

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4249984号
(P4249984)

(45) 発行日 平成21年4月8日(2009.4.8)

(24) 登録日 平成21年1月23日(2009.1.23)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 4/6592 (2006.01) CO8F 4/6592
CO8F 10/00 (2006.01) CO8F 10/00 510

請求項の数 11 (全 83 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2002-573823 (P2002-573823)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成14年3月15日 (2002. 3. 15)</p> <p>(65) 公表番号 特表2004-527612 (P2004-527612A)</p> <p>(43) 公表日 平成16年9月9日 (2004. 9. 9)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/US2002/008121</p> <p>(87) 国際公開番号 W02002/074817</p> <p>(87) 国際公開日 平成14年9月26日 (2002. 9. 26)</p> <p>審査請求日 平成17年3月15日 (2005. 3. 15)</p> <p>(31) 優先権主張番号 60/276, 719</p> <p>(32) 優先日 平成13年3月16日 (2001. 3. 16)</p> <p>(33) 優先権主張国 米国 (US)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ イン コーポレイティド アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 , ミッドランド, ダウ センター 204 O</p> <p>(74) 代理人 100092783 弁理士 小林 浩</p> <p>(74) 代理人 100095360 弁理士 片山 英二</p> <p>(74) 代理人 100093676 弁理士 小林 純子</p> <p>(74) 代理人 100110663 弁理士 杉山 共永</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インターポリマー類の製造方法、および、それより製造された製品

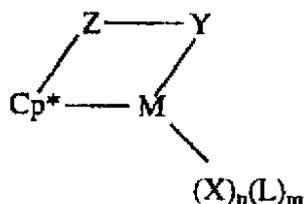
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 つ以上のオレフィン性モノマー類を、少なくとも高分子量触媒および少なくとも低分子量触媒の存在下で単一反応器中で接触させ、更に、重合条件下、前記反応器中で前記オレフィン性モノマー類の重合を実行し、オレフィンポリマーを得ることを含む、オレフィンポリマーの製造方法であって、

前記高分子量触媒および前記低分子量触媒は、それぞれ、

【化 1】



【式中、Mは元素周期表の、3、4～10族、またはランタノイド系列の金属であり、Cp*は、シクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基であり、Zはホウ素、元素周期表の14族の元素、イオウまたは酸素を含み、かつ、最大40までの水素でない原子を含む成分であり、場合により、Cp*およびZは互いに縮合環系を形成し、Xはそれぞれ独立にアニオン性リガンド基であり、前記Xは30までの水素でない原子を有し、Yがアニオン性の場合nはMの原子価より2小さく、Yが中性の場合はMの原子価より

1 小さく、Lはそれぞれ独立に中性ルイス塩基リガンド基であり、前記Lは30までの水素でない原子を有し、mは0、1、2、3または4であり、YはZおよびMに結合し、窒素、リン、酸素またはイオウを含み、かつ、40までの水素でない原子を含む、アニオン性または中性のリガンド基であり、場合によりYおよびZは相互に縮合環系を形成する。
]

の化合物を含有し、

前記高分子量触媒および前記低分子量触媒は、(C₅Me₄SiMe₂N^tBu)Ti(4-1,3-ペンタジエン)および(N-(1,1-ジメチルエチル)-1,1-ジ-p-トリル-1-(1,2,3,3a,7a-)-3-(1,3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデン-1-イル)シランアミナート-(2-)-N-)ジメチルチタニウムの組合せ、(1H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタンジメチルおよびジメチルシリル(2-メチル-s-インダセニル)(t-ブチルアミド)チタニウム1,3-ペンタジエンの組合せ、(1H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタンジメチルおよび(C₅Me₄SiMe₂N^tBu)Ti(4-1,3-ペンタジエン)の組合せ、(1H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタンジメチルおよび(N-(1,1-ジメチルエチル)-1,1-ジ-p-トリル-1-(1,2,3,3a,7a-)-3-(1,3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデン-1-イル)シランアミナート-(2-)-N-)ジメチルチタニウムの組合せ、並びにrac-[ジメチルシリルビス(1-(2-メチル-4-フェニル)インデニル)]ジルコニウム(1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン)およびrac-[1,2-エタンジイルビス(1-インデニル)]ジルコニウム(1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン)の組合せからなる群より選択され、

前記高分子量触媒および前記低分子量触媒は、それぞれ前記重合条件下、前記ポリマー中に近似量のモノマー類を組み込み、

ここで、前記高分子量触媒は前記重合条件下、前記モノマー類から高分子量M_{wH}を有するポリマーを製造し、および、

前記低分子量触媒は前記重合条件下、同一のモノマー類から低分子量M_{wL}を有するポリマーを製造し、ここで前記M_{wH}はM_{wL}より1.3倍より大きく、前記オレフィンポリマーは、全ての末端不飽和の合計に対するビニル基の比率であって以下に規定されるR_vにより特徴づけられる、オレフィンポリマーの製造方法。

【数1】

$$R_v = \frac{[\text{vinyl}]}{[\text{vinyl}] + [\text{vinylidene}] + [\text{cis}] + [\text{trans}]}$$

[式中、[ビニル]は、ビニル/1,000炭素原子で表される、前記オレフィンポリマー中のビニル基の濃度であり、[ビニリデン]、[cis]および[trans]は、1,000炭素原子あたりのそれぞれの基の数で表される、前記オレフィンポリマー中のビニリデン、cis、および、trans基の濃度であり、ここで、R_vは0.12以上である。]

【請求項2】

前記低分子量触媒は反応率r₁^Lを有し、r₁^Lは1.8以下である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記高分子量触媒は反応率r₁^Hを有し、r₁^H/r₁^Lが0.2から5の間である、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記高分子量触媒における全ての末端不飽和の合計に対するビニル基の比率をR_v^Hとし、前記低分子量触媒における全ての末端不飽和の合計に対するビニル基の比率をR_v^Lとし

10

20

30

40

50

た場合、 R_{V^L} が0.12以上であり、 R_{V^H} が0.08以下である、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記高分子量触媒における全ての末端不飽和の合計に対するビニル基の比率を R_{V^H} とし、前記低分子量触媒における全ての末端不飽和の合計に対するビニル基の比率を R_{V^L} とした場合、 R_{V^L} が0.12以上であり、 R_{V^H} が0.08以上である、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記高分子量触媒における全ての末端不飽和の合計に対するビニル基の比率を R_{V^H} とし、前記低分子量触媒における全ての末端不飽和の合計に対するビニル基の比率を R_{V^L} とした場合、 R_{V^L} が0.08以下であり、 R_{V^H} が0.12以上である、請求項1に記載の方法。

10

【請求項7】

前記高分子量触媒における全ての末端不飽和の合計に対するビニル基の比率を R_{V^H} とし、前記低分子量触媒における全ての末端不飽和の合計に対するビニル基の比率を R_{V^L} とした場合、 R_{V^L} が0.08以下であり、 R_{V^H} が0.12以下である、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

前記方法が連続溶液法であり、前記オレフィンポリマーが、前記反応器内容物の15重量%以上の濃度を有する、請求項1に記載の方法。

20

【請求項9】

前記オレフィンポリマーが、前記反応器内容物の3.5重量%以下の濃度を有するエチレンを含む、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記 M_{wH} / M_{wL} が4.0から40の間である、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

前記オレフィン性モノマー類が、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、ビニルシクロヘキセン、スチレン、エチリデン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、および、1,9-デカジエンから選択される、請求項1に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィンポリマー類を製造する方法、および、それより製造された製品に関する。

【背景技術】

【0002】

エチレンホモポリマー類およびコポリマー類は、周知の種類のおレフィンポリマー類であり、様々なプラスチック製品がそれから製造される。そのような製品は、フィルム、ファイバー、コーティング、および、容器および消費財のような成型品を含む。これらの物品の製造に使用するポリマー類は、エチレンと場合により1つ以上の共重合可能なモノマー類と共に製造される。多種類のポリエチレンが存在する。例えば、低密度ポリエチレン(LDPE)は、一般的にフリーラジカル重合により製造され、ポリマー全体に分布する長鎖および短鎖分枝を伴う、高度に分枝したポリマー類からなる。その分枝構造のため、LDPEは一般的に加工が容易であり、すなわち低エネルギー入力で多量を熔融加工することができる。しかし、LDPEのフィルム類は、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)と比較すると、比較的低強度、低突刺抵抗、低引張強度、および、低引裂特性を有する。その上、高圧(例えば45,000psiの高さ)および高温下で製造されるため、LDPEを製造するコストは比較的高い。ほとんどのLDPE商業プロセスのエチレン転換率は、比較的低い。したがって、大量の未反応エチレンを再循環および再加圧する必要

40

50

があり、結果的に高エネルギーコストを伴う非効率的なプロセスとなる。

【0003】

より経済的なポリエチレン製造プロセスは、低圧下でチーグラ-ナッタ触媒のような配位触媒を用いることを含む。従来のチーグラ-ナッタ触媒類は、一般的には他種類の触媒種から構成され、それぞれ異なる金属酸化状態および異なるリガンドの配位環境を有する。そのような不均一系の例は公知であり、塩化マグネシウム上に担持されトリアルキルアルミニウムにより活性化された塩化チタニウムのような、有機金属共触媒で活性化されたハロゲン化金属類を挙げることができる。これらの系は1つ以上の触媒種を含み、それらは活性が異なり、モノマーをポリマー鎖に組込む能力が多様である重合サイトを有する。このようなマルチサイトの化学的性質の結果として、隣接鎖と比較した場合のポリマー鎖構造の制御が不十分な製品が生じる。その上、個々の触媒サイトの相違は、あるサイトでは高分子量のポリマーを、他のサイトでは低分子量のポリマーを製造し、結果的に広い分子量分布および不均一な組成を有するポリマーを生じる。その結果、そのようなポリマーの、 M_w/M_n で表される分子量分布（多分散性指数または「PDI」もしくは「MWD」としても表される）は、かなり広い。組成の不均一性のため、それらが有する機械的および他の特性は望ましくない。

10

【0004】

近年、オレフィン類の重合に有用な新しい触媒技術が紹介されてきた。それは、シングルサイト均一触媒類の化学的性質に基づき、ハフニウム、チタニウム、バナジウム、またはジルコニウムのような金属に結合した1つ以上のシクロペンタジエニル配位子を有する有機金属化合物であるメタロセンを含む。オリゴマー性メチルアルミノキサンのような共触媒が、前記触媒の触媒活性を高めるためにしばしば用いられる。金属成分およびシクロペンタジエニル配位子の置換基を変えることにより、分子量の範囲が約200から1,000,000より大きく、分子量分布が1.0から約15である、無数のポリマー製品を注文通り製造する事が可能である。一般的に、メタロセン触媒ポリマーの分子量分布は約3より小さく、および、そのようなポリマーは低分子量分布ポリマーであると考えられている。

20

【0005】

メタロセン触媒の独自性は、一つには、各活性触媒分子の立体的および電子的な同等性にある。特に、メタロセン類は、チーグラ-ナッタ触媒について上述のように、混合したサイトよりも単一で安定した化学的サイトを有することを特徴とする。得られる系は、単一の活性と選択性を有する触媒で構成される。このような理由により、メタロセン触媒はその均質な性質により、しばしば「シングルサイト」といわれる。このような系で製造されるポリマーは、先行技術ではしばしばシングルサイト樹脂といわれる。

30

【0006】

エチレン重合用配位触媒の出現により、従来のチーグラ-ナッタエチレンポリマーおよび新しいメタロセン触媒エチレンポリマーの両方において、エチレンポリマー中の長鎖分枝の程度は実質的に減少した。両方の、特にメタロセンコポリマー類は、長鎖分枝のレベルが限定された本質的に直鎖状のポリマー類であるか、または、直鎖状ポリマー類である。これらのポリマー類は、分子量分布が約3.5より小さい場合は、熔融加工が比較的難しい。よって、ジレンマが存在するように見える - 分子量分布が広いポリマー類は加工が容易であるが、しかし他方でメタロセン触媒ポリマー類で得られる望ましい固体状態の特性が得られないことがある。反対に、メタロセン触媒による直鎖状または本質的に直鎖状のポリマー類は、固体状態で望ましい物理特性を有するが、それにもかかわらず熔融時に望ましい加工性を欠く場合がある。

40

【0007】

実質的に直鎖状のオレフィンポリマー類への長鎖分枝の導入は、ポリマー類の加工特性を改良すると見られる。メタロセン触媒ポリマー類を使用して、重合反応中に顕著な数のオレフィン性不飽和鎖末端を生成し、それを達成した。オレフィン性不飽和ポリマー鎖は「マクロモノマー」または「マクロマー」となることが可能で、他の共重合性モノマー類

50

とともに再挿入され、分枝コポリマー類を生成することが可能である。しかし、今まで公知の方法で達成可能な長鎖分枝のレベルは、フリーラジカル重合により製造されたLDPEに見られるものほどは高くない。既存のポリエチレン組成物に伴う他の制限は、長鎖分枝のコポリマー中への導入により、加工性、溶融加工の容易さ、または、剪断減粘特性の増加は改良されるものの、分枝の増加に伴い分子量分布が増加する傾向があることである。

【0008】

これまで、異なる分子量のポリエチレンコポリマー成分をブレンドしたり、または、ポリエチレンコポリマー類中に限られたレベルの分枝を導入することにより、加工性の改良を達成してきた。それゆえに、メタロセン触媒により製造可能な狭い分子量分布の有利な点は、改良された加工性を追求する場合少なくとも一部を犠牲にせざるを得ないと一般的に思われてきた。これらの理由から、固体状態の特性がメタロセン触媒ポリマーに遜色なく、LDPEと同様ないし良好な溶融加工特性を有するポリマーを製造できる重合プロセスの必要性が存在する。

【発明の開示】

【0009】

本発明の実施態様は、

(a) 1つ以上のオレフィン性モノマー類を、少なくとも高分子量触媒、および、少なくとも低分子量触媒の存在下で、単一反応器内で接触させ、ならびに、

(b) 前記重合反応器システム内で前記1つ以上のオレフィン性モノマー類の重合を達成し、オレフィンポリマーを得ることを含む、オレフィンポリマーの製造法を与えることであり、ここで前記高分子量触媒および前記低分子量触媒は、前記ポリマー中に実質的に近似量のモノマー類を組込む能力を有し、ここで、前記高分子量触媒は、選択された重合条件において、前記モノマー類より、高分子量 M_{wH} を有するポリマーを製造する能力があり、および、前記低分子量触媒は、実質的に同一の重合条件において、同一のモノマー類より、低分子量 M_{wL} を有するポリマーを製造する能力があり、 M_{wH}/M_{wL} は約1.3より大きい。ある実施態様においては、高分子量触媒は反応率 r_1^H を有し、および、低分子量触媒は反応率 r_1^L を有し、 r_1^H は約1.8以下である。あるプロセスにおいて、オレフィンポリマーは以下に規定する R_v により特徴づけられる。

【数3】

$$R_v = \frac{[\text{vinyl}]}{[\text{vinyl}] + [\text{vinylidene}] + [\text{cis}] + [\text{trans}]}$$

[式中、[ビニル]は、ビニル/1000炭素原子で表される、前記オレフィンポリマー中のビニル基の濃度であり、[ビニリデン]、[cis]および[trans]は、1000炭素原子あたりのそれぞれの基の数で表される、前記オレフィンポリマー中のビニリデン、cis、および、trans基の濃度であり、 R_v は約0.12より大きい。]

ある実施態様において、高分子量触媒の反応率対低分子量触媒の反応率、 r_1^H/r_1^L は、約0.2から約5の間である。他の実施態様においては、 r_1^H/r_1^L は、約0.3から約3.3の間である。さらに他の実施態様においては、 r_1^H/r_1^L は約0.4から約2.5の間であるか、約0.5から約2.0の間であるか、または、約0.6から約1.7の間である。本発明のプロセスの他の実施態様は、約0.7から約1.4の間であるか、約0.8から約1.3の間であるか、約0.9から約1.1の間であるか、または、実質的に1に等しい r_1^H/r_1^L の比率を有する。

【0010】

ある実施態様においては、本発明のプロセスは、 R_v^H を有する高分子量触媒、および、 R_v^L を有する低分子量触媒により特徴づけられ、ここで、各触媒の R_v は、単独で用いられるとき製造されるポリマーについて、以下の式で決定される。

【数4】

$$R_v = \frac{[\text{vinyl}]}{[\text{vinyl}] + [\text{vinylidene}] + [\text{cis}] + [\text{trans}]}$$

[式中、[ビニル]は、ビニル/1000炭素原子で表される、前記ポリマー中のビニル基の濃度であり、[ビニリデン]、[cis]および[trans]は、1000炭素原子あたりのそれぞれの基の数で表される、前記ポリマー中のビニリデン、cis、および、trans基の濃度である。]

【0011】

ある実施態様においては、 R_v^L は R_v^H より大きい。他の実施態様においては、 R_v^L は R_v^H より小さい。あるプロセスにおいて、 R_v^L は約0.12以上であり R_v^H は約0.08以下であるのに対し、他では、 R_v^L は約0.12以上であり R_v^H は約0.08以上である。さらに他のプロセスにおいて、 R_v^L は約0.08以下であり、および、 R_v^H は約0.12以上であるのに対し、他では、 R_v^L は約0.08以下であり、および、 R_v^H は約0.12以下である。ある実施態様においては、高分子量および低分子量触媒は、実質的に同一か近似のコモノマー組込み能力を有する。

10

【0012】

本発明のあるプロセスにおいては、高分子量触媒は分子量 M_{wH} を有するポリマーを生成し、低分子量触媒は分子量 M_{wL} を有するポリマーを生成し、および、 M_{wH}/M_{wL} は約2より大きい。他の実施態様においては、 M_{wH}/M_{wL} は、約2から約40の間である。あるプロセスにおいては、ポリマーの M_{wH}/M_{wL} は、約1.5から約10の間である。他の実施態様においては、 M_{wH}/M_{wL} は、約1.5から約8.5の間である。さらに他の実施態様においては、 M_{wH}/M_{wL} の比率は、約2.0から約7.0の間であるか、または、約3.0から約6.0の間である。

20

【0013】

特定のプロセスにおいては、高分子量および低分子量触媒のどちらかまたは両方はシングルサイト触媒である。ある実施態様においては、シングルサイト触媒は、メタロセン触媒であるか、幾何拘束触媒である。あるシングルサイト触媒または幾何拘束触媒は、約0.12より大きい R_v を有する。適切な幾何拘束触媒としては、これらに限定されるものではないが、(N-1, 1-ジメチルエチル)-1, 1-(4-メチルフェニル)-1-(1, 2, 3, 3a, 7a-n)-3-(1, 3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデン-1-イル)シランアミナート-(2-)-N-)ジメチルチタニウム、(N-1, 1-ジメチルエチル)-1, 1-(4-ブチルフェニル)-1-(1, 2, 3, 3a, 7a-n)-3-(1, 3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデン-1-イル)シランアミナート-(2-)-N-)ジメチルチタニウム、および、(C₅Me₄SiMe₂N^tBu)Ti(4-1, 3-ペンタジエン)を挙げることができる。

30

【0014】

ある実施態様においては、高分子量触媒は、(N-1, 1-ジメチルエチル)-1, 1-(4-ブチルフェニル)-1-(1, 2, 3, 3a, 7a-n)-3-(1, 3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデン-1-イル)シランアミナート-(2-)-N-)ジメチルチタニウム、(N-1, 1-ジメチルエチル)-1, 1-(4-メチルフェニル)-1-(1, 2, 3, 3a, 7a-n)-3-(1, 3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデン-1-イル)シランアミナート-(2-)-N-)ジメチルチタニウムである。1つの適切な低分子量触媒は、(C₅Me₄SiMe₂N^tBu)Ti(4-1, 3-ペンタジエン)である。

40

【0015】

前記プロセスは、オレフィンポリマーの定常状態濃度が反応器内容物の重量の約15%以上である連続溶液法で行われてもよい。ある連続溶液法においては、オレフィンポリマー

50

は、定常状態濃度が反応器内容物の重量の約 3 . 5 % 以下であるエチレンを含む。

【 0 0 1 6 】

本発明の実施態様に適切なあるオレフィン性モノマー類としては、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセン、ビニルシクロヘキセン、スチレン、エチリデン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、1 , 5 - ヘキサジエン、1 , 7 - オクタジエン、および、1 , 9 - デカジエンを挙げることができる。

【 0 0 1 7 】

あるプロセスは、くし状構造を有するオレフィンポリマーを与える。あるくし状構造を有するポリマー類は、エチレンと少なくとも1つのビニリデンオレフィンのポリマー類を含む、エチレンおよび少なくとも1つの - オレフィンのポリマー類を含む。他のポリマー類は、エチレンおよび少なくとも1つのジオレフィンを含む。さらに他のポリマー類は、エチレン/プロピレンコポリマー、エチレン/1 - ブテンコポリマー、エチレン/1 - ヘキセン、エチレン/スチレン、エチレン/1 - オクテンコポリマー類、または、エチレン/プロピレン/ジエンターポリマーを含む。

10

【 0 0 1 8 】

ある実施態様において、本発明のプロセスは、ポリプロピレン、プリブテン、または、ポリスチレンのようなホモポリマーを与える。あるホモポリマー類は、1 0 0 0 炭素原子あたり、少なくとも3つの長鎖分枝を有する。

【 0 0 1 9 】

あるポリマー類は、1 9 0 において約 5 c N の溶融強度を有する。あるポリマー類は、C D 収縮が少なくとも 2 0 % であるフィルムを製造する。ある実施態様は、高分子量フラクションおよび低分子量フラクションを有するポリマーを与える。ある実施態様においては、前記高分子量フラクションは、組成物の 0 から 1 0 0 重量パーセントを構成する。他の実施態様においては、前記低分子量フラクションは組成物の 0 から 1 0 0 重量パーセントを構成する。

20

【 0 0 2 0 】

他の実施態様は、(a) 反応器に低分子量触媒を調整しながら加え、(b) 前記反応器に高分子量触媒を調整しながら加え、前記低分子量および高分子量触媒は、実質的に近似するコモノマー組込み能力を有し、(c) 前記反応器中に1つ以上の C₂ ~₂₀ オレフィン類を連続的に供給し、(d) 前記反応器に前記低分子量触媒を定速で連続的に供給し、(e) 前記反応器に前記高分子量触媒をポリマーを製造するために十分な速度で連続的に供給し、ここで、前記高分子量触媒で製造されたポリマーの分子量と、前記低分子量触媒で製造されたポリマーの分子量の比率、M_{wH} / M_{wL} は、約 1 . 5 から約 4 0 の間であり、ならびに、(f) ポリマー生成物を回収する、ことを含む、C₂ ~₂₀ オレフィンホモポリマーまたはインターポリマーの製造方法を開示する。

30

【 0 0 2 1 】

ある実施態様において、前記低分子量触媒の前記反応器中への連続供給は、ポリマーのメルトインデックスが目標メルトインデックスの2倍以上となる第1の速度で前記低分子量触媒を供給することを含み、および、前記高分子量触媒の前記反応器中への連続供給は、前記目標メルトインデックスを有するポリマー製品を製造できるようにポリマーのメルトインデックスを調整する第2の速度で前記高分子量触媒を供給することを含む。

40

【 0 0 2 2 】

ある実施態様はさらに、場合によって第1の反応器に活性化共触媒を添加し、第1反応器内容物を形成し、第2の反応器中で、エチレンおよび場合により1つ以上の - オレフィン類、チーグラマー・ナッタまたはクロム触媒、および場合により活性化共触媒を接触させ、第2反応器内容物を形成し、前記第1反応器内容物と第2反応器内容物との混合を達成することを含む。

【 0 0 2 3 】

本プロセスのある実施態様においては、第3の反応器中で混合がおこるように、第1の反応器を第2の反応器に並列に接続する。他の実施態様においては、第1の反応器を第2の

50

反応器に直列に接続し、そして第1反応器内容物は順次第2の反応器に導入される。

【0024】

ある実施態様においては、そのようなプロセスは連続溶液重合条件下で行われる。ある実施態様においては、第2の反応器は連続溶液重合条件下で操作される。ある実施態様においては、エチレンの定常状態濃度は第1反応器内容物の重量の約3.5%以下、前記反応器内容物の重量の約2.5%以下、または、前記反応器内容物の重量の2.0%以下である。あるプロセスにおいて、第1反応器は、第1反応器内容物の重量の約15%以上、前記反応器内容物の重量の約18%以上、または、前記反応器内容物の重量の約20%以上の定常状態濃度を有するポリマーを有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

本発明の実施態様は、所望の加工性および物理特性を有するオレフィンポリマー類の新規な製造方法である。前記プロセスは、1つ以上のオレフィン性モノマー類またはコモノマー類を、少なくとも1つの高分子量触媒および少なくとも1つの低分子量触媒の存在下で単一反応器中で接触させ、前記反応器中で前記オレフィン性コモノマーの重合を実施して、オレフィンポリマーを得ることを含む。好適には、高分子量触媒および低分子量触媒は、製造されたポリマー中に実質的に同じような量のコモノマー類を組み込む能力を有する。

【0026】

本明細書で用いる「ポリマー」の語は、同一または異なる種類のモノマー類を重合して製造される、高分子化合物を指す。ポリマーとは、ホモポリマー類、コポリマー類、ターポリマー類、インターポリマー類、その他を指す。本明細書で用いる「インターポリマー」の語は、少なくとも2種類のモノマー類またはコモノマー類を重合して製造されるポリマー類を指す。それは、コポリマー類（通常は異なる2つのモノマー類またはコモノマー類から製造されるポリマー類を指す）、ターポリマー類（通常は異なる3つのモノマー類またはコモノマー類から製造されるポリマー類を指す）、および、テトラポリマー類（通常は異なる4つのモノマー類またはコモノマー類から製造されるポリマー類を指す）、その他、を含むが、それらに限定されるものではない。「モノマー」または「コモノマー」の語は、ポリマーを製造するために反応器に加えられる、重合性原子団を有する化合物のいずれかを指す。本明細書で用いる「メタロセン触媒ポリマー」とは、1つのメタロセン触媒または1つの幾何拘束触媒の存在下で製造されるポリマーのいずれかを指す。本明細書中で用いる「メタロセン」の語は、金属に結合する少なくとも1つの置換または非置換シクロペンタジエニル基を有する金属含有化合物を指す。

【0027】

高分子量触媒は、低分子量触媒と関連して定義される。高分子量触媒とは、与えられた一連の重合条件下で選ばれるコモノマー類から、高重量平均分子量 M_w^H を有するポリマーを製造する触媒を指すことに対して、低分子量触媒とは、実質的に同一の重合条件下で、同一のコモノマー類から、低重量平均分子量 M_w^L を有するポリマーを製造する触媒を指す。したがって、本明細書中で用いられる「低分子量触媒」および「高分子量触媒」の語は、触媒の分子量を指してはならず、むしろ、それらは低または高分子量のポリマーを製造する触媒の能力を指す。好適には、高分子量対低分子量の比率、すなわち M_{wH} / M_{wL} は約1.3より大きい。一般的には、比率 M_{wH} / M_{wL} は、約1.5から約60の範囲、好適には約1.5から約40の範囲、さらにより好適には約1.5から約15、および、最も好適には、約1.5から約15である。ある実施態様においては、前記比率は約3.0から約15.0、さらに好適には約3.0から約10.0、最も好適には約3.0から約6.0である。別の実施態様においては、比率 M_{wH} / M_{wL} は60より大きいことが可能であるが（例えば70、80、90、または、100）、しかし、それは一般的には好適ではない。

【0028】

重合条件とは、一般的に製造されるポリマーの分子量に影響する温度、圧力、モノマー含有量（コモノマー濃度を含む）、触媒濃度、共触媒濃度、活性剤濃度、などを指す。ホモ

10

20

30

40

50

ポリマー、コポリマー、または他のインターポリマーの重量平均分子量 (M_w) は、本明細書に完全に参照により援用される米国特許第 5, 272, 236 号に記載の、ゲル透過クロマトグラフィーにより測定可能である。エチレンポリマー類またはインターポリマー類については、分子量を決定する 1 つの方法は、ASTM D - 1238 条件 190 / 2.16 kg (以前は「条件 E」として知られ、また、「 I_2 」として知られる) に基づくメルトインデックスを測定することである。一般的に、メルトインデックスは、エチレンポリマーの分子量とは逆の相関を有する。必ずしも線形の相関はないが、分子量が高いほど、メルトインデックス I_2 が低い。エチレンポリマー類の分子量を特徴づけるために用いる他の測定方法は、ASTM D - 1238、条件 190 / 10 kg (以前は「条件 N」として知られ、また、「 I_{10} 」として知られる) に基づく、高荷重のメルトインデックスを測定することを含む。同様に、メルトインデックス I_{10} は、エチレンポリマーの分子量とは逆の相関を有する。

10

【0029】

選択された高および低分子量触媒類により製造されるポリマーに固有の分子量の相違のため、単一反応器中で 2 つの触媒により製造されるポリマーは、高分子量フラクションと低分子量フラクションを有する。そのような現象は、本明細書中では今後「ポリマースプリット」という。「ポリマースプリット」は、そのようなスプリットを伴うポリマー中の高分子量ポリマー成分の重量フラクションとして定義される。高分子量成分に関するフラクションは、ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) ピークを逆重畳することにより、測定可能である。本明細書中に記載のプロセスの 1 つの特徴は、高分子量触媒対低分子量触媒の比率を調整することによって、ポリマースプリットを 0 から 100% に変動可能なことである。いかなる 2 つの触媒類も所定の一連の重合プロセス条件において異なる触媒効率を示すことがあるので、ポリマースプリットは、2 つの触媒のモル比率と直接的には対応しないことがある。

20

【0030】

高分子量触媒および低分子量触媒は、互いに関係しあい決定される。他の触媒が選択されるまで、ある触媒が高分子量触媒であるか、低分子量触媒であるかはわからない。したがって本明細書で触媒を示す場合に用いられる「高分子量」および「低分子量」の語は、単に相対的な語であり、ポリマーの分子量に関する絶対値を含むものではない。一对の触媒を選択した後に、どちらが高分子量触媒であるかを、以下の方法で容易に確認可能である。1) 選択された触媒で重合可能なモノマーを少なくとも 1 つ選ぶ、2) あらかじめ選択した重合条件下で、選択された触媒のうち 1 つを含む単一反応器内で、選ばれたモノマー (類) よりポリマーを製造する、3) 実質的に同一の重合条件下で、他の触媒を含む単一反応器内で、同じモノマー (類) から他のポリマーを製造する、および、4) 各インターポリマーのメルトインデックス I_2 を測定する。より低い I_2 をもたらす触媒が、高分子量触媒である。反対に、より高い I_2 をもたらす触媒が、高分子量触媒である。この方法を用いて、それらが実質的に同一の条件下で製造することができるポリマーの分子量に基づいて、複数の触媒をランクづけることが可能である。このように、3 つ、4 つ、5 つ、6 つ、またはより多くの触媒を、その分子量能力に応じて選び、これらの触媒を同時に単一反応器内で用い、構造および特性をあたえたポリマーを製造することが可能である。

30

40

【0031】

ある実施態様においては、高分子量触媒および低分子量触媒は、これらがポリマー中に実質的に近似量のコモノマー類を組込む能力を有するように選択される。換言すると、実質的に同一の温度、圧力、および、モノマー濃度 (コモノマー濃度を含む) 条件下で、各触媒は、実質的に同一のモルパーセンテージのコモノマーを、得られるインターポリマーに組込む。「実質的に同一」または「実質的に近似」のコモノマー類のモルパーセンテージを定量する方法の一つは以下の通りである。一連の重合条件下で、第 1 の触媒が 5 モル% より低いコモノマー類を組み込む場合は、第 2 の触媒が同一のモルパーセンテージから 2 モル% 以内のコモノマーを組込む。例えば、エチレン - 1 - オクテン共重合において、

50

第1の触媒が4モル%の1-オクテンを組み込んだ場合、実質的に同一の温度、圧力、モノマー濃度、および、モノマー種類の重合条件下で2.0モル%から6.0モル%オクテンのインターポリマーが得られる場合に、第2の触媒は、実質的に同一のモノマー組込みを示す。5モル%から10モル%モノマー組込みを伴う触媒については、第2の触媒の「実質的に同一のモノマー組込み」の範囲は、前記モノマー組込みの3モル%以内である。10モル%から20モル%の触媒の場合は、「実質的に同一のモノマー組込み」は、4モル%以内となる。20モル%以上を組込む触媒については、他の触媒の「実質的に同一のモノマー組込み」の範囲は、6モル%以内となる。

【0032】

オレフィンホモポリマー類の場合は、2つの触媒が、ホモポリマーを製造するのに用いる条件と等しい反応条件下であるがしかし1つの触媒が1.0モル%1-オクテンコポリマーを製造する量の1-オクテンをモノマーとして使用することが異なる場合に、他の触媒が、0.75モル%以内で同一の1-オクテンコポリマーを製造する場合、2つの触媒は「実施的に同一のモノマー組込み」であると考えられる。1-オクテンホモポリマーの特別な場合は、1-デセンをモノマーとして用いる。

【0033】

モノマーの組込みは、公知の様々な手法で測定可能である。使用可能な1つの手法は、¹³C NMR分光法であり、そのエチレン/アルファ-オレフィンコポリマー中のモノマー含有量を測定する例は、Randall (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201~317 (1989)) に記載されており、その開示は本明細書に参照として援用される。オレフィンインターポリマーのモノマー含有量を決定する基本的な方法は、サンプル中の異なる炭素に対応するピーク強度が、サンプル中で寄与する核の総数に直接比例するような条件下で、¹³C NMRスペクトラムを得ることを含む。この比例関係を確保する方法は公知であり、パルス後の十分な緩和時間の許容、ゲートデカップリング (gated-decoupling) 法の使用、緩和剤の使用などを含む。ピークまたはピーク群の相対的強度は、実際にはコンピュータで生成した積算により得られる。スペクトラムを得て、ピークを積算した後に、モノマーに関連づけられたこれらのピークが帰属される。この帰属は、公知のスペクトルもしくは文献を参照し、または、標準化合物を合成し分析することにより、または、同位体標識モノマーを用いることにより、行うことが可能である。例えばRandallに記載のように、モノマーのモル%は、モノマーのモル数に対応する積算対インターポリマー中の全てのモノマーのモル数に対応する積算の比率から求めることが可能である。

【0034】

オレフィン重合用触媒類は、異なる反応条件下、とくに異なる反応温度において、それらのモノマー類を組込む能力を変化させることが可能であることが、公知である。例えば、ほとんどのシングルサイトおよびメタロセン触媒の、高級アルファオレフィン類をエチレン・アルファオレフィン共重合に組込む能力は、重合温度の上昇に伴い低下することは、公知である。換言すると、反応率 r_1 は一般的に重合温度の上昇に伴い増加する。

【0035】

メタロセン類の反応率は一般的に、公知の方法により得られ、例えば、本明細書に全体を参照し援用される、"Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization", M. FinemanおよびS. D. Ross, J. Polymer Science 5, 259 (1950)、または、"Copolymerization," F. R. Mayo and C. Walling, Chem. Rev. 46, 191 (1950)に記載されている。例えば、反応率を決定するために最も広く使用されている共重合モデルは、以下の式に基づく。

【0036】

10

20

30

40

50

【数5】



[式中、 M_i は任意に「 i 」とされるモノマー分子を指し、ここで、 $i = 1、2$ であり、 M_2^* は、モノマー i が最も新たに結合した成長ポリマー鎖を指す。] 10

【0037】

k_{ij} 値は、表示された反応の反応速度定数である。例えば、エチレン/プロピレン共重合において、 k_{11} は、エチレン単位が以前に挿入されたモノマー単位もまたエチレンである生長ポリマー鎖中に挿入される速度を表す。反応性比は以下の通りである。 $r_1 = k_{11} / k_{12}$ および $r_2 = k_{22} / k_{21}$ であり、ここで、 k_{11} 、 k_{12} 、 k_{22} および k_{21} は、最後に重合されたモノマーがエチレン(k_{1x})またはプロピレン(k_{2x})である触媒サイトへのエチレン(1)またはプロピレン(2)付加の速度定数である。

【0038】

r_1 の温度による変化は触媒毎に異なることがあるため、「実質的に同一のコモノマー組込み」の語は、同一または実質的に同一の重合条件、特に重合温度に関して比較した触媒についてということが、理解されるべきである。よって、一对の触媒が、低重合温度では「実質的に同一のコモノマー組込み」を有しない場合があるが、しかし、高温では「実質的に同一のコモノマー組込み」を有する場合があり、および逆もまた同様である。本発明の目的においては、「実質的に同一のコモノマー組込み」は、同一または実質的に同一の重合温度において比較される触媒類についていう。異なる共触媒類または活性化剤類が、オレフィン共重合におけるコモノマー組込みの量に影響を持ちうることもまた公知であるため、「実質的に同一のコモノマー組込み」は、同一または実質的に同一の共触媒(類)または活性化剤(類)を用いて比較される触媒類についていうことを理解するべきである。よって、本発明の目的においては、2つ以上の触媒類が「実質的に同一のコモノマー組込み」を有するかどうかを決定する試験は、各触媒について同一の活性化方法を用いた各触媒について行われるべきであり、および、前記試験は、個々の触媒が同時に使われる場合は、本発明のプロセスにおいて用いられるものと同一の重合温度、圧力、および、モノマー含有量(コモノマー濃度を含む)で行われるべきである。 20 30

【0039】

r_1^L を有する低分子量触媒および r_1^H を有する高分子量触媒が選択された場合、 r_1 比率、 r_1^H / r_1^L は低および高分子量触媒のコモノマー組込み量を決定する別の方法である。本発明のある実施態様において、実質的に同じようなまたは同一のコモノマー組込みを有するには、比率 r_1^H / r_1^L は好適には約0.2から約5の間、さらに好適には約0.25から約4の間、最も好適には約0.3から約3.5の間にあるべきである。ある実施態様においては、実質的に同じようなまたは同一のコモノマー組込みは、比率 r_1^H / r_1^L が約1(すなわち、約0.9から約1.1)に接近する場合に得られる。 40

【0040】

r_1 はいかなる値であってもよいが、好適には約1.8以下であるべきである。例えば、 r_1 は約1.5、1.0、0.5、または1であってもよい。一般的には、低い r_1 は触媒の高いコモノマー組込み能力を示す。逆に、より高い r_1 は一般的に触媒のコモノマー組込み能力がより低い(すなわち、ホモポリマーを製造する傾向がより高い)ことを示す。したがって、密度のスプリットが最小であるコポリマーを製造したい場合は、それぞれ1.8より小さく実質的に同じようなまたは等しい r_1 を有する、少なくとも2つの触媒類を用いることが好適であろう。一方、顕著な密度スプリットを有するホモポリマー類およびコポリマー 50

類のブレンドを所望する場合、それぞれ18より大きく実質的に異なる r_1 を有する、少なくとも2つの触媒類を用いることが好適であろう。

【0041】

上述のように、実質的に同じようなモノマー組込み能力を有する高分子量触媒および低分子量触媒を選択することが好適であるにもかかわらず、本発明の実施態様において、異なるまたは実質的に近似ではないモノマー組込み能力を有する触媒類を使用してもよい。2つの触媒類が、実質的に同じようなモノマー組込み能力を有する場合、製造されるインターポリマーは最小の密度スプリット、すなわちあるポリマー鎖から他への密度変化を有する。対照的に、2つの触媒が異なるまたは実質的に近似しないモノマー組込み能力を有する場合、これらの2つの触媒類で製造されるインターポリマーは、実質的な密度スプリットを有する。このような密度スプリットは、インターポリマーの物理的特性に直接的な影響を有する。一般的に、種々の用途において、密度スプリットが最小のインターポリマーを製造することが、より望ましい。

10

【0042】

長鎖分枝

本発明のある実施態様に基づき製造されたインターポリマーは、比較的高いレベルの長鎖分枝（「LCB」）を有する。長鎖分枝は、ビニル停止されたのポリマー鎖の再組込みにより、本明細書で開示する新規なインターポリマー中に生成する。このように、LCBの長さの分布は、ポリマーサンプル中のビニル停止されたポリマー分子の分子量分布に対応する。本発明の目的における長鎖分枝は、ビニル停止されたマクロマーの再組込みにより生成するものであり、モノマーの組込みにより生成するものではない。長鎖分子中の炭素原子の数は、4、5、6、または7から数千の間の範囲であることがあり重合条件による。LCBのレベルとは、1000炭素原子あたりの長鎖分枝の数を指す。一般的には、インターポリマー類のLCBのレベルは、約0.02分枝/1000炭素原子以上である。あるインターポリマー類は、約0.05から1LCB/1000炭素原子、または、0.05から約3LCB/1000炭素原子を有していてもよいが、それに対して、他のインターポリマー類は、約0.1LCB/1000炭素原子から10LCB/1000炭素原子を有していてもよい。さらに他のインターポリマー類は、10/1000炭素原子を超えるLCDを有していてもよい。高レベルのLCBの存在は、いくつかの有益な効果を有することがある。例えば、LCBを有するエチレンインターポリマーは、米国特許第5,272,236号に記載のように、剪断減粘性およびメルトフラクチャーの遅延のような、改良された加工性を有するとみられる。インターポリマー中のLCBのレベルが高いと、加工性をさらに改良するであろうことが期待される。

20

30

【0043】

本発明のある実施態様では、ポリマー類は「くし状」のLCB構造を有すると記載可能である。本発明の目的において、「くし状」のLCB構造とは、比較的長いバックボーンおよびバックボーンの長さと比較すると短い、複数の長鎖分枝を有するポリマー分子が、顕著なレベルで存在することを指す。一般的に、ポリマーバックボーンの長さの平均の約3分の1より短いLCBが、本発明の目的において、比較的短いと考えられる。例えば、平均約5,000炭素原子のバックボーン、および、それぞれ平均で約500炭素原子の長鎖分枝3つをそれぞれ有する分子を含むポリマーは、「くし状」構造を有するであろう。

40

【0044】

本発明のある実施態様に基づき製造されたインターポリマー類は、以下の点でユニークである。これらは、比較的狭い分子量分布、および、制御された長鎖分子構造を有する点でLDPEとは区別され、一方で加工性がより良好な点で一般的なメタロセン触媒ポリマーとは区別される。よって、ある本発明のインターポリマー類は、LDPEと現在入手可能なメタロセン触媒ポリマー類との間の隙間を埋めるものである。

【0045】

長鎖分枝の存在を決定する様々な方法が知られている。例えば、本明細書に開示される、本発明のあるインターポリマー類の長鎖分枝は、 ^{13}C 核磁気共鳴（NMR）分光法により

50

測定され、および、限定された範囲内、例えばエチレンホモポリマー類およびあるコポリマー類においては、Randal (Journal of Macromolecular Science, Rev. Macromol. Chem. Phys., C29(2&3), p. 285297)の方法で、定量可能である。従来の¹³C核磁気共鳴分光法は、約6炭素原子以上の長鎖分枝の長さを決定できないが、エチレン/1-オクテンインターポリマー類のようなエチレンポリマー類中の長鎖分枝の存在を定量または決定するために有用な技法が他に知られている。モノマーの¹³C共鳴が長鎖分枝の¹³C共鳴に完全に重複するこれらのインターポリマーにおいては、モノマーまたは他のモノマー類(エチレンのような)のどちらかを同位元素により標識化することが可能であり、LCBをモノマーと識別することが可能である。例えば、エチレンおよび1-オクテンのコポリマーは、¹³C標識エチレンを用いて製造可能である。この場合、マクロマーの組込みに関係するLCBの共鳴は著しく強度が増加し、隣接¹³C炭素とのカップリングを示すであろうが、ところが、オクテン共鳴は増加しないであろう。

10

【0046】

他の方法は、長鎖分枝頻度(LCBF)は式 $LCBF = b / M_w$ (式中bは分子あたりの重量平均長鎖分枝数であり、 M_w は重量平均分子量である)で示すことが可能なことを教示する、本明細書に完全に参照により援用する、米国特許第4,500,648号に開示された方法を含む。分子量平均および長鎖分枝特性は、ゲル透過クロマトグラフィーおよび固有粘度法のそれぞれで決定される。

【0047】

エチレン/1-オクテンインターポリマー類のような、エチレンポリマー中の長鎖分枝の存在を定量または決定する、他の2つの有用な方法は、低角度レーザー光散乱検出器に連結されたゲル浸透クロマトグラフィー(GPC-LALS)、および、微分粘度計検出器に連結されたゲル浸透クロマトグラフィー(GPC-DV)である。長鎖分枝決定のためのこれらの手法の使用、および、基礎をなす理論は、文献中に詳しく記録されている。例えば、どちらの開示も本明細書に参照により援用する、Zimm, G. H. および Stockmayer, W. H., J. Chem. Phys., 17, 1301(1949)、ならびに、Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York(1991) pp. 103~112を参照のこと。さらに他の長鎖分枝を決定する方法は、本明細書に完全に参照により援用する、Markel, E. J.らによるMacromolecules, 2000, 33, 8541~48(2000)に記載のGPC-FTIRを用いる。

20

30

【0048】

長鎖分枝の形成は、モノマー(またはモノマー)濃度、反応器温度、圧力、ポリマー濃度、および用いられる触媒を含む、しかしこれらに限定されない、数多くの要因によって決まる。一般的に、高レベルの長鎖分枝は、重合反応が高温度、低モノマー濃度、高ポリマー濃度で行われ、ならびに、比較的高いパーセンテージのビニル末端基を生成することが可能であり、および、比較的高いモノマー組込み能力(すなわち、より低い r_1)を有する触媒を使用する場合に、得ることが可能である。逆に、低レベルの長鎖分枝は、重合反応が低温度、高モノマー濃度、低ポリマー濃度で行われ、ならびに、比較的低いパーセンテージのビニル末端基を生成することが可能であり、および、比較的低いモノマー組込み能力(すなわち、より高い r_1)を有する触媒を使用する場合に得られることがある。

40

【0049】

触媒

本発明の実施態様においては、1つ以上のモノマー類を共重合しインターポリマーまたはホモポリマーを製造する能力を有する触媒のいずれを用いてもよい。ある実施態様においては、好適には、分子量能力および/またはモノマー組込み能力のような追加の選択基準を満たすべきである。適切な触媒類は、これらに限定されるものではないが、シング

50

ルサイト触媒類（メタロセン触媒類および幾何拘束性触媒類の両方）、マルチサイト触媒（チーグラマー・ナツタ触媒類）、および、これらの変形物を含む。これらは公知および現時点では未知のオレフィン重合用触媒類のいずれをも含む。本明細書で用いる「触媒」の語は、活性化共触媒を伴い使用され触媒システムを形成する金属含有化合物を指す。本明細書で使用される触媒は、共触媒または活性化方法が不在の場合、通常は触媒作用が不活性である。しかし、全ての適切な触媒が共触媒無しでは触媒不活性であり、よって活性化を有するわけではない。

【0050】

適切な種類の触媒類の一つは、米国特許第5,064,802号、第5,132,380号、第5,703,187号、第6,034,021号、EP0468651、EP0514828、WO93/19104およびWO95/00526に開示されている幾何拘束性触媒類であり、これらの全ては、完全に本明細書に参照により援用する。他の適切な種類の触媒類は、米国特許第5,044,438号、第5,057,475号、第5,096,867号、および、第5,324,800号に開示されているようなメタロセン触媒類であり、これらの全ては、完全に、本明細書に参照により援用される。幾何拘束性触媒類は、メタロセン触媒類であると考えてもよく、両方は場合によりシングルサイト触媒類として先行文献中に言及されていることに留意しなければならない。

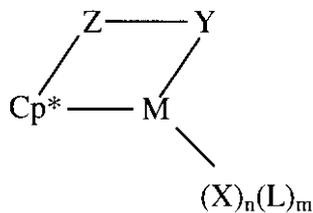
10

【0051】

例えば、触媒類は式

【化1】

20



式I

の金属配位錯体類から選択されてもよい。

[式中、Mは元素周期表の、3、4～10族、またはランタノイド系列の金属であり、Cp*は、Mに⁵結合モードで結合したシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基であり、Zはホウ素、または、元素周期表の14族の元素、および、場合により、イオウまたは酸素を含む部分であり、前記部分は最大40までの水素でない原子を含み、および、場合により、Cp*およびZは互いに縮合環系を形成し、Xは独立にそれぞれの場合アニオン性リガンド基であり、前記Xは30までの水素でない原子を有し、Yがアニオン性の場合nはMの原子価より2小さく、Yが中性の場合はMの原子価より1小さく、Lは独立にそれぞれの場合中性ルイス塩基リガンド基であり、前記Lは20までの水素でない原子を有し、mは0、1、2、3または4であり、YはZおよびMに結合し、窒素、リン、酸素またはイオウおよび40までの水素でない原子を含む、アニオン性または中性のリガンド基であり、場合によりYおよびZは相互に縮合環系を形成していてもよい。]

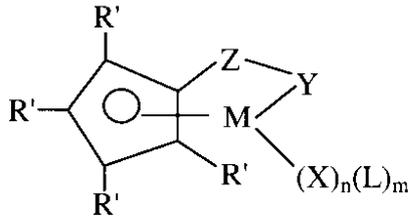
30

40

【0052】

適切な触媒類は式

【化2】



式 II

の金属配位錯体類から選択されてもよい。

[式中、R'はそれぞれの場合独立に、水素、アルキル、アリール、シリル、ゲルミル、シアノ、ハロおよび20までの水素でない原子を有するこれらの組合せからなる群より選択され、Xはそれぞれの場合独立にヒドリド、ハロ、アルキル、アリール、シリル、ゲルミル、アリロキシ、アルコキシ、アミド、シロキシ、および、20までの水素でない原子を有するそれらの組合せからなる群より選択され、Lはそれぞれの場合独立に、30までの水素でない原子を有する中性ルイス塩基リガンドであり、Yは-O-、-S-、-NR*⁻-、-PR*⁻-、または、OR*⁻、SR*⁻、NR*⁻₂、PR*⁻₂からなる群から選択される中性の2つの電子供与性リガンドであり、M、n、およびmは、前記の定義の通りであり、Zは、SiR*⁻₂、CR*⁻₂、SiR*⁻₂SiR*⁻₂、CR*⁻₂CR*⁻₂、CR*⁻=CR*⁻、CR*⁻₂SiR*⁻₂、GeR*⁻₂、BR*⁻、BR*⁻₂であり、ここで、R*はそれぞれの場合独立に、水素、アルキル、アリール、シリル、ハロゲン化アルキル、20までの水素でない原子を有するハロゲン化アリル基、および、それらの混合物、または、Y、Z、もしくは、YおよびZからの2つ以上のR*基は縮合環系を形成する。]

【0053】

式Iおよび以下の式は触媒類の単量体構造を示しているが、錯体は2量体またはより大きなオリゴマーとして存在しても良いことに留意すべきである。

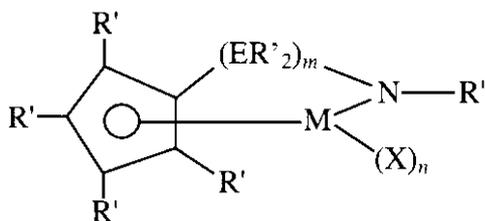
【0054】

R'、Z、または、R*の少なくとも1つが電子供与性の原子団であることがさらに好ましい。従って、Yが、式：-N(R'')-または-P(R'')₂-（式中、R''はC₁~₁₀アルキルまたはアリールである）に対応する窒素またはリンを含有する基、すなわちアミドまたはホスフィド基であることが非常に好ましい。

【0055】

追加の触媒類は式

【化3】



式 III

に対応する、アミドシラン-またはアミドアルカンジイル-化合物類から選択されてもよい。

[式中、Mは、シクロペンタジエニル基に⁵結合モードで結合する、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、R'はそれぞれの場合独立に、水素、シリル、アルキル、アリール、および、10までの炭素またはケイ素原子を有するそれらの組合せからなる群から選択され、Eはケイ素または炭素であり、Xはそれぞれの場合独立に、10までの炭素原子を有するヒドリド、ハロ、アルキル、アリール、アリロキシ、または、アル

10

20

30

40

50

コキシであり、mは1または2であり、ならびに、nはMの原子価に応じて1または2である。]

【0056】

上記の金属配位化合物の例としては、これらに限定される物ではないが、前記アミド基上の前記R'がメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、(異性体類を含む)、ノルボルニル、ベンジル、フェニルなどであり、前記シクロペンタジエニル基がシクロペンタジエニル、インデニル、テトラヒドロインデニル、フルオレニル、オクタヒドロフルオレニルなどであり、前記シクロペンタジエニル基上のR'が、それぞれの場合、水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、(異性体類を含む)、ノルボルニル、ベンジル、フェニルなどであり、Xがクロロ、プロモ、ヨード、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、(異性体類を含む)、ノルボルニル、ベンジル、フェニルなどである、化合物を挙げることができる。

10

【0057】

詳細な化合物としては、これらに限定されるものではないが、(tert-ブチルアミド)(テトラメチル-⁵-シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジメチル、(tert-ブチルアミド)(テトラメチル-⁵-シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタニウムジメチル、(メチルアミド)(テトラメチル-⁵-シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(メチルアミド)(テトラメチル-⁵-シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタニウムジクロリド、(エチルアミド)(テトラメチル-⁵-シクロペンタジエニル)-メチレンチタニウムジクロロ、(tert-ブチルアミド)ジフェニル(テトラメチル-⁵-シクロペンタジエニル)-シランジルコニウムジベンジル、(ベンジルアミド)ジメチル-(テトラメチル-⁵-シクロペンタジエニル)シランチタニウムジクロリド、(フェニルホスフィド)ジメチル(テトラメチル-⁵-シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジルなどを挙げることができる。

20

【0058】

他の適切な種類の触媒は、全体として本明細書に参照し援用される、米国特許第5,965,756号および第6,015,868号に開示されている置換インデニル含有金属錯体類である。他の触媒類は、同時係属中の出願、米国特許出願シリアル番号第09/230,185号、および、第09/715,380号、米国特許仮出願シリアル番号第60/215,456号、第60/170,175号、および、第60/393,862号に開示されている。前述の特許出願の全ての記載は、完全に、本明細書に参照し援用される。これらの触媒類は、高分子量の能力を有する傾向がある。

30

【0059】

上記の触媒類の1種類は、インデニル含有金属であり、ここで、

【化4】



式IV

40

である。

[式中、Mは、形式的酸化状態が、+2、+3または+4である、チタニウム、ジルコニウム、または、ハフニウムであり、A'は、少なくとも2または3つの部位を、40までの水素でない原子を有する、ヒドロカルビル、フルオロ置換ヒドロカルビル、ヒドロカルビロキシ置換ヒドロカルビル、ジアルキルアミノ置換ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、および、それらの混合物から選ばれる基で置換された置換インデニル基であり、および、A'はさらにMに2価のZ基を通じて共有結合していてもよく；ZはA'およびMに(結合を通じて結合する2価の原子団であり、Zはホウ素または元素周期律表の14族の

50

元素を含み、および、窒素、リン、イオウ、または酸素もまた含み；Xは60までの原子を含み、環状、非局在、結合リガンド基を除く、アニオン性またはジアニオン性リガンド基であり；X'は、独立にそれぞれの場合、20までの原子を有する中性ルイス塩基であり；pは、0、1、または2であり、Mの形式酸化状態より2小さく、ただし、Xがジアニオン性リガンド基の場合、pは1であり；qは0、1または2である。]

【0060】

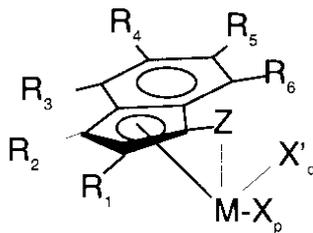
上記の錯体類は、単離結晶として純粋な形で、または、他の錯体類との混合として、溶媒和付加物として、場合によっては溶媒中、特に有機液体中またはそれらの2量体またはキレート誘導体として存在していてもよく、ここで前記キレート剤は有機物質であり、好適には中性ルイス塩基、特にトリヒドロカルビルアミン、トリヒドロカルビルホスフィン、または、それらのハロゲン化誘導体である。

10

【0061】

好適な触媒は、

【化5】



20

式V

に対応する錯体類である。

[式中、R₁およびR₂は、R₁またはR₂の少なくとも1つが水素でないことを条件として、独立して、水素、ヒドロカルビル、ペルフルオロ置換ヒドロカルビル、シリル、ゲルミル、および、それらの混合物から選択される基であり、ここで、上記基は20までの水素でない原子を有し、Mは、チタニウム、ジルコニウム、または、ハフニウムであり、Zは、ホウ素または元素周期律表の14族の一員を含みかつまた窒素またはリンも含んで成る二価原子団であり、ここで、上記原子団は60までの水素でない原子を有し、pは0、1または2であり、qは0または1であるが、ただし、pが2でqが0の場合はMが+4の形式的酸化状態にあつて、Xがハリド、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、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およびシリル基に加えて、それらのハロー、ジ(ヒドロカルビル)アミノ、ヒドロカルビルオキシー、および、ジ(ヒドロカルビル)ホスフィノー置換誘導体から成る群から選択されるアニオン性リガンドであり、ここで、上記X基は20までの水素でない原子数を有し、pが1でqが0の場合には、Mが+3の形式的酸化状態にあつて、Xがアリル、2-(N,N-ジメチルアミノメチル)フェニルおよび2-(N,N-ジメチル)アミノベンジルから成る群から選択される安定化アニオン性リガンド基であるか、または、Mが+4の形式的酸化状態にあつて、および、Xが共役ジエンの二価誘導体であり、MとXと一緒にメタロシクロペンテン(metallocyclopentene)基を形成しており、ならびに、pが0でqが1の場合、Mが+2の形式的酸化状態にあつて、X'は場合により1つ以上のヒドロカルビル基で置換されていてもよい中性の共役もしくは非共役ジエンであり、上記X'は40までの炭素原子を有し、Mと一緒に錯体を形成している。]

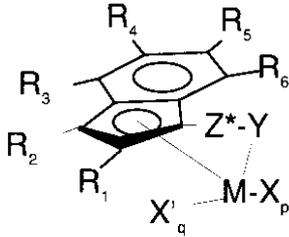
30

40

【0062】

さらに好適な触媒は、

【化6】



式VI

10

に対応する錯体類である。

[式中、 R_1 および R_2 は、水素または $C_{1\sim 6}$ アルキルであるが、ただし R_1 または R_2 の少なくとも1つが水素でないことを条件とし、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、独立して、水素または $C_{1\sim 6}$ アルキルであり、Mはチタニウムであり、Yは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^*$ 、 $-PR^*$ であり、 Z^* は、 SiR^*_2 、 CR^*_2 、 $SiR^*_2SiR^*_2$ 、 $CR^*_2CR^*_2$ 、 $CR^*=CR^*$ 、 $CR^*_2SiR^*_2$ または GeR^*_2 であり、 R^* は、それぞれの場合独立して、水素であるか、または、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシ、シリル、ハロゲン置換アルキル、ハロゲン置換アリールおよびそれらの組み合わせから選択される一員であり、ここで、上記 R^* は20までの水素でない原子を有し、場合により、Zに由来する2つの R^* 基(R^* が水素でない場合)かまたはZに由来する R^* 基とYに由来する R^* 基が環系を形成していてもよく、pは、0、1または2であり、qは0であり、Mは+4の形式的酸化状態にあり、ならびに、Xは独立してそれぞれの場合メチルまたはベンジルであり、pが1でqが0の場合、Mが+3の形式的酸化状態にあってXが2-(N,N-ジメチル)アミノベンジルであるか、または、Mが+4の形式的酸化状態にあってXが1,4-ブタジエンルであり、および、pが0でqが1の場合、Mが+2の形式的酸化状態にあってX'が1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンまたは1,3-ペンタジエンである。]

20

後者のジエンが、実際に個々の幾何学的異性体の混合物である金属錯体の生成をもたらす不斉ジエン基の例である。

【0063】

30

本発明の実施態様において使用可能な特定の触媒類の例としては、これらに限定されるものではないが、以下の金属錯体類を挙げることができる。

【0064】

2-メチルインデニル錯体類

(t-ブチルアミド)ジメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(II) 1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、(t-ブチルアミド)ジメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(II) 1,3-ペンタジエン、(t-ブチルアミド)ジメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(III) 2-(N,N-ジメチルアミノ)ベンジル、(t-ブチルアミド)ジメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジメチル、(t-ブチルアミド)ジメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジベンジル、(n-ブチルアミド)ジメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(II) 1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、(n-ブチルアミド)ジメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(II) 1,3-ペンタジエン、(n-ブチルアミド)ジメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(III) 2-(N,N-ジメチルアミノ)ベンジル、(n-ブチルアミド)ジメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジメチル、(n-ブチルアミド)ジメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジベンジル、(シクロドデシルアミド)ジメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(II) 1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、(シクロドデシルアミド)ジメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(

40

50

II) 1, 3 - ペンタジエン, (シクロドデシルアミド)ジメチル(⁵-2 - メチルイン
 デニル)シランチタニウム(III) 2 - (N, N - ジメチルアミノ)ベンジル、(シ
 クロドデシルアミド)ジメチル(⁵-2 - メチルインデニル)シランチタニウム(IV
)ジメチル、(シクロドデシルアミド)ジメチル(⁵-2 - メチルインデニル)シラン
 チタニウム(IV)ジベンジル、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド)ジメチル(⁵-
 2 - メチルインデニル)シランチタニウム(II) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジ
 エン、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド)ジメチル(⁵-2 - メチルインデニル)シ
 ランチタニウム(II) 1, 3 - ペンタジエン、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド)ジ
 メチル(⁵-2 - メチルインデニル)シランチタニウム(III) 2 - (N, N - ジメ
 チルアミノ)ベンジル、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド)ジメチル(⁵-2 - メチ
 ルインデニル)シランチタニウム(IV)ジメチル、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド
)ジメチル(⁵-2 - メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジベンジル、(1
 - アダマンチルアミド)ジメチル(⁵-2 - メチルインデニル)シランチタニウム(I
 I) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(1 - アダマンチルアミド)ジメチル(
⁵-2 - メチルインデニル)シランチタニウム(II) 1, 3 - ペンタジエン、(1 -
 アダマンチルアミド)ジメチル(⁵-2 - メチルインデニル)シランチタニウム(II
 I) 2 - (N, N - ジメチルアミノ)ベンジル、(1 - アダマンチルアミド)ジメチル(
⁵-2 - メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジメチル、(1 - アダマンチル
 アミド)ジメチル(⁵-2 - メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジベンジル
 、(t - ブチルアミド)ジメチル(⁵-2 - メチルインデニル)シランチタニウム(I
 I) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(t - ブチルアミド)ジメチル(⁵-
 2 - メチルインデニル)シランチタニウム(II) 1, 3 - ペンタジエン、(t - ブチル
 アミド)ジメチル(⁵-2 - メチルインデニル)シランチタニウム(III) 2 - (N
 , N - ジメチルアミノ)ベンジル、(t - ブチルアミド)ジメチル(⁵-2 - メチルイ
 ンデニル)シランチタニウム(IV)ジメチル、(t - ブチルアミド)ジメチル(⁵-
 2 - メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジベンジル、(n - ブチルアミド)ジ
 イソプロポキシ(⁵-2 - メチルインデニル)シランチタニウム(II) 1, 4 - ジフ
 エニル - 1, 3 - ブタジエン、(n - ブチルアミド)ジイソプロポキシ(⁵-2 - メチ
 ルインデニル)シランチタニウム(II) 1, 3 - ペンタジエン、(n - ブチルアミド)
 ジイソプロポキシ(⁵-2 - メチルインデニル)シランチタニウム(III) 2 - (N
 , N - ジメチルアミノ)ベンジル、(n - ブチルアミド)ジイソプロポキシ(⁵-2 -
 メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジメチル、(n - ブチルアミド)ジイソ
 プロポキシ(⁵-2 - メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジベンジル、(シク
 ロドデシルアミド)ジイソプロポキシ(⁵-2 - メチルインデニル) - シランチタニウ
 ム(II) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(シクロドデシルアミド)ジイソ
 プロポキシ(⁵-2 - メチルインデニル) - シランチタニウム(II) 1, 3 - ペンタ
 ジエン、(シクロドデシルアミド)ジイソプロポキシ(⁵-2 - メチルインデニル) -
 シランチタニウム(III) 2 - (N, N - ジメチルアミノ)ベンジル、(シクロドデシ
 ルアミド)ジイソプロポキシ(⁵-2 - メチルインデニル) - シランチタニウム(IV
)ジメチル、(シクロドデシルアミド)ジイソプロポキシ(⁵-2 - メチルインデニル
) - シランチタニウム(IV)ジベンジル、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド)ジイソ
 プロポキシ(⁵-2 - メチル - インデニル)シランチタニウム(II) 1, 4 - ジフェ
 ニル - 1, 3 - ブタジエン、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド)ジイソプロポキシ(
⁵-2 - メチルインデニル)シランチタニウム(II) 1, 3 - ペンタジエン、(2, 4
 , 6 - トリメチルアニリド)ジイソプロポキシ(⁵-2 - メチルイン - デニル)シラン
 チタニウム(III) 2 - (N, N - ジメチルアミノ)ベンジル、(2, 4, 6 - トリメ
 チルアニリド)ジイソプロポキシ(⁵-2 - メチルインデニル)シランチタニウム(I
 V)ジメチル、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド)ジイソプロポキシ(⁵-2 - メチ
 ルインデニル)シランチタニウム(IV)ジベンジル、(1 - アダマンチルアミド)ジイ
 ソプロポキシ(⁵-2 - メチルインデニル)シランチタニウム(II) 1, 4 - ジフェ

10

20

30

40

50

ニル - 1, 3 - ブタジエン、(1 - アダマンチルアミド) ジイソプロポキシ (⁵ - 2 -
 メチルインデニル) シランチタニウム (I I) 1, 3 - ペンタジエン、(1 - アダマンチ
 ルアミド) ジイソプロポキシ (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I I I
) 2 - (N, N - ジメチルアミノ) ベンジル、(1 - アダマンチルアミド) ジイソプロポ
 キシ (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I V) ジメチル、(1 - アダマ
 ンチルアミド) ジイソプロポキシ (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I
 V) ジベンジル、(n - ブチルアミド) ジメトキシ (⁵ - 2 - メチルインデニル) シラ
 ンチタニウム (I I) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(n - ブチルアミド)
 ジメトキシ (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I I) 1, 3 - ペンタジ
 エン、(n - ブチルアミド) ジメトキシ (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウ
 ム (I I I) 2 - (N, N - ジメチルアミノ) ベンジル、(n - ブチルアミド) ジメトキ
 シ (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I V) ジメチル、(n - ブチルア
 ミド) ジメトキシ (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I V) ジベン
 ジル、(シクロドデシルアミド) ジメトキシ (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウ
 ム (I I) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(シクロドデシルアミド) ジメト
 キシ (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I I) 1, 3 - ペンタジエン、
 (シクロドデシルアミド) ジメトキシ (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム
 (I I I) 2 - (N, N - ジメチルアミノ) ベンジル、(シクロドデシルアミド) ジメト
 キシ (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I V) ジメチル、(シクロドデ
 シルアミド) ジメトキシ (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I V) ジベ
 ン
 ジル、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド) ジメトキシ (⁵ - 2 - メチルインデニル)
 シランチタニウム (I I) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(2, 4, 6 -
 トリメチルアニリド) ジメトキシ (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I
 I) 1, 3 - ペンタジエン、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド) ジメトキシ (⁵ - 2
 - メチルインデニル) シランチタニウム (I I I) 2 - (N, N - ジメチルアミノ) ベン
 ジル、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド) ジメトキシ (⁵ - 2 - メチルインデニル)
 シランチタニウム (I V) ジメチル、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド) ジメトキシ (
⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I V) ジベンジル、(1 - アダマンチ
 ルアミド) ジメトキシ (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I I) 1, 4
 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(1 - アダマンチルアミド) ジメトキシ (⁵ - 2
 - メチルインデニル) シランチタニウム (I I) 1, 3 - ペンタジエン、(1 - アダマン
 チルアミド) ジメトキシ (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I I I) 2
 - (N, N - ジメチルアミノ) ベンジル、(1 - アダマンチルアミド) ジメトキシ (⁵
 - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I V) ジメチル、(1 - アダマンチルアミ
 ド) ジメトキシ (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I V) ジベン
 ジル、
 (n - ブチルアミド) エトキシメチル (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム
 (I I) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(n - ブチルアミド) エトキシメチ
 ル (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I I) 1, 3 - ペンタジエン、(n
 - ブチルアミド) エトキシメチル (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I
 I I) 2 - (N, N - ジメチルアミノ) ベンジル、(n - ブチルアミド) エトキシメチ
 ル (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I V) ジメチル、(n - ブチルア
 ミド) エトキシメチル (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I V) ジベ
 ン
 ジル、(シクロドデシルアミド) エトキシメチル (⁵ - 2 - メチルインデニル) シラン
 チタニウム (I I) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(シクロドデシルアミド)
 エトキシメチル (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I I) 1, 3 - ペ
 ン
 タジエン、(シクロドデシルアミド) エトキシメチル (⁵ - 2 - メチルインデニル)
 シランチタニウム (I I I) 2 - (N, N - ジメチルアミノ) ベンジル、(シクロドデシ
 ルアミド) エトキシメチル (⁵ - 2 - メチルインデニル) シランチタニウム (I V) ジ
 メ
 チル、(シクロドデシルアミド) エトキシメチル (⁵ - 2 - メチルインデニル) シラ
 ン
 チタニウム (I V) ジベンジル、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド) エトキシメチル

10

20

30

40

50

(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(II)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、(2,4,6-トリメチルアニリド)エトキシメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(III)1,3-ペンタジエン、(2,4,6-トリメチルアニリド)エトキシメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(III)2-(N,N-ジメチルアミノ)ベンジル、(2,4,6-トリメチルアニリド)エトキシメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジメチル、(2,4,6-トリメチルアニリド)エトキシメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジベンジル、(1-アダマンチルアミド)エトキシメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(II)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、(1-アダマンチルアミド)エトキシメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(II)1,3-ペンタジエン、(1-アダマンチルアミド)エトキシメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(III)2-(N,N-ジメチルアミノ)ベンジル、(1-アダマンチルアミド)エトキシメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジメチル、(1-アダマンチルアミド)エトキシメチル(⁵-2-メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジベンジル。

【0065】

2,3-メチルインデニル錯体類

(t-ブチルアミド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(II)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、(t-ブチルアミド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(II)1,3-ペンタジエン、(t-ブチルアミド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(III)2-(N,N-ジメチルアミノ)ベンジル、(t-ブチルアミド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジメチル、(t-ブチルアミド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジベンジル、(n-ブチルアミド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)-シランチタニウム(II)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、(n-ブチルアミド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(II)1,3-ペンタジエン、(n-ブチルアミド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)-シランチタニウム(III)2-(N,N-ジメチルアミノ)ベンジル、(n-ブチルアミド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジメチル、(n-ブチルアミド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジベンジル、(シクロドデシルアミド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(II)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、(シクロドデシルアミド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(II)1,3-ペンタジエン、(シクロドデシルアミド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(III)2-(N,N-ジメチルアミノ)ベンジル、(シクロドデシルアミド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジメチル、(シクロドデシルアミド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジベンジル、(2,4,6-トリメチルアニリド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチル-インデニル)シランチタニウム(II)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、(2,4,6-トリメチルアニリド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(II)1,3-ペンタジエン、(2,4,6-トリメチルアニリド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(III)2-(N,N-ジメチルアミノ)ベンジル、(2,4,6-トリメチルアニリド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジメチル、(2,4,6-トリメチルアニリド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジベンジル、(1-アダマンチルアミド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(II)1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン、(1-アダマンチルアミド)ジメチル(⁵-2,3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(II)1,3-ペンタジエン、(1-アダマンチルアミド)ジ

10

20

30

40

50

I V) ジベンジル、(シクロドデシルアミド)ジメトキシ(⁵-2, 3-ジメチルイン
 デニル)シランチタニウム(I I) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、(シクロ
 ドデシルアミド)ジメトキシ(⁵-2, 3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(I I) 1, 3-ペンタジ
 エン、(シクロドデシルアミド)ジメトキシ(⁵-2, 3-ジ
 メチルインデニル)シランチタニウム(I I I) 2 - (N, N - ジメチルアミノ)ベンジ
 ル、(シクロドデシルアミド)ジメトキシ(⁵-2, 3-ジメチルインデニル)シラン
 チタニウム(I V) ジメチル、(シクロドデシルアミド)ジメトキシ(⁵-2, 3-ジ
 メチルインデニル)シランチタニウム(I V) ジベンジル、(2, 4, 6-トリメチルア
 ニリド)ジメトキシ(⁵-2, 3-ジメチル-インデニル)シランチタニウム(I I)
 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、(2, 4, 6-トリメチルアニリド)ジメト
 キシ(⁵-2, 3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(I I) 1, 3-ペンタジ
 エン、(2, 4, 6-トリメチルアニリド)ジメトキシ(⁵-2, 3-ジメチルインデ
 ニル)シランチタニウム(I I I) 2 - (N, N - ジメチルアミノ)ベンジル、(2, 4
 , 6-トリメチルアニリド)ジメトキシ(⁵-2, 3-ジメチルインデニル)シランチ
 タニウム(I V) ジメチル、(2, 4, 6-トリメチルアニリド)ジメトキシ(⁵-2
 , 3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(I V) ジベンジル、(1-アダマンチル
 アミド)ジメトキシ(⁵-2, 3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(I I) 1
 , 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、(1-アダマンチルアミド)ジメトキシ(⁵
 -2, 3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(I I) 1, 3-ペンタジエン、(1
 -アダマンチルアミド)ジメトキシ(⁵-2, 3-ジメチルインデニル)シランチタニ
 ウム(I I I) 2 - (N, N - ジメチルアミノ)ベンジル、(1-アダマンチルアミド)
 ジメトキシ(⁵-2, 3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(I V) ジメチル、
 (1-アダマンチルアミド)ジメトキシ(⁵-2, 3-ジメチルインデニル)シランチ
 タニウム(I V) ジベンジル、(n-ブチルアミド)エトキシメチル(⁵-2, 3-ジ
 メチルインデニル)-シランチタニウム(I I) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジ
 エン、(n-ブチルアミド)エトキシメチル(⁵-2, 3-ジメチルインデニル)シラン
 チタニウム(I I) 1, 3-ペンタジエン、(n-ブチルアミド)エトキシメチル(⁵
 -2, 3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(I I I) 2 - (N, N - ジメチルア
 ミノ)ベンジル、(n-ブチルアミド)エトキシメチル(⁵-2, 3-ジメチルインデ
 ニル)シランチタニウム(I V) ジメチル、(n-ブチルアミド)エトキシメチル(⁵
 -2, 3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(I V) ジベンジル、(シクロドデシ
 ルアミド)エトキシメチル(⁵-2, 3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(I
 I) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、(シクロドデシルアミド)エトキシメチ
 ル(⁵-2, 3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(I I) 1, 3-ペンタジ
 エン、(シクロドデシルアミド)エトキシメチル(⁵-2, 3-ジメチルインデニル)シ
 ランチタニウム(I I I)
) 2 - (N, N - ジメチルアミノ)ベンジル、(シクロドデシルアミド)エトキシメチル
 (⁵-2, 3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(I V) ジメチル、(シクロド
 デシルアミド)エトキシメチル(⁵-2, 3-ジメチルインデニル)シランチタニウム
 (I V) ジベンジル、(2, 4, 6-トリメチルアニリド)エトキシメチル(⁵-2,
 3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(I I) 1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタ
 ジエン、(2, 4, 6-トリメチルアニリド)エトキシメチル(⁵-2, 3-ジメチル
 インデニル)シランチタニウム(I I) 1, 3-ペンタジエン、(2, 4, 6-トリメチ
 ルアニリド)エトキシメチル(⁵-2, 3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(I
 I I) 2 - (N, N - ジメチルアミノ)ベンジル、(2, 4, 6-トリメチルアニリド
)エトキシメチル(⁵-2, 3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(I V) ジメ
 チル、(2, 4, 6-トリメチルアニリド)エトキシメチル(⁵-2, 3-ジメチルイ
 ンデニル)シランチタニウム(I V) ジベンジル、(1-アダマンチルアミド)エトキシ
 メチル(⁵-2, 3-ジメチルインデニル)シランチタニウム(I I) 1, 4-ジフェ

3 - メチルインデニル) シランチタニウム (IV) ジベンジル、(n - ブチルアミド) ジ
 イソプロポキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) シランチタニウム (II) 1, 4 - ジフ
 ェニル - 1, 3 - ブタジエン、(n - ブチルアミド) ジイソプロポキシ (⁵ - 3 - メチ
 ルインデニル) シランチタニウム (II) 1, 3 - ペンタジエン、(n - ブチルアミド)
 ジイソプロポキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) シランチタニウム (III) 2 - (N
 , N - ジメチルアミノ) ベンジル、(n - ブチルアミド) ジイソプロポキシ (⁵ - 3 -
 メチルインデニル) シランチタニウム (IV) ジメチル、(n - ブチルアミド) ジイソプ
 ロポキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) シランチタニウム (IV) ジベンジル、(シク
 ロドデシルアミド) ジイソプロポキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) - シランチタニウ
 ム (II) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(シクロドデシルアミド) ジイソ
 プロポキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) - シランチタニウム (II) 1, 3 - ペンタ
 ジエン、(シクロドデシルアミド) ジイソプロポキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) -
 シランチタニウム (III) 2 - (N, N - ジメチルアミノ) ベンジル、(シクロドデシ
 ルアミド) ジイソプロポキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) - シランチタニウム (IV
) ジメチル、(シクロドデシルアミド) ジイソプロポキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル
) - シランチタニウム (IV) ジベンジル、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド) ジイソ
 プロポキシ (⁵ - 3 - メチル - インデニル) シランチタニウム (II) 1, 4 - ジフェ
 ニル - 1, 3 - ブタジエン、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド) ジイソプロポキシ (⁵ - 3 -
 メチルインデニル) シランチタニウム (II) 1, 3 - ペンタジエン、(2, 4
 , 6 - トリメチルアニリド) ジイソプロポキシ (⁵ - 3 - メチルイン - デニル) シラン
 チタニウム (III) 2 - (N, N - ジメチルアミノ) ベンジル、(2, 4, 6 - トリメ
 チルアニリド) ジイソプロポキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) シランチタニウム (I
 V) ジメチル、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド) ジイソプロポキシ (⁵ - 3 - メチ
 ルインデニル) シランチタニウム (IV) ジベンジル、(1 - アダマンチルアミド) ジイ
 ソプロポキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) シランチタニウム (II) 1, 4 - ジフェ
 ニル - 1, 3 - ブタジエン、(1 - アダマンチルアミド) ジイソプロポキシ (⁵ - 3 -
 メチルインデニル) シランチタニウム (II) 1, 3 - ペンタジエン、(1 - アダマンチ
 ルアミド) ジイソプロポキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) シランチタニウム (III
) 2 - (N, N - ジメチルアミノ) ベンジル、(1 - アダマンチルアミド) ジイソプロポ
 キシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) シランチタニウム (IV) ジメチル、(1 - アダマ
 ンチルアミド) ジイソプロポキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) シランチタニウム (I
 V) ジベンジル、(n - ブチルアミド) ジメトキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) シラ
 ンチタニウム (II) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(n - ブチルアミド)
 ジメトキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) シランチタニウム (II) 1, 3 - ペンタジ
 エン、(n - ブチルアミド) ジメトキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) シランチタニウ
 ム (III) 2 - (N, N - ジメチルアミノ) ベンジル、(n - ブチルアミド) ジメトキシ
 シ (⁵ - 3 - メチルインデニル) シランチタニウム (IV) ジメチル、(n - ブチルア
 ミド) ジメトキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) シランチタニウム (IV) ジベン
 ジル、(シクロドデシルアミド) ジメトキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) シランチタニウ
 ム (II) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(シクロドデシルアミド) ジメト
 キシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) シランチタニウム (II) 1, 3 - ペンタジエン、
 (シクロドデシルアミド) ジメトキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) シランチタニウム
 (III) 2 - (N, N - ジメチルアミノ) ベンジル、(シクロドデシルアミド) ジメト
 キシ (⁵ 3 - メチルインデニル) シランチタニウム (IV) ジメチル、(シクロドデシ
 ルアミド) ジメトキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) シランチタニウム (IV) ジベン
 ジル、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド) ジメトキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル)
 シランチタニウム (II) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(2, 4, 6 - ト
 リメチルアニリド) ジメトキシ (⁵ - 3 - メチルインデニル) シランチタニウム (II
) 1, 3 - ペンタジエン、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド) ジメトキシ (⁵ - 3 -
 メチルインデニル) シランチタニウム (III) 2 - (N, N - ジメチルアミノ) ベンジ

10

20

30

40

50

ル、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド)ジメトキシ(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジメチル、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド)ジメトキシ(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジベンジル、(1 - アダマンチルアミド)ジメトキシ(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(II)1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(1 - アダマンチルアミド)ジメトキシ(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(II)1, 3 - ペンタジエン、(1 - アダマンチルアミド)ジメトキシ(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(III)2 - (N, N - ジメチルアミノ)ベンジル、(1 - アダマンチルアミド)ジメトキシ(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジメチル、(1 - アダマンチルアミド)ジメトキシ(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジベンジル、(n - ブチルアミド)エトキシメチル(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(II)1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(n - ブチルアミド)エトキシメチル(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(II)1, 3 - ペンタジエン、(n - ブチルアミド)エトキシメチル(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(III)2 - (N, N - ジメチルアミノ)ベンジル、(n - ブチルアミド)エトキシメチル(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジメチル、(n - ブチルアミド)エトキシメチル(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジベンジル、(シクロドデシルアミド)エトキシメチル(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(II)1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(シクロドデシルアミド)エトキシメチル(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(II)1, 3 - ペンタジエン、(シクロドデシルアミド)エトキシメチル(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(III)2 - (N, N - ジメチルアミノ)ベンジル、(シクロドデシルアミド)エトキシメチル(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジメチル、(シクロドデシルアミド)エトキシメチル(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジベンジル、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド)エトキシメチル(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(II)1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド)エトキシメチル(5

10

20

- 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(II)1, 3 - ペンタジエン、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド)エトキシメチル(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(III)2 - (N, N - ジメチルアミノ)ベンジル、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド)エトキシメチル(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジメチル、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド)エトキシメチル(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジベンジル、(1 - アダマンチルアミド)エトキシメチル(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(II)1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(1 - アダマンチルアミド)エトキシメチル(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(II)1, 3 - ペンタジエン、(1 - アダマンチルアミド)エトキシメチル(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(III)2 - (N, N - ジメチルアミノ)ベンジル、(1 - アダマンチルアミド)エトキシメチル(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジメチル、(1 - アダマンチルアミド)エトキシメチル(5 - 3 - メチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジベンジル。

30

40

【0067】

2 - メチル - 3 - エチルインデニル錯体類

(t - ブチルアミド)ジメチル(5 - 2 - メチル - 3 - エチルインデニル)シランチタニウム(II)1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(t - ブチルアミド)ジメチル(5 - 2 - メチル - 3 - エチルインデニル)シランチタニウム(II)1, 3 - ペンタジエン、(t - ブチルアミド)ジメチル(5 - 2 - メチル - 3 - エチルインデニル)シランチタニウム(III)2 - (N, N - ジメチルアミノ)ベンジル、(t - ブチルアミド)ジメチル(5 - 2 - メチル - 3 - エチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジメチル、(t - ブチルアミド)ジメチル(5 - 2 - メチル - 3 - エチルインデニル

50

アダマンチルアミド)ジメトキシ(⁵-2-メチル-3-エチルインデニル)シランチ
 タニウム(I I I) 2 - (N , N - ジメチルアミノ)ベンジル、(1 - アダマンチルアミ
 ド)ジメトキシ(⁵-2-メチル-3-エチルインデニル)シランチタニウム(I V)
 ジメチル、(1 - アダマンチルアミド)ジメトキシ(⁵-2-メチル-3-エチルイン
 デニル)シランチタニウム(I V)ジベンジル、(n - プチルアミド)エトキシメチル(⁵-
⁵-2-メチル-3-エチル-インデニル)シランチタニウム(I I) 1 , 4 - ジフェ
 ニル- 1 , 3 - ブタジエン、(n - プチルアミド)エトキシメチル(⁵-2-メチル-
 3-エチルインデニル)シランチタニウム(I I) 1 , 3 - ペンタジエン、(n - プチル
 アミド)エトキシメチル(⁵-2-メチル-3-エチルインデニル)シランチタニウム
 (I I I) 2 - (N , N - ジメチルアミノ)ベンジル、(n - プチルアミド)エトキシメ
 チル(⁵-2-メチル-3-エチルインデニル)シランチタニウム(I V)ジメチル、
 (n - プチルアミド)エトキシメチル(⁵-2-メチル-3-エチルインデニ

ル)シランチタニウム(I V)ジベンジル、(シクロドデシルアミド)エトキシメチル(⁵-
⁵-2-メチル-3-エチル-インデニル)シラン-チタニウム(I I) 1 , 4 - ジフ
 ェニル- 1 , 3 - ブタジエン、(シクロドデシルアミド)エトキシメチル(⁵-2-メ
 チル-3-エチルインデニル)シラン-チタニウム(I I) 1 , 3 - ペンタジエン、(シ
 クロドデシルアミド)エトキシメチル(⁵-2-メチル-3-エチルインデニル)シラ
 ン-チタニウム(I I I) 2 - (N , N - ジメチルアミノ)ベンジル、(シクロドデシル
 アミド)エトキシメチル(⁵-2-メチル-3-エチルインデニル)シランチタニウム
 (I V)ジメチル、(シクロドデシルアミド)エトキシメチル(⁵-2-メチル-3-
 エチルインデニル)シランチタニウム(I V)ジベンジル、(2 , 4 , 6 - トリメチルア
 ニリド)エトキシメチル(⁵-2-メチル-3-エチルインデニル)シランチタニウム
 (I I) 1 , 4 - ジフェニル- 1 , 3 - ブタジエン、(2 , 4 , 6 - トリメチルアニリド
)エトキシメチル(⁵-2-メチル-3-エチルインデニル)シランチタニウム(I I
) 1 , 3 - ペンタジエン、(2 , 4 , 6 - トリメチルアニリド)エトキシメチル(⁵-
 2-メチル-3-エチルインデニル)シランチタニウム(I I I) 2 - (N , N - ジメチ
 ルアミノ)ベンジル、(2 , 4 , 6 - トリメチルアニリド)エトキシメチル(⁵-2-
 メチル-3-エチルインデニル)シランチタニウム(I V)ジメチル、(2 , 4 , 6 - ト
 リメチルアニリド)エトキシメチル(⁵-2-メチル-3-エチルインデニル)シラン
 チタニウム(I V)ジベンジル、(1 - アダマンチルアミド)エトキシメチル(⁵-2-
 -メチル-3-エチルインデニル)シランチタニウム(I I) 1 , 4 - ジフェニル- 1 ,
 3 - ブタジエン、(1 - アダマンチルアミド)エトキシメチル(⁵-2-メチル-3-
 エチルインデニル)シランチタニウム(I I) 1 , 3 - ペンタジエン、(1 - アダマンチ
 ルアミド)エトキシメチル(⁵-2-メチル-3-エチルインデニル)シランチタニウ
 ム(I I I) 2 - (N , N - ジメチルアミノ)ベンジル、(1 - アダマンチルアミド)エ
 トキシメチル(⁵-2-メチル-3-エチルインデニル)シランチタニウム(I V)ジ
 メチル、(1 - アダマンチルアミド)エトキシメチル(⁵-2-メチル-3-エチルイ
 ンデニル)シランチタニウム(I V)ジベンジル。

【 0 0 6 8 】

2 , 3 , 4 , 6 - テトラメチルインデニル錯体類

(t - プチルアミド)ジメチル(⁵-2, 3, 4, 6-テトラメチルインデニル)シ
 ランチタニウム(I I) 1 , 4 - ジフェニル- 1 , 3 - ブタジエン、(t - プチルアミド
)ジメチル(⁵-2, 3, 4, 6-テトラメチルインデニル)シランチタニウム(I I
) 1 , 3 - ペンタジエン、(t - プチルアミド)ジメチル(⁵-2, 3, 4, 6-テト
 ラメチルインデニル)シランチタニウム(I I I) 2 - (N , N - ジメチルアミノ)ベン
 ジル、(t - プチルアミド)ジメチル(⁵-2, 3, 4, 6-テトラメチルインデニル
)シランチタニウム(I V)ジメチル、(t - プチルアミド)ジメチル(⁵-2, 3,
 4, 6-テトラメチルインデニル)シランチタニウム(I V)ジベンジル、(n - プチル
 アミド)ジメチル(⁵-2, 3, 4, 6-テトラメチルインデニル)シランチタニウム

, 6, 7 - ペンタメチルインデニル) シランチタニウム (I I I) 2 - (N , N - ジメチル
 ルアミノ) ベンジル、(t - ブチルアミド) ジメチル (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペン
 タメチルインデニル) シランチタニウム (I V) ジメチル、(t - ブチルアミド) ジメチ
 ル (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペンタメチルインデニル) シランチタニウム (I V) ジ
 ベンジル、(n - ブチルアミド) ジメチル (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペンタメチル -
 インデニル) シランチタニウム (I I) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(n
 - ブチルアミド) ジメチル (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペンタメチルインデニル) シラ
 ンチタニウム (I I) 1, 3 - ペンタジエン、(n - ブチルアミド) ジメチル (⁵ - 2
 , 3, 4, 6, 7 - ペンタメチルインデニル) - シランチタニウム (I I I) 2 - (N ,
 N - ジメチルアミノ) ベンジル、(n - ブチルアミド) ジメチル (⁵ - 2, 3, 4, 6 10
 , 7 - ペンタメチルインデニル) シランチタニウム (I V) ジメチル、(n - ブチルアミ
 ド) ジメチル (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペンタメチルインデニル) シランチタニウム
 (I V) ジベンジル、(シクロドデシルアミド) ジメチル (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 -
 ペンタメチルインデニル) シランチタニウム (I I) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタ
 ジエン、(シクロドデシルアミド) ジメチル (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペンタメチル
 インデニル) シランチタニウム (I I) 1, 3 - ペンタジエン、(シクロドデシルアミド
) ジメチル (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペンタメチルインデニル) シランチタニウム (I
 I I) 2 - (N , N - ジメチルアミノ) ベンジル、(シクロドデシルアミド) ジメチル
 (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペンタメチルインデニル) シランチタニウム (I V) ジメ
 チル、(シクロドデシルアミド) ジメチル (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペンタメチルイ
 ンデニル) シランチタニウム (I V) ジベンジル、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド)
 20
 ジメチル (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペンタメチル - インデニル) シランチタニウム (I
 I) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド)
 ジメチル (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペンタメチルインデニル) シランチタニウム (I
 I) 1, 3 - ペンタジエン、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド) ジメチル (⁵ - 2,
 3, 4, 6, 7 - ペンタメチル - インデニル) シランチタニウム (I I I) 2 - (N , N
 - ジメチルアミノ) ベンジル、(2, 4, 6 - トリメチルアニリド) ジメチル (⁵ - 2
 , 3, 4, 6, 7 - ペンタメチルインデニル) シランチタニウム (I V) ジメチル、(2
 , 4, 6 - トリメチルアニリド) ジメチル (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペンタメチルイ
 ンデニル) シランチタニウム (I V) ジベンジル、(1 - アダマンチルアミド) ジメチル
 30
 (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペンタメチルインデニル) シランチタニウム (I I) 1,
 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(1 - アダマンチルアミド) ジメチル (⁵ - 2
 , 3, 4, 6, 7 - ペンタメチルインデニル) シランチタニウム (I I) 1, 3 - ペンタ
 ジエン、(1 - アダマンチルアミド) ジメチル (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペンタメチ
 ルインデニル) シランチタニウム (I I I) 2 - (N , N - ジメチルアミノ) ベンジル、
 (1 - アダマンチルアミド) ジメチル (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペンタメチルインデ
 ニル) シランチタニウム (I V) ジメチル、(1 - アダマンチルアミド) ジメチル (⁵
 - 2, 3, 4, 6, 7 - ペンタメチルインデニル) シランチタニウム (I V) ジベンジル
 、(t - ブチルアミド) ジメチル (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペンタメチルインデニル
) - シランチタニウム (I I) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、(t - ブチル
 40
 アミド) ジメチル (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペンタメチルインデニル) シランチタニ
 ウム (I I) 1, 3 - ペンタジエン、(t - ブチルアミド) ジメチル (⁵ - 2, 3, 4
 , 6, 7 - ペンタメチルインデニル) - シランチタニウム (I I I) 2 - (N , N - ジメ
 チルアミノ) ベンジル、(t - ブチルアミド) ジメチル (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペ
 ンタメチルインデニル) シランチタニウム (I V) ジメチル、(t - ブチルアミド) ジメ
 チル (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペンタメチルインデニル) シランチタニウム (I V)
 ジベンジル、(n - ブチルアミド) ジイソプロポキシ (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペン
 タメチル - インデニル) シラン - チタニウム (I I) 1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタ
 ジエン、(n - ブチルアミド) ジイソプロポキシ (⁵ - 2, 3, 4, 6, 7 - ペンタメ
 チルインデニル) シラン - チタニウム (I I) 1, 3 - ペンタジエン、(n - ブチルアミ
 50

ルアミノ)ベンジル、(1-アダマンチルアミド)エトキシメチル(⁵-2, 3, 4, 6, 7-ペンタメチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジメチル、および、(1-アダマンチルアミド)エトキシメチル(⁵-2, 3, 4, 6, 7-ペンタメチルインデニル)シランチタニウム(IV)ジベンジル。

【0070】

本明細書に開示する本発明の実施に用いることができる他の触媒類、共触媒類、触媒システム、および、活性化方法は、1996年8月1日に公開のWO96/23010に記載のものを含んでもよく、その完全な開示を本明細書に参照により援用する。

【0071】

その開示をすべて本明細書に参照により援用する、1999年3月25日に公開のWO99/14250に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、1988年9月24日に公開のWO98/41529に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、1997年11月13日に公開のWO97/42241に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、Scollardらによる、J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 10008~10009、に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、1996年11月13日に公開のEP0468537B1に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、1997年6月26日に公開のWO97/22635に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、1999年10月13日に公開のEP949,278A2に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、1999年10月13日に公開のEP0949279A2に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、2000年12月27日に公開のEP1063244A2に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第5,408,017号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第5,767,208号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第5,907,021号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、1988年8月11日に公開のWO88/05792に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、1988年8月11日に公開のWO88/05793に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、1993年12月23日に公開のWO93/25590に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第5,599,761号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第5,218,071号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、1990年7月12日に公開のWO90/07526に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第5,972,822号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第6,074,977号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第6,013,819号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第5,296,433号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第4,874,880号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第5,198,401号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第5,621,127号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第5,703,257号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第5,728,855号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第5,731,253号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第5,710,224号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第5,883,204号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第5,504,049号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第5,962,714号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第5,965,6

77号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、米国特許第5,427,991号に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、1993年10月28日に公開のWO93/21238に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、1994年2月17日に公開のWO94/03506に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、1993年10月28日に公開のWO93/21242に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、1994年1月6日に公開のWO94/00500に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、1996年1月4日に公開のWO96/00244に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、1998年11月12日に公開のWO98/50392に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、WangらのOrganometallics 1998, 17, 3149~3151に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、YounkinらのScience 2000, 287, 460~462に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、ChenおよびMarksのChem. Rev. 2000, 100, 1391~1434に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、AltおよびKopplのChem. Rev. 2000, 100, 1205~1221に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、ResconiらのChem. Rev. 2000, 100, 1253~1345に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、IttelらのChem. Rev. 2000, 100, 1169~1203に記載のもの、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、Coates, Chem. Rev., 2000, 100, 1223~1251に記載のもの、ならびに、その開示をすべて本明細書に参照により援用する、1996年5月9日に公開のWO96/13530に記載のもの。1999年1月15日に出願のUS 5,965,756号、米国特許第6,150,297号、2000年11月17日に出願のUS 6,380,715号に開示されている触媒類、共触媒類、および、触媒システム類もまた有用である。

【0072】

前述の触媒類を調整する方法は、例えば、米国特許第6,015,868号に記載されている。ある実施態様においては、以下の触媒類が使用される。1) (N-1, 1-ジメチルエチル)-1, 1-(4-メチルフェニル)-1-((1, 2, 3, 3a, 7a-n) -3-(1, 3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデン-1-イル)シランアミナート-(2-)-N-)ジメチルチタニウム、および、2) (N-1, 1-ジメチルエチル)-1, 1-(4-ブチルフェニル)-1-((1, 2, 3, 3a, 7a-n) -3-(1, 3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデン-1-イル)シランアミナート-(2-)-N-)ジメチルチタニウム。これらの触媒類のある化学構造を、図1に説明する。

【0073】

共触媒類

活性化共触媒と組み合わせるか、または、活性化技術を用いることで、上記触媒類を触媒的に活性化してもよい。本明細書で用いられる適切な活性化共触媒としては、これらに限定されるものではないが、ポリマー性またはオリゴマー性アルモキサン類、特にメチルアルモキサン、トリイソブチルアルミニウム改質メチルアルモキサン、または、イソブチルアルモキサン；中性ルイス酸、例えば、各ヒドロカルビルまたはハロゲン化ヒドロカルビル基が1から30のカーボンを有する、C₁~₃₀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)アルミニウム-、または、トリ(ヒドロカルビル)ホウ素化合物、および、それらのハロゲン置換(過ハロゲン化を含む)誘導體類、より詳細には過フルオロ化トリ(アリール)ホウ素、および、過フルオロ置換トリ(アリール)アルミニウム化合物、フルオロ置換トリ(アリール)ホウ素物とアルキル含有アルミニウム化合物の混合物、詳細にはトリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素とトリアルキルアルミニウムの混合物、または、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素と、メチルアルモキサン類

との混合物、さらに詳細には、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素とパーセンテージの高級アルキル基類で改質したメチルアルモキサン(MMAO)との混合物、および、最も詳細には、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素とトリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム；高分子でなく、適合性の、非配位性のイオン形成化合物類(酸化条件下でのそのような化合物類の使用を含む)、特に、アンモニウム-、ホスホニウム-、オキソニウム-、カルボニウム-、シリリウム-、または、スルホニウム塩と適合性非配位性アニオン、または、配位性適合性アニオンのフェロセニウム塩の使用；バルクエレクトロリシス(bulk electrolysis)、ならびに、前記活性化共触媒と活性化技術の組合せが含まれる。前述の活性化共触媒及び活性化技術は、異なる金属錯体類に関して以下の参考文献において以前に教示されている。EP-A-277,003、US-A-5,153,157、US-A-5,064,802、EP-A-468,651(米国特許出願シリアル番号第07/547,718号と同等)、EP-A-520,732(米国特許出願シリアル番号第07/876,268号と同等)、および、EP-A-520,732(1992年5月1日出願の、米国特許出願シリアル番号第07/884,966号と同等)。前述の特許または特許出願の全ての開示は、完全に、本明細書に参照し援用される。

10

【0074】

中性ルイス酸類の組合せ、特に各アルキル基中の炭素数が1から4のトリアルキルアルミニウム化合物と各ヒドロカルビル基中の炭素数が1から20のハロゲン置換トリ(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)ボランの組合せ、さらに上記中性ルイス酸混合物とポリマー性もしくはオリゴマー性アルモキサンの組合せ、そして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)ボランとポリマー性もしくはオリゴマー性アルモキサンの組合せが、特に望ましい活性化共触媒類である。そのようなトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン/アルモキサン混合物の組合せを用いるとアルモキサンのレベルを低くした時に触媒の活性化が最も高い効率で起こることが観察された。4族金属錯体：トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン：アルモキサンの好適なモル比は、1：1：1から1：5：10、より好適には1：1：1から1：3：5である。このようなより低いレベルのアルモキサンの効率的な使用は、より少ない高価なアルモキサン共触媒の使用による、高い触媒効率でのオレフィンポリマー類の製造を可能とする。さらに、アルミニウム残渣のレベルがより少ない、したがって、透明度がより高いポリマー類が得られる。

20

30

【0075】

本発明のある実施態様で共触媒として有用なイオン形成化合物は、プロトンを供与する能力を持つブレンステッド酸であるカチオン、および、適合性の非配位性アニオンA⁻を含むものである。本明細書で用いる「非配位性」の語は、4族の金属を含有する前駆体錯体にも、それから生じる触媒作用を示す誘導体にも配位しないか、または、そのような錯体に弱く配位するのみであり、それによって中性ルイス塩基に置き換わるほどに充分不安定なままである、アニオンまたは物質を意味する。非配位性アニオンは、特に、カチオン金属錯体中の電荷平衡アニオンとして機能する場合は、アニオン性置換基またはそのフラグメントを上記カチオンに移動させず、それによって、実質的にカチオン性金属錯体の触媒としての使用目的を阻害する中性の錯体を途中で生じさせるアニオンを指す。「適合性アニオン」は、最初に形成した錯体が分解する場合、劣化して中性になることがなく、その後の目的とする重合、または、前記錯体の他の使用にも不干渉なアニオンである。

40

【0076】

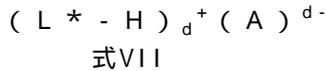
好適なアニオンは、電荷を持つ金属またはメタロイドのコア(core)を有する単一の配位錯体を含有するアニオンであり、このアニオンが2つの成分を一緒にした時に形成可能な活性触媒種(金属カチオン)の電荷を平衡させる能力を有する。また、上記アニオンは、オレフィン系、ジオレフィン系、および、アセチレン系不飽和化合物、または、エーテルまたはニトリルのような他の中性ルイス塩基に置き換わるに充分なほど不安定であるべきである。適切な金属には、これらに限定するものでないが、アルミニウム、金および

50

白金が含まれる。適切なメタロイド類には、これらに限定するものでないが、ホウ素、燐およびケイ素が含まれる。金属またはメタロイド原子を1個有する配位錯体類を含むアニオンを含有する化合物はもちろん公知であり、多くが、特にアニオン部分の中にホウ素原子を1個有するそのような化合物が、市販されている。

【0077】

好適には、そのような共触媒類は、以下の一般式で表される。



10

[式中、 L^* は、中性ルイス塩基であり、 $(L^* - H)^+$ は、ブレンステッド酸であり、 A^{d-} は、 d^- の電荷を有するアニオンであり、および、 d は1から3の整数である。]より好適には、 A^{d-} は式： $[M'Q_4]^-$ に相当する。[式中、 M' は、形式的酸化状態が+3のホウ素またはアルミニウムであり、および、 Q は、独立してそれぞれの場合、ヒドリド、ジアルキルアミド、ハリド、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基（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ー、および、過ハロゲン化シリルヒドロカルビルラジカルを包む）から選択され、ここで、前記 Q は20までの炭素を有し、ただし、 Q がハリドであるのは1回以内であることを条件とする。]

20

【0078】

適切なヒドロカルビルオキシドである Q 基は、米国特許第5,296,433号に開示されている。

【0079】

より好適な態様において、 d は1であり、すなわち、前記対イオンは1負電荷を有し、 A^- である。本発明の触媒の調製における使用に特に有用なホウ素含有活性化共触媒は、下記の一般式：



30

で表される。

[式中、 L^* は、前記の定義通りであり、 M は、形式的酸化状態が+3のホウ素またはアルミニウムであり、および、 Q は、20までの水素でない原子を有する、ヒドロカルビル -、ヒドロカルビルオキシ -、フッ素置換ヒドロカルビル -、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 - 基であるが、ただし、 Q がヒドロカルビルであるのは1回以内であることを条件とする。]最も好ましくは、 Q はそれぞれの場合、フッ素化アリアル基、特にペンタフルオロフェニル基である。好適な $(L^* - H)^+$ カチオン類は、 N,N -ジメチルアニリニウム、 N,N -ジ(オクタデシル)アニリニウム、ジ(オクタデシル)メチルアンモニウム、メチルピス(水素化タロウィルアンモニウム、およびトリブチルアンモニウムである。

40

【0080】

活性化共触媒として使用可能な具体的例は、これらに限定されるものではないが、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)トリメチルアンモニウムボラート、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)ボラート、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)ボラート、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)ボラート、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)ボラート、 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)ボラート、 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)ボラート、 N,N -ジメチルアニリニウムベンジルトリス(ペンタ

50

フルオロフェニル)ポラート、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)ポラート、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)ポラート、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)ポラート、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)ポラート、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)ポラート、トリメチルアンモニウムテトラキス(2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル)ポラート、トリエチルアンモニウムテトラキス(2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル)ポラート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル)ポラート、トリ(n - ブチル)アンモニウムテトラキス(2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル)ポラート、ジメチル(t - ブチル)アンモニウムテトラキス(2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル)ポラート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス(2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル)ポラート、N, N - ジエチルアニリニウムテトラキス(2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル)ポラート、および、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(2, 3, 4, 6 - テトラフルオロフェニル)ポラートのような、3置換アンモニウム塩類、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)ポラート、および、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポラートのような、ジアルキルアンモニウム塩類、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)ポラート、トリ(o - トリル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポラート、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)ポラートのような、3置換ホスホニウム塩類、ジフェニルオキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポラート、ジ(o - トリル)オキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポラート、および、ジ(2, 6 - ジメチルフェニル)オキシニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポラートのような、2置換オキシニウム塩類、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ジフェニルスルホニウムポラート、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)ポラート、および、ビス(2, 6 - ジメチルフェニル)スルホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポラートのような、2置換スルホニウム塩類、である。

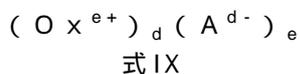
10

20

30

【0081】

他の適切なイオン形成、活性化共触媒は、カチオン性酸化剤の塩、および、式



で表される、非配位性、適合性アニオンを挙げることができる。

[式中、 Ox^{e+} は、 $e+$ の電荷を持つカチオン性酸化剤であり、 e は1から3までの整数であり、ならびに、 A^{d-} および d は前記の定義通りである。]

【0082】

カチオン性酸化剤の例としては、これに限定されるものではないが、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} を挙げることができる。 A^{d-} の好適な態様は、ブレンステッド酸を含有する活性化共触媒に関して上記で定義したアニオン類、特にテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポラートである。

40

【0083】

別の適切なイオン形成活性化用共触媒は、カルベニウムイオンと、式

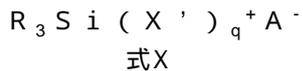


[式中、 $(c)^+$ は $C_{1\sim 20}$ カルベニウムイオンであり、 A^- は以前の定義通りである。]で表される非配位性適合性アニオンとの塩である化合物を含む。好適なカルベニウムイオンは、トリチルカチオン、すなわち、トリフェニルメチリウムである。

50

【0084】

他の適切なイオン形成、活性化共触媒は、シリリウムイオンおよび式



で表される、非配位性、適合性アニオンとの塩である化合物を含む。

【0085】

好適なシリリウム塩活性化共触媒としては、これらに限定されるものではないが、トリメ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、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である。シリリウム塩類は、J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384にくわえて、Lambert, J. B. 他、Organometallics, 1994, 13, 2430-2443にも、以前に一般的に開示された。アルコール類、メルカプタン類、シラノール類、および、オキシム類と、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランとの錯体もまた有効な触媒活性化剤であり、本発明の実施態様に使用可能である。このような共触媒類は、本明細書に完全に、参照により援用する、米国特許第5,296,433号に開示されている。

10

【0086】

モノマー類

本明細書に記載のプロセスは、エチレン/プロピレン、エチレン/1-ブテン、エチレン/1-ヘキセン、エチレン/4-メチル-1-ペンテン、エチレン/スチレン、エチレン/プロピレン/スチレン、および、エチレン/1-オクテンコポリマー類、アイソタクチックポリプロピレン/1-ブテン、アイソタクチックポリプロピレン/1-ヘキセン、アイソタクチックポリプロピレン/1-オクテン、エチレン、プロピレン、および、非共役ジエンのターポリマー、すなわちEPDM、ならびに、エチレン、プロピレン、ブチレン、スチレンなどのホモポリマーを含む、しかし、これらに限定されない、どんなオレフィンポリマー類の製造にも使用可能である。

20

【0087】

本明細書中で用いるオレフィン類は、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を含む、不飽和炭化水素ベースの化合物の一族を指す。触媒類の選択によって、本発明の実施態様としては、どんなオレフィンを用いることもできる。好適には、適切なオレフィン類は、ビニル不飽和を含むC₂~₂₀脂肪族および芳香族化合物に加えて環状化合物、例えばシクロブテン、シクロペンテン、ジシクロペンタジエン、および、5位および6位がC₁~₂₀ヒドロカルビル基またはシクロヒドロカルビル基で置換されているノルボルネンを含む、しかしこれらに限定されない、ノルボルネン、である。また、上記オレフィン類の混合物、および、上記オレフィン類とC₄~₄₀ジオレフィン化合物の混合物も含まれる。

30

【0088】

オレフィンモノマー類の例としては、これらに限定されるものではないが、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、および、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4,6-ジメチル-1-ヘプテン、4-ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキサン、ノルボルナジエン、エチリデンノルボルネン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ジシクロペンタジエン、シクロオクテン、および、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエンを含み、しかしそれらに限定されない、C₄~₄₀ジエン類、他のC₄~₄₀オレフィン類などを挙げるができる。ビニル基を含む炭化水素のいずれも場合によっては本発明の実施態様に用いることができるが、モノマーの分子量が高くなりすぎると、モノマーの入手可能性、費用、および、得られるポリマーから未反応モノマーを便利に除去できる能力のような、実際の問題がより大きな問

40

50

題となる場合がある。

【0089】

本明細書に記載の新規なプロセスは、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレンなどを含む、モノビニリデン芳香族モノマー類を含有するオレフィンポリマー類の製造によく適する。特に、エチレンおよびスチレンをふくむインターポリマーは、本発明の開示に従い、有利に製造可能である。場合によっては、周知のものより改良された特性を有する、エチレン、スチレン、および、 $C_3 \sim 20$ アルファオレフィン、場合により、 $C_4 \sim 20$ ジエンを含むコポリマー類を製造可能である。

【0090】

適切な非共役ジエンモノマー類は炭素原子数が6から15の直鎖、分枝鎖または環状の炭化水素ジエンであってもよい。適切な非共役ジエン類の例としては、これらに限定されるものではないが、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエンのような、非環状の直鎖ジエン類、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、ジヒドロミリセンとジヒドロオシネンの混合異性体のような、非環状の分枝鎖ジエン類、1,3-シクロペンタジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,5-シクロオクタジエン、および、1,5-シクロデカジエンのような、単環脂環式ジエン類、ならびに、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ-(2,2,1)-ヘプタ-2,5-ジエンのような、多環脂環式縮合および橋状環ジエン類、5-メチレン-2-ノルボルネン(MNB)、5-プロピニル-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、5-ビニル-2-ノルボルネンおよびノルボルナジエンのような、アルケニル、アルキリデン、シクロアルケニル、および、シクロアルキリデンノルボルネン類を挙げることができる。EPDMの製造で一般的に用いられるジエン類で、特に好適なジエン類は、1,4-ヘキサジエン(HD)、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)、5-ビニリデン-2-ノルボルネン(VNB)、5-メチレン-2-ノルボルネン(MNB)、および、ジシクロペンタジエン(DCPD)である。特に好適なジエン類は、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)、および、1,4-ヘキサジエン(HD)である。

【0091】

重合プロセス

使用する触媒/共触媒のモル比は、好適には1:10,000から100:1、より好適には1:5000から10:1、最も好適には1:1000から1:1の範囲にである。アルモキサン自身を活性化共触媒として用いる場合には、これを多量に用い、一般的にはモル基準で金属錯体の量の少なくとも100倍の量で用いる。トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランおよびトリス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウムを活性化共触媒として用いる場合は、金属錯体に対するモル比が好適には0.5:1から10:1、より好適には1:1から6:1、最も好適には1:1から5:1になるように用いる。残りの活性化共触媒は、一般的に金属錯体とほぼ等モル量で用いる。

【0092】

一般的に、この重合は従来のチーグラ-ナッタまたはカミンスキー-シン型重合反応で公知の条件、すなわち-50から250、好適には30から200の温度、および、大気圧から10,000気圧の圧力下で達成可能である。所望ならば、懸濁、溶液、スラリー、気相、固体状態の粉末重合、または、他のプロセス条件を用いてもよい。担体、特にシリカ、アルミナ、または高分子(特にポリ(テトラフルオロエチレン)またはポリオレフィン)を用いてもよく、ならびに、触媒を気相またはスラリー重合プロセスで使用する場合、担体を用いることが望ましい。好適には、担体は触媒を加える以前に不動態化(passivate)する。不動態化方法は公知であり、トリエチルアルミニウムのような不動態化剤による担体の処理を含む。担体は好適には、触媒(金属基準で):担体の重量比が、約1:100,000から約1:10、より好適には約1:50,000から約

10

20

30

40

50

1 : 20、最も好適には約 1 : 10, 000 から約 1 : 30 になるような量で用いる。ほとんどの重合反応においては、用いられる触媒 : 重合性化合物のモル比は、好適には約 $10^{-12} : 1$ から $10^{-1} : 1$ 、最も好適には $10^{-9} : 1$ から $10^{-5} : 1$ である。

【0093】

重合に適切な溶媒は、不活性な液体である。例としては、これらに限定されるものではないが、イソブタン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンおよびそれらの混合物のような、直鎖もしくは分枝鎖炭化水素類、ケロセンおよび ISOPAR (Exxon Chemicals 社より市販されている) のような、混合脂肪族炭化水素溶媒類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタンおよびそれらの混合物のような、環状および脂環式炭化水素類、過フッ素置換 $C_{4\sim 10}$ アルカン類のような過フッ素置換炭化水素類、ならびに、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびエチルベンゼンなどのような芳香族およびアルキル置換芳香族化合物を挙げることができる。適切な溶媒としてはまた、これらに限定されるものではないが、エチレン、プロピレン、ブタジエン、シクロペンテン、1-ヘキセン、1-ヘキサン、4-ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキサン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1,4-ヘキサジエン、1-オクテン、1-デセン、スチレン、ジビニルベンゼン、アリルベンゼンおよびビニルトルエン(全ての異性体単独または混合物を包む)などを含む、モノマー類またはモノマー類として作用可能な液状のオレフィン類を挙げることができる。また、前記の混合物もまた適切である。

【0094】

直列または並列に接続された個別の反応器中で、上記触媒を少なくとも1種の追加の均一もしくは不均一重合用触媒と組み合わせて用い、所望の特性を有するポリマーブレンド類を調製してもよい。そのようなプロセスの例は、WO94/00500(米国特許出願シリアル番号第07/904,770号に相当)ばかりでなくWO94/17112(1993年1月29日出願の米国特許出願シリアル番号第08/10958号に相当)に開示されている。前述の特許出願の開示は、完全に、本明細書に参照により援用される。

【0095】

触媒系は、重合を溶液重合法で実施する場合、必要な成分を溶媒に添加することにより、均一触媒として調製可能である。前記触媒系はまた、シリカゲル、アルミナ、または、他の適切な無機担体物質のような、触媒担体物質に吸着させることにより、不均一触媒として調製して用いることも可能である。不均一または担持形状で調整される場合、シリカを担体物質として用いることが好適である。前記触媒系の不均一形態を、スラリー重合において用いてもよい。実用上の制限として、ポリマー生成物が実質的に不溶な液状希釈剤中でスラリー重合を行う。好適には、スラリー重合用の希釈剤は、5より少ない炭素原子を有する、1以上の炭化水素類である。望むならばエタン、プロパン、またはブタンのような飽和炭化水素を希釈剤として全面的にまたは部分的に使用することができる。同様に、1つの - オレフィンモノマー、または、異なる - オレフィンモノマー類の混合物を、全面的にまたは部分的に、希釈剤として使用することもできる。最も好適には、少なくとも重合される - オレフィンモノマーまたはモノマー類が、希釈剤の大部分として含まれる。

【0096】

溶液重合条件では、それぞれの反応成分に対して溶媒が用いられる。好適な溶媒の例として、これらに限定されるものではないが、反応温度および圧力で液体である鉱物油類および種々の炭化水素類が挙げられる。有用な溶媒の具体的な例としては、これらに限定されるものではないが、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、およびノナンのようなアルカン類、ならびに、ケロセンおよび Exxon Chemicals Inc. より市販の Isopar E (商標) を含む、アルカン類の混合物、シクロペンタンおよびシクロヘキサン、および、メチルシクロヘキサンのようなシクロアルカン、ならびに、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、および、ジエチルベンゼンのような、芳香族化合物が挙げられる。

【0097】

常時、個々の原料および触媒成分は、酸素および湿分から保護されるべきである。したがって、触媒成分及び触媒は、酸素および湿分を含まない雰囲気中で製造しそして回収するべきである。したがって、好適には、窒素やアルゴンのような乾燥した不活性ガスの存在下で反応を行う。

【0098】

重合はバッチ式または連続重合法として実施可能である。触媒類、溶媒または希釈剤（使用の場合）、およびモノマー類（またはモノマー）を反応域に連続供給し、ならびに、ポリマー生成物をそこから連続的に取り出す、連続法が好適である。本発明の実施態様に基つきインターポリマー類を製造する重合条件は、適用をこれに限定するものではないが、一般的に溶液重合法において有益なものである。適切な触媒類と重合条件が使用されている限りにおいて、気相法およびスラリー重合法は有益であると思われる。

10

【0099】

ある実施態様においては、直列または並列に接続された2つの反応器を含む連続溶液重合システムで、重合を実施する。1つまたは両方の反応器は、実質的に同じようなモノマー組込み能力、しかし、異なる分子量能力を有する、少なくとも2つの触媒を含む。1つの反応器内では、比較的高分子量の生成物（ M_w が100,000から1,000,000を超える、より好適には200,000から1,000,000）を生じさせる一方で、2番目の反応器内では比較的低分子量の生成物（ M_w が2,000から300,000）を生じさせる。最終的な生成物は、前記2つの反応器の流出物の混合物であり、これらは2つのポリマー生成物が均一に混合される結果となるよう、揮発物除去前に混合される。このような2反応器/2触媒プロセスは、注文通りの特性を有する製品の製造を可能とする。1つの実施態様においては、反応器を直列に連結、すなわち、第1の反応器からの流出物を第2の反応器に充填し、そしてこの第2の反応器に新しいモノマー、溶媒および水素を添加する。第1の反応器で生じるポリマーと第2の反応器で生じるポリマーの重量比が20:80から80:20になるように、反応器の条件を調整する。さらに、第2の反応器の温度を、より低い分子量の生成物を製造するよう調節する。1つの実施態様においては、直列重合プロセスにおける第2の反応器は、公知の不均一系チーグラ-ナッタ触媒、またはクロム触媒を含む。チーグラ-ナッタ触媒類の例としては、これに限定されるものではないが、 $MgCl_2$ に担持され、少なくとも1つのアルミニウム-アルキル結合を有するアルミニウム化合物をさらに含む、チタンベースの触媒類を挙げることができる。適切なチーグラ-ナッタ触媒類およびその調製は、これに限定されるものではないが、米国特許第4,612,300号、第4,330,646号、および第5,869,575号に開示されているものを含む。これら3つの特許の開示はそれぞれ、完全に、本明細書に参照により援用される。

20

30

【0100】

本明細書に記載のプロセスは、EPおよびEPDMコポリマーの高収率および高生産性の製造にも有用であり得る。使用されるプロセスは、溶液法またはスラリー法のどちらかでもよく、それらの両方とも公知である。Kaminskyは、J. Polym. Sci.、23巻の2151-64頁（1985）に、可溶性ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル-アルモキサン触媒系をEPおよびEPDMエラストマー類の溶液重合で用いることを報告した。米国特許第5,229,478号に同様なビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムを基とする触媒系を用いたスラリー重合方法が開示された。

40

【0101】

以下の手順を実行し、EPDMポリマーを製造することができる：攪拌タンク反応器にプロピレンモノマーを溶媒、ジエンモノマーおよびエチレンモノマーと一緒に連続導入する。この反応器の内容物はエチレンとプロピレンとジエンモノマーに加えて任意の溶媒または追加的希釈剤で実質的に構成される液相である。所望の場合、また、「H」分枝誘発ジエン、例えばノルボナジエン、1,7-オクタジエンまたは1,9-デカジエンなどを少量添加することも可能である。少なくとも2つの触媒類および適切な共触媒類を反応器の

50

液相に連続導入する。この反応器の温度および圧力の調節を、溶媒/モノマー比の調整、触媒添加速度ばかりでなく冷却もしくは加熱用コイル、ジャケットまたは両方を用いて行ってもよい。触媒の添加速度を用いて重合速度を調節する。ポリマー生成物のエチレン含有量は、反応器に入れるエチレンとプロピレンの比率で決定され、上記比率を、上記成分を反応器に供給する時の個々の供給速度を操作することで調節する。場合により、本技術分野で公知のように、他の重合変数、例えば温度、モノマー濃度などの調節、または反応器に水素の流れを導入することなどで、ポリマー生成物の分子量を調節することができる。反応器の流出物を触媒失活剤 (catalyst kill agent)、例えば水などに接触させる。場合により、ポリマー溶液を加熱し、そして気体状の未反応エチレンおよびプロピレンばかりでなく残存する溶媒または希釈剤を減圧下で蒸発させ、そして必要ならば、揮発物除去用押出機または減圧下で操作される他の揮発物除去装置を用いさらなる揮発物除去を行い、ポリマー生成物を回収することも可能である。連続法の場合、触媒およびポリマーが反応器内に存在する平均滞留時間は一般に5分から8時間、好適には10分から6時間、さらに好適には、10分から1時間である。

10

【0102】

ある実施態様においては、エチレンを反応器に差圧が α -オレフィンとジエンモノマーをあわせた蒸気圧よりも高い圧力に維持されるような量で加える。このポリマーのエチレン含有量は反応器の全圧に対するエチレンの差圧の比率で決定される。一般的には、エチレンの圧力が10から1000 psi (70から7000 kPa)、最も好適には40から800 psi (30から600 kPa) になるように、重合プロセスを行う。重合は、一般に25から250、好適には75から200、そして最も好適には95を超え200までの温度で行う。

20

【0103】

本発明の1つの実施態様において、 $C_2 \sim 20$ オレフィンホモポリマーまたはインターポリマーを与えるプロセスは、1つ以上の以下のステップを含む。1) 場合により共触媒およびスカベンジャー成分を含む低分子量触媒を、反応器に調整しながら添加し、2) 同一の反応器に、場合により共触媒およびスカベンジャー成分を含む高分子量触媒を調整しながら添加し、3) 場合により溶媒または希釈剤と共に、および、場合により調整量の H_2 と共に、1つ以上の $C_2 \sim 20$ オレフィン類を反応器に連続供給し、(4) 前記反応器に前記低分子量触媒を定速で連続的に供給し、5) 同一の反応器に前記高分子量触媒を所望の M_w のポリマーを製造するために十分な速度で連続的に供給し、ここで、前記高分子量触媒で製造されたポリマーの分子量と、前記低分子量触媒で製造されたポリマーの分子量の比率 (M_{wH} / M_{wL}) は、約1.5から約15の範囲であり、ならびに、6) ポリマー生成物を回収する。好適には、プロセスは連続溶液法である。本発明の新規なプロセスにおいて、場合により共触媒類およびスカベンジャー成分を、触媒成分が反応器に導入される以前に、独立に各触媒成分と混合することが可能であり、または、別々のストリームを用いてそれぞれ独立に反応器に供給し「反応器内」活性化をさせてもよい。スカベンジャー成分は公知であり、これに限定されるものではないが、アルモキサン類を含むアルキルアルミニウム化合物化合物類を挙げることができる。スカベンジャーの例としては、これらに限定されるものではないが、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、メチルアルモキサン (MAO)、および、これらに限定されるものではないが、MMAO-3A、MMAO-7、PMAO-IP (全てAkzo Nobel社より入手可能) を含む他のアルモキサン類を挙げることができる。

30

40

【0104】

本発明の他の実施態様において、ポリオレフィンのメルトインデクスを調整するプロセスは、1つ以上の以下のステップを含む。1) 場合により共触媒およびスカベンジャー成分を含む低分子量触媒を、反応器に調整しながら添加し、2) 同一の反応器に、場合により共触媒およびスカベンジャー成分を含む高分子量触媒を調整しながら添加し、3) 場合により溶媒または希釈剤と共に、および、場合により調整量の H_2 と共に、1つ以上の C_2

50

~₂₀ オレフィン類を反応器に連続供給し、(4) 前記低分子量触媒を前記反応器中へ定速条件で連続供給し、ここで、前記定速条件は、ポリマーのメルトインデックスが目標メルトインデックスの2倍以上となる速度であり、5) 所望のメルトインデックスを有するポリマー製品を製造できるような速度で前記高分子量触媒を同一の反応器に連続供給することにより、ポリマー製品のメルトインデックスを調整し、ここで、前記高分子量触媒で製造されたポリマーの分子量と、前記低分子量触媒で製造されたポリマーの分子量の比率 (M_{wH} / M_{wL}) は、約1.5から約15の範囲であり、ならびに、6) ポリマー生成物を回収する。

【0105】

本明細書に記載の新規プロセスにおいて、ポリマー特性は、プロセス条件を調整することにより、目的に合わせることが可能である。一般的には、エチレンベースのポリマー類については、長鎖分枝の量は、エチレンの濃度の低下に伴い、増加する。よって、特に溶液重合においては、長鎖分枝の量は、エチレン濃度、反応器温度、および、ポリマー濃度を調整することにより、調節可能である。一般的に、反応器温度が高いほど、不飽和末端基を有するポリマー分子のレベルが高くなる。比較的大きいパーセンテージのビニル末端基を生成する触媒類を選択し、比較的高いモノマー組込み能力(すなわち、低 r_1)を有する触媒類を選択し、比較的高い反応器温度で低エチレンおよびモノマー濃度、および、高ポリマー濃度で操作することにより、長鎖分枝を増加可能である。比較的低レベルの長鎖分枝を所望の場合には、比較的低いパーセンテージのビニル末端基を生成する触媒類を選択し、比較的低いモノマー組込み能力(すなわち、高 r_1)を有する触媒類を選択し、低い反応器温度で高エチレン濃度および低ポリマー濃度で操作することにより、LCBを最小化可能である。触媒の選択を含むプロセス条件を適切に選択することにより、注文通りの特性を有するポリマー類を製造することが可能である。溶液重合プロセス、特に、連続溶液重合においては、定常状態における好適なエチレン濃度の範囲は、全反応器内容物の約0.25重量%から約5重量%であり、好適なポリマー濃度の範囲は、重量基準で反応器内容物の約10%から、約45%以上である。

【0106】

一般的には、触媒効率(遷移金属のグラムあたり生産されるポリマーのグラム数の表現で表される)は温度を低下させ、および、エチレン濃度を減少させることにより、減少する。さらに、ポリマー製品の分子量は、一般的に、反応器温度を低下させることにより低下し、および、エチレン濃度を低下させることにより低下する。ポリオレフィンの分子量もまた、連鎖移動剤類の添加、特に H_2 の添加を通じて、調整可能である。

【0107】

反応器に水素を添加するに従い、より低い分子量のポリマーが一般的に製造される。種々の触媒類は、いずれの特定の重合条件下でも、異なる速度の水素消費を有することがある。したがって、単一反応器内で2つ以上の触媒類が同時に用いられ、水素が分子量調整剤として用いられるとき、1つの触媒は他の触媒より多くの水素を転換する可能性がある。よって、2つ(以上の)触媒類により製造されたポリマー分子の分子量の比率は、各触媒が各自に他の同一条件下で操作される場合に得られるものとは異なる可能性がある。

【0108】

従って、本明細書に開示される重合プロセスは、同一反応器手法または個別反応器手法のいずれかに従って選択される触媒類を使用する。同一反応器手法とは、少なくとも1つの高分子量触媒および1つの低分子量触媒を同時に単一反応器内で反応条件下で用いて、 M_{wH} / M_{wL} を決定する方法を指す。それぞれの触媒で生成されるポリマーの分子量は(それぞれ M_{wH} および M_{wL})好適にはGPCを各成分に逆重畳することにより、または、各ポリマーフラクションを物理的に分離し各個別成分の M_w を測定することにより、決定される。好適には、本明細書で開示する発明で用いる、同一反応器手法を用いて決定された M_{wH} / M_{wL} の比率は、約1.3より大きく、各触媒は、同一の2つの触媒が、他の同一の条件下で反応器中で個別に操作された場合、これらの判断基準を満たすかどうかに関わらず、実質的に同一のモノマー組込みを有する。一方では、個別反応器手法は、各触媒の M_w

10

20

30

40

50

を求めるときに、1つだけの触媒を個別に用いる重合プロセスを用いることを指し、よって、各 M_w が他の触媒の影響から独立に決定される M_{wH}/M_{wL} 比率である。好適には、本明細書で開示する発明で用いる、個別反応器手法を用いて決定された M_{wH}/M_{wL} は、約1.3より大きく、各触媒は、同一の2つの触媒が、単一反応器中で同時に操作された場合これらの判断基準を満たすかどうかに関わらず、実質的に同一のコモノマー組込みを有する。個別反応器手法を用い、適切な高および低分子量触媒類を決定する方が比較的容易であることが認識されるであろう。 M_{wH}/M_{wL} 比率の増加に伴い、同一反応器手法を使用する方が次第により容易になっていくこともまた理解されるべきである。したがって、同一反応器手法の使用する場合、 M_{wH}/M_{wL} はより好適には(約2、さらにより好適には(約3、および、最も好適には(約4である。本発明の実施態様において、どちらの手法にした

10

【0109】

触媒の選択

本発明のポリマー製品の性質は、各触媒の特徴および触媒が使用されるプロセスの仕様によって左右される。各触媒を注意深く選択することにより、ポリマー製品は注文通りに特定の特性を達成することが可能である。例えば、より広い分子量分布を有するポリマー製品を得るためには、重合条件における分子量分布の差異(M_{wH}/M_{wL})が大きくなるよう、好適には4.0より大きく、さらに好適には6.0より大きく、よりさらに好適には8.0より大きくなるように、2つ(以上)の触媒類を好適には選択するべきである。より狭いMWD製品については、 M_{wH}/M_{wL} が比較的低くなるよう、好適には4.0以下、より好適には3.0以下、よりさらに好適には2.5以下となるよう、触媒類を好適には選択するべきである。ポリマースプリット(すなわちポリマー中の高分子量ポリマー成分の重量フラクション)もまた、 M_{wH}/M_{wL} と共に、分子量分布に対する実質的な効果を有する。

20

【0110】

長鎖分枝の量は、本明細書に記載の新規プロセスで用いる触媒の選択および重合条件の仕様によって影響されることがある。一般的に、ビニル停止ポリマー鎖のレベルが高いと、長鎖分枝の量(ポリマー中の1000炭素原子あたりのLCBによる)は増加する。異なる触媒は、他の停止態様と比較して異なるレベルのビニル停止を示すので、長鎖分枝の量を増やすためには、高レベルのビニル停止を有する触媒を選択することが好適である。好適には、ビニル停止鎖と、熱誘起された不飽和性の鎖末端の合計(例えば、エチレン/アルファオレフィンコポリマーにおいては、ビニル+ビニリデン+cis+trans)との比率は、可能な限り高くあるべきである。不飽和鎖末端の測定は、公知の方法で達成可能であり、好適には、NMR分光法、特に ^{13}C NMR分光法、最も好適には ^1H NMRを含む。 ^1H NMR分光法を使用した、エチレン/アルファオレフィンコポリマー類中の不飽和鎖末端の定量の例は、Hasegawaらより与えられ(J. Polym. Sci., Part A, Vol 38 (2000), 4641~4648頁)、その開示は本明細書に完全に参照により援用する。

30

【0111】

比較的高いレベルのLCBを有するポリマー生成物を得るためには、触媒類は、好適には、高いレベルのビニル停止鎖を生成するものを選択するべきである。全ての末端不飽和の合計に対するビニル基の比率、すなわち以下に定める R_V は、比較的高いことが好ましい。上述のように、 R_V は ^1H NMR分光法を用い、またはそれで決定不能な場合は、サンプル中の異なる炭素に対応するピーク強度がサンプル中で寄与する核の総数に直接比例するような条件下で ^{13}C NMR分光法を用いることにより、決定することができる。

40

【数6】

$$R_v = \frac{[\text{vinyl}]}{[\text{vinyl}] + [\text{vinylidene}] + [\text{cis}] + [\text{trans}]}$$

[式中、[ビニル]は、ビニル/1000炭素原子で表される、単離したポリマー中のビニル基の濃度であり、[ビニリデン]、[cis]および[trans]は、1000炭素原子あたりのそれぞれの基の数で表される、単離したポリマー中の[ビニリデン]、cis、および、trans基の濃度である。]

【0112】

本発明の1つの態様においては、単一反応器中で1つより多い触媒を用いて製造されるエチレンホモポリマー類については、 R_v は各触媒について(0.14であり、好適には R_v は(0.17であり、さらに好適には R_v は(0.19であり、最も好適には R_v は(0.21である。ある実施態様においては、 R_v は(0.25、0.30、0.35または0.40である。ある実施態様は、0.45、0.50またはそれより高い R_v 値を有してもよい。単一反応器中で1つより多い触媒を用いて製造される、密度が(0.920g/mLのエチレンインターポリマー類において、各触媒について R_v は(0.13であり、好適には R_v は(0.15であり、さらに好適には R_v は(0.17であり、最も好適には R_v は(0.19である。単一反応器中で1つより多い触媒を用いて製造される、密度が0.900g/mL以上かつ0.920g/mLより小さいエチレンインターポリマー類において、各触媒について R_v は(0.12であり、好適には R_v は(0.14であり、さらに好適には R_v は(0.16であり、最も好適には R_v は(0.18である。単一反応器中で1つより多い触媒を用いて製造される、密度が0.880g/mL以上かつ0.900g/mLより小さいエチレンインターポリマー類において、各触媒について R_v は(0.10であり、好適には R_v は(0.12であり、さらに好適には R_v は(0.14であり、最も好適には R_v は(0.16である。単一反応器中で1つより多い触媒を用いて製造される、密度が0.880g/mLより低いエチレンインターポリマー類において、各触媒について R_v は(0.08であり、好適には R_v は(0.10であり、さらに好適には R_v は(0.12であり、最も好適には R_v は(0.16である。

【0113】

好適には、直前に記載したすべてのエチレンホモポリマー類およびインターポリマー類について、単一反応器で用いられる少なくとも2つの触媒は、実質的に同一のコモノマー組込みを有し、 M_{wH}/M_{wL} は約1.5から約15であり、ならびに、用いられるプロセスは、気相法、スラリー、または溶液法である。さらに好適には、直前に記載したすべてのエチレンホモポリマー類およびインターポリマー類について、単一反応器内で用いられる少なくとも2つの触媒は、実質的に同一のコモノマー組込みを有し、 M_w^H/M_w^L は、約1.5から約15の範囲内であり、用いられるプロセスは、連続溶液法、特に、定常状態の反応器中のポリマー濃度が反応器内容物の少なくとも15重量%であり、エチレン濃度が反応器内容物の3.5重量%である連続溶液法である。さらに好適には、直前に記載したすべてのエチレンホモポリマー類およびインターポリマー類について、単一反応器内で用いられる少なくとも2つの触媒は、実質的に同一のコモノマー組込みを有し、 M_w^H/M_w^L は約1.5から約15の範囲内であり、用いられるプロセスは、連続溶液法、特に、定常状態の反応器中のポリマー濃度が反応器内容物の重量の少なくとも18%であり、エチレン濃度が反応器内容物の重量の2.5%以下である。よりさらに好適には、直前に記載したすべてのエチレンホモポリマー類およびインターポリマー類について、単一反応器内で用いられる少なくとも2つの触媒は、実質的に同一のコモノマー組込みを有し、 M_w^H/M_w^L は約1.5から約15の範囲内であり、用いられるプロセスは、連続溶液法、特に、定常状態の反応器中のポリマー濃度が反応器内容物の重量の少なくとも20%であり、エチレン濃度が反応器内容物の重量の2.0%以下である。直前に記載したすべてのエチレンホモポリマー類およびインターポリマー類について、好適には、前記インターポリマー類は

、エチレンと、 $C_3 \sim C_{10}$ アルファオレフィン類、特に、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より選択される少なくとも1つのオレフィンとのインターポリマーを含み、および、前記インターポリマーのメルトインデックスは、好適には、約0.1から約500の範囲であり、さらに好適には、約0.1から約100の範囲である。

【0114】

所望の特性を有する注文製造のポリマーは、本明細書に記載の新規な方法によって、1つより多い触媒を用いて製造されたポリマーの、高分子量成分中と低分子量成分中との間で長鎖分枝の分布および性質を制御することにより、製造可能である。例えば、高い値の R_V を有する低分子量触媒および低い値の R_V を有する高分子量触媒を選択することにより、長鎖分枝は低分子量触媒により製造される長さが優勢になるであろう。低い値の R_V を有する低分子量触媒および高い値の R_V を有する高分子量触媒を選択することにより、長鎖分枝は高分子量触媒により製造される長さが優勢になるであろう。他の R_V （高いまたは低い）および分子量（高いまたは低い）の順列組合せを用い、触媒の対を選択し所望のポリマーを製造することが可能である。したがって、触媒の対を適切に選択することにより、MWD、LCBの量、LCBの平均長さ、分子量分布に対するLCBの分布などのポリマーの物理特性を調整/設計することが可能である。

【0115】

本明細書に記載の新規プロセスは、場合により1つ以上の反応器を用い、特に第2の反応器が用いられ、ここで第2の反応器は追加の触媒、特にチーグラ-ナッタまたはクロム触媒を含む。

【0116】

したがって、エチレンホモポリマー類またはエチレン/オレフィンインターポリマー類を製造するプロセス、および、それから製造される新規の組成物が提供される。本プロセスは、1つ以上の以下のステップを含む。1)連続溶液重合法条件下で第1の反応器中で(a)エチレンおよび場合により1つ以上の-オレフィン類、(b)複数のシングルサイト触媒類であり、ここで、 M_{WH}/M_{WL} は約1.5から約40であり、および、(c)場合により活性化共触媒、を、接触させ、2)反応器内容物を第1反応器から第2の反応器に順次送り、前記第2の反応器は連続溶液重合法条件下にあり、(d)エチレンおよび場合により1つ以上の-オレフィン類、(e)チーグラ-ナッタまたはクロム触媒、および、(f)場合により活性化共触媒類、を含み、3)得られるポリマー溶液から溶媒を除去し、ならびに、4)製品を回収する。シングルサイト触媒類またはチーグラ-ナッタ触媒類（またはクロム触媒類）を含む第3または第4の反応器のような追加の反応器を、第1および第2の反応器に直列または並列に用いてもよい。

【0117】

好適には、少なくとも1つのシングルサイト触媒は、 R_V (約0.12を有する。各シングルサイト触媒類が実質的に同一のコモノマー組込みを有し、および、第1の反応器の定常状態におけるポリマー濃度が反応器内容物重量の少なくとも約15%以上であり、および、エチレン濃度が反応器内容物重量の約3.5%以下であることもまた好適である。さらにより好適には、第1の反応器中の定常状態におけるポリマー濃度は反応器内容物重量の少なくとも18%以上であり、エチレン濃度は反応器内容物重量の2.0%以下である。好適には、第1の反応器温度は少なくとも130であり、および、第2の反応器温度は第1の反応器温度より高い。さらにまた好適には、 M_{WH}/M_{WL} は約1.5から約15、さらに好適には約2.5から約10、最も好適には約4.0から約10である。

【0118】

エチレンホモポリマー類またはエチレン/オレフィンインターポリマー類もまた、以下のステップを1つ以上含むプロセスにより製造されてもよい。1)連続溶液重合法条件下で第1の反応器中で(a)エチレンおよび場合により1つ以上の-オレフィン類、(b)複数のシングルサイト触媒類であり、ここで、 M_{WH}/M_{WL} は約1.5から約40であり、および、(c)場合により活性化共触媒、を接触させ、2)連続溶液重合法条件

下で少なくとも1つの追加の反応器中で (d) エチレンおよび場合により1つ以上の - オレフィン類、(e) チーグラール・ナッタまたはクロム触媒類、および、(c) 場合により活性化共触媒、を接触させ、3) 前記第1の反応器からの溶液と、前記追加の反応器からの溶液をあわせ、4) 得られるポリマー溶液から溶媒を除去し、ならびに、5) 製品を回収する。同様に、第3または第4の反応器のようなシングルサイト触媒類またはチーグラール・ナッタ触媒類(またはクロム触媒類)を含む追加の反応器を、第1および第2の反応器に直列または並列に用いてもよい。

【0119】

好適には、少なくとも1つのシングルサイト触媒は、 R_V (約0.12を有する。各シングルサイト触媒類が実質的に同一のコモノマー組込みを有し、および、第1の反応器の定常状態におけるポリマー濃度が反応器内容物重量の少なくとも約15%以上であり、および、エチレン濃度が反応器内容物重量の約3.5%以下であることもまた好適である。さらに好適には、第1の反応器中の定常状態におけるポリマー濃度は反応器内容物重量の少なくとも18%以上であり、エチレン濃度は反応器内容物重量の2.0%以下である。好適には、第1の反応器温度は少なくとも130 であり、および、第2の反応器温度は第1の反応器温度より高い。さらにまた好適には、 M_{wH} / M_{wL} は約1.5から約15、さらに好適には約2.5から約10、最も好適には約4.0から約10である。

【0120】

本発明の1つの実施態様においては、一对の触媒は1つの反応器中で同時に用いられ、ここで比率 M_{wH} / M_{wL} は約1.5から約15の範囲内であり、および、高 M_w 触媒の R_V は(約0.08であるのに対し、低 M_w 触媒の R_V は(約0.12である。好適には、この範囲の M_w および R_V を有する触媒は実質的に同一のコモノマー組込みを有し、および、用いられるプロセスは気相法、スラリーまたは溶液法である。さらに好適には、単一反応器内で用いられる少なくとも2つの触媒は、実質的に同一のコモノマー組込みを有し、 M_{wH} / M_{wL} は、約1.5から約15の範囲内であり、用いられるプロセスは、連続溶液法、特に、定常状態の反応器中のポリマー濃度が反応器内容物の重量の少なくとも15%であり、エチレン濃度が反応器内容物の重量の3.5%以下である連続溶液法である。さらに好適には、単一反応器内で用いられる触媒類は、実質的に同一のコモノマー組込みを有し、 M_{wH} / M_{wL} は、約1.5から約15の範囲内であり、用いられるプロセスは、定常状態の反応器中のポリマー濃度が反応器内容物の重量の少なくとも18%であり、エチレン濃度が反応器内容物の重量の2.5%以下である連続溶液法である。最も好適には、単一反応器内で用いられる触媒類は、実質的に同一のコモノマー組込みを有し、 M_{wH} / M_{wL} は、約1.5から約15の範囲内であり、用いられるプロセスは、定常状態の反応器中のポリマー濃度が反応器内容物の重量の少なくとも20%であり、エチレン濃度が反応器内容物の重量の2.0%以下である連続溶液法である。

【0121】

本発明の他の実施態様においては、1対の触媒は1つの反応器中で同時に用いられ、ここで比率 M_{wH} / M_{wL} は約1.5から約15の範囲内であり、および、高 M_w 触媒の R_V は(約0.12であるのに対し、低 M_w 触媒の R_V は(約0.08である。好適には、この範囲の M_w および R_V を有する触媒は実質的に同一のコモノマー組込みを有し、および、用いられるプロセスは気相法、スラリーまたは溶液法である。さらに好適には、単一反応器内で用いられるこの範囲の M_w および R_V を有する少なくとも2つの触媒は、実質的に同一のコモノマー組込みを有し、用いられるプロセスは連続溶液法、特に、定常状態の反応器中のポリマー濃度が反応器内容物の重量の少なくとも15%であり、エチレン濃度が反応器内容物の重量の3.5%以下である連続溶液法である。さらに好適には、単一反応器内で用いられるこの範囲の M_w および R_V を有する触媒類は、実質的に同一のコモノマー組込みを有し、および、用いられるプロセスは定常状態の反応器中のポリマー濃度が反応器内容物の重量の少なくとも18%であり、エチレン濃度が反応器内容物の重量の2.0%以下である連続溶液法である。最も好適には、単一反応器内で用いられるこの範囲の M_w および R_V を有する触媒類は実質的に同一のコモノマー組込みを有し、および、用いられるプロセス

10

20

30

40

50

は定常状態の反応器中のポリマー濃度が反応器内容物の重量の少なくとも20%であり、エチレン濃度が反応器内容物の重量の1.5%以下である連続溶液法である。

【0122】

本発明のさらに他の実施態様においては、新規なエチレンホモポリマー類およびエチレンのインターポリマー類、ならびに、これらのポリマー類を製造するプロセスも提供される。前記エチレンのホモポリマー類または前記エチレンのインターポリマー類は、少なくとも1つのC₄~₂₀アルファオレフィン、好適にはC₆~₁₀アルファオレフィンを含み、場合により、非共役ジエンをさらに含み、改良された特性を有し、ここで、複数の触媒類、好適にはメタロセン触媒類は同時に1つの反応器中で用いられ、ここで、M_{wH}/M_{wL}比率は、約1.5から約15の範囲内であり、好適には約2.5から約10であり、さらに好適には約4.0から約10であり、および、低M_w触媒のR_Vは(約0.12であり、好適には約0.14であり、さらに好適には(約0.18であり、最も好適には(約0.25であり、高M_w触媒のR_Vは(約0.12であり、好適には約0.14であり、さらに好適には(約0.18であり、最も好適には(約0.22であり、M_{wL}は、インターポリマーのM_wの(約50%、好適にはインターポリマーのM_wの(約60%であり、スプリットは(約0.20であり、好適には(約0.15であり、より好適には(約0.10であり、インターポリマーの密度は(約0.880g/mLであり、好適には(約0.890g/mLであり、さらに好適には(約0.900g/mLであり、最も好適には(約0.920g/mLであり、ならびに、インターポリマーのメルトインデックス(I₂)は、約0.01から約100の範囲であり、好適には約0.02から約50の範囲であり、さらに好適には約0.05から約20の範囲である。好適には、この範囲のM_{wL}およびR_Vを有する触媒は実質的に同一のコモノマー組込みを有し、および、用いられるプロセスは気相法、スラリーまたは溶液法である。

【0123】

さらに好適には、前述の範囲のM_{wL}およびR_V、スプリット、密度、およびI₂で単一反応器中で用いられる少なくとも2つの触媒類は、実施的に同一のコモノマー組込みを有し、および、用いられるプロセスは連続溶液法、特に定常状態での反応器中のポリマー濃度が少なくとも反応器内容物の重量の約15%であり、および、エチレン濃度が反応器内容物の重量の約3.5%以下であり、反応器温度が少なくとも130℃であり、ならびに、反応器に供給されるH₂の濃度が反応器への供給全体の重量の約0.10ppm以下、好適には約0.05ppm以下、さらにより好適には約0.02ppm以下である連続溶液法である。

【0124】

さらにより好適には、上記範囲のM_{wL}およびR_V、スプリット、密度、およびI₂を有する触媒類は単一反応器中で用いられ、および、実施的に同一のコモノマー組込みを有し、および、用いられるプロセスは連続溶液法であり、ここで定常状態での反応器中のポリマー濃度は少なくとも反応器内容物の重量の少なくとも約18%であり、および、エチレン濃度は反応器内容物の重量の約2.0%以下であり、反応器温度は少なくとも約140℃であり、ならびに、反応器に供給されるH₂の濃度は反応器への供給全体の重量の約0.10ppm以下、好適には約0.05ppm以下、さらにより好適には約0.02ppm以下である。

【0125】

さらにより好適には、上記範囲のM_{wL}およびR_V、スプリット、密度、およびI₂を有する触媒類は単一反応器中で用いられ、および、実施的に同一のコモノマー組込みを有し、および、用いられるプロセスは連続溶液法であり、ここで定常状態での反応器中のポリマー濃度は少なくとも反応器内容物の重量の少なくとも約20%であり、および、エチレン濃度は反応器内容物の重量の約1.5%以下であり、反応器温度は少なくとも約150℃であり、ならびに、水素の濃度は反応器への供給全体の重量の約0.10ppm以下、好適には約0.05ppm以下、さらにより好適には約0.02ppm以下である。

【0126】

10

20

30

40

50

最も好適には、上記範囲の M_{wL} および R_V 、スプリット、密度、および I_2 を有する触媒類は単一反応器中で用いられ、および、実施的に同一のコモノマー組込みを有し、および、用いられるプロセスは連続溶液法であり、ここで定常状態での反応器中のポリマー濃度は少なくとも反応器内容物の重量の少なくとも約20%であり、および、エチレン濃度は反応器内容物の重量の0.5%以下であり、反応器温度は少なくとも約150であり、ならびに、水素の濃度は反応器への供給全体の重量の約0.02ppm以下である。

【0127】

追加触媒の選択基準は、これに限定されるものではないが、 r_1 および r_1^H/r_1^L を含む。例えば、1つ以上の以下の選択基準に適合する2つ以上の触媒類を用いて、本発明のある実施態様における所望のポリマーを製造してもよい。各触媒の r_1 は好適には約18以下、より好適には約14以下、さらにより好適には約10以下であり、 r_1^H/r_1^L は好適には約0.25から約4の間であり、より好適には約0.3から約3.5の間であり、さらにより好適には約0.4から約2.5の間であり、約0.5から約2、約0.6から約1.7、約0.7から約1.4、または、約0.8から約1.2の間であり、最も好適には約0.9から約1.1の間であり、 R_V は好適には約0.10以上であり、より好適には約0.14以上であり、および、さらにより好適には約0.19以上であり、ならびに、 M_{wH}/M_{wL} は好適には約1.3以上であり、より好適には約1.5から約40であり、および、さらにより好適には約1.5から約15である。1つ以上の前述の選択基準の並び替えはいずれも、触媒類の選択に使用可能である。上述の範囲が好適であるが、他の範囲、特に既定の範囲外のものもまた、適切な触媒類の選択に使用可能である。

【0128】

用途

本発明の実施態様に基づいて製造されたポリマー類は、いくつもの有益な用途を有する。たとえば、本発明のポリマーから製造された加工品は、従来のポリオレフィン加工技術の全てを用いて製造可能である。有用な物品としては、多層フィルム類を含むフィルム類（例えば、キャスト、ブローン、および、押出コーティング）、本明細書に開示されたインターポリマーを、少なくともファイバーの表層、スパンボンドファイバー類またはメルトブローンファイバー類（例えば、これらの全てを参照により本明細書に援用する、米国特許第4,430,563号、米国特許第4,663,220号、米国特許第4,668,566号、または、米国特許第4,322,027号に開示されたシステムを用いた）の少なくとも一部に少なくとも1成分を含むファイバー類（例えば、ステーブルファイバー類）、および、ゲルスパンファイバー類（例えば、参照により本明細書に援用する、米国特許第4,413,110号に開示されるシステム）、織布および不織布の両方（例えば、参照により本明細書に援用する、米国特許第3,485,706号に開示されるスパンレース布）、または、そのようなファイバー類から製造された構造物（例えば、これらのファイバーと他のファイバー、例えばPETまたは綿、とのブレンド）、ならびに、成型品（例えば、射出成形法、ブロー成型法、または、ロトモールディング法を用いて製造された）を挙げることができる。単層および多層フィルムは、本明細書に完全に参照により援用する、米国特許第5,685,128号に記載のフィルム構造および加工方法に基づき製造可能である。本明細書に記載のポリマー類はまた、ワイヤおよび被覆工程、ならびに、真空成型工程のためのシート押出にも有用である。さらに、本明細書に開示するポリマー類は、本明細書にそれぞれを完全に参照により援用する、米国特許第6,270,856号、米国特許第5,674,613号、米国特許第5,462,807号、米国特許第5,246,783号、および、米国特許第4,508,771に記載の組成物および構造物に使用されている1つ以上を置き換え可能である。

【0129】

本明細書に開示した本発明のポリマー類を使用可能な特定の用途としては、これらに限定されるものではないが、温室用フィルム類、シュリンクフィルム、透明シュリンクフィルム、ラミネーションフィルム、押出コーティング、ライナー類、透明ライナー類、オーバーラップフィルム、農業用フィルム、高強度発泡体、軟質発泡体、硬質発泡体、架橋発泡

体、緩衝剤用途向け高強度発泡体、防音発泡体、ブロー成型ボトル類、中圧および高圧ケーブル被覆を含むワイヤおよびケーブル被覆、ワイヤおよびケーブル絶縁、特に、中電圧および高電圧ケーブル絶縁、電話ケーブル被覆類、光ファイバー被覆類、ならびに、冷凍食品包装を挙げることができる。当業者は、本明細書に開示する新規ポリマー類および組成物類の他の用途を理解するであろう。

【0130】

本発明の実施に基づくポリマー類、および、少なくとも1つの他の天然または合成ポリマーを含むことにより、有用な組成物もまた適切に製造される。好適な他のポリマー類としては、これらに限定されるものではないが、スチレン-ブタジエンブロックコポリマー類、ポリスチレン（耐衝撃性ポリスチレンを含む）、エチレンビニルアルコールコポリマー類、エチレンアクリル酸コポリマー類、他のオレフィンコポリマー類（特にポリエチレンコポリマー類）およびホモポリマー類（例えば、既存の不均一触媒類を用いて製造されたもの）のような、熱可塑性樹脂類を挙げることができる。例としては、本明細書に完全に参照により援用する、米国特許第4,076,698号に記載のプロセスを用いて製造されたポリマー類、米国特許第5,272,236号に記載の他の直鎖状または実質的に直鎖状のポリマー類、および、それらの混合物を挙げることができる。他の実質的に直鎖状のポリマー類、および、既存のHDPEおよび/またはLDPEもまた、熱可塑性樹脂組成物類に用いることができる。

【実施例】

【0131】

以下の実施例は、本発明の様々な実施態様を説明するため与えられる。これらは、本明細書および請求項に特に記載されていない限り、本発明を限定するものではない。全ての数値は概算値である。数値による範囲が与えられている場合、他に記載のない限り、その範囲外にある実施態様もまた本発明の範囲内にあることを理解するべきである。以下の実施例において、様々なポリマー類が何種類もの方法で特徴づけられた。これらのポリマー類の性能データもまた得られた。ほとんどの方法または試験は、該当する場合はASTM規格に、または既知の方法に基づき行われた。

【0132】

示差走査熱分析(DSC)測定は、TA(DuPont)DSCを用いて行われた。各試料は100 /分で熔融され、10 /分で冷却され、-30 から140 を走査し一般的なDSC吸熱量が記録された。ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)データは、Watersの150 高温GPCクロマトグラフを用い、トリクロロベンゼンを溶剤として使用し標準的な操作条件で生成した。低剪断レオロジーデータはRMS800分析器を用い190 で得られた。ブ라운フィルムはEganブ라운フィルムラインで製造された。

【0133】

ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)データは、Waters 150C/ALC、Polymer LaboratoriesモデルPL-210、または、Polymer LaboratoriesモデルPL-220のいずれかを用いて生成された。カラムおよびカールセル区画は140 で操作された。用いられたカラムは3つのPolymer Laboratories 10ミクロン混合 Bカラムである。試料は、1, 2, 4トリクロロベンゼン50ミリリットル中にポリマー0.1グラムの濃度で調製された。1, 2, 4トリクロロベンゼンは200 ppmのブチルヒドロキソトルエン(BHT)を含んだ試料の調製に用いられた。試料は、2時間、160 で軽く攪拌して調製された。用いられた注入体積は100マイクロリットルであり、流速は1.0ミリリットル/分であった。GPCのキャリブレーションは、Polymer Laboratoriesから購入した狭分子量分布ポリスチレン標準試料を用いて行った。これらのポリスチレン標準ピーク分子量は、以下の式を用いて(WilliamsおよびWard、J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)に記載のように)ポリエチレン分子量に変換された。

$$M^{\circ} \text{リスチレン} = A \times (M^{\circ} \text{リスチレン})^B$$

[式中、Mは分子量であり、Aは0.4316であり、Bは1.0である。] 分子量分布計算は、Viscotek TriSECソフトウェアを用いて行った。

【 0 1 3 4 】

GPCデータは次に、2つの分子量成分に最も合致するよう逆重畳された。市販の、および、文献から得られる逆重畳アルゴリズムが数多く存在する。これらは、用いられる仮定によって異なる解を導くことがある。本明細書に概説されるアルゴリズムは、最も確率の高い2つの分子量分布（プラス可変の誤差項）の逆重畳問題に関し最適化されている。マクロマー組込みおよび反応器条件（すなわち温度、濃度）の小さな変動による、基本の分布のばらつきを許容するため、通常分布項を含むよう基礎関数が改良された。この項目は各成分の基礎関数を「ぶれさせ」て、分子量軸にそった角度をばらつかせることを許容する。この有利な点は、限界（低長鎖分枝、完璧な濃度および温度調整）において基礎関数が単純であり最も高い確率のフローリ（Flory）分布となるであろうことである。

10

【 0 1 3 5 】

3成分（j = 1、2、3）は、3つ目の成分（j = 3）を可変誤差項とすることにより導かれる。GPCデータは正規化され、重量フラクション対Log₁₀分子量ベクトルへと適切に変換されなければならない。換言すれば、それぞれの逆重畳における潜在カーブは、高さがLog₁₀分子量の既知の間隔で報告される高さベクトルh_iからなるべきであり、前記h_iは溶出体積領域からLog₁₀分子量領域へと適切に変換されたものであり、h_iは正規化される。さらに、これらのデータはマイクロソフトエクセル（商標）アプリケーションで使用可能なように作られるべきである。

20

【 0 1 3 6 】

逆重畳において、いくつかの仮定を行った。各成分jは、パラメータ_jを用いノーマルまたはガウス拡散関数と共にコンボリュート（convoluted）された、最も確率の高いフローリ分布からなる。得られる3つの基礎関数は、GPCデータベクトルh_iのn点に最も適合するパラメータを定めるための、カイ2乗、²、最小化ルーチンで用いられる。

【 数 7 】

$$X^2(\mu_j, \sigma_j, w_j) = \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^3 \cdot \sum_{k=1}^{20} w_j \cdot M_i^2 \cdot \lambda_{j,k}^2 \cdot CumND_{j,k} \cdot e^{-\lambda_{j,k} \cdot M_i} \cdot \Delta \text{Log}_{10} M - h_i \right]^2$$

$$\lambda_{j,k} = 10^{\mu_j + \frac{k-10}{3} \cdot \sigma_j}$$

30

変数CumND_{j,k}は、エクセル（商標）関数「NORMDIST（x，平均，標準偏差，関数形式）」を以下に定めるパラメータと共に用い算出した。

$$x = \mu_j + (k - 10) \cdot \sigma_j / 3$$

平均 = μ_j
 標準偏差 = σ_j
 関数形式 = TRUE

40

以下の表Iは、これらの変数とその定義を示す。

【 0 1 3 7 】

マイクロソフトエクセル（商標）ソフトウェアアプリケーション、ソルバーの使用は、このタスクには充分である。ソルバーが適当な最小化を確実にするよう制約を加えた。

【 0 1 3 8 】

【表 1】

表 I 変数の定義

変数名	定義
$\lambda_{j,k}$	成分 j の最も確率の高い (フローリ) 分布、通常分布スライス k の、数平均分子量の逆数
σ_j	成分 j の通常 (ガウス) 拡散関数のシグマ (分散の平方根)
w_j	成分 j の重量フラクシオン
K	正規化項 ($1.0 / \log_{10} 10$)
M_i	溶出体積スライス i における分子量
h_i	スライス i における \log_{10} (分子量) プロットの高さ
n	\log 分子量プロット中のスライス数
i	\log 分子量スライス指数 (1 から n)
j	成分指数 (1 から 3)
l, k	通常分布スライス指数
$\Delta \log_{10} M$	高さ対 $\log_{10} M$ プロットの、 $\log_{10} M$ と $\log_{10} M_{i-1}$ 間の差の平均

10

【0139】

カイ 2 乗最小化から導かれる 8 つのパラメータは、 μ_1 、 μ_2 、 μ_3 、 w_1 、 w_2 、 w_3 、 w_1 および w_2 である。3 つの要素の合計は 1 と等しくなくてはならないので、項目 w_3 は w_1 および w_2 に続いて導出される。表 I I はエクセルプログラムで使用されたソルバー制約を示す。

20

【0140】

【表 2】

表 I I 制約のまとめ

記載	制約
フラクシオン 1 の最大値	$w_1 < 0.95$ (ユーザー可変)
拡散関数の下限	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, > 0.001$ (正数でなくてはならない)
拡散関数の上限	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, < 0.2$ (ユーザー可変)
正規化フラクシオン	$w_1 + w_2 + w_3 = 1.0$

30

【0141】

ソルバルーチンはどの μ_j も約 0.005 より小さい値には動かさないため、ソルバーが適切に初期化された場合この制約を入力する必要はないが、追加の制約は $\mu_j > 0$ のみが許容される制限を含むと理解される。また、 w_j は全て正数であると理解される。この制約は、ソルバーの外で取り扱うことが可能である。 w_j が、インターバル $0 < P_1 < P_2 < 1.0$ にそった 2 つの点からの選択より生じると理解されるとき、ここで $w_1 = P_1$ 、 $w_2 = P_2 - P_1$ 、および、 $w_3 = 1.0 - P_2$ であり、つぎに P_1 および P_2 の制約は上記 w_j に要求される制約に等しい。

40

【0142】

表 I I I はオプションタブ下のソルバーセッティングを示す。

【表 3】

表 I I I : ソルバーセッティング

ラベル	値または選択
最大時間 (秒)	1 0 0 0
反復	1 0 0
精度	0 . 0 0 0 0 0 1
許容差 (%)	5
コンバージェンス	0 . 0 0 1
予測	タンジェント
派生 (Derivatives)	フォワード
サーチ	ニュートン
その他の選択全て	選択しない

10

値 μ_1 、 μ_2 、 w_1 、および w_2 の最初の予測は、観察された GPC 分布における観察された重量平均、数平均、z 平均分子量を与えるような、2 つの理想フローリ成分を仮定することにより得ることが可能である。

【数 8】

$$M_{n, GPC} = \left[w_1 \cdot \frac{1}{10^{\mu_1}} + w_2 \cdot \frac{1}{10^{\mu_2}} \right]^{-1}$$

$$M_{w, GPC} = \frac{w_1 \cdot 2 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 2 \cdot 10^{\mu_2}}{M_{n, GPC}}$$

$$M_{z, GPC} = \frac{w_1 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_2}}{M_{w, GPC}}$$

$$w_1 + w_2 = 1$$

20

【0143】

μ_1 、 μ_2 、 w_1 、および w_2 の値は、続いて算出される。小さな誤差項、 w_3 を許容するよう、および、最小化ステップのためのソルバーに入る前に、表 I I の制約を満たすように、これらは注意深く調整されるべきである。 μ_j の開始値はすべて 0 . 0 5 にセットされる。

30

【0144】

ポリマー類の選択されるフラクションを収集するための分取 GPC は、分取ポンプヘッドを装着し、3 0 0 0 マイクロリットル注入ループおよび 1 4 ミリリットルサンプル瓶により改造された Waters 1 5 0 C / A L C により行われる。カラムおよびカルーセル区画は 1 4 0 で操作された。用いられた分取 GPC カラムは、カタログ番号 1 5 1 0 5 の、1 J o r d i A s s o c i a t i e s 5 ミクロンジビニルベンゼン (DVB) カラムである。カラムの寸法は、長さ 5 0 0 mm および内径 2 2 mm であった。1, 2, 4 トリクロロベンゼンは、両方のサンプル調製にクロマトグラフ移動相として用いられた。試料は、溶媒 5 0 ミリリットル中にポリマー 0 . 1 グラムの濃度で調製された。前記溶媒は 2 0 0 ppm のブチルヒドロキシルエン (BHT) を含んだ試料の調製に用いられた。試料は、2 時間、1 6 0 で軽く攪拌して調製された。用いられた注入体積は 2 , 5 0 0 マイクロリットルであり、流速は 5 . 0 ミリリットル/分であった。

40

【0145】

約 2 0 0 ~ 3 0 0 の注入を行い、オフライン分析に適当なサンプル量を収集した。典型的なサンプル溶出範囲にわたる 8 ~ 1 2 フラクションと共に、カラム溶出範囲全てにわたり 1 6 フラクションを収集した。溶出範囲はスタートアップ中の屈折率分析により確認された。収集された溶媒フラクションは、真空コントローラモジュール V - 8 0 5 および加熱

50

浴モジュールB - 409を備えるBuch i R o t o v a p o r R - 205ユニットを用い、約50~60ミリリットル体積に濃縮された。次にフラクションは室温まで冷却され、約200ミリリットルのメタノールを加え、ポリエチレン材料が析出した。分子量分別の確認は、屈折率検知器を備える高温GPC分析により行った。GPC分析により測定されたフラクションの一般的な多分散性は、約1.1から1.4であった。

【0146】

選択されたフラクションの重量平均分子指数は、各クロマトグラフデータスライスにおける固有粘度および分子量分布から直接決定され得られた。クロマトグラフのシステムは、Viscotek差動粘度計モデル210RおよびPrecision Detector s 2角度レーザー光散乱検出器モデル2040を備えたPolymer Labora 10
toriesモデルPL - 210またはPolymer LaboratoriesモデルPL - 220のいずれかからなる。光散乱検出器の15度の角度を、分子量の算出に用いた。

【0147】

カラムおよびカルーセル区画は140 で操作された。用いられたカラムは3つのPolymer Laboratories 10ミクロン混合 - Bカラムであった。用いられた溶媒は、1, 2, 4トリクロロベンゼンであった。試料は、溶媒50ミリリットル中にポリマー0.1グラムの濃度で調製された。前記溶媒は200 ppmのブチルヒドロキシルエン(BHT)を含んだ試料の調製に用いられた。試料は、2時間、160 で軽く攪拌して調製された。用いられた注入体積は100マイクロリットルであり、流速は1.0 20
ミリリットル/分であった。

【0148】

GPCカラムセットの較正は、Polymer Laboratoriesから購入した狭分子量分布ポリスチレン標準試料を用いて行った。検出器の較正は、直鎖状ポリエチレンホモポリマーを用いて、NBS 1475をトレースできるように行った。ホモポリマー標準試料の直鎖性および組成の確認には¹³C NMRを用いた。既知の濃度および注入体積に基づく質量の検査を目的として屈折計を較正した。粘度計はNBS 1475により1.01デシリットル/グラムの値を用い較正し、光散乱検出器はNBS 1475により分子量52,000ダルトンを用い較正した。

【0149】

複数の検出器の補正を決定する系統的なアプローチは、本明細書に全体を参照により援用する、MoureyおよびBalke, Chromatography of Polymers: T. Provder, Ed.; ACS Symposium Series 521; American Chemical Society: Washington, DC, (1993) pp 180~198、および、Balkeら; T. Provder, Ed.; ACS Symposium Series 521; American Chemical Society: Washington, DC, (1993): pp 199~219の記載に矛盾しない方法で行った。3つの検出器の結果は、ポリスチレン標準試料NBS 706 (National Bureau of Standards、国家標準局)、または、ダウケミカル社ポリスチレン樹脂1683をポリスチレンカラムで 40
ポリスチレン狭標準較正カーブより較正した結果と比較した。

【0150】

検出器の位置の確認および較正は、多分散性が約3であり分子量が115,000である直鎖状ポリエチレンホモポリマーを分析して行った。得られた直鎖状ホモポリマーのマルク - ホウインクプロットの傾きは0.725から0.730の範囲内であり、分子量が30,000から600,000の間であることが確認された。確認方法は、信頼性を確かにするために、最低3つの注入を分析することを含んだ。ポリスチレン標準ピーク分子量は、前述のWilliamsおよびWardの方法を用いて、ポリエチレン分子量に変換された。ポリスチレン較正法と絶対的3検出器法との間のM_wおよびM_nの合致は、ポリエチレンホモポリマーにおいては5%以内であることが確認された。 50

【0151】

固有粘度データは本明細書に参照として援用する米国特許第4,463,598号の記載と矛盾しない方法でHaney 4-キャピラリー粘度計を用い得られた。分子量データは、Zimm (Zimm, B. H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) およびKratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)) の記載と矛盾しない方法で得られた。極限粘度および分子量の決定に用いられた全体的な注入濃度は、直鎖状ポリエチレンホモポリマーを用いた試料屈折率区域および屈折率検出器の較正により得られ、全ての試料は公称濃度からは実験誤差以内であることがわかった。クロマトグラフ濃度は、ハギンズ定数(固有粘度における濃度の影響)および第2ビリアル係数効果(分子量における濃度の影響)の必要性を排除できるほど十分に低いと想定された。

10

【0152】

コモノマーを含有する試料においては、測定された g' は長鎖分枝およびコモノマー由来の短鎖分枝の効果を表す。コポリマー成分を有するサンプルにおいては、短鎖分枝構造の寄与は、上述のScholteらの開示により除去されるべきである。短鎖分枝構造が低および高分子量成分の両方にわたって同量および一定の両方であることが証明されるようにコモノマーが組み込まれている場合、100,000から500,000の間の長鎖分枝指数の違いは、コポリマーサンプルから直接算出することが可能である。コモノマーの組込みが、低および高分子量成分の両方にわたって同量および一定の両方であることが証明できない場合、つづいて多分散性が1.4より小さい狭い分子量のフラクションを分離するために分取GPCによる分留が必要である。分取フラクションのコモノマー含有量は、 ^{13}C NMRを用いて決定する。

20

【0153】

かわりに、同一のコモノマーを有する一連の直鎖状コポリマーにおける、コモノマータイプに対する g' の較正は、コモノマーの組込みが低および高分子量成分の両方にわたって同量および一定の両方であるように示され得ない場合、コモノマー含有量を補正するために行われる。所望の分子量区間の分離フラクションの g' 値は続いて分析され、コモノマー較正関数により補正され、コモノマーの影響は g' から除去される。高分子量種における分子あたりの分枝数の推定

30

【0154】

分子あたりの長鎖分枝の数もまた、GPC法で求められた。高温GPC (HTGPC)の結果は、高温GPC光散乱 (HTGPC-LS)結果と比較された。このような測定は、単一のクロマトグラフシステムおよび注入により必要なデータを収集可能な、光散乱および濃度検出器の両方を備える較正されたGPCシステム上で、便利に記録することができる。これらの測定は、HTGPCによる分離機構が、ポリマー分子を通じて最長の連続バックボーンセグメント(すなわちバックボーン)によるものであると仮定する。ゆえに、これはHTGPCで得られる分子量が、ポリマーのバックボーン分子量(直鎖相当分子量)を生成することを仮定する。いかなるクロマトグラフデータスライスにおいても、バックボーンに加えらるる長鎖分枝の分子量の合計の平均は、HTGPC-LSで得られる絶対的分子量から、バックボーン分子量の推定量を差し引くことにより得られる。ポリマー中の高および低分子量種の間著しいコモノマー含有量の差がある場合、高分子量触媒の知見を用いてHTGPC-LS結果よりコモノマーの重量を差し引くことを要する。

40

【0155】

高分子量ポリマーに加えらるる長鎖分枝の平均分子量は、バルクポリマーの数平均分子量と同等であると仮定される(高および低分子量種を考慮して)。かわりに、長鎖分枝の平均分子量の推定は、低分子量種の重量平均分子量(逆重畳法により得られた)を低分子量種の多分散性推定値で除することにより得ることができる。ポリマー中の高および低分子量種の間著しいコモノマー含有量の差がある場合、最初に低分子量触媒のコモノマー組込みの知見を用いた数平均分子量結果より、コモノマーの差分全体の重量を加えたり差し

50

引いたりすることを要する。

【0156】

いかなるクロマトグラフスライスにおける長鎖分枝の数も、全部の長鎖分枝の分子量の合計を長鎖分枝の平均分子量で除することによって推定される。逆重畳された高分子量ピークにより計測された長鎖分枝の数を平均することにより、高分子種の長鎖分枝の平均量を決定する。GPC分離に関する仮定およびポリマーバックボーンは長鎖分枝がバックボーンセグメントの鎖末端近傍に組込まれるため延長可能であるという事実に関わらず、発明者はこの分枝の数の測定は樹脂性能を予想するために非常に有用だということを見いだした。

【0157】

本明細書に記載の実施態様のポリマー類の追加の特性は、本明細書に全体を参照により援用する、2002年3月15日にAlexander W. DeGrootらにより同時出願された「高溶融強度ポリマー類およびその製造方法」という名称の米国特許出願に開示されている。

【0158】

テトラヒドロフラン (THF)、ジエチルエーテル、トルエン、ヘキサン、およびISOPARE (Exxon Chemicalsより入手) は、純粋な乾燥窒素によるバージに続いて、活性化アルミナおよびアルミナ担持混合金属酸化物触媒 (Engelhard Corpより入手可能なQ-5触媒) を充填したダブルカラムを通過し用いられた。触媒成分の合成および取り扱いは全て、特に記載しない限りは、窒素またはアルゴンの不活性雰囲気下で厳密に乾燥され脱酸素化された溶媒を用いて、グローブボックス、高真空、またはシュレンク法のいずれかを用いて行われた。Rac- (ジメチルシリルビス (インデニル) ハフニウム ジメチルは、Albemarle Corporationから購入した。

【0159】

(C₅Me₄SiMe₂N^tBu)Ti(⁴-1, 3-ペンタジエン) (触媒 A) の合成

触媒 A は、本明細書にその特許全体の開示を参照し援用する米国特許第 5, 556, 928 号の実施例 17 に基づいて合成することができる。

【0160】

ジメチルシリル (2-メチル-s-インダセニル) (t-ブチルアミド) チタニウム 1, 3-ペンタジエン (触媒 B) の合成

触媒 B は、本明細書にその特許全体の開示を参照し援用する米国特許第 5, 965, 756 号の実施例 23 に基づいて合成することができる。

【0161】

(1) (N-(1, 1-ジメチルエチル)-1, 1-ジ-p-トリル-1-((1, 2, 3, 3a, 7a-) -3-(1, 3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデン-1-イル) シランアミナート-(2-)-N-) ジメチルチタニウム (触媒 C) の合成

【0162】

(1) ジクロロ (N-(1, 1-ジメチルエチル)-1, 1-ジ(p-トリル)-1-((1, 2, 3, 3a, 7a-) -3-(1, 3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデン-1-イル) シランアミナート-(2-)-N-) -チタニウム の調製

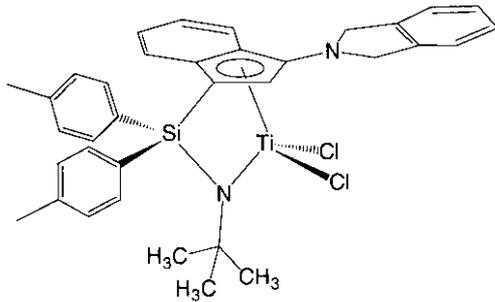
10

20

30

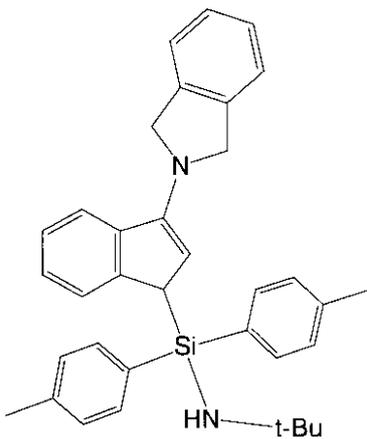
40

【化7】



(A) N - (tert - ブチル) - N - (1, 1 - p - トリル) - 1 - (3 - (1, 3 - ジヒドロ - 2 H - イソインドール - 2 - イル) - 1 H - インデニル) シリル) アミンの調製

【化8】



20 mL の THF 中に溶解した 1.70 g (5.35 mmol) の N - (tert - ブチル) - N - (1 - クロロ - 1, 1 - ジ (3 - p - トリル) シリル) アミンに、20 mL の THF 中に溶解した 1.279 g (5.35 mmol) の 1 - (1 H - 3 - インデニル) - 1 - (2, 3 - ジヒドロ - 1 H イソインドリニル) リチウム塩を加えた。付加後、その反応混合物を 9 時間攪拌した後、溶媒を減圧下で除去した。その残分を 40 mL のヘキサンで抽出し、濾過した。減圧下で溶媒を除去することにより、灰色の固体として 2.806 g の生成物を得た。

【0163】

^1H (C_6D_6) : 1.10 (s, 9H)、2.01 (s, 3H)、2.08 (s, 3H)、4.12 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 1.5 \text{ Hz}$)、4.39 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 11.1 \text{ Hz}$)、4.57 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 11.7 \text{ Hz}$)、5.55 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 2.1 \text{ Hz}$)、6.9 - 7.22 (m, 10H)、7.56 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8 \text{ Hz}$)、7.62 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$)、7.67 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8 \text{ Hz}$)、7.83 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8 \text{ Hz}$)。

^{13}C { ^1H } (C_6D_6) : 21.37、21.43、33.78、41.09、50.05、56.56、104.28、120.98、122.46、123.84、124.71、124.84、126.98、128.29、128.52、129.05、132.99、133.68、135.08、135.90、136.01、138.89、139.05、139.09、141.27、146.39、148.48。

【0164】

(B) N - (tert - ブチル) - N - (1, 1 - p - トリル) - 1 - (1, 3 - ジヒドロ - 2 H - イソインドール - 2 - イル) - 1 H - インデニル) シリル) アミン、ダイリチ

ウム塩の調製

2.726 g (5.61 mmol) の N - (tert - ブチル) - N - (1, 1 - p - トリル) - 1 - (3 - (1, 3 - ジヒドロ - 2 H - イソインドール - 2 - イル) - 1 H - インデニル) シリル) アミンを含有する 50 mL のヘキサン溶液に 7.4 mL の 1.6 M n - BuLi 溶液を加えた。この n - BuLi を付加している間に黄色い沈殿物が現れた。6 時間攪拌した後、その黄色い沈殿物をフリット上に収集し、2 x 25 mL のヘキサンで洗い、減圧下で乾燥させることにより、黄色い粉末として 2.262 g の生成物を得た。

【0165】

^1H (C_6D_6) : 1.17 (s, 9H)、2.30 (s, 6H)、4.51 (s, 4H)、6.21 (s, 1H)、6.47 (m, 2H)、6.97 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1 \text{ Hz}$)、7.15 (m, 2H)、7.23 (m, 2H)、7.50 (m, 1H)、7.81 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8 \text{ Hz}$)、8.07 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2 \text{ Hz}$)。 ^{13}C { ^1H } (C_6D_6) : 21.65、38.83、52.46、59.82、95.33、112.93、114.15、115.78、118.29、122.05、122.60、124.16、124.78、126.94、127.30、133.06、134.75、137.30、141.98、148.17。

10

【0166】

(C) ジクロロ (N - (1, 1 - ジメチルエチル) - 1, 1 - ジ - p - トリル - 1 - ((1, 2, 3, 3a, 7a -) - 3 - (1, 3 - ジヒドロ - 2 H - イソインドール - 2 - イル) - 1 H - インデン - 1 - イル) シランアミン (silanaminato) - (2 -) - N -) チタンの調製

20

乾燥箱内において、1.552 g (4.19 mmol) の $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ を 20 mL の THF 中に懸濁させた。この溶液に、30 mL の THF 中に溶解した 2.206 g (4.19 mmol) の N - (tert - ブチル) - N - (1, 1 - p - トリル) - 1 - (1, 3 - ジヒドロ - 2 H - イソインドール - 2 - イル) - 1 H - インデニル) シリル) アミン、ダイリチウム塩を 1 分以内に加えた。次いで、その溶液を 60 分間攪拌した。その後、0.76 g の PbCl_2 (2.75 mmol) を加え、その溶液を 60 分間攪拌した。次いで、減圧下で THF を除去した。その残分を先ず 60 mL のメチレンクロライドで抽出し、濾過した。減圧下で溶媒を除去することにより黒色の結晶性固体が残った。ヘキサン (30 mL) を加え、その黒色の懸濁液を 10 時間攪拌した。その固体をフリット上に収集し、30 mL のヘキサンで洗い、減圧下で乾燥させることにより、深紫色の固体として 2.23 g の所望の生成物を得た。

30

【0167】

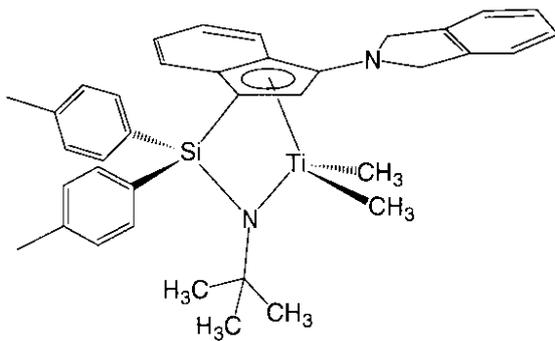
^1H (THF - d₈) : 1.40 (s, 9H)、2.46 (s, 3H)、2.48 (s, 3H)、5.07 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 12.3 \text{ Hz}$)、5.45 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 12.6 \text{ Hz}$)、5.93 (s, 1H)、6.95 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 9.0 \text{ Hz}$)、7.08 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8 \text{ Hz}$)、7.15 - 7.4 (m, 9H)、7.76 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8 \text{ Hz}$)、7.82 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5 \text{ Hz}$)、8.05 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.7 \text{ Hz}$)。 ^{13}C { ^1H } (THF - d₈) : 21.71、21.76、33.38、56.87、61.41、94.5、107.95、122.86、125.77、126.68、127.84、127.92、128.40、128.49、129.36、129.79、131.23、131.29、135.79、136.43、136.73、141.02、141.22、150.14。

40

【0168】

(2) (N - (1, 1 - ジメチルエチル) - 1, 1 - ジ - p - トリル - 1 - ((1, 2, 3, 3a, 7a -) - 3 - (1, 3 - ジヒドロ - 2 H - イソインドール - 2 - イル) - 1 H - インデン - 1 - イル) シランアミン - (2 -) - N -) ジメチルチタンの調製

【化9】



10

ドライボックス内において、0.50 gのジクロロ(N-(1,1-ジメチルエチル)-1,1-ジ-p-トリル-1-(1,2,3,3a,7a)-3-(1,3-ジヒドロ-2H-イソインドール-2-イル)-1H-インデン-1-イル)シランアミント-(2-)-N-チタン錯体(0.79 mmol)を30 mLのジエチルエーテル中に溶解した。この溶液に、1.14 mL(1.6 mmol)のMeLi(エーテル中において1.6 M)を1分間にわたって攪拌しながら一滴ずつ加えた。MeLiの付加が終わった後、その溶液を1.5時間攪拌した。減圧下でジエチルエーテルを除去し、その残分

20

を45 mLのヘキサンで抽出した。減圧下でヘキサンを除去することにより、赤い結晶性物質が得られた。この固体を約7 mLのトルエン及び2.5 mLのヘキサン中に溶解し、濾過した後、その溶液をフリーザー(-27)に2日間入れた。次いで、その溶媒をデカントし、結果として生じた結晶を冷たいヘキサンで洗い、減圧下で乾燥させることにより、156 mgの生成物を得た。

【0169】

^1H (C_6D_6) : 0.25 (s, 3H)、0.99 (3H)、1.72 (s, 9H)、2.12 (s, 3H)、2.15 (s, 3H)、4.53 (d, 2H, $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 11.7\text{ Hz}$)、4.83 (d, 2H, $^2\text{J}_{\text{H-H}} = 11.7\text{ Hz}$)、5.68 (s, 1H)、6.72 (dd, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8.6\text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.6\text{ Hz}$)、6.9-7.2 (m, 11H)、7.30 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8.6\text{ Hz}$)、7.71 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8.5\text{ Hz}$)、7.93 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.8\text{ Hz}$)、8.11 (d, 1H, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.8\text{ Hz}$)。 ^{13}C { ^1H } (C_6D_6) : 21.45、21.52、35.30、50.83、56.03、56.66、57.65、83.80、105.64、122.69、124.51、124.56、125.06、125.35、127.33、128.98、129.06、129.22、133.51、134.02、134.62、136.49、136.84、137.69、139.72、139.87、143.84。

30

【0170】

(1H-シクロペンタ[1]フェナントレン-2-イル)ジメチル(t-ブチルアミド)シランチタンジメチル(触媒D)の合成

40

触媒Dは、米国特許第6,150,297号の実施例2に従って合成することができ、その特許の開示全体が参照により本明細書に組み入れられる。

rac-[ジメチルシリルビス(1-(2-メチル-4-フェニル)インデニル)]ジルコニウム(1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン)(触媒E)の合成

触媒Eは、米国特許第5,616,664号の実施例15に従って合成することができ、その特許の開示全体が参照により本明細書に組み入れられる。

rac-[1,2-エタンジイルビス(1-インデニル)]ジルコニウム(1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン)(触媒F)の合成

触媒Fは、米国特許第5,616,664号の実施例11に従って合成することができ

50

る。

【0171】

ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルの合成

ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドは、ボウルダー・サイエンティフィック(Boulder Scientific)社から購入することができる。乾燥箱内において、12.00gのビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを、8オンスのジャーに入った100mLのジエチルエーテル中に溶解した。THF(アルドリッチ・ケミカル社(Aldrich Chemical Company)から入手可能)中の20.765mLの3.0Mメチルマグネシウムクロライドを、攪拌しながら注射器を介して一滴ずつ加えた。30分間攪拌した後、真空下で揮発分を除去した。その残分をヘキサンで抽出し、セライト(Celite)を通じて濾過した。ヘキサンを真空下で取り除くことにより茶色の液体が得られ、その液体を¹H及び¹³C NMR分光法により同定した。収量は7.6gであった。

10

【0172】

(N-(1,1-ジメチルエチル)-1,1-ジメチル-1-((1,2,3,3a,7a)-)-3-(1-ピロリジニル)-1H-インデン-1-イル)シランアミン(2-)-N(2,3,4,5)-2,4-ペンタジエン)チタン(触媒G)の合成

触媒Gは、国際特許第98/06727号の実施例2.1に従って合成することができ、その特許の開示全体が参照により本明細書に組み入れられる。

アルメニウム(Armeenium)ボレート[メチルビス(水素化獣脂(tallow)アルキル)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]の合成

アルメニウムボレートは、その開示全体が参照により本明細書に組み入れられる米国特許第5,919,983号の実施例2に従って、アルメニウム(ARMEEN)(登録商標)M2HT(アクゾ・ノーベル(Akzo-Nobel)社から入手可能)、HCl、及びLi[B(C₆F₅)₄]から調製することができる。

20

【0173】

酸化防止剤/安定剤添加剤溶液の調製:この添加剤溶液は、6.66gのイルガホス(Irgaphos)168と3.33gのイルガノックス(Irganox)1010を500mLのトルエン中に溶解することにより調製した。従って、この溶液の濃度は、溶液1mL当たり合計20mgの添加剤が含まれていることとなる。

30

【0174】

一般的な1ガロン溶液セミ-バッチ・リアクターによるエチレン/1-オクテン共重合手順

エチレンとオクテンの溶液セミ-バッチ・リアクターによる共重合は、制御用コンピューターと幾つかのインレット弁及び出力弁と共に、機械的なスターラーと、リアクター内部の温度を制御するために加熱または冷却することができる循環伝熱流体を伴うジャケット、内部熱電対、及び圧力変換器を備えた1ガロン用の金属製オートクレーブ・リアクター内で実施される。圧力と温度は、この重合反応の間、連続的にモニタリングされる。計量された量の1-オクテンが、溶媒として約1442gのイソパー(Isopar)Eを含有するリアクターに加えらる。リアクターは、攪拌(典型的には約1,000rpmかそれ以上)しながら反応温度にまで加熱され、その後、溶媒が飽和するまで、望ましい圧力のエチレンで加圧される。その活性触媒は、リアクターに都合よく加えることができる合計体積(典型的には10-20mL)にするための付加的な溶媒と共に、適切な触媒、共触媒、及び(望ましい場合には)何らかのスカベンジャー成分の溶液を注入することにより、乾燥箱内で調製される。望ましい場合には、スカベンジャー(典型的には、アルミニウムアルキル、アルモキサン、もしくは他のアルキル-アルミニウム化合物)の一部は、この活性触媒溶液への付加に先立って、リアクターに別々に加えられてよい。その後、この活性触媒溶液は、注射器で触媒付加ループへ移され、高圧溶媒の流れを用いて、約4分にわたってリアクター内へ注入される。圧力を一定に維持するという必要性に応じてエチレンを供給しながら、望ましい時間の間、重合を進行させる。この反応中に消費され

40

50

るエチレンの量は、質量流量計を用いてモニタリングされる。望ましい重合時間の終了直後、そのポリマー溶液は、次いで、底部弁を用いて、リアクターから加熱された移送ラインを通じ、触媒抑止剤として作用する10 - 20 mLのイソプロパノールを含有する窒素パージされたガラス製のケトルに投入される。上述の添加剤溶液のアリコートがこのケトルに加えられ、そして、その溶液が十分に攪拌される（使用される添加剤の量は、重合中に消費されるエチレンの合計量に基づいて選択され、典型的には、約1000 - 2000 ppmのレベルが目標となる）。そのポリマー溶液をトレー内に投入して夜通し空気乾燥した後、2日間にわたって真空オープン内で十分に乾燥させる。それらのポリマーの重量を記録し、遷移金属1グラム当たりのポリマーのグラム数として効率を計算する。エチレンとアルファ・オレフィンとの重合はかなり発熱性であるため、通常、活性触媒が加えられた後には、反応溶液の温度上昇（発熱）が観測される。プロセス制御用コンピューターを用いて、リアクターのジャケットを冷却することにより、重合反応中の反応温度を比較的一定に保つことができるが、特に比較的速い重合初期速度を有する触媒に対しては、通常、設定点からの幾分かの逸脱が観測される。セミ・バッチ・リアクターに活性触媒を加えすぎた場合には、発熱がかなり大きくなり、モノマー濃度、特にエチレン濃度が平衡濃度から有意に逸脱することがある。そのポリマーの分子量とモノマー取込みはエチレン濃度に大きく依存しているため、この発熱を制御することが重要である。ここで報告されているセミ・バッチ・リアクターによる重合の場合には、その発熱が一般的に5%かそれ未満に保たれた。様々な触媒は、それらの重合速度が有意に異なっており、従って、発熱量が有意に異なっている。その発熱は、触媒の付加量または付加速度を調節することにより制御することができる。

【0175】

実施例 1

触媒 A を用いるエチレンと 1 - オクテンの共重合

上述の一般的な溶液セミ・バッチ・リアクターによる重合手順を用いて、25 gの1 - オクテンを1442 gのイソパー - E (ISOPAR - E) と共に加えた。これを165 に加熱し、約169 psiの全リアクター圧力においてエチレンで飽和した。触媒溶液は、6 μ モルのTi、7.2 μ モルのアルメエニウムボレート、及び30 μ モルのAlを与えるべく触媒A、アルメエニウムボレート、及びMMAO - 3Aの溶液を組み合わせることにより調製された。上述の一般的な手順で説明されているようにして、その触媒溶液をリアクターに加えた。1.7分の反応時間後、底部弁を開き、そのリアクターの内容物を、イソプロパノールを含有するガラス製のケトルに移した。上述の添加剤溶液を加え、そのポリマー溶液を攪拌して十分に混合した。その内容物をガラス製の受け皿に注ぎ、フード内で夜通し冷却したまま放置し、真空オープン内で2日間乾燥させた。その単離されたポリマーの収量は46.4 gであった。この生成物の密度は0.9225 g/mLであり、メルトインデックスは48であり、Mwは36,900であり、Mnは13,900であった。¹H NMR分析は、1,000 C当たり0.175個のビニル基があり、1,000 C当たり0.402個のシス及びトランスがあり、1,000 C当たり0.610個のビニリデンがあったことを示したが、これは、 R_v が0.18であることを意味している。オクテンのモル%は4%であった。

【0176】

実施例 2

触媒 B を用いるエチレンと 1 - オクテンの共重合

上述の一般的な溶液セミ・バッチ・リアクターによる重合手順を用いて、25 gの1 - オクテンを1442 gのイソパー - E と共に加えた。これを165 に加熱し、約166 psiの全リアクター圧力においてエチレンで飽和した。触媒溶液は、6 μ モルのTi、7.2 μ モルのアルメエニウムボレート、及び30 μ モルのAlを与えるべく触媒B、アルメエニウムボレート、及びMMAO - 3Aの溶液を組み合わせることにより調製された。上述の一般的な手順で説明されているようにして、その触媒溶液をリアクターに加えた。3分の反応時間後、底部弁を開き、そのリアクターの内容物を、イソプロパノールを

有するガラス製のケトルに移した。上述の添加剤溶液を加え、そのポリマー溶液を攪拌して十分に混合した。その内容物をガラス製の受け皿に注ぎ、フード内で夜通し冷却したまま放置し、真空オープン内で2日間乾燥させた。その単離されたポリマーの収量は38gであった。この生成物の密度は0.9168 g/mLであり、メルトインデックスは1.6であり、 M_w は73,400であり、 M_n は27,500であった。 ^1H NMR分析は、1,000C当たり0.079個のビニル基があり、1,000C当たり0.2045個のシス及びトランスがあり、1,000C当たり0.1337個のビニリデンがあったことを示し、そして、 R_v が0.19であることを示した。オクテンのモル%は3%であった。

【0177】

実施例3

触媒Cを用いるエチレンと1-オクテンの共重合

上述の一般的な溶液セミ・バッチ・リアクターによる重合手順を用いて、25gの1-オクテンを1442gのイソパー-Eと共に加えた。これを165に加熱し、約166psiの全リアクター圧力においてエチレンで飽和した。触媒溶液は、1.5μモルのTi、1.8μモルのアルメエニウムボレート、及び7.5μモルのAlを与えるべく触媒C、アルメエニウムボレート、及びMMAO-3Aの溶液を組み合わせることにより調製された。上述の一般的な手順で説明されているようにして、その触媒溶液をリアクターに加えた。2.6分の反応時間後、底部弁を開き、そのリアクターの内容物を、イソプロパノールを含有するガラス製のケトルに移した。上述の添加剤溶液を加え、そのポリマー溶液を攪拌して十分に混合した。その内容物をガラス製の受け皿に注ぎ、フード内で夜通し冷却したまま放置し、真空オープン内で2日間乾燥させた。その単離されたポリマーの収量は31.3gであった。この生成物の密度は0.9109 g/mLであり、メルトインデックスは0.084であり、 M_w は168,000であり、 M_n は72,400であった。 ^1H NMR分析は、1,000C当たり0.034個のビニル基があり、1,000C当たり0.0967個のシス及びトランスがあり、1,000C当たり0.0464個のビニリデンがあったことを示し、そして、 R_v が0.19であることを示した。オクテンのモル%は3%であった。

【0178】

実施例1、2、及び3から得られた結果は、これらの実施例で説明されている反応条件下において、触媒A、B、及びCがすべて実質的に同じオクテン取込み率を有していることを示している。触媒Cと触媒Bの M_w の比(M_{wH}/M_{wL})は2.29である。これらの実施例において説明されている反応条件における触媒Cと触媒Aの M_w の比(M_{wH}/M_{wL})は4.55である。触媒Bと触媒Aの M_w の比(M_{wH}/M_{wL})は1.99である。これらの実施例は、特定の触媒(このケースでは触媒B)が、もう一方の触媒の選び方によって、低い M_w の触媒にも高い M_w の触媒にもなり得る様子を示している。

【0179】

実施例4

rac-(ジメチルシリルビス(インデニル)ハフニウムジメチルを用いるエチレンと1-オクテンの共重合

上述の一般的な溶液セミ・バッチ・リアクターによる重合手順を用いて、25gの1-オクテンを1442gのイソパー-Eと共に加えた。これを165に加熱し、約166psiの全リアクター圧力においてエチレンで飽和した。触媒溶液は、4.5μモルのHf、5.4μモルのアルメエニウムボレート、及び22.5μモルのAlを与えるべくrac-ジメチルシリルビス(インデニル)ハフニウムジメチル、アルメエニウムボレート、及びMMAO-3Aの溶液を組み合わせることにより調製された。上述の一般的な手順で説明されているようにして、その触媒溶液をリアクターに加えた。2.1分の反応時間後、底部弁を開き、そのリアクターの内容物を、イソプロパノールを含有するガラス製のケトルに移した。上述の添加剤溶液を加え、そのポリマー溶液を攪拌して十分に混合した。その内容物をガラス製の受け皿に注ぎ、フード内で夜通し冷却したまま放置し、真空オ

10

20

30

40

50

ーブン内で2日間乾燥させた。その単離されたポリマーの収量は68.8gであった。この生成物の密度は0.9038g/mLであり、メルトインデックスは246であり、Mwは25,300であり、Mnは8,900であった。¹H NMR分析は、1,000C当たり0.171個のビニル基があり、1,000C当たり1.09個のシス及びトランスがあり、1,000C当たり0.832個のビニリデンがあったことを示し、そして、 R_v が0.08であることを示した。この実施例は、実施例1-3における触媒よりも実質的に低い R_v を有する触媒の同定を示している。

【0180】

実施例5

触媒Dを用いるエチレンと1-オクテンの共重合

上述の一般的な溶液セミ・バッチ・リアクターによる重合手順を用いて、25gの1-オクテンを1442gのイソパー-Eと共に加えた。これを165に加熱し、約166psiの全リアクター圧力においてエチレンで飽和した。触媒溶液は、4.5μモルのTi、5.4μモルのアルメエニウムボレート、及び22.5μモルのAlを与えるべく触媒D、アルメエニウムボレート、及びMMAO-3Aの溶液を組み合わせることにより調製された。上述の一般的な手順で説明されているようにして、その触媒溶液をリアクターに加えた。2.2分の反応時間後、底部弁を開き、そのリアクターの内容物を、イソプロパノールを含有するガラス製のケトルに移した。上述の添加剤溶液を加え、そのポリマー溶液を攪拌して十分に混合した。その内容物をガラス製の受け皿に注ぎ、フード内で夜通し冷却したまま放置し、真空オーブン内で2日間乾燥させた。その単離されたポリマーの収量は50.6gであった。この生成物の密度は0.8865g/mLであり、メルトインデックスは750であり、Mwは15,200であり、Mnは7,000であった。¹H NMR分析は、1,000C当たり0.380個のビニル基があり、1,000C当たり0.972個のシス及びトランスがあり、1,000C当たり0.955個のビニリデンがあったことを示し、そして、 R_v が0.16であることを示した。

【0181】

実施例6

一般的な1ガロン連続溶液エチレン/1-オクテン共重合手順

温度制御用のジャケットと内部熱電対とを備えた1ガロン用のリアクターに、精製されたイソパー-E溶媒、エチレン、水素、及び1-オクテンを供給する。リアクターに供給される溶媒は質量流量制御装置で測定される。可変速隔膜ポンプが、その溶媒流量を制御し、リアクターへの溶媒圧力を高める。1-オクテンの供給は質量流量計で測定され、その流量が研究用制御弁(Research Control Valve)によって制御される。そのオクテンは、溶媒ポンプの吸引部における溶媒流と混合され、溶媒と共にリアクターへポンピングされる。そのポンプの吐出部では、側流が取られ、触媒注入ライン及びリアクターの攪拌機に対するフラッシュ・フローがもたらされる。残りの溶媒はエチレン及び水素と混ぜ合わされ、リアクターへ送給される。そのエチレン流は、質量流量計で測定され、研究用制御弁で制御される。質量流量制御装置を用いて、水素がエチレン制御弁のアウトレットにおけるエチレン流に送給される。溶媒/モノマーの温度は、リアクターへ入る前に、熱交換器を使用することにより制御される。この流れはリアクターの底部に入る。それらの触媒成分溶液は、ポンプ及び質量流量計を用いて計量され、触媒フラッシュ溶媒と混ぜ合わされる。この流れは、モノマー流とは異なるポートでリアクターの底部に入る。リアクターは、激しく攪拌しながら、450psigでリキッド-フル運転を行う。プロセスの流れは、底部から始まって上部から出る形態である。リアクターからのすべての出口ラインは、スチームトレースされており、絶縁されている。重合は少量の水を加えることにより停止され、この時点で他の添加剤及び安定剤を加えることができる。その流れは、溶媒/ポリマー混合物を加熱するため、固定混合機及び熱交換器を通じて流れる。その溶媒と未反応のモノマーは減圧下で除去され、そして、その生成物は、揮発成分除去押出機を用いる押出しにより回収される。その押し出されたストランドは、水の下で冷却され、ペレットの形態に切り刻まれる。リアクターの操作は、プロセス制御用コ

10

20

30

40

50

ンピューターで制御される。

【0182】

触媒Aと触媒Cを用いるエチレン/1-オクテン重合

上で概要説明されている1ガロン連続溶液重合のための一般的な手順を用いた。触媒Aからの10.29ppmのTiと触媒Cからの1.71ppmのTiを含有する触媒溶液を調製し、4L用の触媒保管タンクに加えた。この溶液を、合計のTi:B:Alの比が1:1.2:6となるように、連続的な流れにおいて、イソパーE中におけるアルメエニウムポレート含有溶液の連続的な流れ、及び、イソパーE中におけるMMAO-3A溶液の連続的な流れと混ぜ合わせた。この活性触媒溶液は、リアクター温度を約160に維持し、且つ、95%のエチレン転化率を保つのに十分な速度でリアクターに連続的に供給された。そのポリマー溶液をリアクターの出口から連続的に取り出し、ポリマー溶液の各部に対して100ppmの水とポリマー安定剤(即ち、ポリマー1部当たり2333ppmのイルガホス168及び1168ppmのイルガノックス1010)を含有する溶液と接触させた。結果として生じたその出口の流れを混合し、熱交換器内で加熱し、そして、その混合物をセパレーターに導入して、その溶融ポリマーを溶媒及び未反応のモノマーから分離した。結果として得られたその溶融ポリマーを押し出し、水浴で冷却した後、ペレットの形態に細かく切断した。この実施例の場合、エチレン濃度は、重量で、全リアクター内容物の約0.8%であり、ポリマー濃度は、重量で、リアクター内容物の約16%であり、そして、リアクターに加えられた水素の量は、重量で、0.14ppmであった。それらの生成物サンプルは、1時間の一定期間にわたって収集され、その時間後、各サンプル(一般的には、1時間当たり約5ポンド)に対してメルトインデックスと密度が決定された。合計で10個の1時間毎のサンプルが収集された。重合条件と結果として得られたポリマーの物理的特性に関する概要が表Iに示されている。表Iにおける効率、ポリマー密度、 I_2 、及び I_{10}/I_2 の値は、10個の各1時間毎のサンプルのそれぞれに対する個別的な値を平均した結果である。

10

20

【0183】

実施例7-9

実施例7-9は、以下の表Iで別な具合に述べられている点を除き、実施例6と同様に実施された。実施例7では、13個の1時間毎のサンプルが収集された。実施例8では、10個の1時間毎のサンプルが収集され、そして、実施例9では、7個の1時間毎のサン

30

【0184】

【表 4】

表 I - 重合条件及び結果として得られたポリマーの特性

実施例	温度 (°C)	エチレンの流量 (lb./hr)	溶媒の流量 (lb/hr)	オクテンの流量 (lb/hr)	H ₂ の流量 (scm)	エチレンの転化率 (%)
6	160.3	5.00	27.00	0.86	22.6	95.0
7	160.3	5.00	27.00	0.86	23.6	94.8
8	159.9	5.00	27.00	0.93	47.0	94.8
9	160.6	5.00	27.00	0.78	4.0	96.0

10

実施例	触媒 A/触媒 C の ppm 単位の Ti 量	効率 (g/1g の Ti)	生産速度 (lb/hr)	ポリマーの密度 (g/ml)	I ₂	I ₁₀ /I ₂
6	10.29/1.71	1,570,095	5.22	0.9221	0.61	18.3
7	10.29/1.71	1,505,411	5.20	0.9223	0.73	17.8
8	8.3/3.7	1,603,527	5.22	0.9214	0.65	15.0
9	11.0/1.0	966,089	5.02	0.9221	0.70	18.3

実施例	エチレンの Wt %	ポリマーの Wt %	ppm 単位における H ₂ のリアクター供給量	M _w	M _n
6	0.76	15.89	0.14	83,600	19,200
7	0.79	15.82	0.14	85,300	19,700
8	0.79	15.85	0.28	84,100	17,600
9	0.61	15.31	0.02	79,800	20,300

20

【0185】

実施例 10 - 13

実施例 10 では、実施例 6 から得られた一連の 10 個の連続的な溶液重合による 1 時間毎のサンプルを混ぜ合わせて一緒に混合し、一つの大きなサンプル (約 50 ポンド) にした。実施例 11 は、実施例 7 から得られた 1 時間毎のサンプルを混ぜ合わせた結果である。実施例 12 は実施例 8 から得られた 1 時間毎のサンプルを混ぜ合わせた結果であり、そして、実施例 13 は実施例 9 から得られた 1 時間毎のサンプルを混ぜ合わせて混合した結果である。個々のサンプルを混ぜ合わせる前に、各 1 時間毎のサンプルに対して GPC が取得された。各 GPC は、ポリマーのスプリット (split) (高 M_w ポリマーの重量フラクション (weight fraction))、及び各ポリマー成分に対する M_w の推定値を得るべくデコンポリューションされた。それらの平均スプリットと平均デコンポリューション M_w 及び M_n が以下の表 II に示されている。

30

【0186】

【表 5】

表 II - デコンポリューションされたポリマー特性

40

実施例	スプリット	高 MW フラクションの M _w	高 MW フラクションの M _n	低 MW フラクションの M _w	低 MW フラクションの M _n	M _{wH} /M _{wL}
10	0.34	201,000	84,500	39,700	16,400	5.06
11	0.31	205,000	88,100	39,500	15,300	5.19
12	0.50	158,000	68,400	27,100	10,600	5.83
13	0.17	254,000	116,000	52,500	17,600	4.84

【0187】

実施例 10 - 13 から得られたエチレン / 1 - オクテンインターポリマーを数多くの技術により特徴付けした。表 III は、この研究で得られた 4 種類のポリマーの物理的特性

50

をまとめたものである。また、表 I I I には、比較のため、ザ・ダウ・ケミカル社 (The Dow Chemical Company) から入手可能な商業的フリー・ラジカル LDPE 樹脂である LDPE 682I 及び LDPE 170A に対するデータも含まれている。

【0188】

【表6】

表 I I I - ポリマー特性表示データ

樹脂		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 10	LDPE 682I	LDPE 170
密度	grams/cc	0.9227	0.9218	0.9224	0.9226	0.9211	0.9225
I ₁		3.53	2.49	3.64	2.70	2.38	2.96
I ₁₀	g/10 min	12.63	9.31	12.85	11.05	8.25	9.86
I ₂	g/10min	0.7287	0.6758	0.6714	0.6805	0.6923	0.5643
I ₁₀ /I ₂	-	17.3	13.8	19.1	16.2	11.9	17.5
GPC データ							
Mw	-	83,600	84,100	79,800	85,300	84,000	91,700
Mp	-	37,500	32,800	43,200	40,200	61,300	56,500
Mn	-	19,200	17,600	20,300	19,700	25,300	17,000
Mw/Mn	-	4.35	4.78	3.93	4.33	3.32	5.39
FTIR による不飽和							
1000C 当たりのメチルの 個数 (FTIR)	-	8.59	8.99	8.37	8.19	16.98	19.13
1000C 当たりのトランス の個数 (FTIR)	-	0.239	0.152	0.306	0.228	0.014	0.012
1000C 当たりビニルの個 数 (FTIR)	-	0.11	0.10	0.11	0.11	0.02	0.1850
成分の重量%	%	7.74	8.02	7.50	7.36	-	-
熔融強度	cN	5.0	5.0	5.0	5.0	18.0	
DSC-冷却							
ピーク	C	102.40	101.00	102.55	102.48	96.99	96.55
熱溶解	J/g	146.10	147.90	147.10	146.10	139.60	139.60
DSC-加熱							
1 ピーク	C	115.32	114.50	115.29	115.80	111.70	112.18
熱溶解	J/g	150.40	152.30	152.90	146.60	146.30	146.20
クリスタフ (CRYSTAF)							
ピーク	C	89.8	69.8	69.9	70.7	88.9	77.0
パーセント	%	1.7	3.0	2.7	2.2	1.3	3.9
高密度	%	97.7	93.9	95.9	95.1	98.4	95.9
アトレフ (ATREF)							
1 ピーク	C	88.0	87.0	85.0	88.0	84.0	80.0
パーセント	%	12.4	12.9	8.1	9.6	14.0	9.6
高密度	%	82.9	82.7	64.5	81.9	80.5	63.3
ずり粘度							
Eta (0.1000 Hz)	ポアズ (poise)	2.10E+05	1.51E+05	2.28E+05	1.68E+05	1.57E+05	2.04E+05
Eta (0.1585 Hz)	poise	1.80E+05	1.34E+05	1.94E+05	1.44E+05	1.44E+05	1.77E+05
Eta (0.2512 Hz)	poise	1.52E+05	1.16E+05	1.63E+05	1.21E+05	1.30E+05	1.52E+05
Eta (0.3981 Hz)	poise	1.27E+05	9.93E+04	1.36E+05	1.00E+05	1.16E+05	1.28E+05
Eta (0.6310 Hz)	poise	1.05E+05	8.37E+04	1.12E+05	8.27E+04	1.01E+05	1.06E+05
Eta (1.0000 Hz)	poise	8.62E+04	6.99E+04	9.22E+04	6.75E+04	8.68E+04	8.63E+04
Eta (1.5850 Hz)	poise	7.05E+04	5.80E+04	7.53E+04	5.50E+04	7.33E+04	6.96E+04
Eta (2.5120 Hz)	poise	5.74E+04	4.79E+04	6.11E+04	4.46E+04	6.10E+04	5.56E+04
Eta (3.9813 Hz)	poise	4.66E+04	3.94E+04	4.94E+04	3.60E+04	5.00E+04	4.39E+04
Eta (6.3101 Hz)	poise	3.78E+04	3.23E+04	3.96E+04	2.89E+04	4.04E+04	3.43E+04
Eta (10.001 Hz)	poise	3.02E+04	2.63E+04	3.17E+04	2.30E+04	3.22E+04	2.67E+04
Eta (15.850 Hz)	poise	2.41E+04	2.12E+04	2.52E+04	1.83E+04	2.54E+04	2.05E+04
Eta (25.121 Hz)	poise	1.91E+04	1.70E+04	2.00E+04	1.44E+04	1.98E+04	1.57E+04
Eta (39.813 Hz)	poise	1.51E+04	1.35E+04	1.58E+04	1.13E+04	1.52E+04	1.19E+04
Eta (63.101 Hz)	poise	1.18E+04	1.05E+04	1.25E+04	8.82E+03	1.16E+04	8.94E+03
Eta (100.00 Hz)	poise	9.22E+03	8.11E+03	9.79E+03	6.82E+03	8.75E+03	6.68E+03

【0189】

図 2 A 及び 2 B は、実施例 10 - 13 の 4 種類のエチレンインターポリマー並びに LDPE 682I 及び LDPE 170 のそれぞれに対するずり粘度データをプロットしたものである。各ポリマーに対するずり粘度データは、レオメトリクス (Rheometrics) ・メカニカル・スペクトロメーター (モデル RMS 800) から得られた。各サンプルに対する動的ずり粘度は、ずり速度の関数として測定された。上述の RMS 8

10

20

30

40

50

00は230で使用された。ひずみパーセントは10%であって、それはリニアな粘弾性領域にあり、そして、窒素パージ下における0.1 - 100 rad / 秒の範囲の周波数掃引を用いた。平行なプレートを、それらが約1.5 mmから約2 mmのギャップを有するように配置した。図2 A及び2 Bに示されているように、実行番号1 - 4から得られた4種類のポリマーのレオロジー的振る舞いは、LDPE 6821及びLDPE 170と実質的に同様であった。これは、それらのインターポリマーが、同様なメルトインデックス及び密度の低密度ポリエチレンと実質的に同様な加工特性を有していることを示唆している。

【0190】

実行番号11 - 13のエチレンインターポリマーの溶融強度は、比較用のLDPE 621、LDPE 5271、及びLDPE 5291と共に、以下で説明されている手順に従って測定された。溶融強度の測定は、インストロン (Instron) キャピラリー・レオメーターに取り付けられたゲットフェルト・レオテンス (Goettfert Rheotens) で実施された。ポリマー溶融体は、毛管直径が2.1 mmで縦横比 (毛管長さ / 毛管半径) が20の毛管押型 (平坦押型、角度180度) を通じて一定のプランジャー速度で押し出された。従って、そのポリマー溶融体は、一定の見掛け壁ずり速度を受けた。その後、この押し出された溶融体は、毛管の出口から100 mmの距離に位置する一対の鋸歯付きホイールで引き伸ばされた。ホイールの回転速度は、そのドロウダウン力をモニタリングしながら、時間と共に直線的に高められた。溶融強度は、ストランドが破壊する前のプラトー力 (cN) として報告された。溶融強度測定では以下の条件を用いた。

【0191】

温度 = 190

プランジャー速度 = 0.423 mm / s

ホイール加速度 = 2.4 mm / s / s

毛管直径 = 2.1 mm

毛管長さ = 42 mm

パレル直径 = 9.52 mm

【0192】

図3は、これらのポリマーに対する溶融強度曲線を示している。この図の実行番号1は実施例11に対応しており、実行番号2は実施例12に対応しており、そして、実行番号3は実施例13に対応している。図3から分かるように、実施例11 - 13のエチレンインターポリマーの溶融強度は、低密度ポリエチレンの溶融強度よりも低い。

単純バブル押し出し法により、これらのエチレンインターポリマー並びに比較用の低密度ポリエチレンからインフレート (blown) フィルムが作成された。慣用の単純バブル押し出し法 (高温インフレートフィルムプロセスとしても知られている) は、例えば、Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer、第3版、John Wiley and Sons、New York、1981年、Vol. 16、pp. 416 - 417、及び、Vol. 18、pp. 191 - 192) で説明されており、それらの開示は参照により本明細書に組み入れられる。表IVは、それらのポリマーから得られたフィルム製造データをまとめたものである。

【0193】

【表 7】

表 I V-フィルム製造データ

樹脂		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 10	LDPE 6821	LDPE 170
密度	grams/cc	0.9227	0.9218	0.9224	0.9226	0.9211	0.9225
I ₅		3.53	2.49	3.64	2.70	2.38	2.96
I ₁₀	g/10 min	12.63	9.31	12.85	11.05	8.25	9.86
I ₂	g/10min	0.7287	0.6758	0.6714	0.6805	0.6923	0.5643
I _{10/12}	-	17.3	13.8	19.1	16.2	11.9	17.5
巻き取り速度		50.2	50.3	50.4	50.3	45.4	50.3
FLH	in	11	11	11	11	11	11
押出機の設定		50	54	50	50	50	50
アンプス (Amps)		29	27	28	30	30	22
TPM		430	429	428	430	429	458
レイフラット (Layflat)	in	12	12	12	12	12	12
厚み (ゲージ)	mil	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
単層フィルムデータ							
透明度	% trans.	96.5	95.7	96.6	93.5	88.1	87.2
光沢 20	-	52.23	53.02	51.85	43.95	47.74	30.48
光沢 45	-	60.51	60.21	61	58.29	70.57	59.57
曇り (Haze)	%	8.67	8.80	8.22	9.193	5.803	9.577
ダート A	grams	194	232	176	190	132	104
ダート B	grams	126	134	112	114	100	100
エレメンドルフ引裂き (Elmendorf Tear) A CD	grams	625.6	758.4	579.2	596.8	254.4	148.8
Elmendorf Tear A MD	grams	201.6	305.6	132.8	190.4	128.0	124.8
Elmendorf Tear B CD	grams	704.0	760.0	622.4	728.0	190.4	107.2
Elmendorf Tear B MD	grams	225.6	254.4	142.4	164.8	120	97.6
Norm. Elm. Tear A CD	grams/mil	406.2	463.7	378.6	380.2	157.7	99.4
Norm. Elm. Tear A MD	grams/mil	127.9	204.8	89.8	116.1	74.7	86.1
Norm. Elm. Tear B CD	grams/mil	434.3	528.8	433.7	482.0	155.4	71.1
Norm. Elm. Tear B MD	grams/mil	145.0	254.4	92.19	104.13	69.47	67.0
CD 1% セカント (Secant)	psi	36518.46	31697.12	35788.58	34909.26	30444.14	33276.52
CD 2% Secant	psi	30559.16	26707.56	29580.72	29388.9	26257.58	28666.24
MD 1% Secant	psi	33759.6	30164.16	33517.68	31673.16	25802.62	30126.68
MD 2% Secant	psi	28649.08	25965.7	28452.58	27587.1	22998.68	26521.04
破壊荷重 (Break Load)	lbs.	15	16	13.64	15.3	12.82	8.26
伸び (Elongation)	in	4.98	5.52	4.52	4.84	2.92	2.36
破壊エネルギー (Energy to Break)	in-lbs.	41.754	48.804	34.752	41.262	19.868	10.41
ピーク荷重 (Peak Load)	lbs.	14.994	15.994	13.634	15.296	12.806	8.248
破壊 (Puncture)	ft.-lbs./cu. in.	169.16	202.42	142.16	167.38	74.92	48.06
破壊厚み (Puncture Thickness)	mil	1.64	1.6	1.62	1.64	1.76	1.44
CD % 伸び (Elongation)	%	781.88	754.94	781.36	751.82	659.4	617.36
CD 破壊荷重 (Break Load)	lbf.	9.16	9.38	8.74	9.08	6.5	4.64
CD 破断伸び (Elongation @ Break)	in.	15.62	15.1	15.62	15.04	13.18	12.36
CD 破壊エネルギー (Energy to Break)	in.-lb.	62.836	56.184	61.612	59.21	45.562	31.722
CD 厚み (Thickness)	mil	1.368	1.184	1.312	1.348	1.496	1.216
CD 靱性 (Toughness)	ft.-lbs./cu. in.	3827.254	3953.284	3912.034	3660.764	2540.238	2176.178
CD 極限引っ張り (Ultimate Tensile)	psi	6711.9	7925.8	6658.36	6729.14	4352.1	3822.42

10

20

30

40

樹脂		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 10	LDPE 6821	LDPE 170
密度	grams/cc	0.9227	0.9218	0.9224	0.9226	0.9211	0.9225
I_5		3.53	2.49	3.64	2.70	2.38	2.96
I_{10}	g/10 min	12.63	9.31	12.85	11.05	8.25	9.86
I_2	g/10min	0.7287	0.6758	0.6714	0.6805	0.6923	0.5643
I_{10}/I_2	-	17.3	13.8	19.1	16.2	11.9	17.5
CD 降伏荷重 (Yield Load)	lbf.	2.52	2.1	2.44	2.48	2.4	2
CD 降伏強さ (Yield Strength)	psi	1831.74	1778.2	1848.74	1836.4	1610.88	1640.52
CD 降伏歪 (Yield Strain)	%	14.624	14.62	14.574	14.614	15.234	14.588
MD % Elongation	%	635.5	643.88	663.08	645.48	365.88	349.88
MD 破壊荷重 (Break Load)	lbf.	9.28	10.22	9.04	9.86	6.86	5.1
MD 破断伸び (Elongation @ Break)	in.	12.72	12.86	13.26	12.9	7.3	7
MD 破壊エネルギー (Energy to Break)	in.-lb.	58.104	59.438	61.346	61.676	37.076	27.388
MD 厚み (Thickness)	mil	1.348	1.272	1.28	1.312	1.428	1.224
MD 靱性 (Toughness)	ft.-lbs./cu. in.	3594.442	3893.31	4000.144	3908.07	2165.65	1866.58
DMD 極限引っ張り (Ultimate Tensile)	psi	6889.28	8037.54	7076.54	7502.48	4786.9	4167.2
MD 降伏荷重 (Yield Load)	lbf.	2.36	2.22	2.28	2.34	2.5	2.12
MD 降伏強さ (Yield Strength)	psi	1756.3	1746.26	1782.8	1783.28	1740.08	1738.36
MD 降伏歪 (Yield Strain)	%	14.778	14.77	15.226	14.802	15.292	14.97
収縮 (Shrinkage)							
MD (1)	%	74.4	74.4	76.9	74.4	79.3	77.4
MD (2)	%	73.4	73.9	76.4	75.4	79.8	78.3
CD (1)	%	21.8	29.1	25.2	25.2	19.3	25.2
CD (2)	%	24.2	24.2	24.2	24.2	19.8	25.7
単層加熱シール (Monolayer Heat Seal)							
110	lbf.	0.04	0.066	0.228	0.028	0.338	0.526
120	lbf.	3.518	3.574	3.494	4.126	4.292	3.524
130	lbf.	3.984	3.284	3.195	4.105	4.148	3.866
140	lbf.	3.706	2.896	3.196	3.212	4.872	3.532
150	lbf.	3.17	2.748	1.992	3.078	5.352	3.648
HSIT (2lb)	C	107.47	106.92	115.28	109.39	104.23	105.11
ホットタック (Hot Tack)							
110	N	0.151	0.183	0.162	0.173	0.188	0.25
120	N	0.478	1.512	0.733	0.844	1.195	0.798
130	N	2.436	2.731	2.695	2.727	1.361	1.075
140	N	3.307	3.455	1.857	1.994	1.313	0.959
150	N	1.602	1.571	1.362	1.434	1.198	0.702
160	N	2.413	1.692	1.369	0.495	1.166	0.524
170	N						
HTH (2 N)	C	127.77	124.00	126.46	126.14	168.49	163.39
最高ホットタック (Ult HT)	N	3.307	3.455	2.695	2.727	1.361	1.075

【 0 1 9 4 】

図 4 は、上述の種々のポリマーに対するヒートシール強さを温度の関数としてプロットしたものである。図 5 は、ピーク荷重に基づいて測定されたそれらのポリマーに対するホットタックを温度の関数としてプロットしたものである。図 4 及び 5 に示されているように、実行番号 1 - 4 のエチレンインターポリマーは、低密度ポリエチレンの場合と同様なヒートシール特性及びホットタック特性を有している。実施例 10 - 13 のポリマーの場合には、ポリマーのスプリットが高まるに連れて増大する良好な触媒効率 (160 において 1.6 MM g / g、及び、95% のエチレン転化率) が得られることが観測された。その上、13.8 - 19.1 の範囲のメルトフローレシオ (ratio) (I_{10} / I_2) が得られた。押出機のアンプスとそれぞれのエチレンインターポリマーの背圧により指示されている通り、その加工性は LDPE 6821 または LDPE 170A と同等かそれ以上に良好であった。バブル安定性は、同等の密度及びメルトインデックスを有する LDPE よりも溶融強度が相対的に低かったとしても、良好であった。更に、それらのエチレンインターポリマーは、ダート (Dart) 及び引裂き特性が LDPE 621 及び

10

20

30

40

50

LDPE 170Aの場合よりも有意に上回っていたのに対し、光学的な特性は優れていた。最後に、これらのエチレンインターポリマーのレオロジー的振る舞いは、同様なメルトインデックス及び密度を有するLDPEの場合と非常に類似していた。

【0195】

実施例14 - 19

一連の重合反応は、約0.920 g/ccの密度と約1.0のI₂を有するエチレン及び1-オクテンからエチレン/1-オクテンインターポリマーを得るべく実施された。更に、それらのエチレンインターポリマーは、比較的低いレベルの高分子量フラクションを有することを目標とされた。その重合反応が85%のエチレン転化率で140で実施された点を除き、実施例6の一般的な手順に従った。この重合反応では触媒Aと触媒Cの両方が使用された。スプリットの範囲が0から約0.17までの6種類の異なるポリマーが得られた。各ポリマーに対するメルトフローレシオ(I₁₀/I₂)が測定され、その結果が以下の表Vにまとめられている。

【0196】

【表8】

表V - 重合条件及び結果として得られたポリマーの特性

実施例	温度(°C)	エチレンの流量 (l./hr)	溶媒の流量 (lb/hr)	オクテンの 流量(lb/hr)	H ₂ の流量 (sccm)	エチレンの 転化率 (%)
14	140.3	5.4	35	1.00	20	85.4
15	140.0	5.4	35	1.01	20	85.1
16	140.0	5.4	35	1.00	28	85.3
17	140.1	5.4	35	0.98	22.4	85.7
18	140.0	5.4	35	1.05	33	85.3
19	140.3	5.4	35	1.10	37.4	85.5

実施例	ppm Ti 触媒A/ppm 触媒C	効率(g/lg Ti)	目標スプリ ット	ポリマー の密度(g/mL)	I ₂	I ₁₀ /I ₂
14	4.1/0.00	4,600,000	0.00	0.9194	1.02	9.28
15	3.4/0.017	4,500,000	0.01	0.9195	0.95	9.44
16	2.14/0.107	4,900,000	0.09	0.9207	1.00	11.04
17	3.34/0.083	4,500,000	0.05	0.9197	1.01	10.10
18	2.09/0.157	5,500,000	0.13	0.9209	1.01	12.04
19	2.05/0.205	4,800,000	0.17	0.9203	1.05	13.1

実施例	ポリマーの生 産速度(Lb/hr)	リアク ター内容物 のエチレ ンWt%	リアク ター内容物 のポリ マーWt%	ppm単位 におけるH 2のリアク ター供給量
14	5.13	1.90	12.39	0.10
15	5.11	1.94	12.34	0.09
16	5.09	1.92	12.29	0.13
17	5.14	1.87	12.42	0.11
18	5.09	1.92	12.28	0.16
19	5.11	1.89	12.31	0.18

【0197】

表Vのデータは、メルトフローレシオ(I₁₀/I₂)が0から約0.17までの間で高分子量フラクションの関数として殆ど直線的に増加することを示している。また、加工性の増大が触媒効率の低下を犠牲にして達せられるものではないことも観測された。実際、メルトフローレシオが増大するに連れて、これらのプロセスにおける総合効率がなんと増大した。

【0198】

10

20

30

40

50

実施例 2 0

この実施例は、連続的な溶液重合における、低 Mw 触媒としての低めの R_v を有する触媒と高 Mw 触媒としての高めの R_v を有する触媒との使用を実証する。

温度制御用のジャケットと内部熱電対とを備えた 1 ガロン用のジャケット付きリアクターに、精製イソパー - E 溶媒、エチレン、水素、及び 1 - オクテンを供給する。リアクターへの溶媒供給は質量流量制御装置で測定される。可変速隔膜ポンプが、その溶媒流量を制御し、リアクターへの溶媒圧力を高める。1 - オクテンの供給は質量流量計で測定され、その流量が研究用制御弁によって制御される。そのオクテンは、溶媒ポンプの吸引部における溶媒流と混合され、溶媒と共にリアクターへポンピングされる。そのポンプの吐出部では、側流が取られ、触媒注入ライン及びリアクターの攪拌機に対するフラッシュ・フローがもたらされる。残りの溶媒はエチレン及び水素と混ぜ合わされ、リアクターへ送給される。そのエチレン流は、質量流量計で測定され、研究用制御弁で制御される。質量流量制御装置を用いて、水素がエチレン制御弁のアウトレットにおけるエチレン流に送給される。溶媒 / モノマーの温度は、リアクターへ入る前に、熱交換器を使用することにより制御される。この流れはリアクターの底部に入る。それらの触媒成分溶液は、ポンプ及び質量流量計を用いて計量され、触媒フラッシュ溶媒と混ぜ合わされる。この流れは、モノマー流とは異なるポートでリアクターの底部に入る。リアクターは、激しく攪拌しながら、450 p s i g でリキッド - フル運転を行う。プロセスの流れは、底部から始まって上部から出る形態である。リアクターからのすべての出口ラインは、スチームトレースされており、絶縁されている。重合は少量の水を加えることにより停止され、この時点で他の添加剤及び安定剤を加えることができる。その流れは、溶媒 / ポリマー混合物を加熱するため、固定混合機及び熱交換器を通じて流れる。その溶媒と未反応のモノマーは減圧下で除去され、そして、その生成物は、揮発成分除去押出機を用いる押出しにより回収される。その押し出されたストランドは、水の下で冷却され、ペレットの形態に切り刻まれる。リアクターの操作は、プロセス制御用コンピューターで制御される。

【 0 1 9 9 】

4 L 用の触媒タンクに、8 . 0 p p m の H f 濃度における r a c - ジメチルシランビス (インデニル) ハフニウムジメチルのイソパー E を満たす。第二の 4 L 用触媒タンクに、4 . 0 p p m の T i 濃度における触媒 C 溶液を満たす。付加的な複数のタンクに、1 0 0 p p m の B 濃度におけるイソパー E 中の N , N - ジオクタデシ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、及び 1 0 0 p p m の A l 濃度におけるイソパー E 中の M M A O - 3 A の溶液を供給する。イソパー E は 1 時間当たり 2 7 . 0 ポンドの流量で連続的にリアクターへ供給され、そして、1 - オクテンは 1 時間当たり 0 . 5 0 ポンドの流量で供給される。それら 2 つの触媒溶液は、9 5 % のエチレン転化率と 1 6 5 ° の反応温度を維持するのに十分な速度で 1 : 1 . 2 : 5 の全遷移金属 (H f + T i) : B : A l のモル比を維持するため、充分量のイソパー E 中の N , N - ジオクタデシルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートとイソパー E 中の M M A O - 3 A と共に、当初 1 : 1 の体積比で加えられる。触媒 C の流量は、リアクターのジャケットの温度を調節することにより 9 5 % のエチレン転化率と 1 6 5 ° のリアクター温度を維持しながら、生成物のメルトインデックスを 1 . 0 に維持すべく調節される。アルミニウムのモル比は、総合触媒効率を最適化すべく調節することができる。非常に加工性の高いこの生成物を収集し、引裂き特性とモジュラス特性の優れたバランスを有するインフレートフィルムを製造するために使用することができる。

【 0 2 0 0 】

実施例 2 1

1 - オクテンの代わりに 1 - ブテンを 1 時間当たり 2 . 2 ポンドの流量でリアクターへ供給し、低分子量触媒が 6 . 0 p p m の T i 濃度における触媒 D であり、高分子量触媒が 6 . 0 p p m の T i 濃度における触媒 B であり、リアクター温度が 1 4 5 ° であり、そして、9 2 % のエチレン転化率でポリマー生成物中における 0 . 1 重量 % の 1 , 7 - オクタジエンを維持するのに十分な速度で 1 , 7 - オクタジエンもリアクターに供給する点を除

き、実施例 20 の手順に従う。触媒 B の付加速度は、リアクターのジャケットの温度を制御することによって上述の全体的なエチレン転化率とリアクター温度を維持しながら、生成物のメルトインデックスを 0.7 に維持すべく調節される。非常に加工性の高いこの生成物は、ワイヤー及びケーブルとしての適用や、フィルム、成形品、及び発泡体への適用を含め、広範囲の用途に有用である。

【0201】

実施例 2.2

1 - ブテンを 1 時間当たり 3.6 ポンドの流量でリアクターに供給し、低分子量触媒が 6.0 ppm の Ti 濃度における触媒 D であり、高分子量触媒が 6.0 ppm の Ti 濃度における触媒 B であり、リアクター温度が 140 であり、そして、92% のエチレン転化率でポリマー生成物中における 0.1 重量% のノルボルナジエンを維持するのに十分な速度でノルボルナジエンもリアクターに供給する点を除き、実施例 21 の手順に従う。触媒 B の付加速度は、リアクターのジャケットの温度を制御することによって上述の全体的なエチレン転化率とリアクター温度を維持しながら、生成物のメルトインデックスを 1.0 に維持すべく調節される。非常に加工性の高いこの生成物は、ワイヤー及びケーブルとしての適用や、フィルム、成形品、及び軟質発泡体への適用を含め、広範囲の様々な用途に有用である。

【0202】

実施例 2.3

実質的に米国特許第 4,612,300 号 (実施例 P) に従って、濃度 0.17 M のマグネシウムを含有し、且つ、40/12/3 の Mg/Al/Ti 比を有する組成物をもたらすべく、ある容量のイソパー E に、イソパー E 中における無水マグネシウムクロライドのスラリー、ヘキササン中における EtAlCl_2 の溶液、及びイソパー E 中における Ti(O-iPr)₆ の溶液を逐次的に加えることにより、不均一系のチーグラ-ナッタ (Ziegler-Natta) 触媒が調製される。

【0203】

サイズが 1 ガロンの第二のリアクターを第一のリアクターの後ろに直列に接続し、1-オクテンが第一のリアクターに加えられ、低分子量触媒が 8.0 ppm の Ti 濃度における触媒 A であり、高分子量触媒が 4.0 ppm の Ti 濃度における触媒 C であり、リアクター温度が 150 であり、そして、これら 2 つの触媒と 1-オクテンの流量が、90% のエチレン転化率において 0.10 のメルトインデックスで 50% のスプリットを伴う密度 0.908 のポリマーを生成すべく調節される点を除き、実施例 20 の手順に従う。付加的なエチレンとオクテンが第二のリアクターに付加的な溶媒と共に加えられる。(上述の如くにして調製された) チタンをベースとしたチーグラ-ナッタ (Ziegler-Natta) 触媒は、総合的なメルトインデックスが 1.6 であって全体的な密度が 0.920 g/mL の 55 重量% の総合ポリマー生成物を温度 195 における第二のリアクターから製造するのに十分な速度で、(1:8 の Ti:TEA 比におけるトリエチルアルミニウム溶液との接触後) 第二のリアクターに加えられ。分子量を制御する必要性に応じて、水素が第一及び第二のリアクターにおいて使用される。非常に加工性の高いこの生成物は、フィルム、特に温室用及び農業用のフィルム、ライナー、及び成形品を含め、数多くの用途に有用である。

【0204】

実施例 2.4

1-オクテンの代わりにスチレンを 1 時間当たり 2.37 ポンドの流量でリアクターに供給し、その溶媒としてトルエンをイソパー E の代わりに 30.97 ポンド/時の速度でリアクターに供給し、エチレンが 4.00 ポンド/時の流量でリアクターに供給され、その触媒溶液が触媒 D からの 20 ppm の Ti と触媒 A からの 10.0 ppm の Ti (両触媒ともトルエン中) の溶液を含有する単一のタンクに含まれており、水素が 10 sccm の流量でリアクターに供給され、リアクター温度が 120 であり、そして、エチレン転化率が 92% である点を除き、実施例 20 の一般的な手順に従う。非常に加工性の高いこ

10

20

30

40

50

の生成物は、単離され、成形用途、発泡体、及び様々な他の用途で使用することができる。

【 0 2 0 5 】

実施例 2 5

密度が 0 . 9 4 0 の生成物を製造するのに十分な速度で 1 - オクテンをリアクターに供給し、その触媒溶液が触媒 D からの 1 0 p p m の T i と触媒 C からの 3 p p m の T i (両触媒ともイソパー E 中) の溶液を含有する単一のタンクに含まれており、リアクター温度が 1 5 0 であり、そして、エチレン転化率が 9 5 % である点を除き、実施例 2 0 の一般的な手順に従う。その生成物のメルトインデックスは、メルトインデックスが 0 . 5 の生成物を与えるべく水素で制御される。非常に加工性の高いこの生成物は、単離され、成形用途、発泡体、特にクッション包装用の高モジュラス高強度発泡体、及び様々な他の用途で使用することができる。

10

【 0 2 0 6 】

実施例 2 6

触媒 E 及び触媒 F を用いる プロピレン / 1 - オクテン重合

アイソタクチックなプロピレン / 1 - オクテン / エチレンインターポリマーを調製するため、エチレンの代わりにプロピレンと少量のエチレンが使用される点を除き、実施例 6 で概要説明されている 1 ガロン連続溶液重合のための一般的な手順が使用される。この実施例の場合、リアクター温度は 5 5 であり、プロピレンは 1 9 . 9 7 ポンド / 時の流量でリアクターに供給され、エチレンは 1 時間当たり 0 . 1 4 ポンドの流量でリアクター内に計量され、オクテンは 4 . 9 9 ポンド / 時の流量で供給され、そして、イソパー E 溶媒は 1 時間当たり 2 4 . 2 7 ポンドの流量で供給される。触媒 E からの 0 . 7 0 p p m の Z r と触媒 F からの 0 . 8 0 p p m の Z r を含有する触媒溶液を調製し、4 L 用の触媒保管タンクに加えた。この溶液を、合計の Z r : B : A l 比が 1 : 1 . 2 : 6 になるように、連続的な流れにおいて、イソパー E 中におけるアルメエニウムボレート含有する溶液の連続的な流れ、及び、イソパー E 中における MMA O - 3 A 溶液の連続的な流れと混ぜ合わせた。この活性触媒の溶液は、リアクター温度を約 5 5 に維持するのに十分な速度でリアクターに連続的に供給される。生成物の分子量を制御する必要性に応じて水素が加えられる。そのポリマー溶液をリアクターの出口から連続的に取り出し、ポリマー溶液の各部に対して 1 0 0 p p m の水及びポリマー安定剤を含有する溶液と接触させる。結果として生じる出口の流れを混合し、熱交換器内で加熱し、その混合物をセパレーターに導入し、そこで溶融ポリマーを溶媒及び未反応のモノマーから分離する。結果として得られた溶融ポリマーは、押し出され、水浴で冷却後、ペレットの形態に切り刻まれる。生成物サンプルは、1 時間の一定期間にわたって収集され、その後、各サンプルに対してメルトインデックスと密度が決定される。プロピレン / 1 - オクテン / エチレンインターポリマーは、融点が約 7 5 でメルトインデックスが約 2 の状態で収集される。

20

30

【 0 2 0 7 】

実施例 2 7

プロピレン / 1 - オクテン / エチレンインターポリマー

アイソタクチックなプロピレン / 1 - オクテン / エチレンインターポリマーを生成するため、エチレンの代わりにプロピレンと少量のエチレンが使用される点を除き、実施例 6 で概要説明されている 1 ガロン連続溶液重合のための一般的な手順が用いられる。この実施例の場合、リアクター温度は 7 5 であり、プロピレンは 1 1 . 5 ポンド / 時の流量でリアクターに供給され、エチレンは 1 時間当たり 0 . 1 5 ポンドの流量でリアクター内に計量され、オクテンは 1 . 1 7 ポンド / 時の流量で供給され、そして、イソパー E 溶媒は 1 時間当たり 3 6 . 0 ポンドの流量で供給される。触媒 E からの 0 . 7 0 p p m の Z r と触媒 F からの 0 . 3 0 p p m の Z r を含有する触媒溶液を調製し、4 L 用の触媒保管タンクに加えた。この溶液を、合計の Z r : B : A l 比が 1 : 1 . 2 : 6 になるように、連続的な流れにおいて、イソパー E 中におけるアルメエニウムボレート含有する溶液の連続的な流れ、及び、イソパー E 中における MMA O - 3 A 溶液の連続的な流れと混ぜ合わせ

40

50

た。この活性触媒の溶液は、リアクター温度を約 75 に維持するのに十分な速度でリアクターに連続的に供給される。生成物の分子量を制御する必要性に応じて水素が加えられる。そのポリマー溶液をリアクターの出口から連続的に取り出し、ポリマー溶液の各部に対して 100 ppm の水及びポリマー安定剤を含有する溶液と接触させる。結果として生じる出口の流れを混合し、熱交換器内で加熱し、その混合物をセパレーターに導入し、そこで溶融ポリマーを溶媒及び未反応のモノマーから分離する。結果として得られた溶融ポリマーは、押し出され、水浴で冷却後、ペレットの形態に切り刻まれる。生成物サンプルは、1 時間の一定期間にわたって収集され、その後、各サンプルに対してメルトインデックスと密度が決定される。プロピレン/1-オクテン/エチレンインターポリマーは、融点が約 110 でメルトインデックスが約 30 の状態で収集される。

10

【0208】

実施例 28

エチレンホモポリマーを調製した点を除き、実施例 6 で概要説明されている 1 ガロン連続溶液重合のための一般的な手順を用いた。従って、リアクターにモノマーは全く加えられなかった。この実施例の場合、リアクター温度は 138.4 であり、エチレンは 1 時間当たり 4.5 ポンドの流量でリアクターに加えられ、そして、イソパー E 溶媒は 1 時間当たり 33.9 ポンドの流量で供給された。ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルからの 1.13 ppm の Zr と触媒 G からの 0.510 ppm の Ti を含有する触媒溶液を調製し、4 L 用の触媒保管タンクに加えた。この溶液を、連続的な流れにおいて、イソパー E の連続的な流れと共にリアクターに加えた。イソパー E の別の連続的な流れでは、合計の (Zr + Ti) : B : Al 比が 1 : 2 : 17.9 になるように、イソパー E 中におけるアルメエニウムボレートとイソパー E 中における MMAO-3A 溶液の連続的な流れを含有する溶液がリアクターに加えられた。この触媒の溶液は、リアクター温度を約 138.4 に維持し、且つ、エチレン転化率を 77.6% に維持するのに十分な速度でリアクターに連続的に供給された。生成物のメルトインデックスを制御するため、水素を 230 sccm の流量で加えた。そのポリマー溶液をリアクターの出口から連続的に取り出し、ポリマー溶液の各部に対して 100 ppm の水及びポリマー安定剤を含有する溶液と接触させた。結果として生じた出口の流れを混合し、熱交換器内で加熱し、その混合物をセパレーターに導入し、そこで溶融ポリマーを溶媒及び未反応のモノマーから分離した。結果として得られた溶融ポリマーを押し出し、水浴内で冷却した後、ペレットの形態に切り刻んだ。生成物サンプルは、1 時間の一定期間にわたって収集され、その後、各サンプルに対してメルトインデックスと密度が決定される。エチレンホモポリマーの数時間分の生成物は、メルトインデックスが 0.9 で I_{10}/I_2 が 7.4 の状態で収集された。

20

30

【0209】

このポリマーの GPC 分析は、2 つの成分にデコンボリューションされ得る二モード性 (bimodal) 生成物 ($M_w = 108,900$ 、 $M_n = 2,980$ 、 $MWD = 36.54$) であることを指示した。その GPC 曲線と 2 つの分離したピークへのデコンボリューションが図 6 に示されている。その低 M_w 成分は、 M_w が 2,690 であり、 M_n が 975 であり、そして、 MWD は 2.76 であった。また、その高 M_w 成分は、 M_w が 175,920 であり、 M_n が 79,589 であり、そして、 MWD は 2.21 であった。高 M_w 成分と低 M_w 成分の M_w の比は $175,920/2,690 = 65$ であった。この実施例は、運転範囲が、結果として得られるポリマーの物理的特性に影響を及ぼすことを示している。

40

【0210】

実施例 29 - 31異なるスプリットでの実施例 28 の反復

以下の表 VI に記されている点を除き、実施例 28 の手順に従った。これらの実施例は、得られるポリマーに及ぼす選定された運転範囲の影響を更に示している。

【0211】

【表 9】

表 V I - 重合条件及び結果として得られるポリマーの特性

実施例	温度 (°C)	エチレンの流量 (l b./h r)	溶媒の流量 (l b./h r)	II ₂ の流量 (s c c m)	エチレンの転化率 (%)	(Z r + T i) : B : A 1 のモル比
28	138.4	4.5	33.9	230	77.6	1 : 2 : 17.9
29	138.4	4.5	33.9	120	79.3	1 : 1.5 : 25
30	138.1	4.5	33.9	97	78.9	1 : 1.6 : 24.6
31	137.7	4.5	33.9	84	78.5	1 : 1.6 : 24.6

10

実施例	ppm Zr/ ppm Ti	効率 (g / 1 g の金属)	生産速度 (l b./h r)	G P C デコンポリューションからのスプリット	I ₂	I ₁₀ /I ₂
28	1.13/0.51	10,880,000	3.49	0.635	0.9	7.4
29	0.39/1.18	17,200,000	3.57	0.916	1.0	6.7
30	0.107/0.680	19,100,000	3.55	0.958	1.0	6.6
31	0.050/0.720	22,800,000	3.53	0.983	1.0	6.5

実施例	Mw	Mn	デコンポリューションからの高MwのM _w	デコンポリューションからの高MwのM _n	デコンポリューションからの低MwのM _w	デコンポリューションからの低MwのM _n
28	108,900	2,980	175,920	79,589	2,690	975
29	107,700	7,870	121,011	55,272	1,702	677
30	110,700	14,300	118,012	53,516	1,760	685
31	111,400	19,700	117,204	53,559	1,768	673

20

実施例	リアクター内容物のエチレンWt%	リアクター内容物のポリマーWt%	リアクター内容物のppm単位におけるH ₂	PPM IRGANOX 1010	PPM IRGAFOS 168	デコンポリューションからのM _{w1} /M _{w1}
28	2.63	9.09	1.18	669	1335	65.4
29	2.43	9.30	0.61	655	1307	71.1
30	2.47	9.24	0.50	658	1314	67.0
31	2.52	9.19	0.43	661	1320	66.3

30

【 0 2 1 2 】

実施例 3 2

触媒 A と触媒 C (それぞれ、8 ppm の T i 及び 2 ppm の T i) の混合物からなる単一の触媒溶液が用いられ、第一のリアクターの温度が 150 であり、そして、上述の混合触媒溶液と 1 - オクテンの流れが、1 時間当たり 3 ポンドのポリマーの生産速度で、95 % のエチレン転化率において、密度が 0.920 で I₂ が 0.3 の第一リアクター生成物をもたらすように調節される点を除き、実施例 23 の手順に従う。その第一リアクターからの溶液を、新鮮な溶媒、1 - オクテン、及びエチレンと共に第二リアクター内へ流す。(実施例 23 で説明されているようにして調製された) チタンをベースとしたチーグラ-ナッタ触媒は、0.920 g / mL の総合密度における全体的なメルトインデックスが 0.6 の 35 重量 % の総合ポリマー生成物を温度 195 における第二リアクターからもたらすのに十分な速度で第二リアクターに加えられる。メルトインデックスを制御する必要性に応じて、水素が第一及び第二リアクター内において使用される。この生成物は、インフレート収縮フィルム用途に有用である。

40

【 0 2 1 3 】

実施例 3 3

触媒 A と触媒 C (それぞれ、10 ppm の T i 及び 2 ppm の T i) の混合物からなる単一の触媒溶液が用いられ、第一のリアクターの温度が 150 であり、そして、上述の

50

混合触媒溶液と1-オクテンの流れが、1時間当たり3ポンドのポリマーの生産速度で、95%のエチレン転化率において、密度が0.918で I_2 が0.5の第一リアクター生成物をもたらすように調節される点を除き、実施例23の手順に従う。その第一リアクターからの溶液を、新鮮な溶媒、1-オクテン、及びエチレンと共に第二リアクター内へ流す。(実施例23で説明されているようにして調製された)チタンをベースとしたチーグラ-ナッタ触媒は、0.918g/mLの総合密度における全体的なメルトインデックスが5の50重量%の総合ポリマー生成物を温度195における第二リアクターからもたらすのに十分な速度で第二リアクターに加えらる。メルトインデックスを制御する必要性に応じて、水素が第一及び第二リアクター内において使用される。この生成物は、押し出しコーティングの用途に有用である。

10

【0214】

実施例34

触媒Aと触媒C(それぞれ、5ppmのTi及び4ppmのTi)の混合物からなる単一の触媒溶液が用いられ、第一のリアクターの温度が155であり、そして、上述の混合触媒溶液と1-オクテンの流れが、1時間当たり3ポンドのポリマーの生産速度で、95%のエチレン転化率において、密度が0.908で I_2 が1.0の第一リアクター生成物をもたらすように調節される点を除き、実施例23の手順に従う。その第一リアクターからの溶液を、新鮮な溶媒、1-オクテン、及びエチレンと共に第二リアクター内へ流す。(実施例23で説明されているようにして調製された)チタンをベースとしたチーグラ-ナッタ触媒は、0.924g/mLの総合密度における全体的なメルトインデックスが1.5の35重量%の総合ポリマー生成物を温度195における第二リアクターからもたらすのに十分な速度で第二リアクターに加えらる。メルトインデックスを制御する必要性に応じて、水素が第一及び第二リアクター内において使用される。この生成物は、インフレーションフィルムの用途に有用である。

20

【0215】

上で実証されているように、本発明の実施形態は、オレフィンポリマーを製造するための新しいプロセスを提供する。その新規なプロセスは、以下の利点のうちの1つもしくはそれ以上を呈示し得る。第一に、このプロセスに関わるコストは、メタロセン触媒プロセスの場合と同様である。そのようなプロセスでは良好な触媒効率を得られる。本プロセスにより製造されるポリマーの加工性は、単一の触媒を用いて製造されるメタロセン触媒ポリマーの場合よりも良好なことが多い。それ故、今や、効率を犠牲にすることなく、従って、経費の高騰を招くことなく、これまでより良好な加工性を備えたインターポリマーを製造することが可能である。本重合プロセスでは少なくとも2種類の触媒が使用されるため、望ましい場合には、それらの触媒を適切に選択することにより、密度スプリット及びポリマスプリットを調節することが可能である。密度スプリット及びポリマスプリットの少なくとも一方を制御することにより、所望の特徴及び特性を備えた一連のポリマーを設計することができる。そのようなプロセスを用いた場合、密度スプリット及びポリマスプリットを0%から100%まで調節することが可能である。また、それらの触媒を適切に選択することにより、長鎖分枝のレベルを実質的に高めることも可能である。その上、櫛状の長鎖分枝構造が得られる。

30

40

本発明の実施形態によるポリマーは、以下の利点のうちの1つもしくはそれ以上を呈示し得る。第一に、それらのうちの特定のインターポリマーの機械的特性がLDPEよりも良好でありながら、それらのうちの特定のインターポリマーの加工性及び光学的特性はLDPEと同様である。その上、その改善された加工性は、分子量分布の過剰な広がりを犠牲にして得られるものではない。また、それらのインターポリマーは、メタロセン触媒ポリマーの多くの望ましい特徴及び特性も保持している。本質的に、本発明の実施形態に従って調製される幾つかのポリマーは、LDPEとメタロセン触媒ポリマーの望ましい特質を兼ね備えている。幾種類かのポリマーは、同じ分子量のLDPEよりも高い溶融強度を有している。付加的な利点は当業者にとって明らかであろう。

本発明を限られた数の実施形態について説明してきたが、これらの特定の実施形態は、

50

本明細書で別な具合に説明され、且つ、特許請求されているように、本発明の範囲を制限すべく意図されたものではない。説明されている実施形態からの変更形態及び変形形態が存在する。例えば、高分子量触媒と低分子量触媒が単一部位またはメタロセン触媒に関して説明されているが、適当な触媒がそのように制限されるものではない。その触媒が所望のポリマーを製造するための選択基準を満たしているのであれば、チーグラ-ナッタ(ZIEGLER-NATTA)触媒を単一部位またはメタロセン触媒と組み合わせることができる。当業者であれば、触媒活性は、温度、圧力、モノマー濃度、ポリマー濃度、水素分圧等に依存して変わり得ることが認識されよう。また、共触媒が、その触媒のインターポリマー製造能力及びコモノマー取込み能力に影響を及ぼし得ることも認識すべきである。従って、一組の反応条件下における選択基準を満たさない一对の触媒であっても、別なセットの反応条件下においては、本発明の実施形態で使用され得る。すべての実施形態が一对の触媒に関して説明されているが、分子量及びコモノマーの少なくとも一方の取込みに関して同様な能力または異なる能力を有する3種類、4種類、5種類、もしくはそれ以上の触媒を単一のリアクター内において同時に使用することを決して除外するものではない。インターポリマーの製造に関して本プロセスが説明されているが、ホモポリエチレン、ホモポリプロピレン、ホモポリブチレン等のホモポリマーも、本明細書で説明されているプロセスにより製造することができる。これらのホモポリマーは、高レベルの長鎖分枝を有することが期待され、従って、一種類のメタロセン触媒により製造されるホモポリマーが備える望ましい特徴を維持しながら、改善された加工性を呈することが期待される。ここで説明されている本プロセスは、ターポリマー、テトラポリマー、または5種類もしくはそれ以上のコモノマーを伴うポリマーを製造するために使用され得ることを認識すべきである。付加的なコモノマーの取込みは、コポリマーでは得られない有益な特性をもたらし得る。本プロセスは、1つもしくはそれ以上のステップからなるものとして説明されているが、これらのステップは、別な具合に指示されていない限り、どんな順番またはシーケンスで実行されてもよい。これらのステップは、組み合わせてもよいし、あるいは、別々であってもよい。最後に、本明細書で開示されているあらゆる数字は、その数字の記述に「約」または「略」という言葉が使用されているかどうかに関わらず、大凡を意味するものと解釈すべきである。添付の特許請求項は、本発明の範囲に収まるものとしてそのようなすべての変形形態及び変更形態をカバーすべく意図されている。

【図面の簡単な説明】

【0216】

【図1】図1は、本発明の実施態様に適する様々な触媒の化学構造を示す。

【図2】図2は、本発明の実施態様に基づくインターポリマーとLDPEのレオロジーの比較であり、図2Aは、剪断粘度を0.1から100(1/秒)の範囲の剪断速度の関数としてプロットしたものであり、および、図2Bは、剪断粘度を10から100(1/秒)の範囲の剪断速度の関数としてプロットしたものである。

【図3】図3は、図2のポリマーの溶融強度データのプロットである。

【図4】図4は、図2のポリマーのヒートシール強度データのプロットである。

【図5】図5は、図2のポリマーのホットタックデータのプロットである。

【図6】図6は、本発明の1つの実施態様に基づき製造されたエチレン/1-オクテンインターポリマーの、GPCスペクトラムおよびその逆重畳された(decconvoluted)ピークを示す。

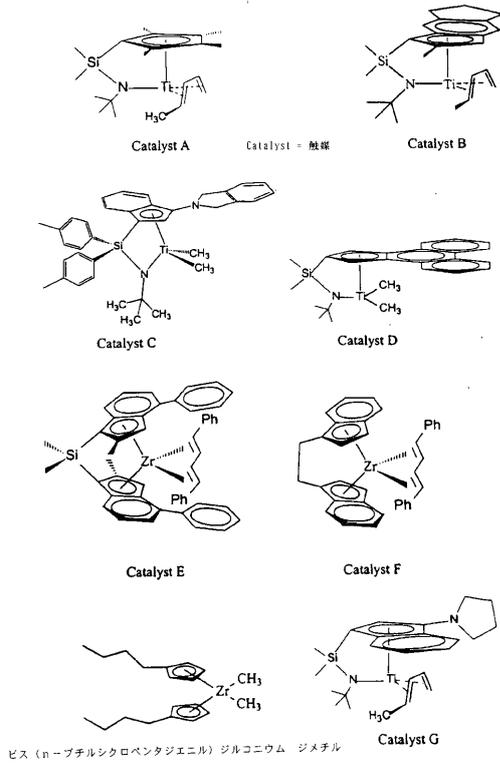
10

20

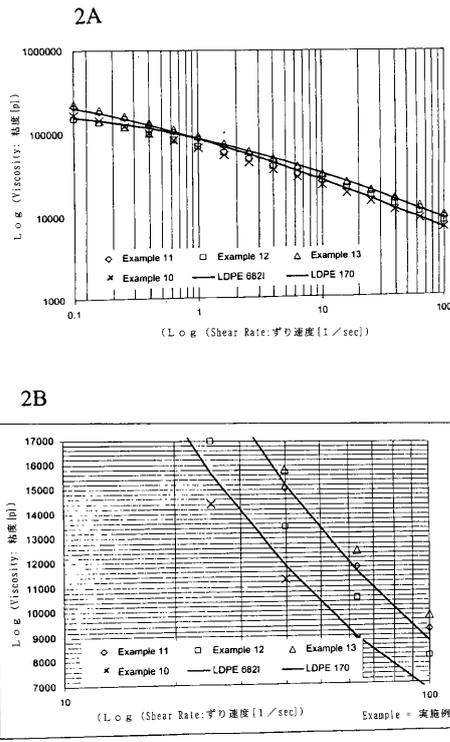
30

40

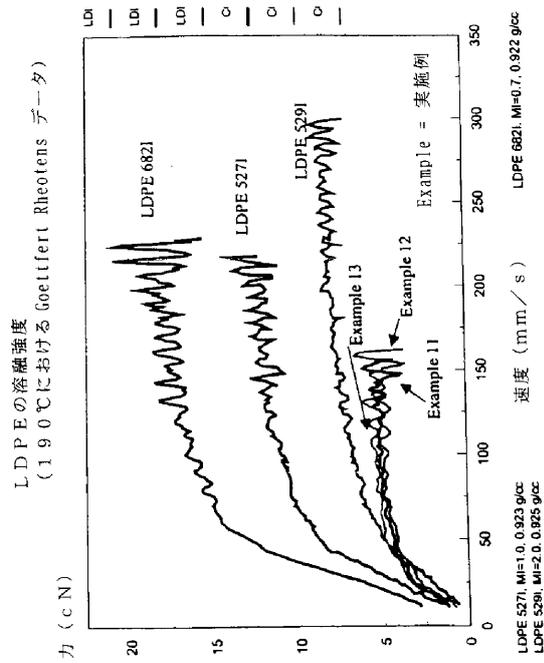
【 図 1 】



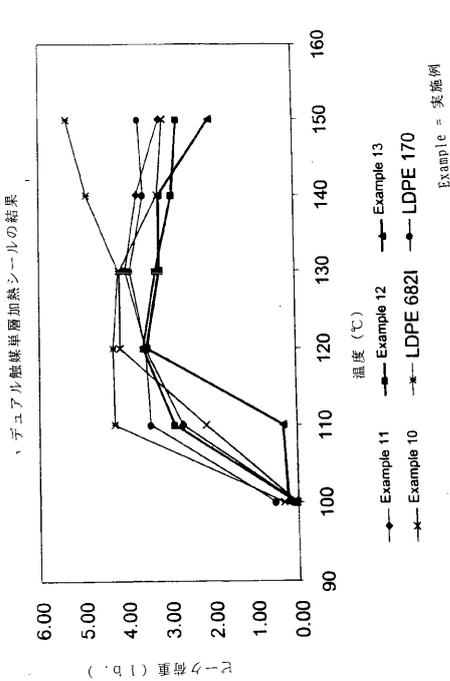
【 図 2 】



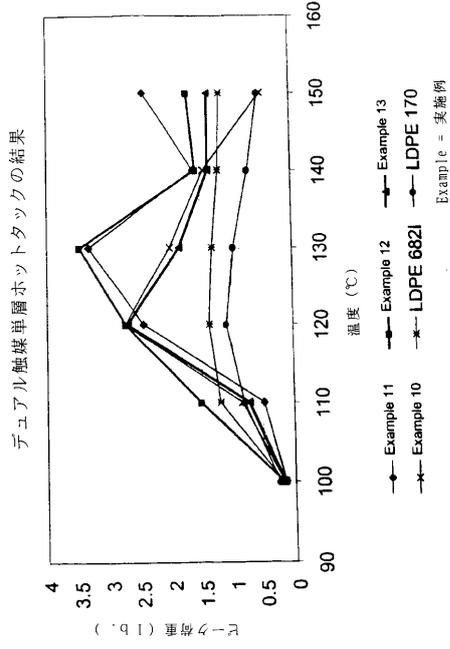
【 図 3 】



【 図 4 】

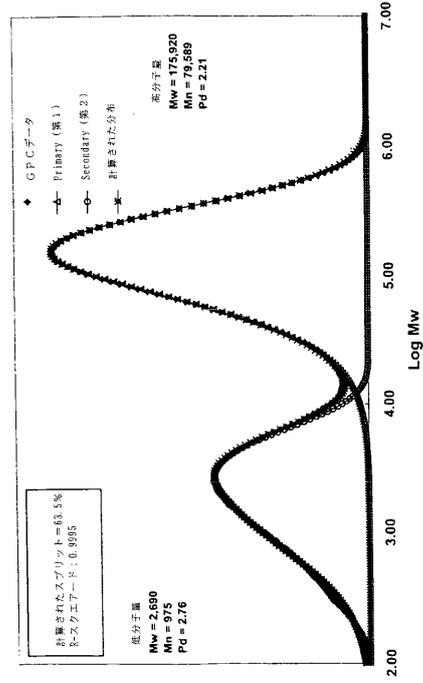


【 図 5 】



【 図 6 】

実施例 27 のデコンポリューション



フロントページの続き

(72)発明者 スティーブンス, ジェームズ, シー .
アメリカ合衆国, テキサス州 77469, リッチモンド, ピーカン トレイル ドライブ 20
26

(72)発明者 バンダーレンド, ダニエル, ディー .
アメリカ合衆国, テキサス州 77479, シュガー ランド, キングスランド コート 500
3

審査官 小出 直也

(56)参考文献 特開2001-064314(JP, A)
特表2003-507541(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 4/60-4/70