

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 19 年 12 月 6 日 (2007.12.6)

【公表番号】特表 2003-513164 (P2003-513164A)

【公表日】平成 15 年 4 月 8 日 (2003.4.8)

【出願番号】特願 2001-535419 (P2001-535419)

【国際特許分類】

C 0 8 F 4/605 (2006.01)

C 0 8 F 4/02 (2006.01)

C 0 8 F 10/00 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 4/605

C 0 8 F 4/02

C 0 8 F 10/00

【手続補正書】

【提出日】平成 19 年 10 月 16 日 (2007.10.16)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オレフィンを重合させ得る配位触媒系であって、

(I) (A) (I I) の触媒支持体 - 活性化剤凝集物と接触した時に活性化され得るか
或は (B) 有機金属化合物と接触した時にある中間体に変化して前記中間体が (I I) の
触媒支持体 - 活性化剤凝集物と接触した時に活性化され得る触媒前駆体として少なくとも
1 種のメタロセンもしくは拘束幾何遷移金属 (この遷移金属は元素周期律表の 3 族、4 族
もしくはランタニド金属から選択される少なくとも一員である) 化合物を含んで成ってい
て、前記化合物が

(I I) (A) SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 AlPO_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、および Cr_2O_3 から選択される少なくとも 1 種の無機酸化物成分と (B) 少なくとも 1 種のイオン
含有層状材料の複合体を含んで成る触媒支持体 - 活性化剤凝集物と密に接触しており、前
記少なくとも 1 種のイオン含有層状材料が層間に空間部を有しかつこれが前記触媒支持体
- 活性化剤凝集物内に存在している時に前記触媒前駆体が前記触媒支持体 - 活性化剤凝集
物と接触した時点で前記触媒前駆体を活性にするに十分なルイス酸性を有しており、前記
層状材料がカチオン成分とアニオン成分を有して前記アニオン成分が前記層状材料の
空間部内に存在しており、前記層状材料が前記凝集物内に前記無機酸化物成分と一緒に密
に混合された状態で前記配位触媒系がエチレン単量体の重合に関して示す活性 (触媒系 1
グラムあたりに 1 時間毎に生じるポリエチレンの Kg として表す) を前記触媒支持体 - 活
性化凝集物剤の成分 A または B のいずれかが存在しない以外は同じ触媒前駆体が用いられ
ている相当する触媒系が示す活性に比較して向上させるに十分な量で存在していて、前記
触媒前駆体の量およびこれに密に接触している触媒支持体 - 活性化剤凝集物の量が触媒前
駆体のミクロモルと触媒支持体 - 活性化剤凝集物のグラムの比率が約 1 : 1 から約 500
: 1 であるに十分な量である配位触媒系。

【請求項 2】 構造式：

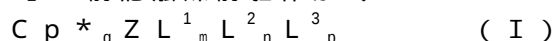


[式中、M は、周期律表の 1、2 または 13 族、錫または亜鉛の中の少なくとも 1 種の元
素を表し、各 R^2 は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくと

も 1 種を表し、そして「s」は、M の酸化価に相当する数である]

で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物を 3 番目の成分として追加的に含んで成っていて前記有機金属化合物が前記触媒前駆体と密に接触した状態で有機金属化合物と触媒前駆体のモル比が約 0.001 : 1 から約 2000 : 1 のモル比であるに十分な量で存在する請求項 1 記載の触媒系。

【請求項 3】 前記触媒前駆体が式：



[式中、

各 C_p^* は、独立して、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、シクロペンタジエニル誘導基または置換シクロペンタジエニル誘導基を表し、場合により、2 つの C_p^* 基が非水素原子数が 30 以下の部分で一緒に連結して橋状構造を形成していてもよく、

Z は、酸化状態が +2 の Ti、Zr および Hf から選択される少なくとも 1 種の遷移金属を表し、

L^1 は、非水素原子数が 50 以下の任意の二価置換基であり、これが存在する場合、これは C_p^* と一緒になって Z を伴うメタロサイクルを形成しており、

L^2 は、各場合とも独立して、非水素原子数が 20 以下の任意の中性ルイス塩基を表すか、或は L^2 は、2 つの金属 Z 中心が 1 つまたは 2 つの L^3 基で橋渡しされるように、式 I と同じ種類の 2 番目の遷移金属化合物を表してもよく、

L^3 は、各場合とも独立して、非水素原子数が 50 以下の一価アニオン部分を表すか、或は Z に π 結合する中性の共役もしくは非共役ジエンを表し、場合により、2 つの L^3 基が一緒になって、両方の原子価が Z に結合する二価のアニオン部分を構成していてもよく、そして場合により、 L^3 と L^2 が一緒になって、Z に共有結合しかつこれにルイス塩基官能性で配位する部分を構成していてもよく、

「q」は、1 または 2 の整数であり、これは、Z に結合する C_p^* 基の数を表し、

m は、0 または 1 の整数であり、これは、Z に結合する L^1 基の数を表し、

n および p は、独立して、0 から 3 の整数であり、

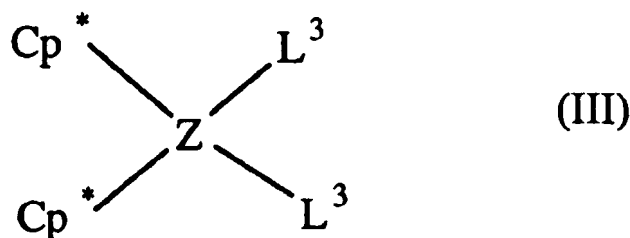
q + m + p の合計は Z の形式的酸化状態に等しいが、但し

L^1 から L^3 の中のいずれか 1 つがヒドロカルビルを含有する場合にはそのような L 基は C_p^* でないことを条件とする]

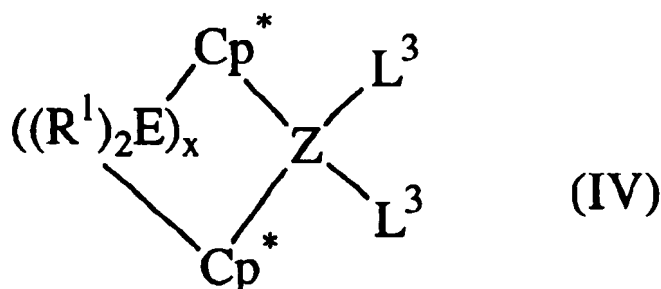
で表される少なくとも 1 種の遷移金属化合物である請求項 1 記載の触媒系。

【請求項 4】 前記触媒前駆体が式：

【化 1】



および



[式中、

Z は Ti、Zr および Hf から選ばれる少なくとも 1 つの遷移金属であり、

Cp* および各 L³ は、請求項 3 で定義した通りであり、

E はケイ素または炭素であり、

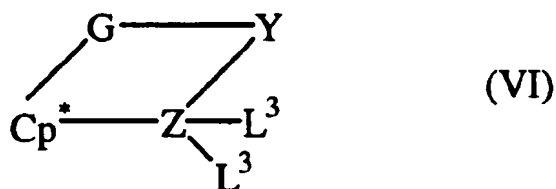
R¹ は、各場合とも独立して、水素、シリル、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシおよびそれらの混合物を表し、ここで、それらが有する炭素もしくはケイ素原子の数は 30 以下であり、そして

x は、1 から 8 の整数である]

の少なくとも 1 つで表されるメタロセン遷移金属化合物である請求項 2 記載の触媒系。

【請求項 5】 前記触媒前駆体が式：

【化 2】



[式中、

Z、Cp* および L³ は、請求項 4 で定義した通りであり、

G は、酸素、ホウ素または元素周期律表の 14 族の一員を含んで成る二価部分であり、そして

Y は、窒素、磷、酸素または硫黄を含んで成る連結基であり、場合により、G と Y が一緒になって縮合環構造を構成していてもよい]

で表される拘束幾何遷移金属化合物である請求項 2 記載の触媒系。

【請求項 6】 Cp* がシクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、テトラ

ヒドロインデニル、テトラヒドロフルオレニル、オクタヒドロフルオレニル、シクロヘキサジエニル、ジヒドロアントラセニル、ヘキサヒドロアントラセニルおよびデカヒドロアントラセニルから選択される請求項 3、4 および 5 のいずれか 1 項記載の触媒系。

【請求項 7】 前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物の前記層状材料が 0 未満の負電荷を有する粘土または粘土鉱物の中の少なくとも 1 種である請求項 1 記載の触媒系。

【請求項 8】 前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物がスプレー乾燥凝集粒子を含んで成り、前記スプレー乾燥凝集粒子が、前記無機酸化物の少なくとも 1 種と前記層状材料の少なくとも 1 種の成分粒子を含んで成り、ここで、

(I) 全凝集粒子サイズ分布の D_{90} より小さい凝集粒子の体積の少なくとも 80% が微細回転楕円体形態を有し、

(II) 前記触媒支持体 - 活性化剤凝集粒子が

(A) 約 4 から約 250 ミクロンの平均粒子サイズ、および

(B) 20 から約 800 m^2/g の表面積

を有し、かつ

(III) 前記凝集粒子の源である成分無機酸化物粒子がスプレー乾燥前に約 2 から約 10 ミクロンの平均粒子サイズを有しかつ成分層状材料粒子がスプレー乾燥前に約 0.01 から約 50 ミクロンの平均粒子サイズを有する、

請求項 1 および 2 のいずれか 1 項記載の触媒系。

【請求項 9】 配位触媒系であって、

(I) (A) SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 $AlPO_4$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、および Cr_2O_3 から選択される少なくとも 1 種の無機酸化物成分を

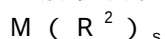
(B) 少なくとも 1 種のイオン含有層状材料と一緒に

凝集させることで触媒支持体 - 活性化剤凝集物を生じさせるが、前記少なくとも 1 種のイオン含有層状材料は層間に空間部を有しかつこれが前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物内に存在している時に II の触媒前駆体が前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物と接触した時点で前記触媒前駆体のメタロセンもしくは拘束幾何遷移金属化合物を活性にするに十分なルイス酸性を有しており、前記層状材料はカチオン成分とアニオン成分を有していて前記カチオン成分が前記層状材料の空間部内に存在しており、ここで、前記層状材料が前記凝集物内に前記無機酸化物成分と一緒に密に混合された状態で前記配位触媒系がエチレン単量体の重合に関して示す活性（触媒系 1 グラム当たり 1 時間毎に生じるポリエチレンの Kg として表す）を前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物の成分 A または B のいずれかが存在しない以外は同じ触媒前駆体が用いられている相当する触媒系が示す活性に比較して向上させるに十分な量で存在するようにし、

(II) (A) (I) の触媒支持体 - 活性化剤凝集物と接触した時に活性化され得るか或は (B) 有機金属化合物と接触した時にある中間体に変化して前記中間体が前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物と接触した時に活性化され得る触媒前駆体として少なくとも 1 種のメタロセンもしくは拘束幾何遷移金属（この遷移金属は元素周期律表の 3 族、4 族もしくはランタニド金属から選択される少なくとも 1 種の元素である）化合物を供給し、

(III) 少なくとも 1 種の不活性な液状炭化水素の存在下で前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物と触媒前駆体を触媒前駆体のミクロモルと触媒支持体 - 活性化剤凝集物のグラムの比率が約 1 : 1 から約 500 : 1 であるに十分な様式で接触させる、
ことを含んで成る方法で作られた配位触媒系。

【請求項 10】 段階 III の液状炭化水素に構造式：

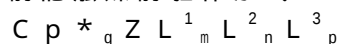


[式中、M は、周期律表の 1、2 または 13 族、錫または亜鉛の中の少なくとも 1 種の元素を表し、各 R^2 は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくとも 1 種を表し、そして「s」は、M の酸化価に相当する数である]

で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒前駆体を存在する前記有機金属化合物の量が有機金属化合物と触媒前駆体のモル比が約 0.001 : 1 から約 2000 : 1 であるに十分な量で密に接触させる追加的段階を伴って

作られた請求項 9 記載の触媒系。

【請求項 1 1】 前記触媒前駆体が式：



[式中、

各 Cp^* は、独立して、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、シクロペンタジエニル誘導基または置換シクロペンタジエニル誘導基を表し、 場合により、2 つの Cp^* 基が非水素原子数が 30 以下の部分で一緒に連結して橋状構造を形成していてもよく、

Z は、酸化状態が +2 の Ti、Zr および Hf から選択される少なくとも 1 種の遷移金属を表し、

L^1 は、非水素原子数が 50 以下の任意の二価置換基であり、これが存在する場合、これは Cp^* と一緒になって Z を伴うメタロサイクルを形成しており、

L^2 は、各場合とも独立して、非水素原子数が 20 以下の任意の中性ルイス塩基を表すか、或は L^2 は、2 つの金属 Z 中心が 1 つまたは 2 つの L^3 基で橋渡しされるように、式 I と同じ種類の 2 番目の遷移金属化合物を表してもよく、

L^3 は、各場合とも独立して、非水素原子数が 50 以下の一価アニオン部分を表すか、Z に π 結合する中性の共役もしくは非共役ジエンを表し、場合により、2 つの L^3 基が一緒になって、両方の原子価が Z に結合する二価のアニオン部分を構成していてもよく、そして場合により、 L^3 と L^2 が一緒になって、Z に共有結合しかつこれにルイス塩基官能性で配位する部分を構成していてもよく、

「q」は、1 または 2 の整数であり、これは、Z に結合する Cp^* 基の数を表し、

m は、0 または 1 の整数であり、これは、Z に結合する L^1 基の数を表し、

n および p は、独立して、0 から 3 の整数であり、

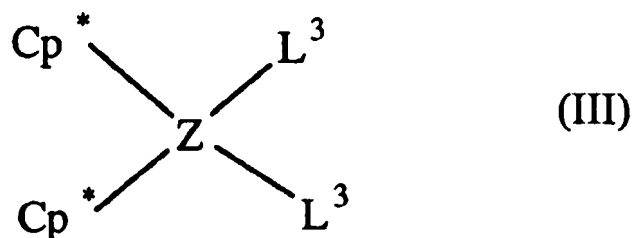
q + m + p の合計は Z の形式的酸化状態に等しいが、但し

L^1 から L^3 の中のいずれか 1 つがヒドロカルビルを含有する場合にはそのような L 基は Cp^* でないことを条件とする]

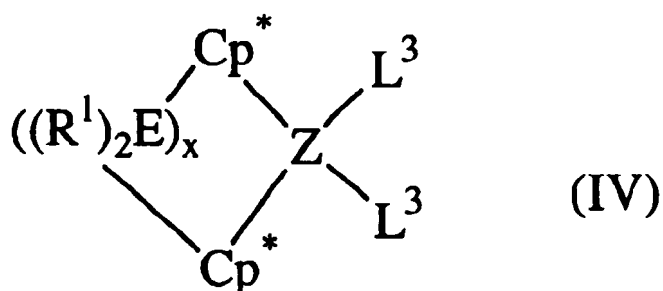
で表される少なくとも 1 種の遷移金属化合物である請求項 9 記載の触媒系。

【請求項 1 2】 前記触媒前駆体が式：

【化 3】



および



[式中、

ZはTi、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも1つの遷移金属であり、

Cp*および各L³は、請求項11で定義した通りであり、

Eはケイ素または炭素であり、

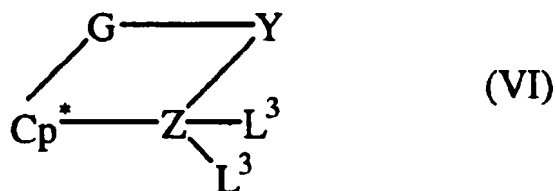
R¹は、各場合とも独立して、水素、シリル、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシおよびそれらの混合物を表し、ここで、それらが有する炭素もしくはケイ素原子の数は30以下であり、そして

xは、1から8の整数である]

で表される少なくとも1種の遷移金属化合物である請求項9記載の触媒系。

【請求項13】 前記触媒前駆体が式：

【化4】



[式中、

Z、Cp*およびL³は、請求項2で定義した通りであり、

Gは、酸素、ホウ素または元素周期律表の14族の一員を含んで成る二価部分であり、そして

Yは、窒素、磷、酸素または硫黄を含んで成る連結基であり、場合により、GとYが一緒になって縮合環構造を構成していてもよい]

で表される少なくとも1種の遷移金属化合物である請求項12記載の触媒系。

【請求項14】 前記触媒支持体-活性化剤凝集物がスプレー乾燥凝集粒子を含んで

成り、前記スプレー乾燥凝集粒子が、前記無機酸化物の少なくとも１種と前記層状材料の少なくとも１種の成分粒子を含んで成り、ここで、

(I) 全凝集粒子サイズ分布の D_{90} より小さい凝集粒子の体積の少なくとも 80 % が微細回転楕円体形態を有し、

(I I) 前記触媒支持体 - 活性化剤凝集粒子が

(A) 約 4 から約 250 ミクロンの平均粒子サイズ、および

(B) 20 から約 800 m^2 / g の表面積

を有し、

(I I I) 前記凝集粒子の源である成分無機酸化物粒子がスプレー乾燥前に約 2 から約 10 ミクロンの平均粒子サイズを有しかつ成分層状材料粒子がスプレー乾燥前に約 0.01 から約 50 ミクロンの平均粒子サイズを有し、且つ、前記凝集粒子の源である成分無機酸化物粒子がスプレー乾燥前に

(I) 約 4 から約 9 ミクロンの平均粒子サイズ、

(I I) 約 0.5 から約 3.0 ミクロンの粒子サイズ分布範囲、および

(I I I) 成分無機酸化物粒子の重量を基準にして約 2 から約 60 重量 % のコロイド状粒子サイズ含有量、

を有する請求項 9 および 10 のいずれか 1 項記載の触媒系。

【請求項 15】 少なくとも 1 種のオレフィンを重合させ得る触媒系を生じさせる方法であって、

(I) (A) SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 $AlPO_4$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、および Cr_2O_3 から選択される少なくとも 1 種の無機酸化物成分を

(B) 少なくとも 1 種のイオン含有層状材料と一緒に

凝集させることで触媒支持体 - 活性化剤凝集物を生じさせるが、前記少なくとも 1 種のイオン含有層状材料は層間に空間部を有しかつこれが前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物内に存在している時に (I I) の触媒前駆体が前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物と接触した時点で前記触媒前駆体化合物を活性にするに十分なルイス酸性を有しており、前記層状材料はカチオン成分とアニオン成分を有していて前記カチオン成分が前記層状材料の空間部内に存在しており、ここで、前記層状材料が前記凝集物内に前記無機酸化物成分と一緒に密に混合された状態で前記配位触媒系がエチレン単量体の重合に関して示す活性 (触媒系 1 グラムあたりに 1 時間毎に生じるポリエチレンの Kg として表す) を前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物の成分 A または B のいずれかが存在しない以外は同じ触媒前駆体が用いられている相当する触媒系が示す活性に比較して向上させるに十分な量で存在するようにし、

(I I) (A) 前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物と接触した時に活性化され得るか或は (B) 有機金属化合物と接触した時にある中間体に変化して前記中間体が前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物と接触した時に活性化され得る触媒前駆体として少なくとも 1 種のメタロセンもしくは拘束幾何遷移金属 (この遷移金属は元素周期律表の 3 族、4 族もしくはランタニド金属から選択される少なくとも一員である) 化合物を供給し、

(I I I) 少なくとも 1 種の不活性な液状炭化水素の存在下で前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物と触媒前駆体を前記液状炭化水素中の触媒前駆体のミクロモルと触媒支持体 - 活性化剤凝集物のグラムとの比率が約 1 : 1 から約 500 : 1 であるに十分な様式で接触させることで、前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物による前記触媒前駆体の吸収および吸着の中の少なくとも 1 つを起こさせる、

ことを含んで成る方法。

【請求項 16】 段階 I I I の不活性な液状炭化水素に構造式：

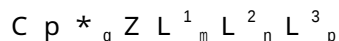


[式中、M は、周期律表の 1、2 または 13 族、錫または亜鉛の中の少なくとも 1 種の元素を表し、各 R^2 は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくとも 1 種を表し、そして「s」は、M の酸化価である]

で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒前駆体を前記液状炭化水素に存在する前記有機金属化合物の量が有機金属化合物と触媒前

駆体のモル比が約 0.001 : 1 から約 2000 : 1 であるに十分な量であるように密に接触させることを更に含んで成る請求項 15 記載の方法。

【請求項 17】 前記触媒前駆体が式：



[式中、

各 Cp^* は、独立して、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、シクロペンタジエニル誘導基または置換シクロペンタジエニル誘導基を表し、 場合により、2つの Cp^* 基が非水素原子数が 30 以下の部分で一緒に連結して橋状構造を形成していてもよく、

Z は、酸化状態が +2 の Ti、Zr および Hf から選択される少なくとも 1 種の遷移金属を表し、

L^1 は、非水素原子数が 50 以下の任意の二価置換基であり、これが存在する場合、これは Cp^* と一緒になって Z を伴うメタロサイクルを形成しており、

L^2 は、各場合とも独立して、非水素原子数が 20 以下の任意の中性ルイス塩基を表すか、或は L^2 は、2つの金属 Z 中心が 1 つまたは 2 つの L^3 基で橋渡しされるように、式 I と同じ種類の 2 番目の遷移金属化合物を表してもよく、

L^3 は、各場合とも独立して、非水素原子数が 50 以下の一価アニオン部分を表すか、Z に π 結合する中性の共役もしくは非共役ジエンを表し、場合により、2つの L^3 基が一緒になって、両方の原子価が Z に結合する二価のアニオン部分を構成していてもよく、そして場合により、 L^3 と L^2 が一緒になって、Z に共有結合しかつこれにルイス塩基官能性で配位する部分を構成していてもよく、

「q」は、1 または 2 の整数であり、これは、Z に結合する Cp^* 基の数を表し、

m は、0 または 1 の整数であり、これは、Z に結合する L^1 基の数を表し、

n および p は、独立して、0 から 3 の整数であり、

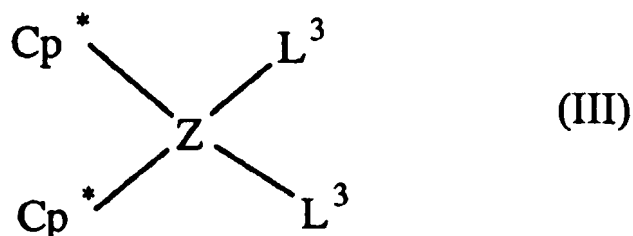
q + m + p の合計は Z の形式的酸化状態に等しいが、但し

L^1 から L^3 の中のいずれか 1 つがヒドロカルビルを含有する場合にはそのような L 基は Cp^* でないことを条件とする]

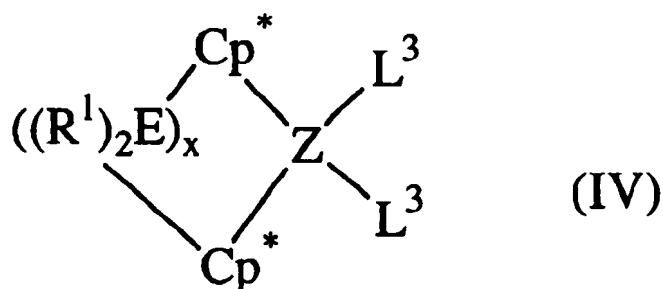
で表される遷移金属化合物である請求項 15 記載の方法。

【請求項 18】 前記触媒前駆体が式：

【化 5】



および



[式中、

Z は Ti、Zr および Hf から選ばれる少なくとも 1 つの遷移金属であり、

Cp^{*}、Z および各 L³ は、請求項 17 で定義した通りであり、

E はケイ素または炭素であり、

R¹ は、各場合とも独立して、水素、シリル、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシおよびそれらの混合物を表し、ここで、それらが有する炭素もしくはケイ素原子の数は 30 以下であり、そして

x は、1 から 8 の整数である]

で表される遷移金属化合物である請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】 前記無機酸化物成分がゲルを含む請求項 1、9 および 15 のいずれか 1 つに記載の触媒または方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0268

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0268】

この上に示した明細に本発明の原理、好適な態様および操作様式を記述してきた。しかしながら、本明細書で保護することを意図する発明をその開示した個々の形態に限定するとして解釈されるべきでない、と言うのは、それらは限定ではなく説明として見なされるべきであるからである。本発明の精神から逸脱しない限り本分野の技術者によって変形および変更が成されてもよい。

以上の記載を総括して、本発明の特徴及び態様を列挙すれば次のとおりである。

1. オレフィンを重合させ得る配位触媒系であって、

(I)(A) (II)(B) の支持体 - 活性化剤と接触した時に活性化され得るか或は (B) 有機金属化合物と接触した時にある中間体に変化して前記中間体が (II)(B) の支持体 - 活性化剤と接触した時に活性化され得る触媒前駆体として少なくとも 1 種のメタロセンもしくは拘束幾何遷移金属 (この遷移金属は元素周期律表の 3 族、4 族もしくはは

ランタニド金属から選択される少なくとも一員である)化合物を含んで成っていて、前記化合物が

(I I) (A) SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 AlPO_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 から選択される少なくとも1種の無機酸化物成分と (B) 少なくとも1種のイオン含有層状材料の複合体を含んで成る触媒支持体 - 活性化剤凝集物と密に接触しており、前記少なくとも1種のイオン含有層状材料が層間に空間部を有しかつこれが前記支持体 - 活性化剤内に存在している時に前記触媒前駆体が前記支持体 - 活性化剤と接触した時点で前記触媒前駆体を活性にするに十分なルイス酸性を有しており、前記層状材料がカチオン成分とアニオン成分を有して前記アニオン成分が前記層状材料の空間部内に存在しており、前記層状材料が前記凝集物内に前記無機酸化物成分と一緒に密に分散した状態で前記配位触媒系がエチレン単量体の重合に関して示す活性 (触媒系1グラムあたりに1時間毎に生じるポリエチレンのKgとして表す) を前記支持体 - 活性化剤の成分AまたはBのいずれかが存在しない以外は同じ触媒前駆体を用いられている相当する触媒系が示す活性に比較して向上させるに十分な量で存在していて、前記触媒前駆体の量およびこれに密に接触している支持体 - 活性化剤の量が触媒前駆体のミクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約1 : 1 から約500 : 1 であるに十分な量である配位触媒系。

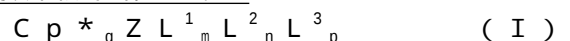
2 . 構造式 :



[式中、Mは、周期律表の1、2または13族、錫または亜鉛の中の少なくとも1種の元素を表し、各 R^2 は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくとも1種を表し、そして「s」は、Mの酸化価に相当する数である]

で表される少なくとも1種の有機金属化合物を3番目の成分として追加的に含んで成っていて前記有機金属化合物が前記触媒前駆体と密に接触した状態で有機金属化合物と触媒前駆体のモル比が約0.001 : 1 から約2000 : 1 のモル比であるに十分な量で存在する1記載の触媒系。

3 . 前記触媒前駆体が式 :



[式中、

各 Cp^* は、独立して、アニオン性の非局在化した π 結合を有するシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、シクロペンタジエニル誘導基または置換シクロペンタジエニル誘導基を表し、場合により、2つの Cp^* 基が非水素原子数が30以下の部分で一緒に連結して橋状構造を形成していてもよく、

Zは、酸化状態が+2のTi、ZrおよびHfから選択される少なくとも1種の遷移金属を表し、

L^1 は、非水素原子数が50以下の任意の二価置換基であり、これが存在する場合、これは Cp^* と一緒にあってZを伴うメタロサイクルを形成しており、

L^2 は、各場合とも独立して、非水素原子数が20以下の任意の中性ルイス塩基を表すか、或は L^2 は、2つの金属Z中心が1つまたは2つの L^3 基で橋渡しされるように、式Iと同じ種類の2番目の遷移金属化合物を表してもよく、

L^3 は、各場合とも独立して、非水素原子数が50以下の一価アニオン部分を表すか、或はZに π 結合する中性の共役もしくは非共役ジエンを表し、場合により、2つの L^3 基と一緒にあって、両方の原子価がZに結合する二価のアニオン部分を構成していてもよく、そして場合により、 L^3 と L^2 と一緒にあって、Zに共有結合しかつこれにルイス塩基官能性で配位する部分を構成していてもよく、

「q」は、1または2の整数であり、これは、Zに結合する Cp^* 基の数を表し、

mは、0または1の整数であり、これは、Zに結合する L^1 基の数を表し、

nおよびpは、独立して、0から3の整数であり、

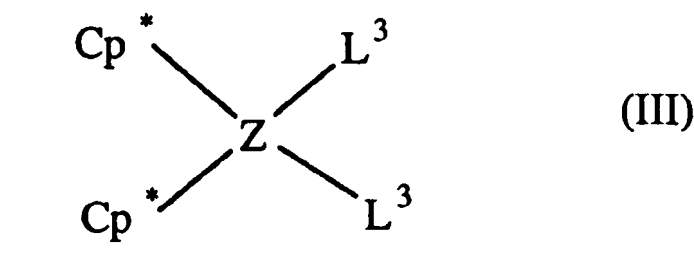
q + m + pの合計はZの形式的酸化状態に等しいが、但し

L^1 から L^3 の中のいずれか1つがヒドロカルビルを含有する場合にはそのような

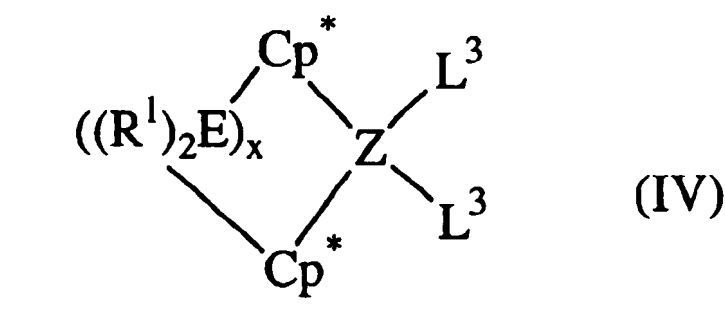
で表される少なくとも 1 種の遷移金属化合物である 1 記載の触媒系。

4. 前記触媒前駆体が式：

【化 1】



および



[式中、

Cp^* 、 Z および各 L^3 は、2 で定義した通りであり、

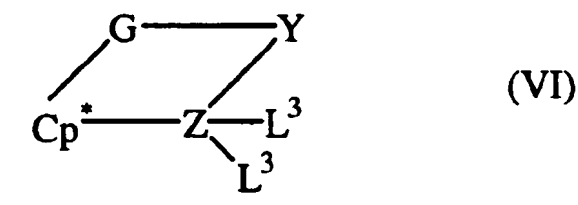
R^1 は、各場合とも独立して、水素、シリル、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシおよびそれらの混合物を表し、ここで、それらが有する炭素もしくはケイ素原子の数は 30 以下であり、そして

x は、1 から 8 の整数である]

の少なくとも 1 つで表されるメタロセン遷移金属化合物である 2 記載の触媒系。

5. 前記触媒前駆体が式：

【化 2】



[式中、

Z 、 Cp^* および L^3 は、2 で定義した通りであり、

G は、酸素、ホウ素または元素周期律表の 14 族の一員を含んで成る二価部分であり、そして

Y は、窒素、燐、酸素または硫黄を含んで成る連結基であり、場合により、 G と Y が一緒になって縮合環構造を構成していてもよい]

で表される拘束幾何遷移金属化合物である 2 記載の触媒系。

6. Cp*がシクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、テトラヒドロインデニル、テトラヒドロフルオレニル、オクタヒドロフルオレニル、ペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、ジヒドロアントラセニル、ヘキサヒドロアントラセニルおよびデカヒドロアントラセニルから選択される3、4および5記載の触媒系。

7. Cp*が少なくとも1つのC₁からC₁₀ヒドロカルビル基で置換されている6記載の触媒系。

8. 少なくとも1つのL³基がハロゲン、ヒドロカルビルおよび混合物から選択される4および5記載の触媒系。

9. 各L³が独立して塩素、臭素、ヨウ素またはC₁-C₈アルキルから選択される4および5記載の触媒系。

10. L³がハロゲンまたは水素から選択され、そして前記触媒系が更に式：

$$M(R^2)_s$$

[式中、Mはアルミニウムであり、R²はヒドロカルビルでありそして「s」は3である]

で表される少なくとも1種の有機金属化合物も含んで成っていて、前記有機金属化合物が前記触媒前駆体と密に結合した状態で有機金属化合物と触媒前駆体のモル比が約0.1:1から約1000:1のモル比であるに十分な量で存在する4および5記載の触媒系。

11. 前記支持体-活性化剤の前記層状材料が0未満の負電荷を有する粘土または粘土鉱物の中の少なくとも1種である1記載の触媒系。

12. 前記層状材料がスメクタイト粘土であり、前記支持体-活性化剤凝集物中の無機酸化物と粘土の重量比が約0.25:1から約99:1でありそして触媒前駆体のマイクロモルと支持体-活性化剤のグラムの比率が約5:1から約200:1である11記載の触媒系。

13. 前記スメクタイト粘土がモントモリロナイトおよびヘクトライトの中の少なくとも1種であり、前記支持体-活性化剤凝集物中の無機酸化物と粘土の重量比が約0.5:1から約20:1でありそして触媒前駆体のマイクロモルと支持体-活性化剤のグラムの比率が約10:1から約100:1である12記載の触媒系。

14. 前記無機酸化物成分がSiO₂であり、前記支持体-活性化剤凝集物中のSiO₂と層状材料の重量比が約1:1から約10:1でありそして触媒前駆体のマイクロモルと支持体-活性化剤のグラムの比率が約20:1から約60:1である1記載の触媒系。

15. 前記支持体-活性化剤がスプレー乾燥凝集粒子を含んで成り、前記スプレー乾燥凝集粒子が、前記無機酸化物の少なくとも1種と前記層状材料の少なくとも1種の成分粒子を含んで成り、ここで、

(I)全凝集粒子サイズ分布のD₉₀より小さい凝集粒子の体積の少なくとも80%が微細回転楕円体形態を有し、

(II)前記支持体-活性化剤凝集粒子が

(A)約4から約250ミクロンの平均粒子サイズ、および

(B)20から約800m²/gの表面積

を有し、かつ

(III)前記凝集粒子の源である成分無機酸化物粒子がスプレー乾燥前に約2から約10ミクロンの平均粒子サイズを有しかつ成分層状材料粒子がスプレー乾燥前に約0.01から約50ミクロンの平均粒子サイズを有する、

1および2記載の触媒系。

16. 前記凝集粒子の源である成分無機酸化物粒子がスプレー乾燥前に

(I)約4から約9ミクロンの平均粒子サイズ、

(II)約0.5から約3.0ミクロンの粒子サイズ分布範囲、および

(III)成分無機酸化物粒子の重量を基準にして約2から約60重量%のコロイド状粒子サイズ含有量、

を有する15記載の触媒系。

17. 配位触媒系であって、

(I)(A) SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 AlPO_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 から選択される少なくとも 1 種の無機酸化物成分を

(B) 少なくとも 1 種のイオン含有層状材料と一緒に

凝集させることで支持体 - 活性化剤を生じさせるが、前記少なくとも 1 種のイオン含有層状材料は層間に空間部を有しかつこれが前記支持体 - 活性化剤内に存在している時に I I の触媒前駆体が前記支持体 - 活性化剤と接触した時点で前記触媒前駆体の遷移金属を活性にするに十分なルイス酸性を有しており、前記層状材料はカチオン成分とアニオン成分を有して前記アニオン成分が前記層状材料の空間部に存在しており、ここで、前記層状材料が前記凝集物内に前記無機酸化物成分と一緒に密に分散した状態で前記配位触媒系がエチレン単量体の重合に関して示す活性（触媒系 1 グラムあたりに 1 時間毎に生じるポリエチレンの Kg として表す）を前記支持体 - 活性化剤の成分 A または B のいずれかが存在しない以外は同じ触媒前駆体が用いられている相当する触媒系が示す活性に比較して向上させるに十分な量で存在するようにし、

(I I)(A) (I) の支持体 - 活性化剤と接触した時に活性化され得るか或は (B) 有機金属化合物と接触した時にある中間体に変化して前記中間体が前記支持体 - 活性化剤と接触した時に活性化され得る触媒前駆体として少なくとも 1 種のメタロセンもしくは拘束幾何遷移金属（この遷移金属は元素周期律表の 3 族、4 族もしくはランタニド金属から選択される少なくとも 1 種の元素である）化合物を供給し、

(I I I) 少なくとも 1 種の不活性な液状炭化水素の存在下で前記支持体 - 活性化剤と触媒前駆体を触媒前駆体のミクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約 1 : 1 から約 500 : 1 であるに十分な様式で接触させる、
ことを含んで成る方法で作られた配位触媒系。

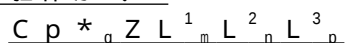
18. 段階 I I I の液状炭化水素に構造式：



[式中、M は、周期律表の 1、2 または 13 族、錫または亜鉛の中の少なくとも 1 種の元素を表し、各 R^2 は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくとも 1 種を表し、そして「s」は、M の酸化価に相当する数である]

で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒前駆体を存在する前記有機金属化合物の量が有機金属化合物と触媒前駆体のモル比が約 0.001 : 1 から約 2000 : 1 であるに十分な量で密に接触させる追加的段階を伴って作られた 17 記載の触媒系。

19. 前記触媒前駆体が式：



[式中、

各 Cp^* は、独立して、アニオン性の非局在化した π 結合を有するシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、シクロペンタジエニル誘導基または置換シクロペンタジエニル誘導基を表し、場合により、2 つの Cp^* 基が非水素原子数が 30 以下の部分で一緒に連結して橋状構造を形成していてもよく、

Z は、酸化状態が +2 の Ti、Zr および Hf から選択される少なくとも 1 種の遷移金属を表し、

L^1 は、非水素原子数が 50 以下の任意の二価置換基であり、これが存在する場合、これは Cp^* と一緒になって Z を伴うメタロサイクルを形成しており、

L^2 は、各場合とも独立して、非水素原子数が 20 以下の任意の中性ルイス塩基を表すか、或は L^2 は、2 つの金属 Z 中心が 1 つまたは 2 つの L^3 基で橋渡しされるように、式 I と同じ種類の 2 番目の遷移金属化合物を表してもよく、

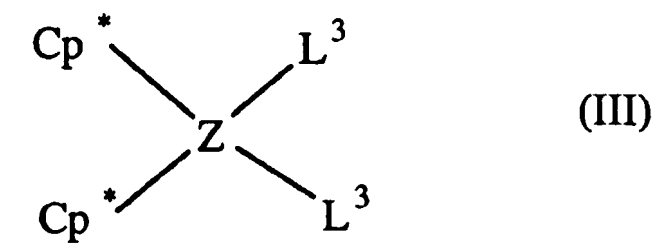
L^3 は、各場合とも独立して、非水素原子数が 50 以下の一価アニオン部分を表すか、Z に π 結合する中性の共役もしくは非共役ジエンを表し、場合により、2 つの L^3 基が一緒になって、両方の原子価が Z に結合する二価のアニオン部分を構成していてもよく、そして場合により、 L^3 と L^2 が一緒になって、Z に共有結合しかつこれにルイス塩基官能性で配位する部分を構成していてもよく、

「 q 」は、1または2の整数であり、これは、 Z に結合する Cp^* 基の数を表し、
 m は、0または1の整数であり、これは、 Z に結合する L^1 基の数を表し、
 n および p は、独立して、0から3の整数であり、
 $q + m + p$ の合計は Z の形式的酸化状態に等しいが、但し
 L^1 から L^3 の中のいずれか1つがヒドロカルビルを含有する場合にはそのような L 基は Cp^* でないことを条件とする]

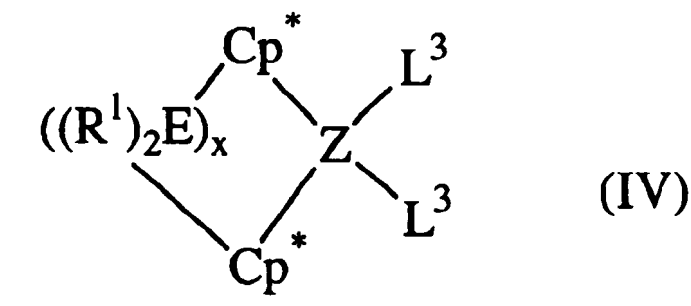
で表される少なくとも1種の遷移金属化合物である17記載の触媒系。

20. 前記触媒前駆体が式：

【化3】



および



[式中、

Cp^* 、 Z および各 L^3 は、2で定義した通りであり、

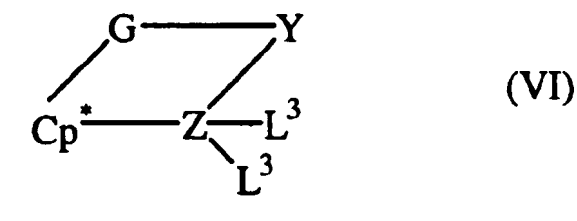
R^1 は、各場合とも独立して、水素、シリル、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシおよびそれらの混合物を表し、ここで、それらが有する炭素もしくはケイ素原子の数は30以下であり、そして

x は、1から8の整数である]

で表される少なくとも1種の遷移金属化合物である17記載の触媒系。

21. 前記触媒前駆体が式：

【化4】



[式中、

Z 、 C_p^* および L^3 は、2で定義した通りであり、

G は、酸素、ホウ素または元素周期律表の14族の一員を含んで成る二価部分であり、そして

Y は、窒素、燐、酸素または硫黄を含んで成る連結基であり、場合により、 G と Y が一緒になって縮合環構造を構成していてもよい]

で表される少なくとも1種の遷移金属化合物である20記載の触媒系。

22. C_p^* がシクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、テトラヒドロインデニル、テトラヒドロフルオレニル、オクタヒドロフルオレニル、ペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、ジヒドロアントラセニル、ヘキサヒドロアントラセニルおよびデカヒドロアントラセニルから選択される19、20および21記載の触媒系。

23. M がアルミニウムであり、「 s 」が3でありそして R^2 が C_1 から C_{24} アルキルである18記載の触媒系。

24. 前記触媒前駆体の少なくとも1つの L^3 がヒドロカルビルである20および21記載の触媒系。

25. C_p^* が少なくとも1つの C_1 から C_{10} ヒドロカルビル基で置換されている24記載の触媒系。

26. 少なくとも1つの L^3 基がハロゲン、ヒドロカルビルおよび混合物から選択される20および21記載の触媒系。

27. 各 L^3 が独立して塩素、臭素、ヨウ素または $C_1 - C_8$ アルキルから選択される20および21記載の触媒系。

28. 段階IIIの不活性な炭化水素液に構造式：



[式中、 M は、周期律表の1、2または13族、錫または亜鉛の中の少なくとも1種の元素を表し、各 R^2 は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくとも1種を表し、そして「 s 」は、 M の酸化価である]

で表される少なくとも1種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒前駆体を有機金属化合物と触媒前駆体のモル比が約0.1：1から約1000：1であるに十分な量で密に接触させる追加的段階を伴って作られた19記載の触媒系。

29. 段階IIIの不活性な炭化水素液に構造式：



[式中、 M は、周期律表の1、2または13族、錫または亜鉛の中の少なくとも1種の元素を表し、各 R^2 は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくとも1種を表し、そして「 s 」は、 M の酸化価である]

で表される少なくとも1種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒前駆体を有機金属化合物と触媒前駆体のモル比が約0.1：1から約1000：1であるに十分な量で密に接触させる追加的段階を伴って作られた20記載の触媒系。

30. 段階IIIの不活性な炭化水素液に構造式：



[式中、 M は、周期律表の1、2または13族、錫または亜鉛の中の少なくとも1種の元素を表し、各 R^2 は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくとも1種を表し、そして「 s 」は、 M の酸化価である]

で表される少なくとも1種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒前駆体を有機金属化合物と触媒前駆体のモル比が約0.1：1から約1000：1であるに十分な量で密に接触させる追加的段階を伴って作られた21記載の触媒系。

31. M がアルミニウムであり、 R^2 がアルキルまたはアルコキシであり、「 s 」が3であり、 Z が Zr 、 Ti および Hf の中の少なくとも1つから選択されそして L^3 がハロゲンである28記載の触媒系。

32. M がアルミニウムであり、 R^2 がアルキルまたはアルコキシであり、「 s 」が3であり、 Z が Zr 、 Ti および Hf の中の少なくとも1つから選択されそして L^3 がハロゲンである29記載の触媒系。

33. Mがアルミニウムであり、 R^2 がアルキルまたはアルコキシであり、「s」が3であり、ZがZr、TiおよびHfの中の少なくとも1つから選択されそして L^3 がハロゲンである30記載の触媒系。

34. 前記支持体 - 活性化剤が0未満の負電荷を有する粘土または粘土鉱物の中の少なくとも1種である17記載の触媒系。

35. 前記層状材料がスメクタイト粘土であり、前記支持体 - 活性化剤凝集物中の無機酸化物と粘土の重量比が約0.25:1から約99:1でありそして触媒前駆体のマイクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約5:1から約200:1である34記載の触媒系。

36. 前記スメクタイト粘土がモントモリロナイトおよびヘクトライトの中の少なくとも1種であり、前記支持体 - 活性化剤凝集物中の無機酸化物と粘土の重量比が約0.5:1から約20:1でありそして触媒前駆体のマイクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約10:1から約100:1である35記載の触媒系。

37. 前記無機酸化物成分が SiO_2 であり、前記支持体 - 活性化剤凝集物中の SiO_2 と層状材料の重量比が約1:1から約10:1でありそして触媒前駆体のマイクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約20:1から約60:1である17記載の触媒系。

38. 前記支持体 - 活性化剤がスプレー乾燥凝集粒子を含んで成り、前記スプレー乾燥凝集粒子が、前記無機酸化物の少なくとも1種と前記層状材料の少なくとも1種の成分粒子を含んで成り、ここで、

(I)全凝集粒子サイズ分布の D_{90} より小さい凝集粒子の体積の少なくとも80%が微細回転楕円体形態を有し、

(II)前記支持体 - 活性化剤凝集粒子が

(A)約4から約250ミクロンの平均粒子サイズ、および

(B)20から約800 m^2/g の表面積

を有し、

(III)前記凝集粒子の源である成分無機酸化物粒子がスプレー乾燥前に約2から約10ミクロンの平均粒子サイズを有しかつ成分層状材料粒子がスプレー乾燥前に約0.01から約50ミクロンの平均粒子サイズを有する、

17および18記載の触媒系。

39. 前記凝集粒子の源である成分無機酸化物粒子がスプレー乾燥前に

(I)約4から約9ミクロンの平均粒子サイズ、

(II)約0.5から約3.0ミクロンの粒子サイズ分布範囲、および

(III)成分無機酸化物粒子の重量を基準にして約2から約60重量%のコロイド状粒子サイズ含有量、

を有する38記載の触媒系。

40. 少なくとも1種のオレフィンを重合させ得る触媒系を生じさせる方法であって

(I)(A) SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 $AlPO_4$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 から選択される少なくとも1種の無機酸化物成分を

(B)少なくとも1種のイオン含有層状材料と一緒に

凝集させることで支持体 - 活性化剤を生じさせるが、前記少なくとも1種のイオン含有層状材料は層間に空間部を有しかつこれが前記支持体 - 活性化剤内に存在している時に(I)の触媒前駆体が前記支持体 - 活性化剤と接触した時点で前記触媒前駆体化合物を活性にするに十分なルイス酸性を有しており、前記層状材料はカチオン成分とアニオン成分を有していて前記アニオン成分が前記層状材料の空間部内に存在しており、ここで、前記層状材料が前記凝集物内に前記無機酸化物成分と一緒に密に分散した状態で前記配位触媒系がエチレン単量体の重合に関して示す活性(触媒系1グラムあたりに1時間毎に生じるポリエチレンのKgとして表す)を前記支持体 - 活性化剤の成分AまたはBのいずれかが存在しない以外は同じ触媒前駆体を用いられている相当する触媒系が示す活性に比較して向

上させるに十分な量で存在するようにし、

(I I) (A) 前記支持体 - 活性化剤と接触した時に活性化され得るか或は (B) 有機金属化合物と接触した時にある中間体に変化して前記中間体が前記支持体 - 活性化剤と接触した時に活性化され得る触媒前駆体として少なくとも 1 種のメタロセンもしくは拘束幾何遷移金属 (この遷移金属は元素周期律表の 3 族、4 族もしくはランタニド金属から選択される少なくとも一員である) 化合物を供給し、

(I I I) 少なくとも 1 種の不活性な液状炭化水素の存在下で前記支持体 - 活性化剤と触媒前駆体を前記液状炭化水素中の触媒前駆体のミクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約 1 : 1 から約 500 : 1 であるに充分な様式で接触させることで、前記支持体 - 活性化剤による前記触媒前駆体の吸収および吸着の中の少なくとも 1 つを起こさせる、ことを含んで成る方法。

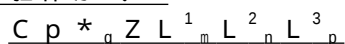
4 1 . 段階 I I I の不活性な液状炭化水素に構造式 :



[式中、M は、周期律表の 1、2 または 13 族、錫または亜鉛の中の少なくとも 1 種の元素を表し、各 R^2 は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくとも 1 種を表し、そして「s」は、M の酸化価である]

で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒前駆体を前記液状炭化水素に存在する前記有機金属化合物の量が有機金属化合物と触媒前駆体のモル比が約 0.001 : 1 から約 2000 : 1 であるに充分な量であるように密に接触させることを更に含んで成る 40 記載の方法。

4 2 . 前記触媒前駆体が式 :



[式中、

各 Cp^* は、独立して、アニオン性の非局在化した π 結合を有するシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、シクロペンタジエニル誘導基または置換シクロペンタジエニル誘導基を表し、場合により、2 つの Cp^* 基が非水素原子数が 30 以下の部分で一緒に連結して橋状構造を形成していてもよく、

Z は、酸化状態が +2 の Ti、Zr および Hf から選択される少なくとも 1 種の遷移金属を表し、

L^1 は、非水素原子数が 50 以下の任意の二価置換基であり、これが存在する場合、これは Cp^* と一緒になって Z を伴うメタロサイクルを形成しており、

L^2 は、各場合とも独立して、非水素原子数が 20 以下の任意の中性ルイス塩基を表すか、或は L^2 は、2 つの金属 Z 中心が 1 つまたは 2 つの L^3 基で橋渡しされるように、式 I と同じ種類の 2 番目の遷移金属化合物を表してもよく、

L^3 は、各場合とも独立して、非水素原子数が 50 以下の一価アニオン部分を表すか、Z に π 結合する中性の共役もしくは非共役ジエンを表し、場合により、2 つの L^3 基が一緒になって、両方の原子価が Z に結合する二価のアニオン部分を構成していてもよく、そして場合により、 L^3 と L^2 が一緒になって、Z に共有結合しかつこれにルイス塩基官能性で配位する部分を構成していてもよく、

「q」は、1 または 2 の整数であり、これは、Z に結合する Cp^* 基の数を表し、

m は、0 または 1 の整数であり、これは、Z に結合する L^1 基の数を表し、

n および p は、独立して、0 から 3 の整数であり、

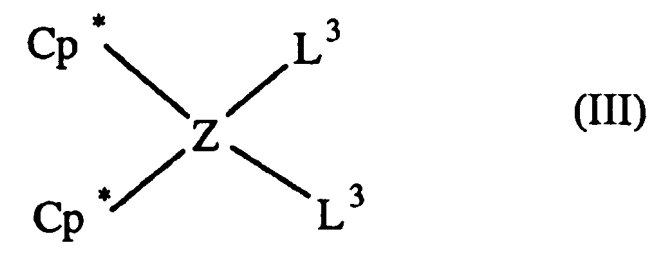
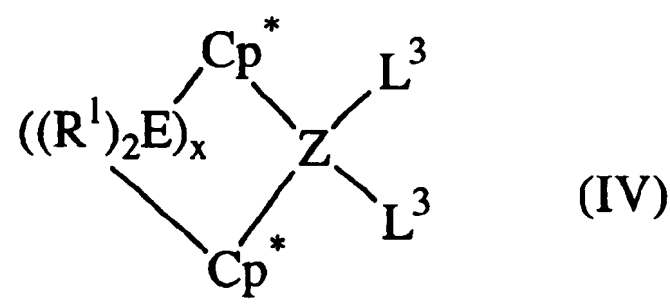
q + m + p の合計は Z の形式的酸化状態に等しいが、但し

L^1 から L^3 の中のいずれか 1 つがヒドロカルビルを含有する場合にはそのような L 基は Cp^* でないことを条件とする]

で表される遷移金属化合物である 40 記載の方法。

4 3 . 前記触媒前駆体が式 :

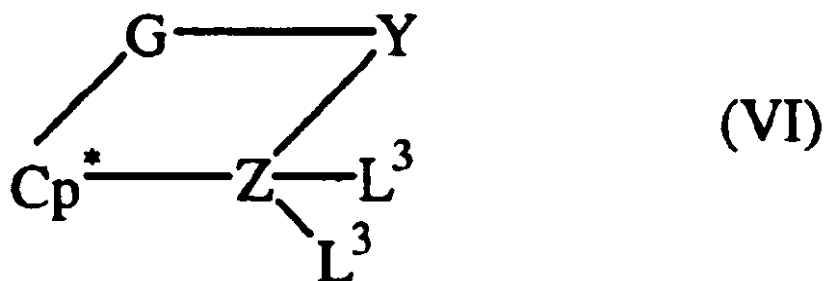
【化 5】

および

〔式中、

Cp^{*}、Zおよび各L³は、42で定義した通りであり、R¹は、各場合とも独立して、水素、シリル、ヒドロカルビル、ヒドロカルビルオキシおよびそれらの混合物を表し、ここで、それらが有する炭素もしくはケイ素原子の数は30以下であり、そしてxは、1から8の整数である〕で表される遷移金属化合物である42記載の方法。44. 前記触媒前駆体が式：

【化 6】



〔式中、

Z、Cp^{*}およびL³は、42で定義した通りであり、Gは、酸素、ホウ素または元素周期律表の14族の一員を含んで成る二価部分であり、そしてYは、窒素、磷、酸素または硫黄を含んで成る連結基であり、場合により、GとYが一緒になって縮合環構造を構成していてもよい〕で表される遷移金属化合物である42記載の方法。45. Cp^{*}がシクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、テトラヒドロイ

ンデニル、テトラヒドロフルオレニル、オクタヒドロフルオレニル、ペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、ジヒドロアントラセニル、ヘキサヒドロアントラセニルおよびデカヒドロアントラセニルから選択される 4 2、4 3 および 4 4 記載の方法。

4 6 . M がアルミニウムであり、「s」が 3 でありそして R^2 が C_1 から C_{24} アルキルである 4 1 記載の方法。

4 7 . Cp^* がシクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、テトラヒドロインデニル、テトラヒドロフルオレニル、オクタヒドロフルオレニル、ペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、ジヒドロアントラセニル、ヘキサヒドロアントラセニルおよびデカヒドロアントラセニルから選択される 4 2、4 3 および 4 4 記載の方法。

4 8 . Cp^* が少なくとも 1 つの C_1 から C_{10} ヒドロカルビル基で置換されている 4 2、4 3 および 4 4 記載の方法。

4 9 . 少なくとも 1 つの L^3 基がハロゲン、ヒドロカルビルおよび混合物から選択される 4 3 および 4 4 記載の方法。

5 0 . 各 L^3 が独立して塩素、臭素、ヨウ素または $C_1 - C_8$ アルキルから選択される 4 3 および 4 4 記載の方法。

5 1 . 段階 I I I の不活性な液状炭化水素に構造式：



[式中、 M は、周期律表の 1、2 または 1 3 族、錫または亜鉛の中の少なくとも 1 種の元素を表し、各 R^2 は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくとも 1 種を表し、そして「s」は、 M の酸化価である]

で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒前駆体を触媒前駆体と有機金属化合物のモル比が約 0 . 1 : 1 から約 1 0 0 0 : 1 であるに十分な量で密に接触させる追加的段階を更に含んで成る 4 2 記載の方法。

5 2 . 段階 I I I の不活性な液状炭化水素に構造式：



[式中、 M は、周期律表の 1、2 または 1 3 族、錫または亜鉛の中の少なくとも 1 種の元素を表し、各 R^2 は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくとも 1 種を表し、そして「s」は、 M の酸化価である]

で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒前駆体を前記炭化水素液中の触媒前駆体と有機金属化合物のモル比が約 0 . 1 : 1 から約 1 0 0 0 : 1 であるに十分な量で密に接触させる追加的段階を更に含んで成る 4 3 記載の方法。

5 3 . 段階 I I I の不活性な液状炭化水素に構造式：



[式中、 M は、周期律表の 1、2 または 1 3 族、錫または亜鉛の中の少なくとも 1 種の元素を表し、各 R^2 は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくとも 1 種を表し、そして「s」は、 M の酸化価である]

で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒前駆体を前記炭化水素液中の触媒前駆体と有機金属化合物のモル比が約 0 . 1 : 1 から約 1 0 0 0 : 1 であるに十分な量で密に接触させる追加的段階を更に含んで成る 4 4 記載の方法。

5 4 . M がアルミニウムであり、 R^2 がアルキルまたはアルコキシであり、「s」が 3 であり、 Z が Zr および Ti の中の少なくとも 1 つから選択されそして L^3 がハロゲンである 5 1 記載の方法。

5 5 . M がアルミニウムであり、 R^2 がアルキルまたはアルコキシであり、「s」が 3 であり、 Z が Zr または Ti の中の少なくとも 1 つから選択されそして L^3 がハロゲンである 5 2 記載の方法。

5 6 . M がアルミニウムであり、 R^2 がアルキルまたはアルコキシであり、「s」が 3 であり、 Z が Zr または Ti の中の少なくとも 1 つから選択されそして L^3 がハロゲンである 5 3 記載の方法。

57. 前記支持体 - 活性化剤が 0 未満の負電荷を有する粘土または粘土鉱物の中の少なくとも 1 種である 40 記載の方法。

58. 前記層状材料がスメクタイト粘土であり、前記支持体 - 活性化剤凝集物中の無機酸化物と粘土の重量比を約 0.25 : 1 から約 99 : 1 にしそして触媒前駆体のミクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率を約 5 : 1 から約 200 : 1 にする 57 記載の方法。

59. 前記スメクタイト粘土がモントモリロナイトおよびヘクトライトの中の少なくとも 1 種であり、前記支持体 - 活性化剤凝集物中の無機酸化物と粘土の重量比を約 0.5 : 1 から約 20 : 1 にしそして触媒前駆体のミクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率を約 20 : 1 から約 60 : 1 にする 58 記載の方法。

60. 前記無機酸化物が SiO_2 であり、前記支持体 - 活性化剤凝集物中の SiO_2 と層状材料の重量比を約 1 : 1 から約 10 : 1 にしそして触媒前駆体のミクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率を約 20 : 1 から約 60 : 1 にする 40 記載の方法。

61. 前記支持体 - 活性化剤がスプレー乾燥凝集粒子を含んで成り、前記スプレー乾燥凝集粒子が、前記無機酸化物の少なくとも 1 種と前記層状材料の少なくとも 1 種の成分粒子を含んで成り、ここで、

(I) 全凝集粒子サイズ分布の D_{90} より小さい凝集粒子の体積の少なくとも 80 % が微細回転楕円体形態を有し、

(II) 前記支持体 - 活性化剤凝集粒子が

(A) 約 5 から約 250 ミクロンの平均粒子サイズ、および

(B) 20 から約 800 m^2/g の表面積

を有し、

(III) 前記凝集粒子の源である成分無機酸化物粒子がスプレー乾燥前に約 2 から約 10 ミクロンの平均粒子サイズを有しかつ成分層状材料粒子がスプレー乾燥前に約 0.01 から約 50 ミクロンの平均粒子サイズを有する、

42、43 および 44 記載の方法。

62. 前記凝集粒子の源である成分無機酸化物粒子がスプレー乾燥前に

(I) 約 4 から約 9 ミクロンの平均粒子サイズ、

(II) 約 0.5 から約 3.0 ミクロンの粒子サイズ分布範囲、および

(III) 成分無機酸化物粒子の重量を基準にして約 2 から約 60 重量 % のコロイド状粒子サイズ含有量、

を有する 61 記載の方法。

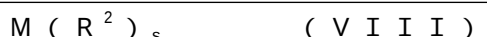
63. 前記支持体 - 活性化剤と触媒前駆体を温度が約 0 から約 80 の液状炭化水素中で約 0.5 から約 1440 分間攪拌する 40 記載の方法。

64. 前記液状炭化水素を前記支持体 - 活性化剤と触媒前駆体の混合物から分離する 40 記載の方法。

65. 前記液状炭化水素を前記支持体 - 活性化剤と触媒前駆体と有機金属化合物の混合物から分離する 41 記載の方法。

66. 前記有機金属化合物を前記支持体 - 活性化剤と接触させる前に前記触媒前駆体と接触させる 41 記載の方法。

67. 段階 III の不活性な液状炭化水素に構造式：



[式中、M は、周期律表の 1、2 または 13 族、錫または亜鉛の中の少なくとも 1 種の元素を表し、各 R^2 は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくとも 1 種を表し、そして「s」は、M の酸化価である]

で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒前駆体を存在する有機金属化合物の量が有機金属化合物のミリモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約 0.001 : 1 から約 100 : 1 であるに十分な量であるように密に接触させることを更に含んで成る 40 記載の方法。

68. 前記比率を約 0.1 : 1 から約 20 : 1 にする 67 記載の方法。

69. 前記支持体 - 活性化剤に焼成を約 100 から約 800 の温度で約 1 から約 600 分間受けさせることを更に含んで成る 40 記載の方法。

70. 前記触媒前駆体の中に染み込んでいる前記支持体 - 活性化剤を前記液状炭化水素から回収することを更に含んで成る 40 記載の方法。