂのいずれかに記載の配合物。

２１Ｂ．本明細書に記載の方法に従って１８０℃で３０分間硬化させると、配合物が、

３００（ｄＮｍ）／（ｇ／ｍｏｌ）＊１０００００超の（ＭＨ－ＭＬ）／Ｍｎを含む、実施形態１Ｂ～６Ｂのいずれかに記載の配合物。

２２Ｂ．本明細書に記載の方法に従って１８０℃で３０分間硬化させると、配合物が、３００（ｄＮｍ）／（ｇ／ｍｏｌ）＊１０００００超かつ２５，０００（ｄＮｍ／分）／（ｇ／ｍｏｌ）＊１０００００未満の（ＭＨ－ＭＬ）／Ｍｎを含む、実施形態１Ｂ～６Ｂのいずれかに記載の配合物。

【０２６３】

試験方法

特に明記しない限り、前述の開示および以下の実施例で論じられる測定可能な特性は、以下の分析方法に従っている。

【０２６４】

密度

密度を測定した試料を、全体が参照により本明細書に組み込まれるＡＳＴＭ Ｄ－１９２８に従って調製した。測定は、全体が参照により本明細書に組み込まれるＡＳＴＭ Ｄ－７９２、方法Ｂを使用して、試料プレスの１時間以内に行った。

【０２６５】

メルトインデックス／メルトフローレート

メルトインデックス（I_2）は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれるＡＳＴＭ Ｄ－１２３８、条件１９０℃／２．１６ｋｇに従って測定し、１０分当たりに溶出したグラム数で報告した。メルトフローレート（I_{10}）は、ＡＳＴＭ Ｄ－１２３８、条件１９０℃／１０ｋｇに従って測定し、１０分当たりに溶出したグラム数で報告した。

【０２６６】

ＧＰＣ

以下に従ってＧＰＣを介して、試料ポリマーのそれらの特性について試験した。

【０２６７】

ＰｏｌｙｍｅｒＣｈａｒ Ｉｎｃ（スペイン、バレンシア）からの赤外線濃度検出器（ＩＲ－５）からなる高温ゲル浸透クロマトグラフィーシステム（ＧＰＣ ＩＲ）が、分子量（ＭＷ）および分子量分布（ＭＷＤ）の決定に使用された。担体溶媒は、１，２，４－トリクロロベンゼン（ＴＣＢ）であった。オートサンプラーコンパートメントは１６０℃で操作され、カラムコンパートメントが１５０℃で操作された。使用したカラムは、４つのＰｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ Ｍｉｘｅｄ Ａ ＬＳ、２０ミクロンカラムであった。クロマトグラフィー溶媒（ＴＣＢ）および試料調製溶媒は、２５０ｐｐｍのブチル化ヒドロキシトルエン（ＢＨＴ）および窒素を散布した同じ溶媒源からであった。試料は、ＴＣＢ中で２ｍｇ／ｍＬの濃度で調製された。１６０℃で２時間、ポリマー試料を穏やかに振とうさせた。注入量が２００μＬであり、流速が１．０ｍＬ／分であった。

【０２６８】

ＧＰＣカラムセットの較正は、２１の狭い分子量分布のポリスチレン標準物を用いて実施した。標準物の分子量は、５８０～８，４００，０００ｇ／ｍｏｌの範囲であり、個々の分子量は少なくとも一桁の間隔で、６つの「カクテル」混合物に配置した。

【０２６９】

実施例を実行する前に、２１個の狭い分子量分布のポリスチレン標準物質を実行することによって、ＧＰＣカラムセットを較正した。標準物質の分子量（Ｍｗ）は、１モル当たり５８０－８，４００，０００グラム（ｇ／ｍｏｌ）の範囲であり、標準は６つの「カクテル」混合物に含有された。各標準混合物には、個々の分子量間で少なくとも１桁の分離があった。標準混合物は、Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ（シュロップシャー、ＵＫ）から購入した。ポリスチレン標準は、１，０００，０００ｇ／ｍｏｌ以上の分子量については５０ｍＬの溶媒中０．０２５ｇ、および１，０００，０００ｇ／ｍｏｌ未満の分子量については５０ｍＬの溶媒中０．０５ｇで調製した。ポリスチレン標準を、３０分間優しくかき混ぜながら、８０℃で溶解した。劣化を最小限に抑えるために、まず

、狭い標準混合物を、そして最も高い分子量（Ｍｗ）成分から降順で流した。ポリスチレン標準ピーク分子量は、Ｍａｒｋ－Ｈｏｕｗｉｎｋ定数を用いてポリエチレンＭｗに変換された。定数を得たら、溶出カラムの関数としてのポリエチレン分子量およびポリエチレン固有粘度に関する２つの線形基準通常較正を構築するために２つの値を使用した。

【０２７０】

ポリスチレン標準ピーク分子量を、以下の等式を使用してポリエチレン分子量に変換した（Ｗｉｌｌｉａｍｓ ａｎｄ Ｗａｒｄ，Ｊ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．，Ｐｏｌｙｍ．Ｌｅｔ．，６，６２１（１９６８））：

$M_{ポリエチレン} = A(M_{ポリスチレン})^{B}$ （１）

【０２７１】

ここで、Ｂは１．０の値を有し、実験的に決定されたＡの値は、約０．４１である。

【０２７２】

三次多項式が使用され、方程式（１）から得られたそれぞれのポリエチレン等価較正点を、それらの観察されたポリスチレン標準の溶出堆積に適合させた。

【０２７３】

数平均、重量平均、およびｚ平均分子量は、以下の式に従って計算した。

【数１】

$$\overline{Mn} = \frac{\sum^{i} Wf_i}{\sum^{i} \left({}^{Wf_i}/_{M_i} \right)} \quad (2)$$

$$\overline{Mw} = \frac{\sum^{i} (Wf_i * M_i)}{\sum^{i} Wf_i} \quad (3)$$

$$\overline{Mz} = \frac{\sum^{i} (Wf_i * M_i^2)}{\sum^{i} (Wf_i * M_i)} \quad (4)$$

【０２７４】

式中、Ｗｆ$_{i}$は、ｉ番目の成分の重量分率であり、Ｍ$_{i}$は、ｉ番目の成分の分子量である。

【０２７５】

ＭＷＤは、数平均分子量（Ｍｎ）に対する重量平均分子量（Ｍｗ）の比として表した。

【０２７６】

正確なＡ値は、方程式（３）を使用して計算されたＭｗおよび対応する保持堆積多項式が、標準線状ポリエチレンホモポリマー参照物の既知のＭｗ値１２０，０００ｇ／ｍｏｌに一致するまで、方程式（１）のＡ値を調整することにより決定された。

【０２７７】

ＧＰＣシステムは、オンボード示差屈折計（ＲＩ）を備えた、Ｗａｔｅｒｓ（ミルフォード、マサチューセッツ）製のオンボード示差屈折計（ＲＩ）を装備した１５０℃高温クロマトグラフからなる（他の好適な高温ＧＰＣ機器としては、Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ（Ｓｈｒｏｐｓｈｉｒｅ、ＵＫ）モデル２１０およびモデル２２０が挙げられる）。追加の検出器としては、Ｐｏｌｙｍｅｒ ＣｈＡＲ（Ｖａｌｅｎｃｉａ，Ｓｐａｉｎ）のＩＲ４赤外線検出器、Ｐｒｅｃｉｓｉｏｎ Ｄｅｔｅｃｔｏｒｓ（Ａｍｈｅｒｓｔ，Ｍａｓｓ．）の２角度レーザー光散乱検出器モデル２０４０、およびＶｉｓｃｏｔｅｋ（ヒューストン、テキサス）製の１５０Ｒ４－毛管溶液粘度計を挙げることができる。最後の２つの独立した検出器と、少なくとも１つの最初の検出器と、を有するＧＰＣは、時に「３Ｄ－ＧＰＣ」と称されるが、用語「ＧＰＣ」単独では一般に従来のＧＰＣ

を指す。試料に応じて、光散乱検出器の１５度または９０度のいずれかが計算のために使用された。

【０２７８】

データ収集は、Ｖｉｓｃｏｔｅｋ ＴｒｉＳＥＣ ｓｏｆｔｗａｒｅ，Ｖｅｒｓｉｏｎ３および４－ｃｈａｎｎｅｌ Ｖｉｓｃｏｔｅｋ Ｄａｔａ Ｍａｎａｇｅｒ ＤＭ４００を使用して実施した。このシステムには、Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ（シュロップシャー、ＵＫ）製のオンライン溶媒脱気装備も備わっていた。４つの長さ３０ｃｍのＳｈｏｄｅｘ ＨＴ８０３ １３ミクロンカラムまたは４つの２０ミクロンの混合細孔サイズパッキングの３０ｃｍのＰｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂカラムなどの好適な高温ＧＰＣ（ＭｉｘＡ ＬＳ、Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｌａｂ）カラムを使用することができた。試料のカルーセルコンパートメントを１４０℃で操作し、カラムコンパートメントは１５０℃で操作した。５０ミリリットルの溶媒中の０．１グラムのポリマーの濃度で試料を調製した。クロマトグラフ溶媒および試料調製溶媒は、２００ｐｐｍのブチル化ヒドロキシトルエン（ＢＨＴ）を含有する。両方の溶媒に窒素を散布した。ポリエチレン試料を１６０℃で４時間（４ｈ）優しく撹拌した。注入量は２００マイクロリットル（μＬ）であった。ＧＰＣを通る流量を、１ｍｌ／分に設定した。

【０２７９】

ＮＭＲ（^{13}Ｃおよび^{1}Ｈ）

試料調製：^{13}Ｃ ＮＭＲ用に、１０ｍｍ ＮＭＲチューブ内でおよそ２．７ｇのストック溶媒を０．２０～０．４０ｇの試料に添加することによって、試料を調製した。ストック溶媒は、０．０２５Ｍのクロムアセチルアセトナート（緩和剤）を含有するテトラクロロエタン－d_2である。試料に蓋をして、テフロンテープで密封した。チューブおよびその内容物を１３５℃～１４０℃に加熱することにより、試料を溶解させ、均一化させた。

【０２８０】

試料調製：^{1}Ｈ ＮＭＲ用に、１０ｍｍ ＮＭＲチューブ内で１３０ｍｇの試料を０．００１ＭのＣｒ（ＡｃＡｃ）$_3$を含む５０／５０重量のテトラクロロエタン－d_2／ペルクロロエチレン３．２５ｇに添加することによって、試料を調製した。酸化を防止するために、チューブに挿入したピペットを通して、N_2をおよそ５分間溶媒に通して通気させることによって、試料をパージし、蓋をし、テフロンテープで密封した。試料を１１５℃で加熱し、ボルテックスして、均質性を確保した。

【０２８１】

データ取得パラメータ：Ｂｒｕｋｅｒ高温ＣｒｙｏＰｒｏｂｅを装備したＢｒｕｋｅｒ ４００／６００ＭＨｚ分光計を使用して、^{13}Ｃ ＮＭＲ用にデータを収集した（下記の参考文献１を参照されたい）。データファイル当たり２５６～８０００回の過渡応答、７．３秒のパルス繰り返し遅延（６秒の遅延＋１．３秒の取得時間）、９０度のフリップ角、および１２０℃の試料温度での逆ゲート付きデカップリング修正を使用して、データを取得した（下記の参考文献２を参照されたい）。全ての測定を、固定様式の非回転サンプルに対して実施した。加熱した（１２５℃）ＮＭＲサンプル交換器に挿入する直前にサンプルを均質化し、データ取得前に７分間プローブ中で熱平衡化した。

【０２８２】

データ取得パラメータ：Ｂｒｕｋｅｒ高温ＣｒｙｏＰｒｏｂｅを装備したＢｒｕｋｅｒ ＡＶＡＮＣＥ ４００／６００ＭＨｚ分光計、および１２０℃の試料温度で、^{1}Ｈ ＮＭＲを実施した。スペクトル、合計ポリマープロトンを定量化するための対照スペクトル、および強いポリマー骨格ピークを抑圧し末端基の定量化のための高感度スペクトルを可能にする、二重予備飽和実験を得るために、２つの実験が実行された。制御は、ＺＧパルス、４回のスキャン、ＳＷＨ１０，０００Ｈｚ、ＡＱ１．６４ｓ、$D_1$１４ｓで実行した。二重飽和実験を、修正されたパルスシーケンス、ｌｃ１ｐｒｆ２．ｚｚ１、ＴＤ ３２７６８，１００スキャン、ＤＳ ４、ＳＷＨ １０，０００Ｈｚ、ＡＱ １．６４ｓ、$D_1$１ｓ、D_{13} １３ｓを用いて実行した。

【０２８３】

データ分析：対応するマトリックスまたは代数法を用いて、コモノマー含有量を分析した。不飽和度は、下記の参考文献３の方法を用いて分析した。

【０２８４】

参考文献１：Ｚ．Ｚｈｏｕ，Ｒ．Ｋｕｅｍｍｅｒｌｅ，Ｊ．Ｃ．Ｓｔｅｖｅｎｓ，Ｄ．Ｒｅｄｗｉｎｅ，Ｙ．Ｈｅ，Ｘ．Ｑｉｕ，Ｒ．Ｃｏｎｇ，Ｊ．Ｋｌｏｓｉｎ，Ｎ．Ｍｏｎｔａｎｅｚ，Ｇ．Ｒｏｏｆ，Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｍａｇｎｅｔｉｃ Ｒｅｓｏｎａｎｃｅ，２００９，２００，３２８．

【０２８５】

参考文献２：Ｚ．Ｚｈｏｕ，Ｒ．Ｋｕｍｍｅｒｌｅ，Ｘ．Ｑｉｕ，Ｄ．Ｒｅｄｗｉｎｅ，Ｒ．Ｃｏｎｇ，Ａ．Ｔａｈａ，Ｄ．Ｂａｕｇｈ，Ｂ．Ｗｉｎｎｉｆｏｒｄ，Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｍａｇｎｅｔｉｃ Ｒｅｓｏｎａｎｃｅ：１８７（２００７）２２５．

【０２８６】

参考文献３：Ｚ．Ｚｈｏｕ，Ｒ．Ｃｏｎｇ，Ｙ．Ｈｅ，Ｍ．Ｐａｒａｄｋａｒ，Ｍ．Ｄｅｍｉｒｏｒｓ，Ｍ．Ｃｈｅａｔｈａｍ，Ｗ．ｄｅＧｒｏｏｔ，Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌａｒ Ｓｙｍｐｏｓｉａ，２０１２，３１２，８８．

【０２８７】

Ｂｒｏｏｋｆｉｅｌｄ粘度

Ｂｒｏｏｋｆｉｅｌｄ粘度は、Ｂｒｏｏｋｆｉｅｌｄ ＲＶ－ＤＶ－ＩＩ－Ｐｒｏ粘度計およびスピンドルＳＣ－３１を使用して、ＡＳＴＭ Ｄ－３２３６に従って、１７７℃で測定した。

【０２８８】

ＧＣ／ＭＳ

電子衝撃イオン化（ＥＩ）を用いたタンデムガスクロマトグラフィー／低分解能質量分析は、Ａｇｉｌｅｎｔ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ ５９７５不活性ＸＬ質量選択検出器およびＡｇｉｌｅｎｔ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ Ｃａｐｉｌｌａｒｙカラム（ＨＰ１ＭＳ、１５ｍ×０．２５ｍｍ、０．２５ミクロン）を装備したＡｇｉｌｅｎｔ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ ６８９０Ｎシリーズガスクロマトグラフ上で７０ｅＶで、以下に関して実施される：

プログラムされた方法：

５０℃で０．５分間のオーブン平衡化時間

次いで、２００ ℃まで２５ ℃／分、および５分間保持

実行時間１１分

【０２８９】

ＤＳＣ

示差走査熱量測定（ＤＳＣ）は、ＲＣＳ冷却ユニットおよびオートサンプラーを装備したＴＡ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ Ｄｉｓｃｏｖｅｒｙ ＤＳＣを使用して実施した。５０ ｍＬ ／ 分の窒素パージガス流量を使用した。高分子量試料（１９０℃で＜５０ｄｇ／分のメルトインデックス）を、Ｃａｒｖｅｒ Ｈｙｄｒａｕｌｉｃプレスで１９０℃、圧力２０，０００ｐｓｉで４分の時間の間、薄いフィルムにプレスし、続いて２３℃の温度、２０，０００ｐｓｉの圧力で１分の時間の間冷却した。約３～１０ ｍｇの材料をプレスフィルムから切り取り、重量を測定し、軽いアルミニウムのパンに入れ、圧着して閉じた。低分子量試料（１９０℃で＞５０ｄｇ／分のメルトインデックス）では、受け取ったままの包みから約３～１０ｍｇの材料を切り取り、秤量し、軽いアルミニウム鍋に入れ、圧着して閉じた。サンプルの熱挙動は、以下の温度プロファイルを使用して調査した。サンプルは急速に１８０℃に加熱され、５分間等温で保持された。次に、サンプルを１０℃ ／ 分で－９０℃に冷却し、５分間等温で保持した。次いで、試料を１０℃／分で１５０℃に加熱した。冷却曲線および第２の加熱曲線を分析に使用した。ガラス転移温度（Ｔｇ）、融解温度（Ｔｍ）、およびエンタルピー熱（ΔＨｍ）は、２番目の熱データから取得された。結晶化温度（Ｔｃ）は、最初のクールデータから取得された。Ｔｇは、半値高法（ｈａｌｆ－ｈｅｉｇｈｔ ｍｅｔｈｏｄ）を使用して決定された。ＴｍおよびＴｃは

、それぞれ融解吸熱および結晶化発熱のピークとして決定された。第２の熱曲線から決定した融解熱（Ｈｆ）を、ＰＥの場合２９２Ｊ／ｇの理論融解熱で除算し、この量に１００を乗算することによって、結晶化度パーセントを計算する（例えば、結晶化度％＝（Ｈｆ／２９２Ｊ／ｇ）×１００（ＰＥの場合））。実施例が大部分のプロピレンを含有する場合、ＰＰの理論上の融解熱１６５Ｊ／ｇを使用する。

【０２９０】

ＤＭＳ

レオロジーは、「２５ｍｍ」ステンレス鋼平行板を装備したＡｄｖａｎｃｅｄ　Ｒｈｅｏｍｅｔｒｉｃ　Ｅｘｐａｎｓｉｏｎ　Ｓｙｓｔｅｍ（ＡＲＥＳ）で測定した。０．１～１００ｒａｄ／ｓの周波数範囲での一定温度の動的周波数掃引は、１９０℃の窒素パージ下で実行された。約「直径２５．４ｍｍ」および「厚さ３．２ｍｍ」のサンプルを、Ｃａｒｖｅｒ油圧式ホットプレスで、温度１９０℃、圧力２０，０００ｐｓｉで４分間圧縮成形し、その後、温度２３℃、圧力２０，０００ｐｓｉ、１分間冷却した。サンプルを下部プレートに置き、５分間融解させた。次に、プレートを２．０ｍｍのギャップまで閉じ、サンプルを「直径２５ｍｍ」にトリミングした。テストを開始する前に、サンプルを１９０℃で５分間平衡化させた。複素粘度は、１０％の一定の歪み振幅で測定された。０．１ｒａｄ／ｓ（Ｖ０．１）および１００ｒａｄ／ｓ（Ｖ１００）での粘度と、２つの粘度値の比（Ｖ０．１／Ｖ１００）が報告されている。

【０２９１】

ラバープロセスアナライザー

Ａｌｐｈａ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　ＲＰＡ－２０００またはＭＤＲ－２０００機器を使用して、１８０℃での各配合物の硬化速度プロファイル（硬化曲線としても知られている）を測定した。２枚のポリエステルＭｅｌｉｎｅｘ　Ｓフィルムの間に、樹脂の４グラムの試料を置いた。あるいは、Ｃａｒｖｅｒプレスを２０℃および２００ｐｓｉで使用して調製した圧縮パティから、以下に詳述するＨａａｋｅブレンド手順に従って得た樹脂を約４ｇの材料に打ち抜き、その後２枚のポリエステルＭｅｌｉｎｅｘ　Ｓフィルムの間に置いた。１．６７Ｈｚの周波数および０．５度の角度、１８０℃で３０分間の期間をかけて、試験を行った。各配合組成物についての時間の関数としてのレオロジーまたはトルク曲線を、未硬化のブランケットの試料から測定し、次いでこれを分析中に硬化させた。最小Ｓ’トルク（ＭＬ）、最大Ｓ’トルク（ＭＨ）、ＭＬでのタンデルタ、ＭＨでのタンデルタ、および硬化状態の一定割合に達するまでの時間（例えば、９０％硬化状態に達するまでの時間（分）に対応するｔ９０）などの粘弾特性を、硬化サイクル中に測定した。硬化直後に、機器を７０℃に冷却するように設定し、次いで、いくつかの配合物のレオロジー特性を、１．６７Ｈｚの周波数、０．２度の角度、７０、５５、４０、および２５℃で評価した。Ｇ”、Ｇ’、位相角の接線（ＴａｎＤ）、およびＳ”トルクなどの粘弾特性を測定した。温度掃引の直後に、０．０２Ｈｚ～１５．９２Ｈｚまでの１６ステップの周波数掃引（０．０２、０．０３、０．０４、０．０６、０．１０、０．１６、０．２５、０．４０、０．６３、１．００、１．５、２．５２、４．００、６．３４、１０．０４、１５．９２Ｈｚ）、２５℃および０．２度の角度で、Ｇ”、Ｇ’、位相角の接線（ＴａｎＤ）、およびＳ”トルクなどの室温でのレオロジー特性を記録した。

【０２９２】

ゲル含有量

溶媒としてキシレンを使用して、ＡＳＴＭＤ－２７６５手順Ａに従って、試料ポリマーのゲル含有量を測定した。

【０２９３】

圧縮永久歪み

圧縮永久歪みを、２３℃および１００℃で、ＡＳＴＭ　Ｄ３９５に準拠して測定した。直径２９ｍｍ（±０．５ｍｍ）および厚さ１２．７ｍｍ（±０．５ｍｍ）のディスクを、以下の実施例に見られる圧縮成形の項で説明するように調製した。各ボタン試料は、ノッチ、不均一な厚さおよび不均一性について検査され、選定したボタン（これらの欠陥な

し）を試験した。圧縮永久歪みは、指定された温度で、各試料の２つの試験片に対して実行し、２つの試験片の平均結果を報告した。ボタン試料は、一緒に押すことができ、ボタン試料の元の高さの７５％で所定の位置にロックできる２つの金属板を備えた圧縮装置に配置された。次いで、圧縮された試料と共に圧縮装置をオーブンに入れ、特定の時間の間、適切な温度で（２３℃または１００℃で２２時間）平衡化した。この試験では、応力を試験温度で解放し、試料の厚さは室温で３０分間の平衡期間後に測定した。圧縮永久歪みは、圧縮後の試料の回復度の測定値であり、式ＣＳ＝（Ｈ０－Ｈ２）／（Ｈ０－Ｈ１）（式中、Ｈ０は、試料の元の厚さ、Ｈ１は使用するスペーサバーの厚さ、Ｈ２は圧縮力を除去した後の試料の最終厚さである）に従って計算する。

【０２９４】

引張ひずみ－応力特性

引張特性は、ＡＳＴＭ　Ｄ－１７０８に記載されている寸法を有する、小さな「犬の骨」型の微小引張ダイを使用してダイカットした試験片を使用して測定した。ダイカットした試験片は、圧縮成形のセクションで説明しているように準備した圧縮成形プラークから切断した。ＩＮＳＴＲＵ－ＭＥＴ製のＩＮＳＴＲＯＮモデル１１２２で方法ＡＳＴＭ　Ｄ－４１２に従って、引張特性（５０％弾性率、１００％弾性率、破断時のひずみ、および破断時の応力）を室温で測定した。

【０２９５】

ショアＡ硬度

圧縮成形セクションで説明したように準備された圧縮成形プラークから試料試験片を切り取った。ショアＡ硬度は、Ｄｕｒｏｍｅｔｅｒ　Ｓｔａｎｄモデル９０２を備えたＩＮＳＴＲＯＮ製のＳｈｏｒｅ　Ａ　Ｄｕｒｏｍｅｔｅｒモデル２０００で、ＡＳＴＭ　Ｄ２２４０に準拠して測定した。この方法では、初期インデント、特定の期間後のインデント、またはその両方に基づいた硬度測定が可能である。本明細書で使用される場合、インデントは、１０秒の指定された時間に測定した。

【０２９６】

引裂き

ＡＳＴＭ　Ｄ－６２４タイプＣ、またはＡＳＴＭ　Ｄ－１９３８、ズボンの引裂き（Ｔ－引裂き）に従って、周囲条件下で試料ポリマーの引裂き強度を測定した。ダイアンドパンチプレスを使用して、圧縮成形プラークから試験片を切り取った。

【実施例】

【０２９７】

材料の調製

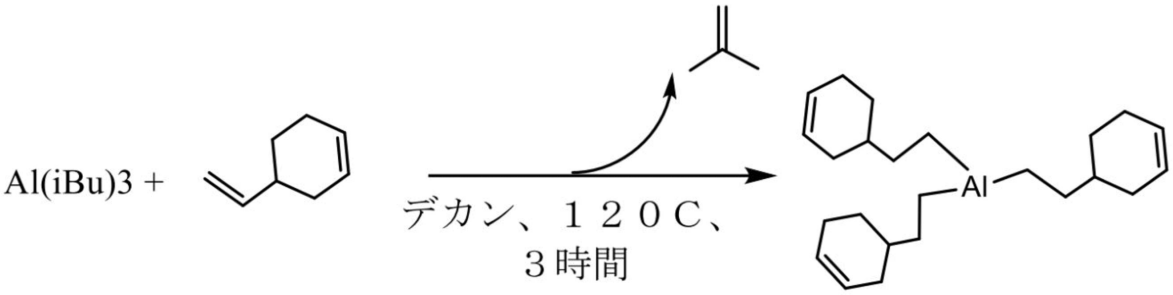
特に明記されない限り、全ての出発試薬および材料は、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈから入手した。以下の実施例で使用されるプロ触媒（触媒１）、（触媒１３）、（触媒１４）、および（触媒１７）、ならびに任意の他のものは、前述のものと同じであり、前述の方法に従って調製する。プロ触媒（触媒１）はまた、［Ｎ－（２，６－ジ（１－メチルエチル）フェニル）アミド）（２－イソプロピルフェニル）（α－ナフタレン－２－ジイル（６－ピリジン－２－ジイル）メタン）］ジメチルハフニウムとして同定することができる。「助触媒Ａ」は、以下の実施例で使用される助触媒であり、ビス（水素化タローアルキル）メチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（１－）アミンである。

【０２９８】

トリス（２－（シクロヘキサ－３－エン－１－イル）エチル）アルミニウム（「ＣＴＡ１」）の合成。本開示の例示的な連鎖移動剤を、以下のように調製した。ドライボックス内で、４－ビニル－１－シクロヘキセン（３．２ｍＬ、２４．６ｍｍｏｌ）およびトリイソブチルアルミニウム（２．０ｍｌ、７．９２ｍｍｏｌ）を、蓋に撹拌棒および通気針を装備したバイアル内の５ｍＬのデカンに添加した。この混合物を３時間撹拌しながら１２０℃で加熱した。３時間後、^{1}Ｈ　ＮＭＲ分析用に試料をベンゼン－ｄ６に溶解させ、別のアリコートを水で加水分解させ、ＧＣ／ＭＳによって分析した。^{1}Ｈ　ＮＭＲは、全てのビニル基が反応し、内部二重結合が残っていることを示した（図１Ａ）。ＧＣ／ＭＳ

は、エチルシクロヘキセンの分子量と一致して、１１０のm／ｚで明確なピークを示した（図１Ｂ）。したがって、^{1}Ｈ　ＮＭＲおよびＧＣ／ＭＳにより、非限定的なスキーム１を介したトリス（２－（シクロヘキサ－３－エン－１－イル）エチル）アルミニウム（「ＣＴＡ１」）の合成を確認した。

【化６２】

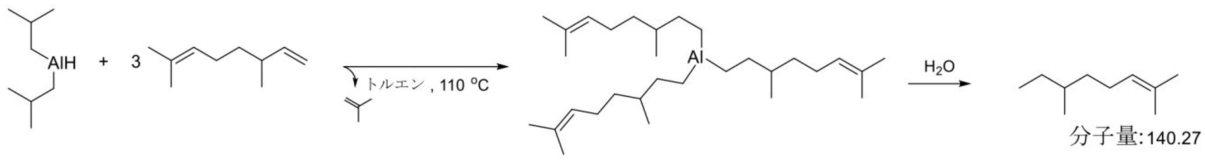


スキーム１.

【０２９９】

トリス（３，７－ジメチルオクター６－エン－１－イル）アルミニウム（「ＣＴＡ２」）の合成：窒素を充填したドライボックス内で、４０ｍｌバイアルに撹拌棒を装備し、ＤＩＢＡＬ－Ｈ（８．１０ｍｌ、９．６４ｍｍｏｌ、トルエン中２０重量％溶液）およびシトロネレン（４．００ｇ、２８．９３ｍｍｏｌ、異性体の混合物）を充填した。バイアルを加熱ブロックに置き、通気針をヘッドスペースに挿入した。溶液を１１０～１１２℃で９時間加熱して、無色透明の溶液（［Ａｌ］＝０．８８Ｍ）を得た。材料が、^{1}Ｈ　ＮＭＲを介して、C_6D_6に溶解させたアリコートであること、ならびにＧＣ／ＭＳで加水分解させたアリコート（Ｍ／Ｚ＝１４０）の、所望の生成物であることを決定した（図２）。したがって、^{1}Ｈ　ＮＭＲおよびＧＣ／ＭＳにより、非限定的なスキーム２を介したトリス（３，７－（ジメチルオクター６－エン－１－イル）アルミニウム（「ＣＴＡ２」）の合成を確認した。

【化６３】



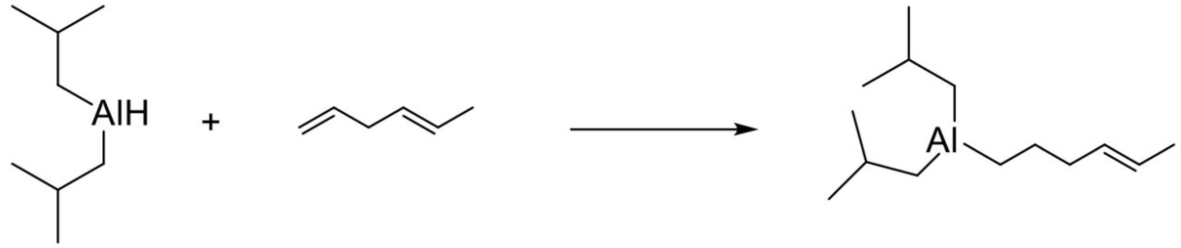
スキーム２.

【０３００】

ヘキサ－４－エン－１－イルジイソブチルアルミニウム（「ＣＴＡ３」）の合成：本開示の例示的な連鎖移動剤は、以下のように調製した。窒素を充填したドライボックス内で、ＤＩＢＡＬ－Ｈ（０．８００ｇ、５．６３ｍｍｏｌ）および１，４－ヘキサジエン（０．６５ｍｌ、５．６３ｍｍｏｌ、ｄ　０．７１０、シスおよびトランス異性体の混合物）を３ｍＬの乾燥した脱気トルエンに添加した。反応混合物を２５℃で１４時間撹拌した。加水分解させた試料（以下の加水分解手順を参照されたい）の^{1}Ｈ　ＮＭＲ分析は、反応を示さなかった。溶液を２２時間撹拌しながら６０℃で加熱した。バイアルを２５℃に冷却した後、アリコートを加水分解させ分析した。開始ジエンの消失および加水分解生成物：イソブタンおよび２－ヘキセンと一致するシグナルの出現によって示される、完全な反応を^{1}Ｈ　ＮＭＲによって観察した。分析用の加水分解は、バイアル内で、約０．１ｍＬの試料をC_6D_6で約２ｍｌまで希釈し、グローブボックスから試料を取り出し、シリンジを介して窒素パージした水約０．１ｍＬを添加することによって行った。バイアルを振とうさせた後、混合物を０．４５μmシリンジフィルターに通した。有機相は水相より

も容易に通過するので、分析用の有機相を迅速に単離することが可能である。次いで、試料を少量のシリカゲルと混合し、再度ろ過した。これは、ゲル化を引き起こし得る残留Ａｌ種の除去に役立つ。したがって、^{1}Ｈ　ＮＭＲにより、非限定的なスキーム３を介したヘキサ－４－エン－１－イルジイソブチルアルミニウム（「ＣＴＡ３」）の合成を確認した。

【化６４】

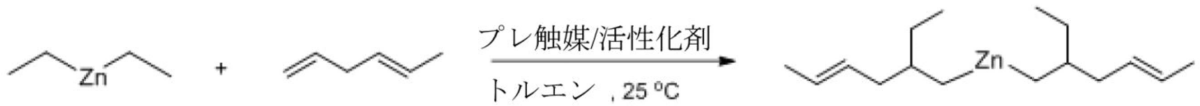


スキーム３．

【０３０１】

ビス（－２－エチルヘキサ－４－エン－１－イル）亜鉛（「ＣＴＡ４」）の合成：窒素を充填したドライボックス内で、ジエチル亜鉛（３．４０ｍｌ、５．００ｍｍｏｌ、トルエン中２０重量％）、１，４－ヘキサジエン（１．１６ｍｌ、１０．００ｍｍｏｌ、ｄ　０．７１０、シスおよびトランス異性体の混合物）、および活性化剤［ＨＮＭｅ（Ｃ$_{18}$Ｈ$_{37}$）$_{2}$］［Ｂ（Ｃ$_{6}$Ｆ$_{5}$）$_{4}$］（１．４０ｍｌ、０．０９ｍｍｏｌ、メチルシクロヘキサン中０．０６４Ｍ）をバイアル内で混合した。（触媒１３）（０．０４５ｇ、０．０８ｍｍｏｌ））を固体として添加し、反応混合物を２５℃で２０時間撹拌した。加水分解させた試料（以下の加水分解手順を参照されたい）の^{1}Ｈ　ＮＭＲおよびＧＣ／ＭＳ分析は、完全な反応を示さなかった。^{1}Ｈ　ＮＭＲは、開始ジエンの消失および加水分解生成物５－メチルヘプター２－エンと一致するシグナルの出現によって示した。ＧＣ／ＭＳは、同じ予想される加水分解生成物を示した。したがって、^{1}Ｈ　ＮＭＲおよびＧＣ／ＭＳにより、非限定的なスキーム４を介したビス（－２－エチルヘキサ－４－エン－１－イル）亜鉛（「ＣＴＡ４」）の合成を確認した。

【化６５】

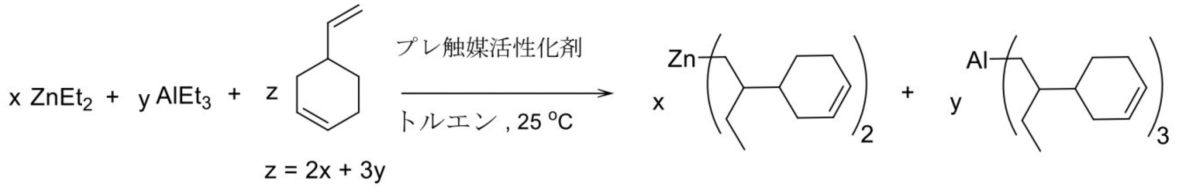


スキーム４．

【０３０２】

「ＣＴＡ５」の合成：メチルシクロヘキサン（０．６０ｍｌ、０．０３９ｍｍｏｌ、０．０６４４Ｍ）およびトリエチルアルミニウム（０．５３ｍｌ、３．８８ｍｍｏｌ、未希釈、９３％）中のジエチル亜鉛（０．６６ｍｌ、０．９７ｍｍｏｌ、トルエン中１．４７Ｍの溶液）、４－ビニルシクロヘキセン（１．７７ｍｌ、１３．５８ｍｍｏｌ、ｄ　０．８３２）、活性化剤（［ＨＮＭｅ（Ｃ$_{18}$Ｈ$_{37}$）$_{2}$］［Ｂ（Ｃ$_{6}$Ｆ$_{5}$）$_{4}$］）の溶液をトルエン（～１０ｍｌ）に溶解させた。（触媒１３）（０．０２３ｇ、０．０３９ｍｍｏｌ）を固体として添加し、反応混合物を２５℃で１４時間撹拌した。アリコートをＣ$_{6}$Ｄ$_{6}$に溶解させ、水でクエンチした。ＧＣ／ＭＳおよび^{1}Ｈ　ＮＭＲにより、４－ビニルシクロヘキセンの消費および所望の生成物（ｍ／ｚ＝１３８）の形成を確認した。したがって、これにより、ＣＴＡ５が非限定的なスキーム５を介して調製されたことを確認する。

【化６６】

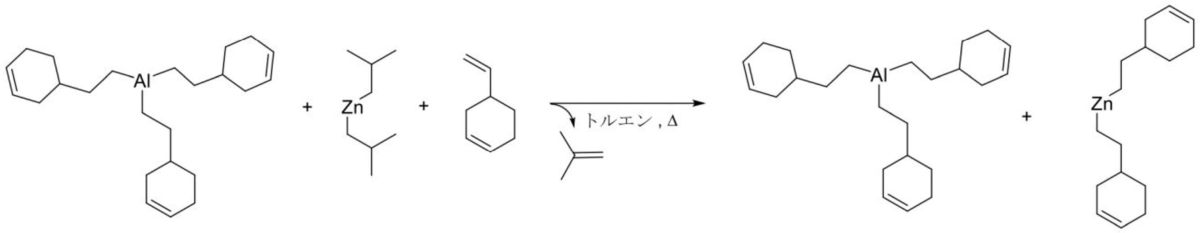


スキーム５．

【０３０３】

「ＣＴＡ６」の合成：トリス（２－（シクロヘキサ－３－エン－１－イル）エチル）アルミニウム（１０ｍＬ、［Ａｌ］＝０．４２４Ｍ）のトルエン溶液をジイソブチル亜鉛（０．２８６ｇ、１．５９ｍｍｏｌ）および４－ビニルシクロヘキセン（０．４１６ｍｌ、３．１９ｍｍｏｌ、ｄ　０．８３０）と混合した。溶液を１１０℃で４時間加熱し、通気針をバイアルのセプタムキャップに通して挿入して、イソブチレンを逃がした。この処理中に、ＤＩＢＺからの^{i}Ｂｕ基がＡｌに移動し、イソブチレンの熱脱離、それに続く４－ビニルシクロヘキセンの挿入により、ＡｌおよびＺｎの全てのアルキル基がシクロヘキセニルエチル基であることを確実にした。^{1}Ｈ　ＮＭＲ分析用に、この混合物のアリコート（０．１ｍｌ）をC_6D_6（０．５ｍｌ）で希釈し、加水分解させた。^{1}Ｈ　ＮＭＲ分析により、ＣＴＡが非限定的なスキーム６を介して合成されたことを確認した。

【化６７】

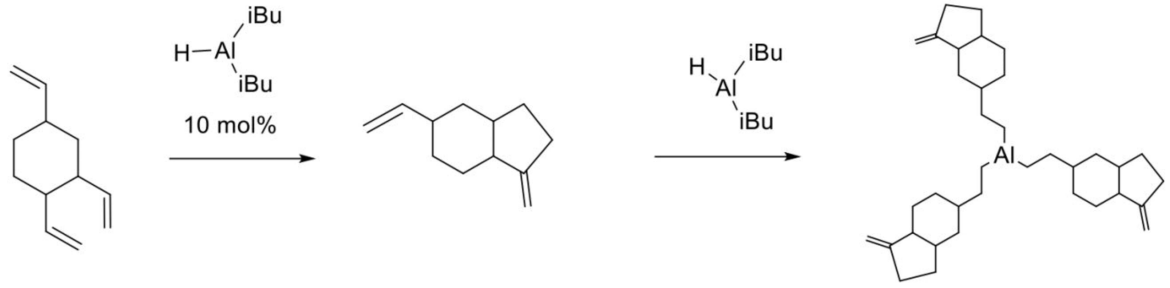


スキーム６．

【０３０４】

「ＣＴＡ７」の合成：ＣＴＡ７の合成は、非限定的なスキーム７に例示され、以下に記載されている。それを２つのステップで行った。第１のステップでは、トリビニルシクロヘキサン（ＴＶＣＨ）を、触媒量のＤＩＢＡＬ－Ｈの存在下で分子内環化を介してジエンに変換し、第２のステップでは、追加のＤＩＢＡＬ－Ｈを添加してＣＴＡを形成した。したがって、窒素を充填したドライボックス内で、ＤＩＢＡＬ－Ｈ（０．３０ｇ、２．１１ｍｍｏｌ）をＴＶＣＨ（４．０９ｍｌ、２１．１ｍｍｏｌ、ｄ　０．８３６）に添加した。混合物を１６０℃で加熱し、２時間撹拌して環化ＴＶＣＨを形成した。別々のバイアルに、追加のＤＩＢＡＬ－Ｈ（０．３５ｇ、２．４６ｍｍｏｌ）をデカン（５ｍｌ）に溶解させ、続いて上で得た環化ＴＶＣＨ（２．０５ｍｌ、１０．５ｍｍｏｌ）の一部分を添加した。溶液を１３０℃で２時間維持してＡｌ－ＴＶＣＨ溶液を得た。

【化６８】

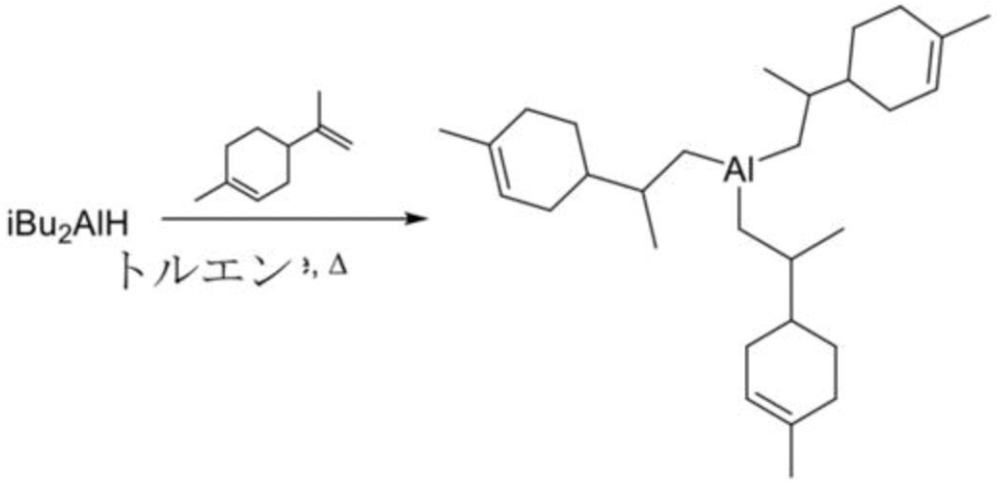


スキーム７．

【０３０５】

「ＣＴＡ８」の合成：ＣＴＡ８の合成は、非限定的なスキーム８に例示され、以下に記載されている。窒素を充填したドライボックス内で、２０ｍｌバイアルに撹拌棒を装備し、ＤＩＢＡＬ－Ｈ（２．００ｍｌ、２．３９ｍｍｏｌ、トルエン中２０重量％（１．１９６Ｍ））および（Ｒ）－（＋）－リモネン（２．３２ｍｌ、１４．３５ｍｍｏｌ、ｄ０．８４２）を充填した。バイアルを加熱ブロックに置き、通気針をセプタムキャップに通して挿入し、溶液を１１０～１１２℃で１１時間加熱した。溶媒および過剰なリモネンを、真空下５０℃で一晩除去して、所望の生成物を無色の粘稠な油として得た（０．８７０ｇ、８３％）。

【化６９】

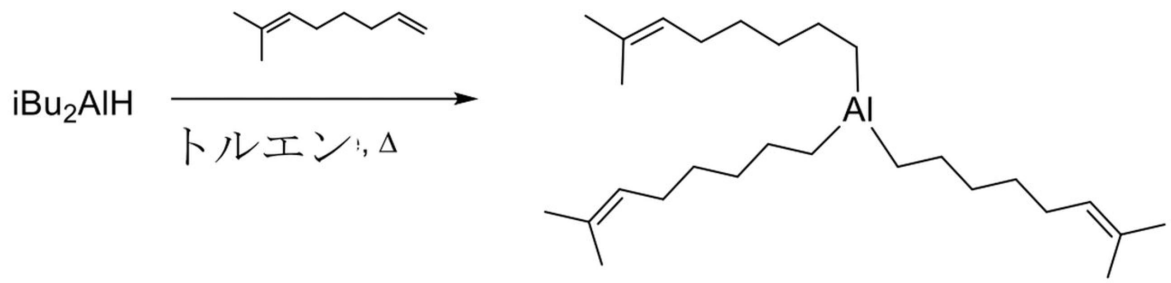


スキーム８．

【０３０６】

「ＣＴＡ９」の合成：ＣＴＡ９の合成は、非限定的なスキーム９に例示され、以下に記載されている。窒素を充填したドライボックス内で、４０ｍｌバイアルに撹拌棒を装備し、ＤＩＢＡＬ－Ｈ（２．００ｇ、１４．０６ｍｍｏｌ）、トルエン（９．２ｍｌ）、および７－メチル－１，６－オクタジエン（５．２４ｇ、４２．１９ｍｍｏｌ）を充填した。即時の発熱（いくらかの気泡を伴う）が観察された。バイアルを加熱ブロックに置き、通気針をセプタムキャップに通して挿入し、溶液を１１０～１１２℃で３時間加熱した。３時間の反応時間の後、アリコートは反応の進行を示した。溶液は、少量の懸濁した白い固体粒子を含有していた。反応をさらに２２時間続けた。反応をほぼ完了させた。アルケン試薬から少量の二量体形成が観察された。反応をさらに１６時間続けた。アリコートの分析は、有意な変化を示さなかった。

【化７０】



スキーム９．

【０３０７】

テレケリックポリオレフィンのバッチ反応器合成

式$A^1L^1L^2A^2$のテレケリックポリオレフィンの３セットの非限定的な実施例を、以下のようにバッチ反応器を介して合成した。

【０３０８】

セット１

表１Ａ～１Ｃを参照すると、セット１は、以下のように調製した、実験ＢＲ１～ＢＲ１２で作製した本発明のテレケリックポリマーを含む。各実験では、１ガロンの撹拌オートクレーブ反応器に、Ｉｓｏｐａｒ（商標）Ｅ混合アルカン溶媒（～１．３ｋｇ）、所望の質量のプロピレン、またはオクテン、および／またはエチリデンノルボルネン（ＥＮＢ）（６０ｇ）、ならびにＣＴＡを充填する。反応器を１２０℃に加熱し、エチレン（２０ｇ）を充填する。不活性雰囲気下のドライボックス内で、プロ触媒と活性化剤混合物（１．２当量の助触媒Ａと１０当量の修飾メチルアルミノキサン（ＭＭＡＯ－３Ａ）との混合物）とを混合することにより、活性触媒溶液（活性触媒溶液が、１：１．２のプロ触媒対助触媒Ａの比を有する）を調製する。活性触媒溶液を反応器に注入して、重合を開始する。重合中にエチレンを供給し、必要に応じて反応器を冷却することによって、反応器圧力および温度を一定に保持する。１０分後、反応器を２００℃に加熱し、その温度で２０分間保持した。エチレンの供給を遮断し、窒素パージした樹脂ケトルにポリマー溶液を移動させる。リン安定剤およびフェノール系抗酸化剤（トルエン中２：１の重量比のＩｒｇａｆｏｓ（登録商標）１６８およびＩｒｇａｎｏｘ（登録商標）１０１０）を含有する添加剤溶液を添加して、ポリマー中およそ０．１％の総添加剤含有量を得る。真空オーブンで、ポリマーを完全に乾燥させる。

【表１】

表１Ａ

実行	CTA1(mmol)	エチレン(g)	プロピレン(g)	ステップ1		ステップ2		収量(g)	効率(g-Pol/g-M)	Mn、g/mol	Mw、g/mol	Mw/Mn
				温度(℃)	時間(分)	温度(℃)	時間(分)					
BRA	0	22	61	120	10	200	20	35.2	9,860	143,003	727,981	5.1
BR1	0.66	20	62	120	10	200	20	54.7	15,323	29,864	109,316	3.7
BR2	1.33	19	62	120	10	200	20	60.5	16,948	19,729	61,983	3.1
BR3	2	19	61	120	10	200	20	32.6	9,132	14,129	44,304	3.1
BR4	2.66	18	62	120	10	200	20	27.8	7,788	8,840	35,203	4.0

【表２】

表１Ｂ

実行		BR5	BR6	BR7	BR8	BR9	BR10	BR11	BRB	BR12
触媒		触媒 1	触媒 17	触媒 1	触媒 17	触媒 1	触媒 1	触媒 17	触媒 A*	触媒 A*
触媒(mmol)		0.03	0.0003	0.0065	0.031	0.035	0.0175	0.015	0.0006	0.0019
CTA		CTA1	CTA1	CTA1	CTA1	CTA1	CTA1	CTA1	--	CTA1
CTA(mmol)		10	0.68	10	6.3	10	10	0.68	0	6.3
エチレン(g)		0	5.4	5.1	4	2.3	5.7	1.9	30.6	29
プロピレン(g)		100	202	301	150	--	--	--	102	101
オクテン(g)		--	--	--	--	30	21	30	--	--
ENB(mL)		--	--	--	--	--	--	--	4.4	4.4
ステップ１	温度(℃)	120	130	120	120	120	120	120	120	120
ステップ１	時間(分)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ステップ２	温度(℃)	200	200	200	200	200	200	200	--	200
ステップ２	時間(分)	20	20	20	20	20	20	20	--	20
収量(g)		10.6	34.3	69.5	36.5	36.7	53.4	50.6	11.2	31.4
効率 (g-Pol/g-M)		1,985	642,322	60,069	6,615	5,891	17,143	18,951	205,128	181,608

＊触媒Ａ＝ジルコニウム、［２，２’’’－［１，３－プロパンジイルビス（オキシ－κＯ）ビス［３’’、５，５’’－トリス（１，１－ジメチルエチル）－５’－メチル［１，１’：３’，１’’－ターフェニル］－２’－オラト－κＯ］］ジメチル－、（ＯＣ－６－３３）－

【表３】

表１Ｃ

実行		BR5	BR6	BR7	BR8	BR9	BR10	BR11	BRB	BR12
Mn(g/mol)		2,759	193,481	7,495	136,766	1,134	1,613	52,297	48,589	63,408
Mw (g/mol)		6,714	524,693	26,840	282,774	2,270	5,474	159,337	95,524	147,907
Mw/Mn		2.43	2.71	3.58	2.07	2.00	3.39	3.05	1.97	2.33
13C NMR	C2mol%	--	26.3	35.8	30.9	73.3	90.5	83.3	82.9	81.7
13C NMR	C3mol%	100.0	73.7	64.2	69.1	--	--	--	16.4	17.4
13C NMR	C8mol%	--	--	--	--	26.7	9.5	16.7	--	--
13C NMR	ENB mol%	--	--	--	--	--	--	--	0.7	0.9
1H NMR	#ビニル/ 1000000C	28	40	551	62	5190	4806	139	35	152
1H NMR	#ビニリデン/ 1000000C	2695	33	937	52	1971	800	23	31	66
1H NMR	#ビニレン/ 1000000C	215	20	6	0	423	169	47	21	93
1H NMR	#シクロヘキセン/ 1000000C	1853	10	1093	98	6767	5313	168	--	200
1H NMR	#三置換アルケン /1000000C (ENB を含む)	0	3	0	0	47	32	4	4578	4119
1H NMR	#不飽和/ 1000C	4.791	0.106	2.587	0.212	14.398	11.120	0.381	4.665	4.630
計算	不飽和/鎖	1.42	2.00	1.83	2.79	2.10	1.65	2.14	17.92 0.33**	23.41 1.57**

＊＊ＥＮＢを除く

【０３０９】

セット２

表２を参照すると、セット２は、セット１と同様の手順を介して実験Ｂ１～Ｂ７で作製した本発明のテレケリックポリマーを含む。実験Ｂ１は、１：１．２：１０の（触媒１）：助触媒Ａ：捕捉剤比を有する捕捉剤ＭＭＡＯ－３Ａを使用した。実験Ｂ２～Ｂ７は、１：１．２のプロ触媒対助触媒の比を使用した。表２の全ての実験は、水素を用いずに行った。全ての実験は、以下の条件：エチレン（ｇ）：２０、１－オクテン（ｇ）：６０、圧力（ｐｓｉ）：５５、溶媒（Ｉｓｏｐａｒ　Ｅ、ｇ）：１３２５を有した。ＣＴＡ５の充填は、移動可能な基の数に基づいた。実験Ｂ１、Ｂ２、Ｂ４、およびＢ６は、１２０℃で１０分間であった。実験Ｂ３、Ｂ５、およびＢ７は、２００℃で２０分間（１２０～２００℃への移行時間を除く）の追加の加熱ステップを含んだ。

【表４】

表２

実行	触媒1	CTA5	ポリマー (g)	温度(℃)	Mn、 g/mol	Mw、 g/mol	Mw/Mn
B1	4.5	-	43.0	120	72,542	739,532	10.2
B2	2.8	2	52.0	120	49,377	208,606	4.2
B3	1.5	2	37.6	120+200	37,531	169,615	4.5
B4	2.5	4	86.0	120	26,232	75,541	2.9
B5	1.5	4	76.0	120+200	22,630	78,956	3.5
B6	2.0	8	87.3	120	15,875	35,117	2.2
B7	1.0	8	119.0	120+200	12,239	31,477	2.6

【０３１０】

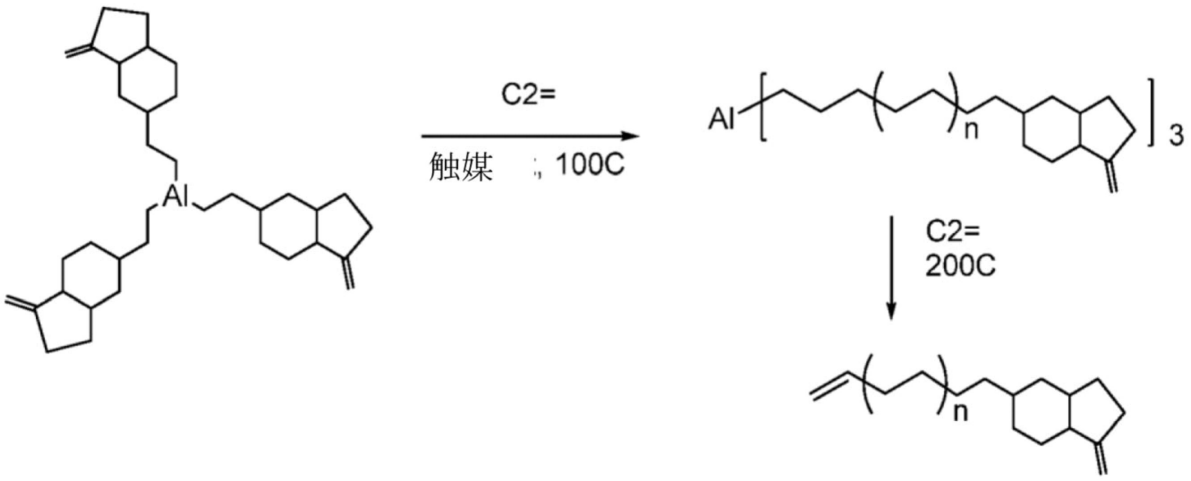
セット３

セット３は、本発明のテレケリックポリエチレンポリマーを合成するための以下の実施例を含む。

【０３１１】

窒素を充填したドライボックス内で、撹拌棒を装備したバイアルに、オクテン（１０ｍｌ）、助触媒Ａ（０．０２３ｍＬの０．０７５Ｍ溶液、０．００１７ｍｍｏｌ）、およびＣＴＡ７（０．４０２ｍＬの０．５Ｍ溶液、０．２ｍｍｏｌ）を充填する。バイアルをセプタムキャップで密封し、１００℃に設定された加熱ブロックに入れる。（小さなシリンダーからの）エチレンラインが接続され、バイアルのヘッドスペースを針を介してゆっくりとパージする。触媒１３（０．０６７ｍＬの０．０２Ｍ溶液、０．００１３ｍｍｏｌ）を注入し、パージ針を取り外して、全圧を２０ｐｓｉｇに維持する。重合を２０分間維持し、次いでエチレンラインを取り外し、ポリマー溶液を冷却した。このポリマー溶液を６００ｍＬのＰａｒｒ反応器に移動させ密封した。反応器を２００ｐｓｉｇのエチレン圧力下で摂氏２００度に３０分間加熱した。ポリマーを大量のメタノールによってクエンチし、濾過し、真空下で一晩乾燥させた。１Ｈ　ＮＭＲ（図３）により、以下に示される非限定的反応スキームを介して合成が起こったことを確認した。

【化７１】

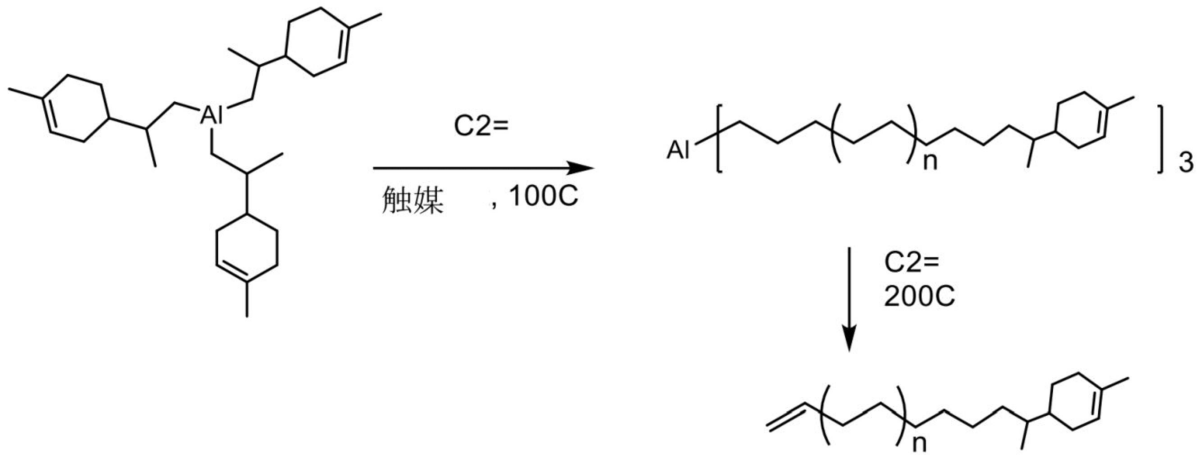


【０３１２】

窒素を充填したドライボックス内で、撹拌棒を装備したバイアルに、オクテン（１０ｍｌ）、助触媒Ａ（０．０２３ｍＬの０．０７５Ｍ溶液、０．００１７ｍｍｏｌ）、およびＣＴＡ８（０．０８８ｇ、０．２ｍｍｏｌ）を充填する。バイアルをセプタムキャップ

で密封し、１００℃に設定された加熱ブロックに入れる。（小さなシリンダーからの）エチレンラインが接続され、バイアルのヘッドスペースを針を介してゆっくりとパージする。触媒１３（０．０６７ｍＬの０．０２Ｍ溶液、０．０００１３ｍｍｏｌ）を注入し、パージ針を取り外して、全圧を２０ｐｓｉｇに維持する。重合を２０分間維持し、次いでエチレンラインを取り外し、ポリマー溶液を冷却した。このポリマー溶液を６００ｍＬのＰａｒｒ反応器に移動させ密封した。反応器を２００ｐｓｉｇのエチレン圧力下で摂氏２００度に３０分間加熱した。ポリマーを大量のメタノールによってクエンチし、濾過し、真空下で一晩乾燥させた。１Ｈ　ＮＭＲ（図４）分析により、以下の非限定的反応スキームを介して合成が起こったことを確認した。

【化７２】



【０３１３】

テレケリックポリオレフィンの連続溶液重合

式$A^1L^1L^2A^2$のテレケリックポリオレフィンの非限定的な例は、以下のように連続溶液重合を介して作製した。

【０３１４】

内部撹拌機を備えたコンピューター制御オートクレーブ反応器内で、連続溶液重合を行う。精製した混合アルカン溶媒（ＥｘｘｏｎＭｏｂｉｌから入手可能なＩｓｏｐａｒ（商標）Ｅ）、モノマー、および分子量調節剤（水素または連鎖移動剤）を、温度制御用のジャケットを装備した３．８Ｌ反応器に供給する。反応器への溶媒供給量は、質量流量コントローラーによって測定される。可変速ダイヤフラムポンプが、溶媒の流量と反応器への圧力を制御する。ポンプの放出口では、プロ触媒、活性化剤、および連鎖移動剤（触媒成分溶液）注入ラインに急な流れを提供するために側流を取る。これらの流れはＭｉｃｒｏ－Ｍｏｔｉｏｎ質量流量計によって測定され、制御弁によって制御される。残りの溶媒をモノマーおよび水素と混合し、反応器に供給する。溶媒／モノマー溶液の温度は、反応器に入る前に熱交換器を使用することによって制御される。この流れは反応器の底部に入る。触媒成分溶液は、ポンプおよび質量流量計を使用して計量され、触媒フラッシュ溶媒と組み合わされて、反応器の底部に導入される。反応器は、激しく撹拌しながら、５００ｐｓｉｇで液体で一杯である。反応器の頂部の出口ラインを通して、ポリマーを取り出す。反応器からの全ての出口ラインは、蒸気トレースされて断熱されている。次いで、生成物流を、反応器後加熱器（ＰＲＨ）に通過させることによって２３０℃で加熱し、反応器後加熱器でポリマー－Ａｌのベータ－Ｈ除去を行う。脱気分離の前、（比較例では）ＰＲＨの前または（本発明の実施例では）ＰＲＨの後のいずれかに、少量のイソプロピルアルコールを任意の安定剤または他の添加剤と共に添加する。脱揮押し出し機を使用する押し出しによって、ポリマー生成物を回収する。

【０３１５】

本発明および比較例の反応後加熱（ＰＲＨ）前の重合プロセス条件および結果を、表３および４に列挙する。式$A^1L^1L^2A^2$の本発明のテレケリックポリオレフィンを、Ｉ

ｎｖ．ＴＰ１～ＴＰ１０と名付ける。比較ポリマーは、Ｃｏｍｐ．ＡおよびＢと名付ける。表の追加の略語を以下のように説明する：「Ｃｏ．」は、コモノマーの略であり、「ｓｃｃｍ」は、標準ｃｍ^3／分の略であり、「Ｔ」は、温度を指し、「触媒」はプロ触媒の略であり、「触媒１」は、プロ触媒（触媒１）の略であり、「触媒１７」は、プロ触媒（触媒１７）の略であり、「助触媒」は、助触媒Ａの略であり、「Ａｌ　ＣＴＡ」はアルミニウム連鎖移動剤の略であり、「ＴＥＡ」は、トリエチルアルミニウムの略であり、「ＴＯＡ」は、トリオクチルアルミニウムの略であり、「Ｐｏｌｙ　Ｒａｔｅ」は、ポリマー生産速度の略であり、「Ｃｏｎｖ」は、反応器内のエチレン変換率の略であり、「Ｅｆｆ」は、効率、ｋｇポリマー／ｇ触媒金属の略である。

【０３１６】

加えて、［ＣＴＡ］／［C_2H_4］は、反応器内のモル比を指し、Ａｌ／C_2＊１０００＝（Ａｌ供給流量＊Ａｌ濃度／１０００００／ＡｌのＭｗ）／（総エチレン供給流量＊（１－部分的エチレン変換率）／エチレンのＭｗ）＊１０００である。「Ａｌ／C_2＊１０００」の「Ａｌ」は、重合プロセスで使用されるＣＴＡ中のＡｌの量を指し、「Ｃ２」は、重合プロセスで使用されるエチレンの量を指す。

【０３１７】

反応器後加熱および回収後の本発明のポリマーおよび比較ポリマーの特性を、表５～８に提供する。

【表５】

表３

	C2	Co.種類	Co.	Solv.	H_2	T	触媒	触媒コンク	触媒流量
実施例	Lbs/時間		lbs/時間	lbs/時間	sccm	℃		ppm Hf	lbs/時間
Comp.A	1.375	プロピレン	2.111	14.17	0	115	触媒 1	65.8	0.22
Inv.TP1	1.555	プロピレン	1.633	13.95	0	115	触媒 1	65.8	0.334
Inv.TP2	1.52	プロピレン	1.768	14.1	0	115	触媒 1	65.8	0.326
Comp.B	1.52	オクテン	1.362	14.98	352.7	115	触媒 1	65.8	0.286
Inv.TP3	1.519	オクテン	1.415	14.93	0	115	触媒 1	65.8	0.204
Inv.TP4	1.506	オクテン	1.657	19.44	0	115	触媒 1	65.8	0.18
Inv.TP5	2.78	オクテン	2.62	25.5	0	115	触媒 1	63.2	0.475
Inv.TP6	4.76	オクテン	5.46	41.78	0	118	触媒 1	125.5	0.328
Inv.TP7	2.56	オクテン	3.39	17.40	0	115	触媒 1	125.5	0.199
Inv.TP8	3.84	オクテン	1.07	42.19	0	125	触媒 14	54.2	0.149
Inv.TP9	2.78	オクテン	2.67	29.52	0	115	触媒 1	63.2	0.372
Inv.TP10	5.55	オクテン	4.45	59.08	0	119	触媒 1	63.2	1.002

【表６】

表４

	CTA	CTA 濃度	CTA の流量	助触媒 A	助触媒 A の流量	[C_2H_4]/[CTA]	Poly Rate	Conv	固体	
実施例		ppm Al	lbs/時間	ppm	lbs/時間		lbs/時間	%	%	Eff.
Comp.A	TEA	10000	0.928	922	0.126	51.1	2.2	86.3	14.3	0.154
Inv.TP1	CTA1	69198	0.797	922	0.192	681.6	2.0	94.6	13	0.092
Inv.TP2	CTA1	69198	0.78	922	0.187	594.4	2.7	93.8	17.1	0.125
Comp.B	TEA	29.8	0.17	922	0.164	0	2.1	90.9	12.6	0.11
Inv.TP3	CTA1	69198	0.179	922	0.118	130.2	2.2	93.5	13.1	0.161
Inv.TP4	CTA1	69198	0.077	922	0.103	33.1	2.0	88.9	9.7	0.174
Inv.TP5	CTA2	2503	0.748	894	0.27	11.6	2.7	94.0	8.4	0.091
Inv.TP6	CTA1	9432	0.420	925	0.359	7.8	6.4	88.9	13.8	0.157
Inv.TP7	CTA1	18302	0.370	925	0.218	76.3	3.8	96.4	19.0	0.151
Inv.TP8	CTA1	1478	0.210	495	0.131	0.8	3.5	89.8	7.5	0.431
Inv.TP9	CTA1	3994	0.241	894	0.212	10.0	2.7	96.4	8.3	0.114
Inv.TP10	CTA1	3994	0.467	894	0.570	11.6	5.5	97.0	8.6	0.087

【表７】

表５

ポリマー特性								
方法	特性	単位	Comp.A	Inv.TP1	Inv.TP2	Comp.B	Inv.TP3	Inv.TP4
13C NMR	%C2	mol%	70.1	77.4	75.6	89.4	89	88.9
13C NMR	%C3	mol%	29.9	22.6	24.4	--	--	--
13C NMR	%C8	mol%	--	--	--	10.6	11	11.1
13C NMR	%ENB	mol%	--	--	--	--	--	--
1H NMR	ビニル	#/1000000C	27	1262	1222	14	444	207
1H NMR	ビニリデン	#/1000000C	185	677	722	27	101	86
1H NMR	ビニレン	#/1000000C	4	62	63	14	28	23
1H NMR	シクロヘキセン	#/1000000C	0	1720	1680	0	450	215
1H NMR	三置換アルケン	#/1000000C	4	37	34	7	8	7
13C NMR	飽和 CH3	#/1000000C	2050	640	440	--	--	--
NMR	不飽和	#/1000C	0.22	3.72	3.69	0.06	1.02	0.53
計算	不飽和/鎖	#/鎖	0.17	2.07	2.13	0.11	2.22	2.24
密度		g/cc	--	--	--	0.873	0.873	0.87
メルトインデックス	190℃での I2	dg/分	--	--	--	18.3	16.8	0.9
メルトインデックス	190℃での I10/I2		--	--	--	6.6	7	7.2
Brookfield	177℃での粘度	cP	11,687	6,108	8,178	--	--	--

【表８】

表６

ポリマー特性								
方法	特性	単位	Inv.TP5	Inv.TP6	Inv.TP7	Inv.TP8	Inv.TP9	Inv.TP10
13C NMR	%C2	mol%	87.9	88.9	87.9	98.2	88.6	88.6
13C NMR	%C3	mol%	--	--	--	--	--	--
13C NMR	%C8	mol%	12.1	11.2	12.1	1.8	11.4	11.5
13C NMR	%ENB	mol%	--	--	--	--	--	--
1H NMR	ビニル	#/1000000C	285	471	1239	283	307	288
1H NMR	ビニリデン	#/1000000C	97	101	465	21	105	107
1H NMR	ビニレン	#/1000000C	73	23	193	12	24	24
1H NMR	シクロヘキセン	#/1000000C		474	1473	278	302	318
1H NMR	三置換アルケン	#/1000000C	242	9	110	0	10	7
13C NMR	飽和 CH3	#/1000000C	--	--	--	--	--	--
NMR	不飽和	#/1000C	0.7	1.078	3.480	0.594	0.748	0.744
計算	不飽和/鎖	#/鎖	2.2	1.97	2.34	1.71	2.36	2.42
密度		g/cc	0.869	0.873	0.869	0.922	0.872	0.872
メルトインデックス	190℃での I2	dg/分	5.4	27.3	--	1.9	4.7	5.3
メルトインデックス	190 ℃での I10/I2		6.7	6.7	--	7.4	6.8	6.7
Brookfield	177℃での粘度	cP	--	--	7906	--	--	--

【表９】

表７

ポリマー特性								
方法	特性	単位	Comp.A	Inv.TP1	Inv.TP2	Comp.B	Inv.TP3	Inv.TP4
ConvGPC	Mn	g/mol	9,244	6,925	7,149	19,618	22,713	43,792
ConvGPC	Mw	g/mol	20,993	16,138	16,622	52,931	56,021	123,693
ConvGPC	Mz	g/mol	44,770	39,246	47,921	92,282	129,181	283,832
ConvGPC	Mw/Mn		2.27	2.33	2.33	2.7	2.47	2.83
DMS	0.1rad/s(190℃)での粘度	Pa-s	--	--	--	348	490	9,312
DMS	100rad/s(190℃)での粘度	Pa-s	--	--	--	279	302	1,903
DMS	RR(V0.1/V100)		--	--	--	1.25	1.63	4.89
DMS	0.1rad/s(190℃)でのタンデルタ		--	--	--	331	52.9	10.1
DMS	100rad/s(190℃)でのタンデルタ		--	--	--	3.13	2.65	0.934
DSC	Tm	℃	-6.3	17	10.1	62.1	58.4	53.3
DSC	Tc	℃	-27.8	-0.1	-7	48.6	64.4	58.9
DSC	融解熱	J/g	30.9	51.9	39.6	70.8	69.6	60.2
DSC	結晶化度重量%	%	10.6	17.8	13.6	24.3	23.8	20.6

【表１０】

表８

方法	特性	単位	Inv.TP5	Inv.TP6	Inv.TP7	Inv.TP8	Inv.TP9	Inv.TP10
ConvGPC	Mn	g/mol	32,443	19,168	6,904	38,313	32,968	33,937
ConvGPC	Mw	g/mol	79,907	49,328	15,631	99,196	82,260	78,203
ConvGPC	Mz	g/mol	164,709	113,520	33,550	325,630	175,471	153,716
ConvGPC	Mw/Mn		2.46	2.57	2.26	2.59	2.50	2.30
DMS	0.1rad/s(190℃)での粘度	Pa-s	1476	--	--	--	1735	--
DMS	100rad/s(190℃)での粘度	Pa-s	703	--	--	--	784	--
DMS	RR(V0.1/V100)		2.1	--	--	--	2.21	--
DMS	0.1rad/s(190℃)でのタンデルタ		54.3	--	--	--	42.8	--
DMS	100rad/s(190℃)でのタンデルタ		1.66	--	--	--	1.61	--
DSC	Tm	℃	50	56.5	51.8	114.5	54.6	55.5
DSC	Tc	℃	54.2	67.3	34.9	103.7	58.7	54.1
DSC	融解熱	J/g	55.2	69.3	55.7	130.4	58.6	59.1
DSC	結晶化度重量%	%	18.9	23.7	19.1	44.7	20.1	20.2

【０３１８】

上記の表に見られるように、^{1}Ｈ　ＮＭＲおよび^{13}Ｃ　ＮＭＲ分析により、本開示の発明プロセスを介して、新しいテレケリックポリオレフィンＴＰ１～ＴＰ１０の合成を確認する。具体的には、当業者が理解するであろうように、^{1}Ｈ　ＮＭＲおよび^{13}Ｃ　ＮＭＲ分析により、そのようなポリオレフィンが両端に不飽和を有するＴＰ１～ＴＰ１０の新しいテレケリックポリオレフィンの形成を確認する。具体的には、そのようなポリオレフィンは、一端にＡ^{1}基（ビニル、ビニレン、ビニリデン）、他端に立体障害のある二重結合（シクロヘキセンまたは三置換アルケン）を有するＡ^{2}基を有する。対照的に、本開示の本発明のプロセスに従って調製しなかった比較ポリマーＡおよびＢは、^{1}Ｈ　ＮＭＲおよび^{13}Ｃ　ＮＭＲ分析を介して見られるような低不飽和度を有するポリマーである。

【０３１９】

Ｉｎｖ．ＴＰ５では、Ａ２基の立体障害のある二重結合は、三置換不飽和であり、上の表に報告されているように、多数の三置換不飽和／１０００００００Ｃを生じる。ＴＰ５の三置換不飽和の数は、同様の反応器条件下で同じ触媒を用いるが、分子量を制御するために水素を用いて生成した比較Ｂのものよりも多い。少数の三置換不飽和は、ベーター水素化物除去およびその後のエチレン／アルファ－オレフィンの不飽和の再配置を介して形成され得る。この熱停止メカニズムによって形成される三置換不飽和の数は、使用される

触媒およびプロセス条件に依存する。この熱停止メカニズムからの少数の三置換不飽和は、全ての比較例および本発明の実施例に存在するが、三置換不飽和の大部分がＡ２基からのものであるＴＰ５を除いて、ビニルおよびビニリデンよりも低いレベルで存在する。

【０３２０】

上記のように、本開示の新規のテレケリックポリオレフィンは、ポリマー骨格に沿ってランダムに分布するのではなく、鎖の末端に不飽和を含有する。そのようなテレケリックポリオレフィンは、硬化性配合物に好適であり得、架橋を改善し得る。不飽和の位置をポリマー鎖末端に制御することにより、より制御されたネットワーク構造が形成され（架橋間の均一なＭｗ）、ポリマー鎖の不飽和がより効率的に使用されるようになる。これにより、所与の分子量に対して良好な機械的特性を備えた架橋ネットワークを形成するために必要な不飽和が少なくなるので、良好な熱劣化およびＵＶ劣化の安定性が提供されるはずである。本開示の低Ｍｗテレケリックポリオレフィンの低粘度は、高ＭｗのＥＰＤＭとは異なり、架橋前に優れた加工性および流動性を提供するであろう。

【０３２１】

加えて、本開示のテレケリックポリオレフィンは、はるかに高価かつ複雑な合成経路を介して文献で生成されてきたテレケリックポリオレフィンと比べて特異である、エチレンおよびアルファ－オレフィンからの低コストな溶液重合で生成される。さらに、テレケリックポリオレフィンはまた、不飽和を有するランダムコポリマーとは異なり、高分子量の熱プラスチックへの鎖延長を制御する機会も可能にする。不飽和は鎖の端にあるので、テレケリックポリオレフィンを鎖延長させて高分子量の熱可塑性樹脂を形成することができる。好適な架橋および鎖延長化学には、過酸化物、チオレン、硫黄硬化、フェノール硬化などが挙げられるが、これらに限定されない。

【０３２２】

硬化実施例

本発明のポリオレフィンＴＰ１～ＴＰ１０を含む本発明の硬化性配合物（Ｉｎｖ．１～３０）を調製した。また、上述の比較ポリマーＡおよびＢ、ならびに比較ポリマー「０ＥＮＢ」、「１ＥＮＢ」、「２．４ＥＮＢ」、「８．８ＥＮＢ」、「８１００」、「８２００」、および「８４０７」を含む比較配合物（Ｃｏｍｐ．Ａ～Ｖ）を調製した。

【０３２３】

比較ポリマー０ＥＮＢ、１ＥＮＢ、２．４ＥＮＢ、および８．８ＥＮＢは、エチリデンノルボルネンモノマーの量を増加させ、表５Ａおよび５Ｂのプロセス条件に従って調製したＥＰＤＭポリマーである。表５Ａおよび５Ｂのプロセス条件では、「触媒Ｂ」は、チタンのプロ触媒、［Ｎ－（１，１－ジメチルエチル）－１，１－ジメチル－１－［（１，２，３，３ａ，８ａ－ｅｔａ．）－１，５，６，７－テトラヒドロ－２－メチル－ｓ－インダセン－１－イル］シアンアミナト（２－）－．カッパ．Ｎ］［（１，２，３，４－ｅｔａ．）－１，３－ペンタジエン］であり、「助触媒」は、上からの助触媒Ａであり、「助触媒２」は、Ａｋｚｏ　Ｎｏｂｅｌ、Ｉｎｃ．からの変性メチルアルモキサン（ＭＭＡＯ）タイプ３Ａ（これ以上の精製は実施しない）である比較ポリマー０ＥＮＢ、１ＥＮＢ、２．４ＥＮＢ、および８．８ＥＮＢでは、これらのポリマーは、鎖当たりのＥＮＢモノマーに由来する単位を、それぞれ約０、１、２．４、および８．８個有すると測定した。

【０３２４】

比較ポリマー「８１００」、「８２００」、および「８４０７」は、Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙから入手可能なＥＮＧＡＧＥ（商標）８１００、ＥＮＧＡＧＥ（商標）８２００、およびＥＮＧＡＧＥ（商標）８４０７として入手可能なポリマーである。ＥＮＧＡＧＥ（商標）８１００は、０．８７０ｇ／ｃｍ^{3}の密度（ＡＳＴＭ　Ｄ７９２）および１．０ｇ／１０分のメルトインデックス（ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８、１９０℃／２．１６ｋｇ）を有する。ＥＮＧＡＧＥ（商標）８２００は、０．８７０ｇ／ｃｍ^{3}の密度（ＡＳＴＭ　Ｄ７９２）および５．０ｇ／１０分のメルトインデックス（ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８、１９０℃／２．１６ｋｇ）を有する。ＥＮＧＡＧＥ（商標）８４０７は、０．８７０ｇ／ｃｍ^{3}の密度（ＡＳＴＭ　Ｄ７９２）および３０ｇ／１０分のメルトインデッ

クス（ＡＳＴＭ Ｄ１２３８、１９０℃／２．１６ｋｇ）を有する。

【０３２５】

配合物Ｉｎｖ．１～３、１２、および１５～２４ならびにＣｏｍｐ．Ａ～Ｋは、表６Ａ、６Ｂ、７Ａ、７Ｂ、および１４に列挙されている量に従い、以下の手順に従って調製した。ポリマーを２５０ｍＬの広口ガラスジャーに量り入れ、次いで酸化亜鉛（ＺｎＯ）固体を添加した。（およそ１００℃の内部温度をもたらす）１１０℃に設定された加熱ブロックに、ジャーを置いた。ポリマーとＺｎＯとの混合物を、少なくとも４５分間加熱ブロック内に保持して、ポリマーを軟化させた。この後、事前に秤量したステアリン酸、１，４－ジマレイミドベンゼン（１，４－ＤＭＢ）、または１，３－ジマレイミドベンゼン（１，３－ＤＭＢ；ＶＡＮＡＸ ＭＢＭ）助剤、およびＶＡＲＯＸ ＤＢＰＨ－５０過酸化物の混合物を、ジャーの壁に固体が付着しないように注意しながら、ポリマーに添加した。次いで、４ブレード１．５インチピッチのブレードタービン撹拌機を装備したオーバーヘッド撹拌器を使用して、ジャーの内容物を混合した。混合速度および時間は、２５ｒｐｍで２分間、１００ｒｐｍで４分間、および１７５～２００ｒｐｍで６分間であった。ジャーの壁または撹拌機のシャフトに混合されていない固体があると思われる場合は、ジャーを手動で上下させて、固体の組み込みを促進させた。ガラスジャーは高温であったので、このステップの間、耐熱手袋を使用した。混合後、ジャーを下げ、撹拌機ブレード上に残っていたポリマーをジャーに滴下して戻した。耐熱手袋を使用してジャーを取り外し、次いでクランプに逆さまに置き、ポリマーをケイ素処理した紙のシート上に収集した。ジャーからのポリマーの流量を最小化させた後、ケイ素スパチュラを使用して、残りのポリマーをジャーから単離した。典型的な回収率は、約９０％であった。次いで、ポリマーの一部分（約４グラム）をラバープロセスアナライザー（ＲＰＡ、手順については上を参照されたい）で試験した。同じ日に試験を完了することができなかった場合、－１３℃以下に設定した冷凍庫で、二重に重ねたジップロックバッグ内でポリマーを保管した。

【０３２６】

配合物Ｉｎｖ．４～１１、１３～１４、２５～３０ならびにＣｏｍｐ．Ｌ～Ｖは、表６Ａ、６Ｂ、７Ａ、７Ｂ、１２、１６Ａ、および１６Ｂの量に従い、以下のＨａａｋｅブレンド手順に従って調製した。過酸化物は、ＶＡＲＯＸ ＤＢＰＨ－５０であり、助剤は、１，４－ジマレイミドベンゼン（１，４－ＤＭＢ）または１，３－ジマレイミドベンゼン（１，３－ＤＭＢ；ＶＡＮＡＸ ＭＢＭ）であった。ブレンドは、Ｒｈｅｏｍｉｘ ６００Ｈａａｋｅ混合ボウルおよび標準ローラーブレードを装備したＲＳ５０００トルクレオメーターを使用して調製した。ブレンドを、１００℃、５０ｒｐｍで５分間混合した。その間、融解トルクを監視して、成分の融解後にトルクが定常状態に達したことを確認した。試料をすぐに取り出し、２０℃および２００ｐｓｉに設定されたＣａｒｖｅｒプレスを３分間の時間の間使用して、パティに圧縮した。次いで、ポリマーの一部分（約４グラム）をラバープロセスアナライザー（ＲＰＡ、手順については上を参照されたい）で試験した。同じ日に試験を完了することができなかった場合、－１３℃以下に設定した冷凍庫で、二重に重ねたジップロックバッグ内でポリマーを保管した。

【０３２７】

それらの調製に続いて、上記のラバープロセスアナライザー法に従って測定した硬化速度を用いて、１８０℃で３０分間の加熱を介して、本発明の配合物および比較配合物を硬化させた。硬化速度を（ＭＨ－ＭＬ）／（ｔ９０－ｔ１０）として計算したそのような硬化速度を、表８Ａ、８Ｂ、９Ａ、９Ｂ、１３、１５、１７Ａ、および１７Ｂに提供する。

【０３２８】

さらに、本発明の配合物および比較配合物の物理的特性を、上記の方法に従って測定し、表１０Ａ、１０Ｂ、１１Ａ、１１Ｂ、１３、１５、１７Ａ、および１７Ｂに提示する。配合物の物理的特性を、圧縮成形機で硬化させたプラークから測定した（引張、圧縮永久歪み試験、Ｃ引裂き、温度収縮用）。試料は、ＰＨＩ（１００トンプレス）を使用してＡＳＴＭ Ｄ３１８２に従って圧縮成形した。所望の型（２インチ×４インチ、または圧縮ボタン）をプラテン上に置いた。試料（未硬化パティ）を、個々の型の空間の寸法より

わずかに小さく切り取った。型をシリコーンの希薄溶液でスプレーブラッシングした。プラテンを閉じた。「通常の」操作圧力は１００トンで、ゲージには２００，０００ポンドと表示されています。硬化時間が終わると、底部プラテンが自動的に開きました。試料を取り出し、直ちに水中に置いて硬化を止めた。試料を、試験前に室温で２４時間調整した。試料を硬化させるために、プラークにはｔ９５データプラス３分を使用し、圧縮永久歪みボタンにはｔ９５データプラス１５分を使用して、１８０℃で試料を調整した。

【表１１】

表５Ａ

	C2	C3	ENB	Solv.	H_2	反応器 T
実施例	lbs/時間	lbs/時間	lbs/時間	lbs/時間	sccm	℃
Comp.-0ENB	3.72	3.67	0.00	29.31	722	140
Comp-1ENB	3.73	3.61	0.25	29.45	635	140
Comp-2.4ENB	3.73	3.55	0.31	29.47	590	140
Comp-8.8ENB	3.89	2.70	0.66	30.00	580	140

【表１２】

表５Ｂ

	触媒 B	触媒 B	助触媒	助触媒	助触媒 2	助触媒 2	ポリマー			
	コンク	流量	コンク	流量	コンク	流量	速度	Conv	固体	
実施例	金属 ppm	lbs/時間	ppm	lbs/時間	Al ppm	lbs/時間	lbs/時間	%	%	Eff.
Comp.-0ENB	14.0	0.312	309	0.428	157	0.316	5.41	87.6	16.4	1.239
Comp-1ENB	14.0	0.325	309	0.444	157	0.330	5.64	87.3	17.0	1.242
Comp-2.4ENB	14.0	0.375	309	0.514	157	0.381	5.15	84.5	15.5	0.982
Comp-8.8ENB	41.7	0.296	1829	0.203	514	0.272	4.82	86.5	14.2	0.391

【表１３】

表６Ａ

硬化性組成物(PHR)						
実施例	Inv.1	Inv.2	Inv.3	Inv.4	Inv.5	Inv.6
ポリマー	TP1	TP1	TP1	TP3	TP4	TP5
ポリマー樹脂(PHR)	100	100	100	100	100	100
ステアリン酸(PHR)	1.5	0.75	2.25	1.5	1.5	1.5
酸化亜鉛(PHR)	5	2.5	7.5	5	5	5
助剤	1,4-DMB	1,4-DMB	1,4-DMB	1,4-DMB	1,4-DMB	1,4-DMB
助剤(PHR)	1	0.5	1.5	1	1	1
過酸化物(PHR)	6	3	9	6	6	6
硬化性組成物(重量%)						
実施例	Inv.1	Inv.2	Inv.3	Inv.4	Inv.5	Inv.5
ポリマー	TP1	TP1	TP1	TP3	TP4	TP5
ポリマー樹脂(重量%)	88.1	93.68	83.16	88.1	88.1	88.1
ステアリン酸(重量%)	1.32	0.7	1.87	1.32	1.32	1.32
酸化亜鉛(重量%)	4.41	2.34	6.24	4.41	4.41	4.41
助剤(重量%)	0.88	0.47	1.25	0.88	0.88	0.88
過酸化物(重量%)	5.29	2.81	7.48	5.29	5.29	5.29

【表１４】

表６Ｂ

硬化性組成物(PHR)						
実施例	Inv.5	Inv.5	Inv.9	Inv.10	Inv.11	Inv.12
ポリマー	TP3	TP4	TP9	TP10	TP6	TP7
ポリマー樹脂(PHR)	100	100	100	100	100	100
ステアリン酸(PHR)	0.75	0.375	1.5	1.5	1.5	1.5
酸化亜鉛(PHR)	2.5	1.25	5	5	5	5
助剤	1,4-DMB	1,4-DMB	1,4-DMB	1,4-DMB	1,3-DMB	1,3-DMB
助剤(PHR)	0.5	0.25	1	1	1	1
過酸化物(PHR)	3	1.5	6	6	6	6
硬化性組成物(重量%)						
実施例	Inv.5	Inv.5	Inv.9	Inv.10	Inv.11	Inv.12
ポリマー	TP3	TP4	TP9	TP10	TP6	TP7
ポリマー樹脂(重量%)	93.68	96.74	88.1	88.1	88.1	88.1
ステアリン酸(重量%)	0.7	0.36	1.32	1.32	1.32	1.32
酸化亜鉛(重量%)	2.34	1.21	4.41	4.41	4.41	4.41
助剤(重量%)	0.47	0.24	0.88	0.88	0.88	0.88
過酸化物(重量%)	2.81	1.45	5.29	5.29	5.29	5.29

【表１５】

表７Ａ

硬化性組成物(PHR)								
実施例	Comp.A	Comp.B	Comp.C	Comp.D	Comp.E	Comp.F	Comp.G	Comp.H
ポリマー	A	0ENB	1ENB	2.4ENB	8.8ENB	1ENB	2.4ENB	8.8ENB
ポリマー樹脂(PHR)	100	100	100	100	100	100	100	100
ステアリン酸(PHR)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.75	0.75	0.75
酸化亜鉛(PHR)	5	5	5	5	5	2.5	2.5	2.5
助剤	1,4-DMB	1,4-DMB	1,4-DMB	1,4-DMB	1,4-DMB	1,4-DMB	1,4-DMB	1,4-DMB
助剤(PHR)	1	1	1	1	1	0.5	0.5	0.5
過酸化物(PHR)	6	6	6	6	6	3	3	3
硬化性組成物(重量%)								
実施例	Comp.A	Comp.B	Comp.C	Comp.D	Comp.E	Comp.F	Comp.G	Comp.H
ポリマー	A	0ENB	1ENB	2.4ENB	8.8ENB	1ENB	2.4ENB	8.8ENB
ポリマー樹脂(重量%)	88.10	88.10	88.10	88.10	88.10	93.68	93.68	93.68
ステアリン酸(重量%)	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	0.70	0.70	0.70
酸化亜鉛(重量%)	4.41	4.41	4.41	4.41	4.41	2.34	2.34	2.34
助剤(重量%)	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.47	0.47	0.47
過酸化物(重量%)	5.29	5.29	5.29	5.29	5.29	2.81	2.81	2.81

【表１６】

表７Ｂ

硬化性組成物(PHR)							
実施例	Comp.I	Comp.J	Comp.K	Comp.L	Comp.M	Comp.N	Comp.O
ポリマー	1ENB	2.4ENB	8.8ENB	B	8100	8200	8407
ポリマー樹脂(PHR)	100	100	100	100	100	100	100
ステアリン酸(PHR)	2.25	2.25	2.25	1.5	1.5	1.5	1.5
酸化亜鉛(PHR)	7.5	7.5	7.5	5	5	5	5
助剤	1,4-DMB	1,4-DMB	1,4-DMB	1,4-DMB	1,4-DMB	1,4-DMB	1,3-DMB
助剤(PHR)	1.5	1.5	1.5	1	1	1	1
過酸化物(PHR)	9	9	9	6	6	6	6
硬化性組成物(重量%)							
実施例	Comp.I	Comp.J	Comp.K	Comp.L	Comp.M	Comp.N	Comp.O
ポリマー	1ENB	2.4ENB	8.8ENB	B	8100	8200	8407
ポリマー樹脂(重量%)	83.16	83.16	83.16	88.10	88.10	88.10	88.10
ステアリン酸(重量%)	1.87	1.87	1.87	1.32	1.32	1.32	1.32
酸化亜鉛(重量%)	6.24	6.24	6.24	4.41	4.41	4.41	4.41
助剤(重量%)	1.25	1.25	1.25	0.88	0.88	0.88	0.88
過酸化物(重量%)	7.48	7.48	7.48	5.29	5.29	5.29	5.29

【表１７】

表８Ａ

実施例		Inv.5	Inv.2	Inv.3	Inv.4	Inv.5	Inv.6
ポリマー		TP1	TP1	TP1	TP3	TP4	TP5
硬化パッケージ		CS1	CS2	CS3	CS1	CS1	CS1
ML	[dNm]	-0.008	-0.008	-0.006	0.039	0.700	0.150
MH	[dNm]	13.000	3.330	18.760	15.900	15.000	13.800
MH−ML	[dNm]	13.00	3.33	18.77	15.90	14.30	13.70
ts1	[分]	2.08	5.68	1.34	0.50	0.32	0.41
ts2	[分]	2.57	8.83	1.61	0.61	0.38	0.52
t10	[分]	2.23	3.80	1.57	0.56	0.34	0.44
t50	[分]	4.57	7.59	3.26	1.35	0.73	1.07
t90	[分]	10.40	16.30	7.68	3.91	2.55	3.49
硬化速度	dNm/分	1.59	0.27	3.07	4.75	6.47	4.46

【表１８】

表８Ｂ

実施例		Inv.7	Inv.8	Inv.9	Inv.10	Inv.11	Inv.12
ポリマー		TP3	TP4	TP9	TP10	TP6	TP7
硬化パッケージ		CS2	CS4	CS1	CS1	CS1	CS1
ML	[dNm]	0.024	0.500	0.182	0.143	0.024	-0.006
MH	[dNm]	13.749	12.620	15.314	15.381	15.646	10.958
MH−ML	[dNm]	13.73	12.12	15.13	15.24	15.62	10.96
ts1	[分]	0.72	0.52	0.39	0.41	0.53	2.04
ts2	[分]	0.94	0.71	0.48	0.50	0.68	2.59
t10	[分]	0.79	0.55	0.43	0.45	0.61	2.09
t50	[分]	2.10	1.68	0.99	1.03	1.46	4.44
t90	[分]	5.93	5.34	3.01	3.05	4.00	10.44
硬化速度	dNm/分	2.67	2.53	5.87	5.86	4.61	1.31

【表１９】

表９Ａ

実施例	Comp.A	Comp.B	Comp.C	Comp.D	Comp.E	Comp.F	Comp.G	Comp.H
ポリマー	A	0ENB	1ENB	2.4ENB	8.8ENB	1ENB	2.4ENB	8.8ENB
硬化パッケージ	CS1	CS1	CS1	CS1	CS1	CS2	CS2	CS2
ML(dNm)	-0.008	-0.010	-0.008	-0.006	-0.008	-0.010	-0.006	-0.010
MH(dNm)	0.792	0.514	2.500	5.210	9.930	0.392	0.916	2.310
MH-ML(dNm)	0.80	0.52	2.51	5.22	9.94	0.40	0.92	2.32
ts1(分)	該当なし	該当なし	4.78	2.87	2.10	該当なし	該当なし	6.57
ts2(分)	該当なし	該当なし	9.65	4.09	2.77	該当なし	該当なし	14.80
t10(分)	2.60	3.10	2.58	2.24	2.09	3.49	3.61	3.33
t50(分)	6.16	7.18	5.61	4.91	4.78	8.09	7.59	7.30
t90(分)	14.00	16.38	13.10	11.30	11.20	17.70	16.30	16.70
硬化速度 (dNm/分)	0.07	0.04	0.24	0.58	1.09	0.03	0.07	0.17

【表２０】

表９Ｂ

実施例	Comp.I	Comp.J	Comp.K	Comp.L	Comp.M	Comp.N	Comp.O
ポリマー	1ENB	2.4ENB	8.8ENB	B	8100	8200	8407
硬化パッケージ	CS3	CS3	CS3	CS1	CS1	CS1	CS1
ML(dNm)	-0.008	-0.008	-0.008	0.020	0.770	0.160	0.027
MH(dNm)	5.370	8.780	17.100	5.060	9.540	7.440	4.662
MH-ML(dNm)	5.38	8.79	17.10	5.04	8.76	7.28	4.64
ts1(分)	2.44	1.75	1.21	1.11	0.33	0.53	1.30
ts2(分)	3.48	2.35	1.55	2.14	0.44	0.87	2.45
t10(分)	1.92	1.66	1.45	0.64	0.31	0.45	0.69
t50(分)	4.26	3.86	3.60	2.73	1.01	1.72	2.86
t90(分)	9.91	9.28	8.98	7.87	4.56	5.99	8.07
硬化速度 (dNm/分)	0.67	1.15	2.27	0.70	2.06	1.31	0.63

【表２１】

表１０Ａ

実施例		Inv.1	Inv.2	Inv.3	Inv.4	Inv5	Inv6
ポリマー		TP1	TP1	TP1	TP3	TP4	TP5
25℃、1.67Hz での RPA タンデルタ		0.087	0.187	0.086	0.045	0.053	0.051
70℃、1.67Hz での RPA タンデルタ		0.073	0.211	0.066	0.047	0.046	0.049
50%弾性率	MPa	0.93±0.04	0.59±0.04	1.11±0.01	2.76±0.01	2.46±0.1	2.28
100%弾性率	MPa	1.24±0.05	0.76±0.05	1.21±0.68	3.40±0.01	3.03±0.1	2.81
破断時の応力	MPa	1.60±0.13	1.41±0.13	1.59±0.07	5.48±0.55	5.76±0.25	4.79
破断時のひずみ	%	175±15	422±41	112±8.5	291±45	364±13	341
抽出後のゲル%	%	99	88	--	--	100	--

【表２２】

表１０Ｂ

実施例		Inv7	Inv8	Inv.9	Inv.10	Inv.11	Inv.12
ポリマー		TP3	TP4	TP9	TP10	TP6	TP7
25℃、1.67Hz での RPA タンデルタ		0.043	0.052	0.052	0.052	--	--
70℃、1.67Hz での RPA タンデルタ		0.061	0.082	0.046	0.047	--	--
50%弾性率	MPa	2.92±0.43	2.3±0.2	2.84	2.71	--	--
100%弾性率	MPa	3.5±0.42	2.88±0.19	3.44	3.32	--	--
破断時の応力	MPa	7.17±0.74	10.36±0.67	6.09	5.37	--	--
破断時のひずみ	%	409±19	601±23	366	321	--	--
抽出後のゲル%	%	--	--	--	--	--	--

【表２３】

表１１Ａ

実施例		Comp.A	Comp.B	Comp.C	Comp.D	Comp.E	Comp.F	Comp.G	Comp.H
ポリマー		A	0ENB	1ENB	2.4ENB	8.8ENB	1ENB	2.4ENB	8.8ENB
25℃、1.67HzでのRPAタンデルタ		0.365	0.345	0.243	0.189	0.133	0.349	0.322	0.278
70℃、1.67HzでのRPAタンデルタ		0.351	0.463	0.213	0.129	0.066	0.463	0.354	0.218
50%弾性率	MPa	該当なし	該当なし	0.41±0.01	0.47±0.02	0.69±0.02	該当なし	該当なし	0.36±0.01
100%弾性率	MPa	該当なし	該当なし	0.58±0.01	0.69±0.02	1.05±0.03	該当なし	該当なし	0.49±0.01
破断時の応力	MPa	該当なし	該当なし	0.96±0.08	0.94±0.08	1.17±0.07	該当なし	該当なし	0.95±0.03
破断時のひずみ	%	該当なし	該当なし	282±44	176±20	118±11	該当なし	該当なし	311±16
抽出後のゲル%	%	--	--	88	92	95	--	--	85

【表２４】

表１１Ｂ

実施例		Comp.I	Comp.J	Comp.K	Comp.L	Comp.M	Comp.N	Comp.O
ポリマー		1ENB	2.4ENB	8.8ENB	B	8100	8200	8407
25℃、1.67HzでのRPAタンデルタ		0.173	0.135	0.0794	0.0535	0.0525	0.061	--
70℃、1.67HzでのRPAタンデルタ		0.113	0.0776	0.0411	0.159	0.0822	0.111	--
50%弾性率	MPa	0.55±0.02	0.69±0.02	1.02±0.02	2.77±0.07	2.39±0.05	2.61	2.25±0.03
100%弾性率	MPa	0.77±0.06	1.00±0.02	0.10±0.03	3.21±0.07	2.90±0.05	3.06	2.61±0.03
破断時の応力	MPa	0.81±0.13	1.14±0.03	1.44±0.11	6.27±0.23	5.65±0.19	5.37	5.47±0.25
破断時のひずみ	%	112±27	127±2.1	84±9	473±27	414±19	414	457±17
抽出後のゲル%	%	--	--	--	--	99	--	--

【表２５】

表１２

硬化性組成物(PHR)		
実施例	Comp.M-2	Inv14
ポリマー	8100	TP4
ポリマー樹脂(PHR)	100	100
ステアリン酸(PHR)	1.5	0.1875
酸化亜鉛(PHR)	5	0.652
1,4-DMB(PHR)	1	0.125
過酸化物(PHR)	6	0.75
硬化性組成物(重量%)		
実施例	Comp.M-2	Inv14
ポリマー	8100	TP4
ポリマー樹脂(重量%)	88.11	98.31
ステアリン酸(重量%)	1.32	0.18
酸化亜鉛(重量%)	4.41	0.64
1,4-DMB(重量%)	0.88	0.12
過酸化物(重量%)	5.29	0.74

【表２６】

表１３

実施例	Comp.M-2	Inv14
ポリマー	8100	TP4
ML(dNm)	0.817	0.444
MH(dNm)	9.300	9.736
MH-ML(dNm)	8.49	9.29
ts1(分)	0.34	0.85
ts2(分)	0.46	1.29
t10(分)	0.32	0.80
t50(分)	1.06	2.57
t90(分)	4.52	7.69
硬化速度(dNm/分)	2.02	1.35
25℃、1.67Hz での RPA タンデルタ	0.057	0.058
70℃、1.67Hz での RPA タンデルタ	0.086	0.098
50%弾性率(MPa)	2.2	2.0
100%弾性率(MPa)	2.7	2.5
破断時の応力(MPa)	5.3	10.1
破断時のひずみ(%)	398	667
C 引裂き(N/mm)	28	30
圧縮永久歪み、23℃(%)	39	34
圧縮永久歪み、100℃(%)	9	20

【表２７】

表１４

実施例	ポリマー	ポリマー樹脂(PHR)	助剤	助剤(PHR)	過酸化物(PHR)	ポリマー樹脂(重量%)	助剤(重量%)	過酸化物(重量%)
Inv15	TP2	100	トリメチロールプロパントリアクリレート	2.07	3	95.17	2.85	1.97
Inv16	TP2	100	トリメチロールプロパントリメタクリレート(SR-350)	2.37	3	94.91	2.85	2.25
Inv17	TP2	100	ペンタエリスリトールテトラアクリレート	2.46	3	94.82	2.84	2.34
Inv 18	TP2	100	2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラビニルシクロテトラシロキサン(ビニル-D4)	2.41	3	94.87	2.85	2.29
Inv 19	TP2	100	トリアリルイソシアヌレート(TAIC)	1.74	3	95.47	2.87	1.66
Inv 20	TP2	100	ジペンタエリスリトールペンタアクリレート	3.67	3	93.75	2.81	3.44
Inv 21	TP2	100	(ド)デシルアクリレート	1.49	3	95.71	2.87	1.42
Inv 22	TP2	100	オクチルアクリレート	1.29	3	95.89	2.87	1.24
Inv 23	TP2	100	1,6-ヘキサンジオールジアクリレート	1.58	3	95.62	2.87	1.51
Inv 24	TP2	100	-	-	3	97.09	2.91	0

【表２８】

表１５

実施例	Inv15	Inv16	Inv17	Inv 18	Inv 19	Inv 20	Inv 21	Inv 22	Inv 23	Inv 24
MH-ML(dNm)	3.7	2.5	3.0	4.6	5.0	2.4	2.6	2.6	3.3	2.8
t10(分)	3.7	4.1	4.1	2.5	2.8	4.3	4.3	4.3	3.7	4.3
t50(分)	7.6	8.2	8.0	6.1	6.3	8.5	8.2	8.3	7.5	8.2
t90(分)	16.4	18.2	17.2	14.4	14.5	18.2	17.7	17.9	16.2	17.4
硬化速度(dNm/分)	0.3	0.2	0.2	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2
破断時の応力(MPa)	1.8	2.3	1.3	1.1	1.1	1.4	1.1	1.4	1.5	2.3
破断時のひずみ(%)	458	669	424	261	240	512	445	591	484	750

【表２９】

表１６Ａ

実施例#	Comp P	Comp Q	Comp R	Comp S	Comp T	Comp O	Comp U
ポリマー	8407	8407	8407	8407	8407	8407	8407
ポリマーPHR	100	100	100	100	100	100	100
ステアリン酸 PHR	0	0.13	0.19	0.25	0.75	1.50	2.38
酸化亜鉛 PHR	0	0.42	0.63	0.83	2.50	5.00	7.92
1,3-DMB PHR	0	0.08	0.13	0.17	0.50	1.00	1.58
VAROX DBPH-50 PHR	0	0.5	0.75	1	3	6	9.5
ポリマーの重量%	100.00	98.89	98.34	97.80	93.68	88.11	82.39
ステアリン酸の重量%	0	0.12	0.18	0.24	0.70	1.32	1.96
酸化亜鉛の重量%	0	0.41	0.61	0.81	2.34	4.41	6.52
1,3-DMB の重量%	0	0.08	0.12	0.16	0.47	0.88	1.30
VAROX DBPH-50 の重量%	0	0.49	0.74	0.98	2.81	5.29	7.83

【表３０】

表１６Ｂ

実施例#	Comp V	Inv 25	Inv 26	Inv 27	Inv 28	Inv 29	Inv 30
ポリマー	TP6	TP6	TP6	TP6	TP6	TP6	TP6
ポリマーPHR	100	100	100	100	100	100	100
ステアリン酸 PHR	0	0.13	0.19	0.25	0.63	0.89	2.38
酸化亜鉛 PHR	0	0.42	0.63	0.83	2.08	2.96	7.92
1,3-DMB PHR	0	0.08	0.13	0.17	0.42	0.59	1.58
VAROX DBPH-50 PHR	0	0.5	0.75	1	2.5	3.55	9.5
ポリマーの重量%	100	98.89	98.34	97.80	94.67	92.60	82.39
ステアリン酸の重量%	0	0.12	0.18	0.24	0.59	0.82	1.96
酸化亜鉛の重量%	0	0.41	0.61	0.81	1.97	2.74	6.52
1,3-DMB の重量%	0	0.08	0.12	0.16	0.39	0.55	1.30
VAROX DBPH-50 の重量%	0	0.49	0.74	0.98	2.37	3.29	7.83

【表３１】

表１７Ａ

実施例#	Comp P	Comp Q	Comp R	Comp S	Comp T	Comp O	Comp U
ポリマー	8407	8407	8407	8407	8407	8407	8407
ML[dNm]	--	0.006	0.014	0.008	0.018	0.027	0.051
MH[dNm]	--	0.145	0.243	0.412	2.077	4.662	7.257
MH-ML[dNm]	--	0.14	0.23	0.40	2.06	4.64	7.21
ts1、[分]	--	--	--	--	3.45	1.30	0.72
ts2、[分]	--	--	--	--	15.25	2.45	1.30
t10、[分]	--	0.70	0.97	0.88	0.88	0.69	0.56
t50、[分]	--	4.10	4.02	3.94	3.55	2.86	2.32
t90、[分]	--	11.40	11.29	11.24	9.59	8.07	6.77
t95、[分]	--	18.00	13.00	15.00	12.00	10.00	9.00
硬化速度(dNm/分)	--	0.01	0.02	0.04	0.24	0.63	1.16
MH での RPA タンデルタ	--	1.19	0.93	0.29	0.21	0.08	0.05
ショア A 硬度	67	--	--	--	72	72	73
破断時の応力、MPa	4.3	7.2	4.6	4.9	8.2	5.5	5.3
破断時のひずみ、%	935	1135	855	767	865	457	326
C 引裂き、N/mm	26	29	30	30	30	26	25
圧縮永久歪み、100℃(%)	--	--	--	--	46	21	8

【表３２】

表１７Ｂ

実施例#	Comp V	Inv 25	Inv 26	Inv 27	Inv 28	Inv 29	Inv 30
ポリマー	TP6	TP6	TP6	TP6	TP6	TP6	TP6
ML[dNm]	-0.008	0.014	0.006	0.01	0.016	0.041	0.126
MH[dNm]	0.01	1.65	4.38	6.67	12.49	14.65	18.52
MH-ML[dNm]	0.02	1.64	4.38	6.66	12.47	14.61	18.40
ts1、[分]	該当なし	7.18	2.96	2.08	0.95	0.66	0.39
ts2、[分]	該当なし	該当なし	4.80	3.07	1.29	0.86	0.49
t10、[分]	該当なし	2.15	1.94	1.70	1.03	0.75	0.46
t50、[分]	該当なし	5.96	5.19	4.53	2.65	1.93	1.11
t90、[分]	該当なし	14.26	13.06	11.46	7.06	5.24	3.14
t95、[分]	該当なし	27.5	17.0	15.0	9.0	7.2	4.0
硬化速度(dNm/分)	該当なし	0.1	0.4	0.7	2.1	3.3	6.9
MH での RPA タンデルタ	1.83	0.36	0.15	0.10	0.04	0.02	0.03
ショア A 硬度	--	74	--	73	75	77	77
破断時の応力、MPa	7.0	14.4	14.7	13.0	6.7	6.0	4.7
破断時のひずみ、%	1294	966	939	748	390	365	213
C 引裂き、N/mm	29	36	35	36	30	28	22
圧縮永久歪み、100℃(%)	--	--	--	51	--	3	3

【０３２９】

表１２および１３の実施例は、比較８１００と同様のＭＩおよび密度のＩｎｖ．ＴＰ４が、有意に低い過酸化物レベルでＭＨ－ＭＬによって示されるのと同様のレベルの硬化を達成することができることを示している。より少ない過酸化物は、例えば、配合物のコストを低減し、過酸化物副生成物（揮発性有機化合物、臭気種）のレベルを低減するのに有益である。本発明の樹脂と共により少ない過酸化物を使用することにより、より長いｔ１、ｔ２、およびｔ１０によって示されるように、耐スコーチ性もまた提供される。より低い過酸化物レベルでさえ、Ｉｎｖ１４は同様の弾性（タンデルタ値によって示される）、改善された引張強度および伸び、ならびに同等の引裂きおよび圧縮永久歪み特性（１００℃でわずかに低い圧縮永久歪み）を有する。

【０３３０】

本発明の実施例１５～２４は、コモノマー組成および分子量が比較ポリマーＡと同様である低粘度ポリマーＴＰ２を用いて調製した（表４）。６ＰＨＲ過酸化物を含む硬化性実施例Ｃｏｍｐ．Ａ（表７Ａおよび７Ｂ）に比較ポリマーＡを使用すると、０．８００ｄＮｍの非常に低いＭＨ－ＭＬをもたらし、架橋がほとんどまたはまったく示されなかった。Ｃｏｍｐ．Ａでは、物理的特性を測定することはできなかった。Ｉｎｖ．１５～２４は全て、助剤を用いないか、または多様な異なる助剤を用いて、３ＰＨＲのより低い過酸化物レベルで、より高いＭＨ－ＭＬを達成した。引張特性は、全ての硬化実施例Ｉｎｖ．１５～２４で測定することができた。ＭＨ－ＭＬによって示される硬化の程度、硬化速度、引張強度、および破断時の伸びは、異なる種類の助剤を選択することによって操作することができた。

【０３３１】

比較例Ｏ～Ｖは、ＥＮＧＡＧＥ８４０７に基づく。比較Ｖは、未硬化のＴＰ６ポリマーである。本発明の２５～３０は、ＴＰ６に基づく過酸化物硬化組成物である。使用した全体的な過酸化物の範囲は同じ（０．５～９．５ＰＨＲ）であったが、使用した一部の中間体レベルは異なっていた）。ＣｏｍｐＭ－２に対してＩｎｖ．１４を用いたこれらの実施例は、より低い過酸化物レベルを使用して同様のＭＨ－ＭＬを達成することができることを示している。例えば、８４０７による最高ＭＨ－ＭＬは、９．５ＰＨＲ過酸化物のＣ

ｏｍｐ　Ｕでは７．２１ｄＮｍであったが、ＴＰ６および１ＰＨＲ過酸化物を使用したＩｎｖ２７では同様のＭＨ－ＭＬを達成した。高い過酸化物レベルは、さらに高いＭＨ－ＭＬ、より低い圧縮永久歪み、およびより低いタンデルタ（Ｉｎｖ．２８～３０）をもたらし、これらのレベルは最大９．５ＰＨＲ過酸化物を使用した８４０７では達成することができなかったレベルであった。そのような高レベルの過酸化物では、過酸化物副生成物に起因して有意なガスを発生し、成形された硬化部品に欠陥を生じ得る。同様のＭＨ－ＭＬを有するＣｏｍｐ　ＵをＩｎｖ　２７と比較すると、Ｉｎｖ　２７は、より高い引張強度、破断時の伸び、および引裂き強度を有する。Ｃｏｍｐ　ＴをＩｎｖ　２７と比較すると、Ｉｎｖ２７は、より少ない過酸化物を使用しながら、より高いＭＨ－ＭＬ、より速い硬化速度、より低いタンデルタ、より高い破断時の応力、より高い引裂き強度、および同様の圧縮湿潤性を有する。一方、Ｉｎｖ　２９（３．５５ＰＨＲ過酸化物）およびＩｎｖ　３０（９．５ＰＨＲ過酸化物）は、それぞれ、より低いまたは同等の過酸化物レベルで、Ｃｏｍｐ　Ｏ（６ＰＨＲ過酸化物）およびＣｏｍｐ　Ｕ（９．５ＰＨＲ過酸化物）よりも低い圧縮永久歪みおよびタンデルタを有する。

【０３３２】

表８Ａ～１１Ｂに見られるように、本発明のテレケリックポリオレフィンを有する本発明の配合物は、関連する比較例と比較して、改善された架橋性能（ＭＨ－ＭＬの増加およびより速い硬化速度など）を呈しながらまた、物理的特性を維持または改善した。各々が表８Ａ、８Ｂ、９Ａ、および９Ｂに見られるデータを使用する、図４～９を参照しながら、以下の考察ではさらなる説明を提供する。

【０３３３】

図５は、飽和エチレン／プロピレンポリマーと比較して本発明のエチレン／プロピレンテレケリックポリマーが、両方のポリマーがほぼ同じメルトインデックスを有し、同じ硬化パッケージで使用され、同じ条件下で硬化されると、有意に良好な架橋性能を可能にすることを示している。

【０３３４】

図６は、飽和エチレン／１－オクテンポリマーと比較して本発明のエチレン／１－オクテンテレケリックポリマーが、そのようなポリマーがほぼ同じメルトインデックスを有し、同じ硬化パッケージで使用され、同じ条件下で硬化されると、より良好な架橋性能を可能にすることを示している。

【０３３５】

図７は、本発明のエチレン／プロピレンテレケリックポリマーと共に使用される過酸化物のレベルの増加が、架橋性能の増加と相関することを示している。対照的に、飽和エチレン／プロピレンポリマーと共に使用される過酸化物のレベルの増加は、架橋性能のわずかな増加を示すだけである。

【０３３６】

図８は、驚くべきことに、同じ硬化パッケージおよび同じ硬化条件が使用されると、不飽和を有するＥＰＤＭポリマーと比較して本発明のエチレン／プロピレンテレケリックポリマーが、より良好な架橋性能を可能にすることを示している。ポリマー骨格に沿ってではなく、両方の末端に不飽和を有する本発明のテレケリックポリマーが、ポリマー骨格に沿って不飽和を有するＥＰＤＭポリマーと比較して、より高い硬化の程度、より高い架橋密度、およびより速い硬化速度を示すことは、驚くべきことである。さらに驚くべきことは、本発明のテレケリックポリマーは、ペンダントジエンに由来する１０００炭素当たりの不飽和が多いＥＰＤＭポリマーと比較して、より良好な架橋性能を示す。

【０３３７】

図９は、本発明のエチレン／１－オクテンテレケリックポリマーが、飽和エチレン／１－オクテンポリマーと比較してより良好な架橋性能を可能にすることを示している。

本願発明には以下の態様が含まれる。

項１．

（ａ）テレケリックポリオレフィンと、（ｂ）架橋剤を含む硬化成分と、を含む、硬化

性配合物であって、前記テレケリックポリオレフィンが、式（Ｉ）を有し、
$A^1L^1L^2A^2$（Ｉ）、
式中、L^1が、ポリオレフィンであり、
A^1が、ビニル基、式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基、式$Y^1CH=CH-$のビニレン基、ビニル基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物、ビニル基と式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基との混合物、式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物、およびビニル基と式$CH_2=C(Y^1)-$のビニリデン基と式$Y^1CH=CH-$のビニレン基との混合物からなる群から選択され、
Y^1が、出現ごとに独立して、C_1～C_{30}ヒドロカルビル基であり、
L^2が、C_1～C_{32}ヒドロカルビル基であり、
A^2が、立体障害のある二重結合（ｈｉｎｄｅｒｅｄ　ｄｏｕｂｌｅ　ｂｏｎｄ）を含むヒドロカルビル基である、硬化性配合物。

項２．
前記配合物が、前記（ａ）式（Ｉ）のテレケリックポリオレフィンを８０重量％～９９．９９重量％、および前記架橋剤を含む前記（ｂ）硬化成分を０．０１重量％～２０重量％含む、項１に記載の配合物。

項３．
L^1が、エチレンから誘導された単位およびC_3～C_{30}アルファ－オレフィンを含むエチレン／アルファ－オレフィンコポリマーである、項１または２のいずれかに記載の配合物。

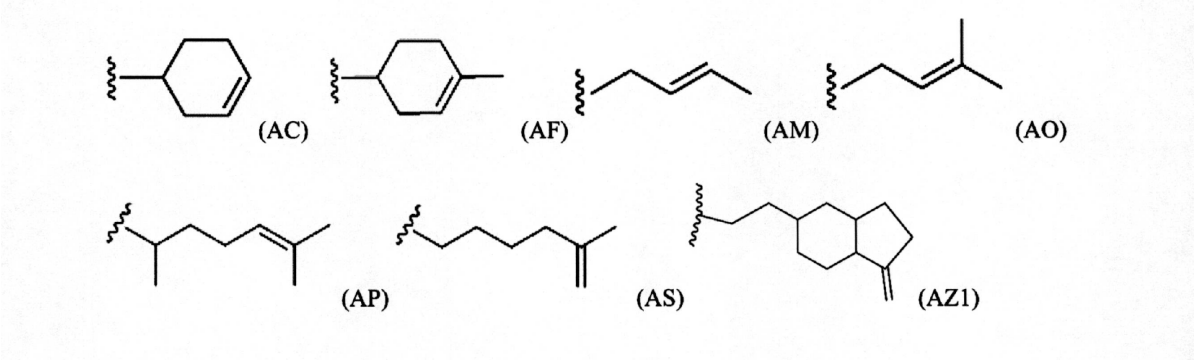
項４．
前記C_3～C_{30}アルファ－オレフィンが、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン、および１－オクテンからなる群から選択される、項３のいずれかに記載の配合物。

項５．
前記立体障害のある二重結合が、ビニリデン基の二重結合、ビニレン基の二重結合、三置換アルケンの二重結合、および分岐アルファ炭素に結合したビニル基の二重結合からなる群から選択される、項１～４のいずれかに記載の配合物。

項６．
A^2、C_3～C_{30}環式ヒドロカルビル基またはC_3～C_{30}非環式ヒドロカルビル基、項１～５のいずれかに記載の配合物。

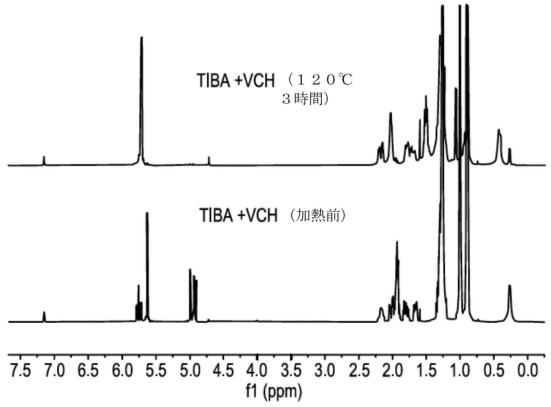
項７．
A^2が、非置換シクロアルケン、アルキル置換シクロアルケン、および非環式アルキル基からなる群から選択される、項１～６のいずれかに記載の配合物。

項８．
A^2が、以下からなる群から選択され、
【化２】

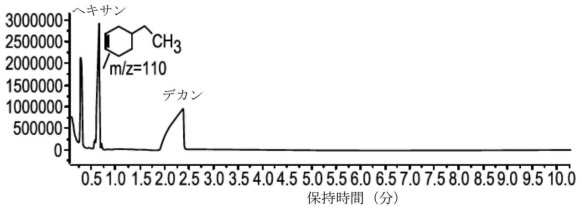


、
式中、（ＡＣ）および（ＡＦ）の環内二重結合が、環員である任意の２つの隣接する炭素原子の間にあり得、前記（ＡＦ）のペンダントメチル基が、環員である任意の炭素原子に結合し得る、項１～７のいずれかに記載の配合物。

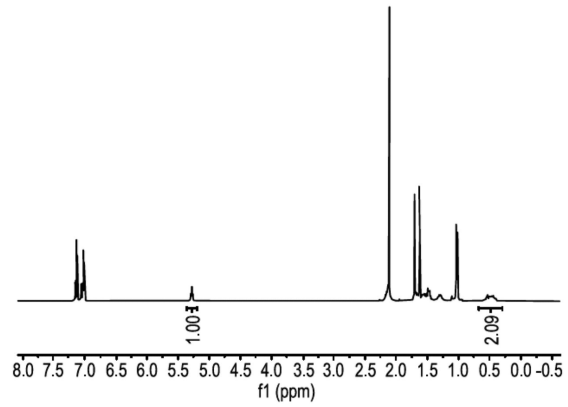
項９．
式（Ｉ）の前記テレケリックポリオレフィンが、１，０００～１，０００，０００ｇ／ｍｏｌの重量平均分子量（Ｍｗ）範囲を含む、項１～８のいずれかに記載の配合物。
項１０．
Ｌ^{1}が、炭素－炭素単結合を通じてＡ^{1}およびＬ^{2}の各々に共有結合し、Ｌ^{2}が、炭素－炭素単結合を通じてＡ^{2}に共有結合している、項１～９のいずれかに記載の組成物。
項１１．
前記（ｂ）硬化成分が、助剤をさらに含む、項１～１０のいずれかに記載の配合物。
項１２．
前記架橋剤が、過酸化物である、項１～１１のいずれかに記載の配合物。
項１３．
（ｃ）添加剤成分をさらに含む、項１～１２のいずれかに記載の配合物。
項１４．
前記（Ｃ）添加剤成分が、酸化亜鉛および／またはステアリン酸を含む、項１～１３のいずれかに記載の配合物。
【図面】
【図１Ａ】



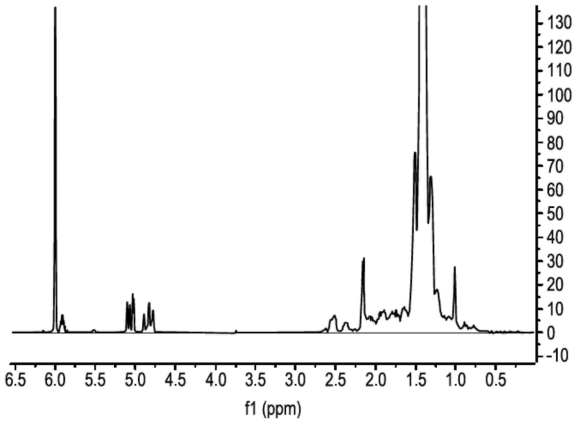
【図１Ｂ】



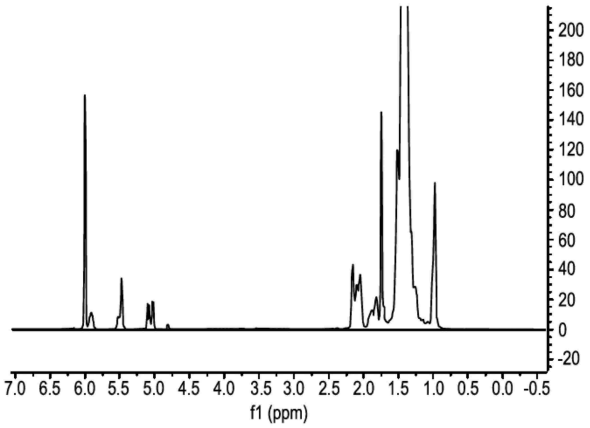
【図２】


1.00
2.09
8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5
f1 (ppm)

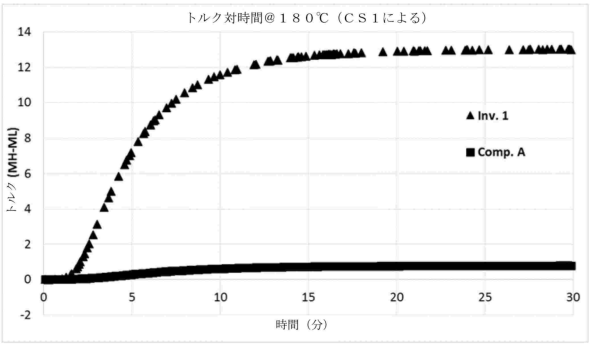
【図３】


130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10
6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5
f1 (ppm)

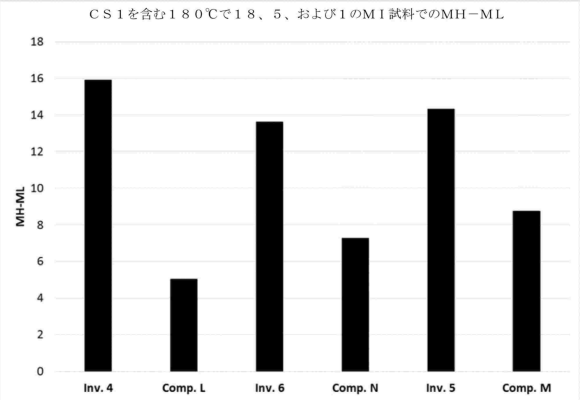
【図４】


200 180 160 140 120 100 80 60 40 20 0 -20
7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5
f1 (ppm)

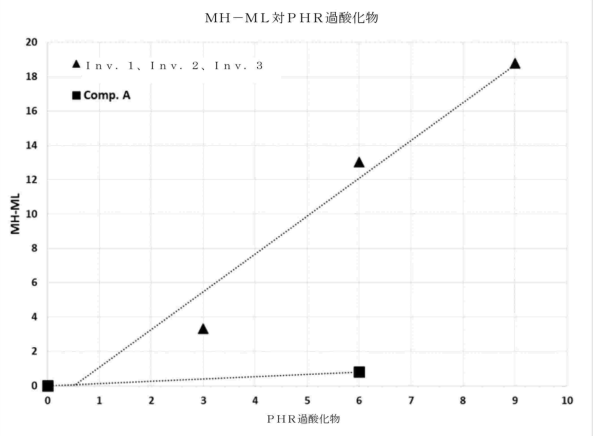
【図５】


トルク対時間@１８０℃（ＣＳ１による）
トルク (MH-ML)
14 12 10 8 6 4 2 0 -2
0 5 10 15 20 25 30
時間（分）
Inv. 1
Comp. A

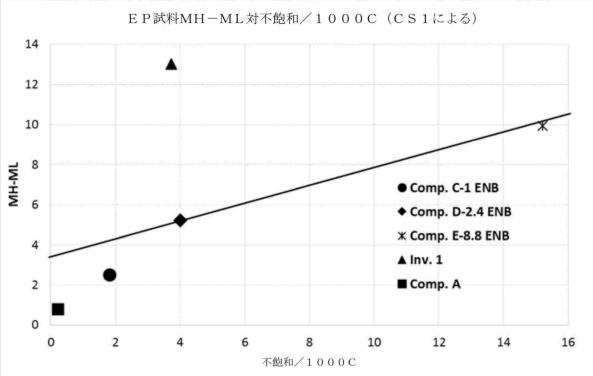
【図６】


ＣＳ１を含む１８０℃で１８、５、および１のＭＩ試料でのＭＨ－ＭＬ
MH-ML
Inv. 4
Comp. L
Inv. 6
Comp. N
Inv. 5
Comp. M

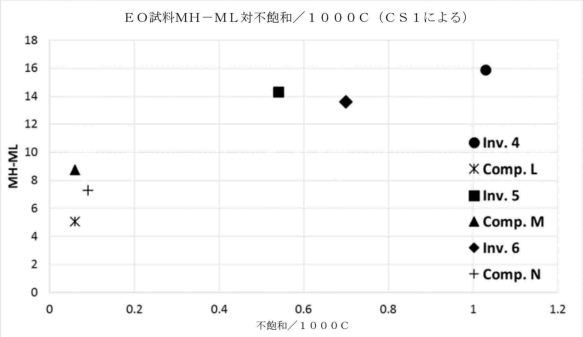
【図７】


ＭＨ－ＭＬ対ＰＨＲ過酸化物
Ｉｎｖ．１、Ｉｎｖ．２、Ｉｎｖ．３
Comp. A
MH-ML
ＰＨＲ過酸化物

【図８】


ＥＰ試料ＭＨ－ＭＬ対不飽和／１０００Ｃ（ＣＳ１による）
MH-ML
Comp. C-1 ENB
Comp. D-2.4 ENB
Comp. E-8.8 ENB
Inv. 1
Comp. A
不飽和／１０００Ｃ

【図９】


ＥＯ試料ＭＨ－ＭＬ対不飽和／１０００Ｃ（ＣＳ１による）
MH-ML
Inv. 4
Comp. L
Inv. 5
Comp. M
Inv. 6
Comp. N
不飽和／１０００Ｃ

フロントページの続き

アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５６６ レーク ジャクソン，エイブナー ジャクソン パークウェイ ２３０
(72)発明者 リー ピー シャン、コリン
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５６６ レーク ジャクソン，エイブナー ジャクソン パークウェイ ２３０
(72)発明者 デローブ、ジョナサン イー．
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５６６ レーク ジャクソン，エイブナー ジャクソン パークウェイ ２３０
(72)発明者 トゥベルキア、ジュアン シー．
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５６６ レーク ジャクソン，エイブナー ジャクソン パークウェイ ２３０
(72)発明者 スン、リーシン
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５６６ レーク ジャクソン，エイブナー ジャクソン パークウェイ ２３０
(72)発明者 スズロミ、アンドレ
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５６６ レーク ジャクソン，エイブナー ジャクソン パークウェイ ２３０
(72)発明者 カルナハン、エドモンド エム．
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５６６ レーク ジャクソン，エイブナー ジャクソン パークウェイ ２３０

審査官 内田 靖恵
(56)参考文献 国際公開第２０１１／１４８５８６（WO，Ａ１）
特開２０１３－１３９５５８（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ
Ｃ０８Ｌ