

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号  
特表2024-525008  
(P2024-525008A)

(43)公表日 令和6年7月9日(2024.7.9)

|                          |                |             |
|--------------------------|----------------|-------------|
| (51)国際特許分類               | F I            | テーマコード (参考) |
| C 0 8 F 10/02 (2006.01)  | C 0 8 F 10/02  | 4 J 1 0 0   |
| C 0 8 F 210/16 (2006.01) | C 0 8 F 210/16 | 4 J 1 2 8   |
| C 0 8 F 4/6592(2006.01)  | C 0 8 F 4/6592 |             |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全53頁)

|                   |                                                                                                                                                                                             |         |                                                                                  |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------|
| (21)出願番号          | 特願2023-579418(P2023-579418)                                                                                                                                                                 | (71)出願人 | 511114678<br>ボレアリス エーゲー<br>オーストリア国 1 0 2 0 ウィーン ト<br>ラブレシュトラッセ 6-8               |
| (86)(22)出願日       | 令和4年6月23日(2022.6.23)                                                                                                                                                                        |         |                                                                                  |
| (85)翻訳文提出日        | 令和6年2月20日(2024.2.20)                                                                                                                                                                        |         |                                                                                  |
| (86)国際出願番号        | PCT/EP2022/067185                                                                                                                                                                           |         |                                                                                  |
| (87)国際公開番号        | WO2022/268961                                                                                                                                                                               | (74)代理人 | 100118599<br>弁理士 村上 博司                                                           |
| (87)国際公開日         | 令和4年12月29日(2022.12.29)                                                                                                                                                                      |         |                                                                                  |
| (31)優先権主張番号       | 21181478.5                                                                                                                                                                                  | (74)代理人 | 100160738<br>弁理士 加藤 由加里                                                          |
| (32)優先日           | 令和3年6月24日(2021.6.24)                                                                                                                                                                        |         |                                                                                  |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 欧州特許庁(EP)                                                                                                                                                                                   | (72)発明者 | カストロ, バスカル<br>フィンランド国, 0 6 1 0 1 ポルボー<br>、ピー. オー. ボックス 3 3 0, ボレ<br>アリス ポリマーズ オイ |
| (81)指定国・地域        | AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA<br>,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(<br>AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A<br>T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR<br>,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,<br>最終頁に続く | (72)発明者 | カネロプロス, ヴァシレイオス<br>オーストリア国, 4 0 2 1 リンツ, セ<br>ントーピーターーストラッセ 2 5, ボ<br>最終頁に続く     |

(54)【発明の名称】 狭い粒度分布を有するオレフィンを重合化する方法

(57)【要約】

本開示は、オレフィンを重合する方法であって、該方法は、エチレンを、シングルサイト重合触媒の存在下、任意的に少なくとも1つの他のアルファーオレフィンモノマーの存在下で、重合させて、ポリマー成分、ポリエチレンポリマー又はポリエチレンコポリマーを製造することを含み、ここで、前記ポリエチレンポリマー又は前記ポリエチレンコポリマーは、結果として得られたポリエチレンポリマー粉末又はポリエチレンコポリマー粉末の0.5未満、好ましくは0.45未満、特には0.1～0.45、より好ましくは0.15～0.4、のスケールパラメータを有する対数正規分布によって記述される粒度分布を有する、上記の方法に関する。本開示は、シングルサイト重合触媒であって、(i)遷移金属錯体；(ii)助触媒；及び、任意的に、(iii)支持体、好ましくは、シリカ支持体を含み、ここで、前記シングルサイト重合触媒が、少なくとも5MPa、好ましくは少なくとも5.5MPa、特には6～25MPa、より好ましくは7～20MPa、更により好ましくは7～15MPa、の圧縮強度を有する、上記の前記シングルサイト重合触媒に更に関する。本開示は、ポリエチレンポリマー成分、ポリエチレンポリマー又はポリエチレンコポリマーの調製におけるシングルサイト重合触媒の使用方法に更に関し、及びポリエチレンポリマー又はポリエチレンコポリマーであって、粉末状の、該ポリエチレンポリマー又はポリエチレンコポリマー、好ましくは、本方法によって得られたポリエチレンポリマー又はポリエチレンコポリマー、の0.5未満、好ましくは0.45未満、特には0.1～0.45、より好ましくは0.15～0.4、のスケールパラメータを有する対数正規分布によって記述される粒度分布を有する、該ポリエチレンポリマー又は該ポリエチレンコポリマーに更に関する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

オレフィンを重合する方法であって、該方法は、

エチレンを、シングルサイト重合触媒の存在下、任意的に少なくとも1つの他のアルファオレフィンモノマーの存在下で、重合させて、ポリマー成分、ポリエチレンポリマー又はポリエチレンコポリマーを製造することを含み、ここで、前記ポリエチレンポリマー又は前記ポリエチレンコポリマーは、結果として得られたポリエチレンポリマー粉末又はポリエチレンコポリマー粉末の、実験の部において記載されている通りに決定された、0.5未満、好ましくは0.45未満、特には0.1～0.45、より好ましくは0.15～0.4、のスケールパラメータを有する対数正規分布によって記述される粒度分布を有する、

10

前記方法。

## 【請求項 2】

直列に接続された複数の重合反応器においてオレフィンを重合して、ポリエチレンポリマー又はポリエチレンコポリマーを生産する方法であって、該方法は、

a) 第1の重合工程において、エチレンを、任意的に少なくとも1つの他のアルファオレフィンモノマー、好ましくはC<sub>4</sub>～C<sub>10</sub>アルファオレフィンモノマー、とシングルサイト重合触媒との存在下、好ましくはスラリー相中で、重合させて、第1のポリマー成分(A)を形成すること；並びに、

b) 第2の重合工程において、オレフィンモノマーを、工程a)の前記第1のポリマー成分(A)の存在下、任意的に少なくとも1つの他のアルファオレフィンモノマー、好ましくはC<sub>4</sub>～C<sub>10</sub>アルファオレフィンモノマー、の存在下で、好ましくは気相中で、重合させて、第2のポリマー成分(B)を形成すること

20

を含み、

ここで、前記ポリエチレンポリマー又は前記ポリエチレンコポリマーが、結果として得られたポリエチレンポリマー粉末又はポリエチレンコポリマー粉末の、実験の部において記載されている通りに決定された、0.5未満、好ましくは0.45未満、特には0.1～0.45、より好ましくは0.15～0.4、のスケールパラメータを有する対数正規分布によって記述される粒度分布を有する、

前記方法。

## 【請求項 3】

30

前記シングルサイト重合触媒が、(i)遷移金属錯体、(ii)助触媒、及び任意的に、(iii)支持体を含み、並びに、前記遷移金属錯体(i)に対する前記助触媒(ii)の比が、50モル／モル超、好ましくは60～200モル／モル、より好ましくは100～160モル／モル、更により好ましくは110～150モル／モル、である、請求項1又は2に記載の方法。

## 【請求項 4】

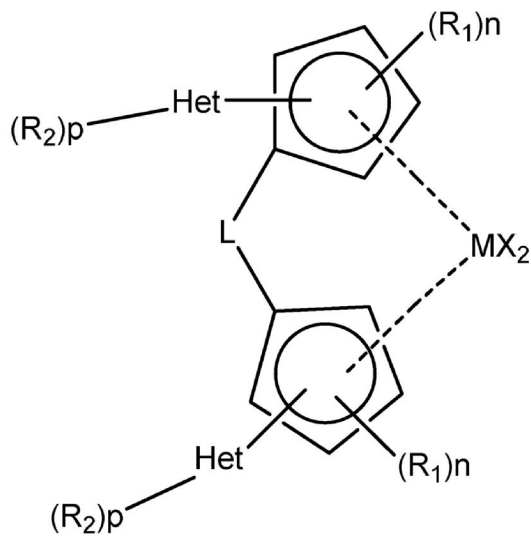
前記シングルサイト重合触媒が、(i)遷移金属錯体、(ii)助触媒及び(iii)支持体を含み、並びに、前記シングルサイト重合触媒が、少なくとも5MPa、好ましくは少なくとも5.5MPa、特には6～25MPa、より特には7～20MPa、更により好ましくは7～15MPa、の、実験の部において記載されている通りに決定された圧縮強度を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

40

## 【請求項 5】

前記遷移金属錯体(i)が、下記の式(I)のメタロセン錯体である、

## 【化 1】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O原子、N原子又はS原子から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む、単環式又は多環式のヘテロ芳香族基又はヘテロ環式基であり；

20

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子をベースとする2価の橋であり、ここで、1つ又は2つの骨格原子は該リガンドを連結し；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R<sub>1</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、C<sub>1</sub>~10アルキル基、C<sub>1</sub>~10アルコキシ基、ベンジル基、O-ベンジル基、1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基、又は1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよいO-フェニル基であり；及び／又は、

2つの隣接するR<sub>1</sub>基は、それらが結合されている原子と一緒にあって、例えばCp環と共にインデニル環を形成するように更なる環を形成し、ここで、該更なる環は4までのR<sub>3</sub>基によって置換されていてもよい；

30

各R<sub>3</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、C<sub>1</sub>~10アルキル基、C<sub>1</sub>~10アルコキシ基、又は1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；

各nは、0~3であり；

各R<sub>2</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、C<sub>1</sub>~10アルキル基、C<sub>1</sub>~10アルコキシ基又は-Si(R)<sub>3</sub>基であり；

各Rは、C<sub>1</sub>~10アルキル基、又は1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；並びに、

各pは、0~3である、

請求項3又は4に記載の方法。

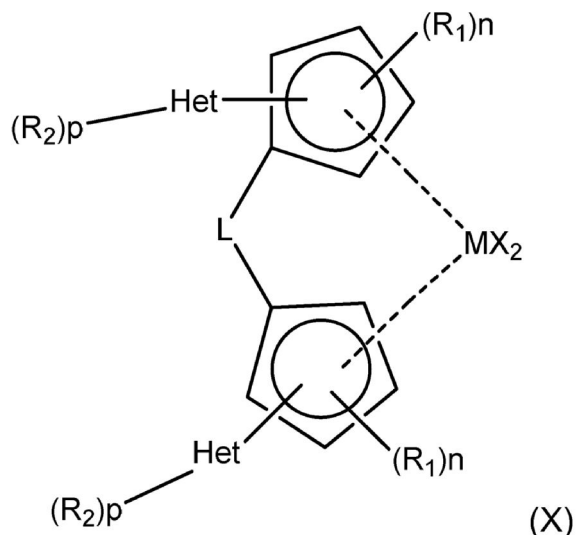
40

## 【請求項6】

前記遷移金属錯体(i)が、下記の式(X)のメタロセン錯体である、

50

## 【化 2】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、アミド基、フェニル基又はベンジル基であり；

20

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子をベースとする2価の橋であり、ここで、1つ又は2つの骨格原子は該リガンド、例えば $-R'_2Si-$ 、を連結し、ここで、各 $R'$ は独立して、1~10個の炭素原子を有するアルコキシ基で置換されていてもよい、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各Hetは独立して、O原子、N原子又はS原子から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む、単環式のヘテロ芳香族基又はヘテロ環式基であり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim 10$ アルキル基であり；

各nは、1~3であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $-Si(RaRbRc)$ 基であり；

30

Raは、 $C_1\sim 6$ アルキルであり；

Rbは、 $C_1\sim 6$ アルキルであり；

Rcは、1~3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；

及び、

各pは、1~3である、

請求項3~5のいずれか1項に記載の方法。

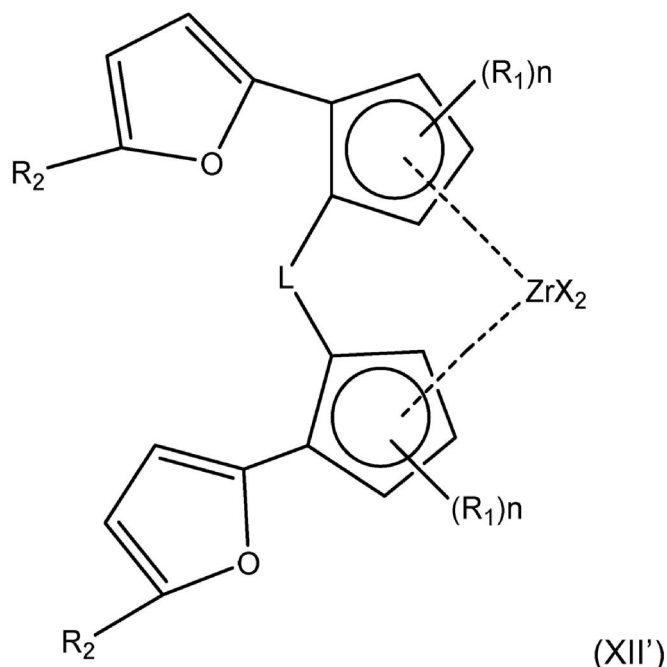
## 【請求項7】

前記メタロセン錯体(X)が、下記の式(XII')である、

40

50

【化 3】



10

20

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、アミド基、フェニル基又はベンジル基であり；

Lは、 $(R_dRe)Si$ 基であり；

$R_d$ は、 $C_1\sim 10$ アルキル基であり；

$R_e$ は、 $C_2\sim 10$ アルケニル基であり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim 10$ アルキル基であり；

各 $n$ は、1～3であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $-Si(R)_3$ 基であり；

各Rは、 $C_1\sim 10$ アルキル基、又は1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基である、

30

請求項6に記載の方法。

【請求項8】

工程a)が、少なくとも2つのスラリー反応器、好ましくは少なくとも3つのスラリー反応器、例えば正確には3つのスラリー反応器、内で実行される、請求項2～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

シングルサイト重合触媒であって、

(i)遷移金属錯体；

(ii)助触媒；及び、

任意的に、(iii)支持体、好ましくは、シリカ支持体を含み、

40

ここで、前記シングルサイト重合触媒が、少なくとも5MPa、好ましくは少なくとも5.5MPa、特に6～25MPa、より好ましくは7～20MPa、更により好ましくは7～15MPa、の、実験の部において記載されている通りに決定された圧縮強度を有する、

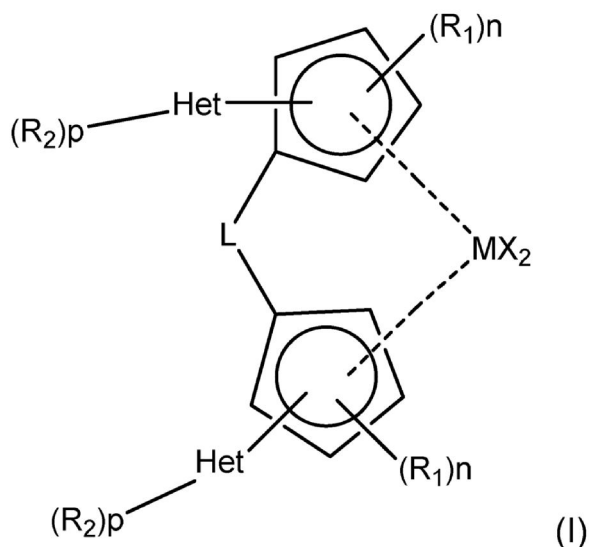
前記シングルサイト重合触媒。

【請求項10】

前記遷移金属錯体(i)が、下記の式(I)のメタロセン錯体である、

50

## 【化 4】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O原子、N原子又はS原子から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む、単環式又は多環式のヘテロ芳香族基又はヘテロ環式基であり；

20

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子をベースとする2価の橋であり、ここで、1つ又は2つの骨格原子は該リガンドを連結し；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_{1\sim 10}$ アルキル基、 $C_{1\sim 10}$ アルコキシ基、ベンジル基、*O*-ベンジル基、1～3個の $C_{1\sim 6}$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基、又は1～3個の $C_{1\sim 6}$ アルキル基によって置換されていてもよい*O*-フェニル基であり；及び／又は、

2つの隣接する $R_1$ 基は、それらが結合されている原子と一緒にあって、例えばCp環と共にインデニル環を形成するように更なる環を形成し、ここで、該更なる環は4までの $R_3$ 基によって置換されていてもよい；

30

各 $R_3$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_{1\sim 10}$ アルキル基、 $C_{1\sim 10}$ アルコキシ基、又は1～3個の $C_{1\sim 6}$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；

各nは、0～3であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_{1\sim 10}$ アルキル基、 $C_{1\sim 10}$ アルコキシ基又は $-\text{Si}(\text{R})_3$ 基であり；

各Rは、 $C_{1\sim 10}$ アルキル基、又は1～3個の $C_{1\sim 6}$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；並びに、

各pは、0～3である、

請求項9に記載のシングルサイト重合触媒。

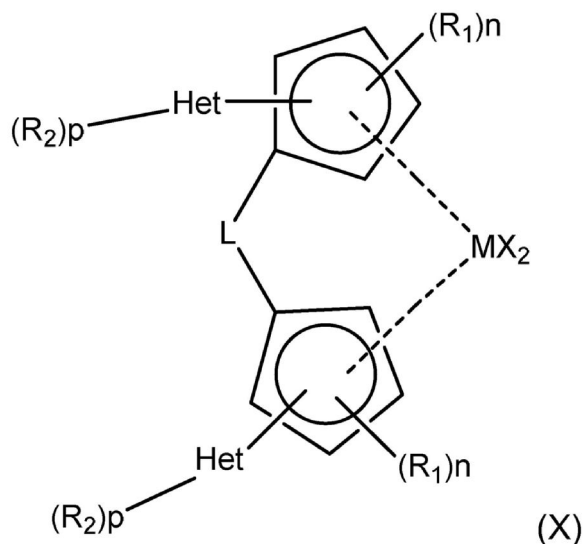
40

## 【請求項 11】

前記遷移金属錯体(i)が、下記の式(X)のメタロセン錯体である、

50

## 【化 5】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、アミド基、フェニル基又はベンジル基であり；

20

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子をベースとする2価の橋であり、ここで、1つ又は2つの骨格原子は該リガンド、例えば $-R'_2Si-$ 、を連結し、ここで、各 $R'$ は独立して、1~10個の炭素原子を有するアルコキシ基で置換されていてもよい、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各Hetは独立して、O原子、N原子又はS原子から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む、単環式のヘテロ芳香族基又はヘテロ環式基であり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim 10$ アルキル基であり；

各nは、1~3であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $-Si(RaRbRc)$ 基であり；

30

Raは、 $C_1\sim 6$ アルキルであり；

Rbは、 $C_1\sim 6$ アルキルであり；

Rcは、1~3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；及び、

各pは、1~3である、

請求項9に記載のシングルサイト重合触媒。

## 【請求項12】

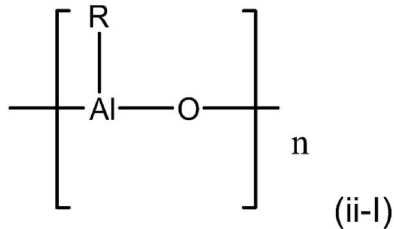
前記遷移金属錯体(i)に対する前記助触媒(ii)の比が、50モル／モル超、好ましくは60~200モル／モル、より好ましくは100~160モル／モル、更により好ましくは110~150モル／モル、である、請求項9~11のいずれか1項に記載のシングルサイト重合触媒。

40

## 【請求項13】

前記助触媒(ii)が、下記の式(ii-1)である、

## 【化 6】



ここで、 $n$ は6～20であり、 $R$ は $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_5$ アルキル、又は $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{12}$ アリールアルキル若しくは $C_7 \sim C_{12}$ アルキルアリール、及び／又はフェニル又はナフチル、であり；

好ましくは、前記助触媒(ii)はMAOである、

請求項9～12のいずれか1項に記載のシングルサイト重合触媒。

## 【請求項14】

ポリエチレンポリマー成分、ポリエチレンポリマー又はポリエチレンコポリマーの調製における、請求項9～13のいずれか1項に記載のシングルサイト重合触媒の使用方法であって、ここで、結果として得られたポリマー粉末の、実験の部において記載されている通りに決定された粒度分布が、0.5未満のスケールパラメータを有する対数正規分布によって記述される、前記使用方法。

## 【請求項15】

ポリエチレンポリマー又はポリエチレンコポリマーであって、粉末状の、該ポリエチレンポリマー又はポリエチレンコポリマー、好ましくは、請求項1～8のいずれか1項に記載された方法によって得られたポリエチレンポリマー又はポリエチレンコポリマー、の実験の部において記載されている通りに決定された、0.5未満、好ましくは0.45未満、特に0.1～0.45、より好ましくは0.15～0.4、のスケールパラメータを有する対数正規分布によって記述される粒度分布を有する、該ポリエチレンポリマー又は該ポリエチレンコポリマー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本開示は、シングルサイト重合触媒を使用して、ポリエチレンポリマー及びコポリマーを製造する為のオレフィンを重合するプロセスに関する。特に、本開示は、狭い粒度分布を有するところの、ポリエチレンポリマー又はコポリマーを製造する為に、特に多段重合プロセス構成でオレフィンを重合することに関する。本開示は、シングルサイト重合触媒に更に関する。本開示はまた、狭い粒度分布を有するところの、ポリエチレンポリマー成分、ポリエチレンポリマー又はポリエチレンコポリマーの調製における前記シングルサイト重合触媒の使用方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

多段ポリオレフィン製造プロセス（例えば、Borstar PE、PP、Spheripol PP）は、所望の機械的特性を有する樹脂を加工することを容易に達成する為の多峰性能力を与える為の多段反応器構成（multi-stage reactor configurations）からなる。そのようなプロセスは、複数のスラリーループ反応器を直列に組み合わせ、続いて気相反応器を組み合わせることにより、あらゆる種類のポリオレフィングレード（polyolefin grades）が製造される。

## 【0003】

多段オレフィン重合プロセスにおいて製造される前述された材料の主な特徴は、所望の生成スループット（production throughput）を犠牲にすること無しに、製品の多峰性設計（product multimodal design）の要件を満たす為に、所望の生成スプリッ

ト (production split) を達成することである。一般的に、GPRの生成スプリットが所与の生成スループットに対して増やすことができれば、該製品ポートフォリオ (product portfolio) が大幅に拡大／高められることができる。

#### 【0004】

多くの場合、多段ポリエチレンプロセス反応器構成における目標生成スプリットを達成する際における制限工程は、粒子状物質の粒度分布特性／特徴及び嵩密度（それはまた、流動化された嵩密度 (fluidized bulk density) と関連する）に強く関連付けられた気相反応器の操作性の課題（例えば、貧弱な流体力学的現象 (hydrodynamic phenomena)、適切な気固パターンなど）に由来する。広範な粒度分布及び／又は低い流動化された嵩密度値を有するポリマーPE粒子を流動化させることにより、該粒子の偏析 (segregation) 並びに粒子の巻き込み現象 (particle entrainment phenomena)（固形物のキャリーオーバーとしてまた知られている）が生じることは周知であり、それは、GPRの操作性及び性能を制限するだけでなく、生産性の制限並びに反応器のシャットダウンの非常に高いリスクをもたらす。

10

#### 【0005】

シングルサイト触媒が使用されたときに、GPRで目標とするループ/GPRスプリットと良好な操作性とを達成する際に多くの課題が観察されている。GPRにおいて生成されるポリマー粒子の幅広い粒度分布は、相対的に低い流動化された嵩密度と相まって、GPRにおける操作性に課題をもたらすだけでなく、目標とする生成物フリート (targeted product fleet) が生成されるように、所望の生成スプリットを達成することが困難である。

20

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

本開示の目的は、上記の欠点を緩和するように、ポリエチレン重合プロセス、典型的には直列に接続された複数の反応器からなるポリエチレン重合プロセス、特に多段重合プロセス、及び前記プロセスにおいて使用する為の特定の触媒系を提供することである。

#### 【0007】

本開示の目的は、特定のシングルサイト重合触媒系、前記触媒系の使用；オレフィンを重合する方法、並びにエチレン（コ）ポリマーによって達成され、それらは、独立請求項において記載されている構成によって特徴付けられる。本開示の好ましい実施態様は、従属請求項において開示されている。

30

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

本開示は、結果として得られたポリエチレンポリマー粉末又はポリエチレンコポリマー粉末の粒度分布が、0.5未満のスケールパラメータを有する対数正規分布によって記述されるポリエチレンポリマー又はポリエチレンコポリマーを製造するという考えに基づく。

#### 【0009】

本開示の本発明の触媒及び方法の有利点は、ポリエチレン重合、特にエチレン多段重合プロセスにおいて本発明のシングルサイト触媒系を使用することにより、シーティング (sheeting)、チャンキング (chunking) 及び固形分のキャリーオーバー (solids carry over) に関連するGPRにおける操作性の課題が解消され、加えて、それにより、GPRの生成スプリットが改善され、及び例えばフィルム用途において、最も重要である最終製品中のゲルの存在が減少することである。

40

#### 【0010】

従って、本発明の触媒及び方法は、高い生産速度でエチレンの（共）重合を可能にし、且つ結果として得られるポリマー粒子は高い嵩密度を示す。

#### 【0011】

本開示は、オレフィンを重合する方法であって、該方法は、エチレンを、シングルサイト重合触媒の存在下、任意的に少なくとも1つの他のアルファオレフィンモノマー、

50

好ましくは $C_4 \sim C_{10}$ アルファオレフィンモノマー、の存在下で、好ましくは多段重合プロセス構成で、重合させて、ポリマー成分を製造すること、ポリエチレンポリマー又はポリエチレンコポリマーを製造することを含み、ここで、前記ポリエチレンポリマー又は前記ポリエチレンコポリマーが、結果として得られたポリエチレンポリマー粉末又はポリエチレンコポリマー粉末の0.5未満のスケールパラメータを有する対数正規分布によって記述される粒度分布を有する、上記の方法に関する。

# 【0012】

本開示は特に、ポリエチレンポリマー又はポリエチレンコポリマーを製造する為に、オレフィンを重合する方法であって、該方法は、

a) 第1の重合工程において、エチレンを、任意的に少なくとも1つの他のアルファオレフィンモノマー、好ましくは $C_4 \sim C_{10}$ アルファオレフィンモノマー、とシングルサイト重合触媒との存在下、好ましくはスラリー相中で、重合させて、第1のポリマー成分(A)を形成すること；並びに、

b) 第2の重合工程において、オレフィンモノマーを、工程a)の前記第1のポリマー成分(A)の存在下、任意的に少なくとも1つの他のアルファオレフィンモノマー、好ましくは $C_4 \sim C_{10}$ アルファオレフィンモノマー、の存在下で、好ましくは気相中で、重合させて、第2のポリマー成分(B)を形成すること

を含み、

前記ポリエチレンポリマー又は前記ポリエチレンコポリマーが、結果として得られたポリエチレンポリマー粉末又はポリエチレンコポリマー粉末の0.5未満のスケールパラメータを有する対数正規分布によって記述される粒度分布を有する。

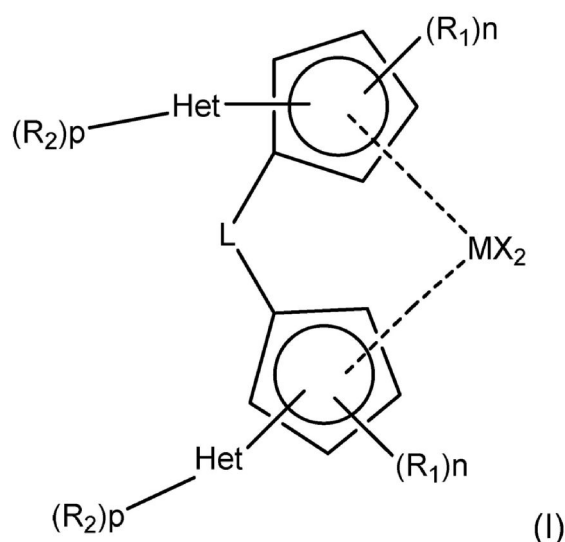
# 【0013】

本開示は特に、ポリエチレンポリマー又はポリエチレンコポリマーを製造する為に、オレフィンを重合する方法であって、

a) 第1の重合工程において、エチレンを、任意的に少なくとも1つの他のアルファオレフィンモノマー、好ましくは $C_4 \sim C_{10}$ アルファオレフィンモノマー、とシングルサイト重合触媒との存在下、好ましくはスラリー相中で、重合させて、第1のポリマー成分(A)を形成すること、ここで、該重合触媒は、

(i) 下記の式(I)のメタロセン錯体

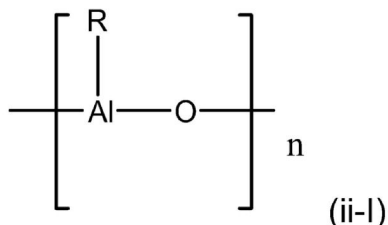
【化1】



ここで、式(I)は本明細書において定義されたとおりである、

(ii) 下記の式(ii-I)のアルミノキサン助触媒を含む助触媒

【化 2】



ここで、式(ii-I)は本明細書において定義されたとおりである、

及び任意的に、第13族元素の化合物を含む更なる助触媒；並びに、

任意的に、(iii)支持体；

を含む；並びに、

b)第2の重合工程において、オレフィンモノマーを、工程a)の前記第1のポリマー成分(A)の存在下、任意的に少なくとも1つの他のアルファオレフィンモノマー、好ましくはC<sub>4</sub>～C<sub>10</sub>アルファオレフィンモノマー、の存在下で、任意的に気相中で、重合させて、第2のポリマー成分(B)を形成すること

を含み、

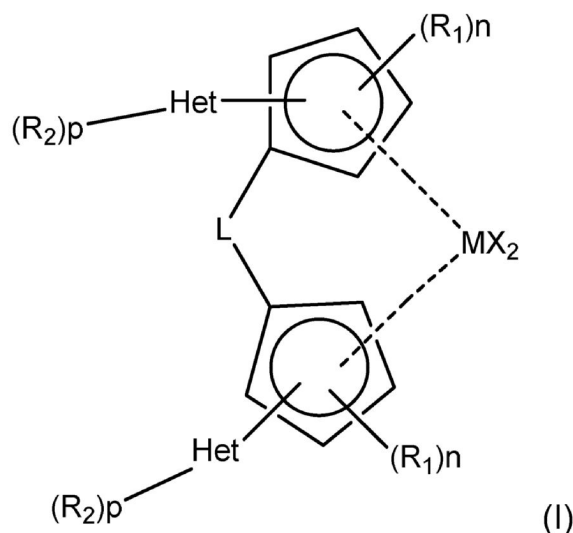
ここで、前記ポリエチレンポリマー又は前記ポリエチレンコポリマーが、結果として得られたポリエチレンポリマー粉末又はポリエチレンコポリマー粉末の0.5未満のスケールパラメータを有する対数正規分布によって記述される粒度分布を有する。

【0014】

本開示はまた、

(i)下記の式(I)のメタロセン錯体

【化 3】



ここで、式(I)は本明細書において定義されたとおりである、

(ii)助触媒；

(iii)支持体

を含み、

ここで、該シングルサイト重合触媒は、少なくとも5MPaの圧縮強度を有し、及び該遷移金属錯体(i)に対する該助触媒(ii)の比は好ましくは、50モル／モルよりも大きく、好ましくは60～200モル／モル、より好ましくは100～160モル／モル、さらに好ましくは110～150モル／モル、である、

上記の触媒系に関する。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0015】

プロセス

## 【0016】

本開示は、オレフィンを重合する方法であって、前記方法は、エチレンを重合して、ポリエチレンポリマー又はポリエチレンコポリマーを製造することを含み、ここで、該ポリエチレンポリマー又はポリエチレンコポリマーは、結果として得られるポリエチレンポリマー粉末又はポリエチレンコポリマー粉末の0.5未満のスケールパラメータを有する対数正規分布によって記述される粒度分布を有する。該プロセスは典型的には、任意であるが好ましい予備重合工程と、それに続く第1の重合工程及び第2の重合工程を含む。

10

## 【0017】

好ましくは、同じシングルサイト重合触媒が各工程において使用され、理想的には、それは、予備重合から後続の重合工程へ、周知の様式で順次に移動させる。

## 【0018】

一般的に、使用されるシングルサイト重合触媒の量は、触媒の性質、反応器の種類及び条件、並びにポリマー生成物に望まれる特性に依存するであろう。当業者に周知であるように、水素はいずれの反応器においても該ポリマーの分子量を制御する為に使用されることができる。

## 【0019】

従って、直列に接続された複数の重合反応器においてオレフィンを重合する方法は、

20

a) 第1の重合工程において、エチレンを、シングルサイト重合触媒の存在下、任意的に少なくとも1つの他のアルファオレフィンモノマー、好ましくはC<sub>4</sub>～C<sub>10</sub>アルファオレフィンモノマー、と重合触媒との存在下で、好ましくはスラリー相中で、重合させて、第1のポリマー成分(A)を形成すること；並びに、

b) 第2の重合工程において、オレフィンモノマーを、工程a)の該第1のポリマー成分(A)の存在下、任意的に少なくとも1つの他のアルファオレフィンモノマー、好ましくはC<sub>4</sub>～C<sub>10</sub>アルファオレフィンモノマー、の存在下で、好ましくは気相中で、重合させて、第2のポリマー成分(B)を形成すること

を含む。

## 【0020】

30

好ましくは、同じ重合触媒が各工程において使用され、理想的には、それは、予備重合から後続の重合工程へ周知の様式で順次移される。1つの好ましいプロセス構成は、Borstar登録商標型カスケード、特にBorstar登録商標2G型カスケード、特にBorstar登録商標3G型カスケード、に基づく。

## 【0021】

予備重合工程

## 【0022】

重合工程の前に予備重合工程が設けられてもよい。該予備重合の目的は、低温及び／又は低モノマー濃度で、少量のポリマーを触媒上に重合させることである。予備重合によって、スラリー中の該触媒の性能を向上させること及び／又は最終ポリマーの特性を変更することが可能である。

40

## 【0023】

該予備重合工程は、スラリー中で又は気相中で実施されることができる。好ましくは、予備重合はスラリー中で、好ましくはループ反応器中で、実施される。

## 【0024】

次に、該予備重合は好ましくは、不活性希釈剤中で実施され、好ましくは、該希釈剤は、1～6個の炭素原子を有する低沸点炭化水素又はそのような炭化水素の組み合わせである。該予備重合工程における温度は典型的には、0～90℃、好ましくは20～80℃、より好ましくは25～70℃、である。圧力は重要ではなく、典型的には1～150バール、好ましくは10～100バール、である。

50

## 【0025】

任意の予備重合工程において生成されるポリマーの量は、ポリエチレンポリマー成分(A)の量(重量%)にカウントされる。

## 【0026】

予備重合工程が存在する場合、シングルサイト重合触媒は好ましくは、該予備重合工程に導入される。次に、好ましくは、該予備重合工程の反応生成物は、該第1の反応器に導入される。

## 【0027】

本発明の範囲内において、該予備重合において生成されるポリマーの量は、最終的な多峰性(コ)ポリマーに対して1~7重量%の範囲内にあると理解される。このことは、第1の重合工程a)において生成された第1のポリマー成分(A)の一部としてカウントされることができる。

## 【0028】

第1の重合工程a)

## 【0029】

本方法において、該第1の重合工程a)は、エチレンモノマー、及び任意的に、少なくとも1つのオレフィンコモモノマー、好ましくはC<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>アルファーオレフィンコモモノマー、を重合させることを含む。

## 【0030】

1つの実施態様において、該第1の重合工程は、エチレンを重合させてエチレンホモポリマーを生成することを含む。

## 【0031】

別の実施態様において、該第1の重合工程は、エチレンと少なくとも1つのオレフィンコモモノマーとを重合させてエチレンコポリマーを生成することを含む。

## 【0032】

第1の重合工程a)における重合は、以下において詳述されているように、シングルサイト重合触媒の存在下で行われる。

## 【0033】

該第1の重合工程は、適切な任意の1つの反応器内又は一連の反応器内で行われうる。該第1の重合工程は、1以上のスラリー重合反応器内で行われる。好ましくは、該第1の重合工程は、1以上のスラリー重合反応器内、より好ましくは、少なくとも3つのスラリー相反応器内、例えば、3つの正確なスラリー相反応器内、で行われ、該スラリー重合反応器は、予備重合を実行する為のスラリー相反応器を包含する。

## 【0034】

該第1の重合ゾーンでの重合は好ましくは、スラリー中で行われる。次に、該重合で形成されたポリマー粒子が、該粒子内にフラグメント化され(fragmented)、そして分散された触媒と共に、流体炭化水素中に懸濁させる。該スラリーは、該流体から該粒子への反応物の移動を可能にする為にかき混ぜられる。

## 【0035】

該スラリー重合は通常、不活性希釈剤、典型的には、炭化水素希釈剤中、例えば、メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等、又はそれらの混合物中、で行われる。好ましくは、該希釈剤は、1~4個の炭素原子を有する低沸点炭化水素、又はそのような炭化水素の組み合わせである。特に好ましい希釈剤はプロパンであり、場合によっては、少量のメタン、エタン及び／又はブタンを含む。

## 【0036】

該スラリーの流動相中のエチレン含有量は、2~約50モル%、好ましくは約3~約20モル%、特に約5~約15モル%、である。高いエチレン濃度を有することの利点は、該触媒の生産性が向上することであるが、欠点は、該濃度が低い場合よりも多くのエチレンがリサイクルされる必要があることである。

## 【0037】

該スラリー重合における温度は典型的には、50～115℃、好ましくは60～110℃、特に70～100℃、である。圧力は、1～150バール、好ましくは10～100バール、である。

## 【0038】

該第1の重合工程における圧力は典型的には、35～80バール、好ましくは40～75バール、特に45～70バール、である。

## 【0039】

該第1の重合段階における滞留時間は典型的には、0.15時間～3.0時間、好ましくは0.20時間～2.0時間、特に0.30時間～1.5時間、である。

10

## 【0040】

流体混合物の臨界温度と臨界圧力とを超えて該スラリー重合を行うことが有利な場合がある。そのような操作は、米国特許第US-A-5391654号明細書において記載されている。そのような操作において、該温度は典型的には、85～110℃、好ましくは90～105℃、であり、圧力は、40～150バール、好ましくは50～100バール、である。

## 【0041】

該スラリー重合は、スラリー重合の為に使用される既知の任意の反応器内で実施される。そのような反応器は、連続攪拌槽反応器 (continuous stirred tank reactor) 及びループ反応器を包含する。該重合がループ反応器内で行われることが特に好ましい。ループ反応器において、該スラリーは、循環ポンプを使用することによって、閉じた管 (closed pipe) に沿って高速で循環される。ループ反応器は一般的に、当技術分野において知られており、例えば、米国特許第US-A-4582816号明細書、米国特許第US-A-3405109号明細書、米国特許第US-A-3324093号明細書、欧州特許出願公開第EP-A-479186号明細書及び米国特許第US-A-5391654号明細書において例が与えられている。

20

## 【0042】

該スラリーは、連続的に又は断続的に該反応器から引き抜かれることができる。断続的な引き抜きの好ましい方法は、該反応器から該濃縮されたスラリーのバッチを引き抜く前に該スラリーが濃縮されるところの沈降脚 (settling legs) の使用である。沈降脚の使用は、とりわけ、米国特許第US-A-3374211号明細書、米国特許第US-A-3242150号明細書、及び欧州特許出願公開第EP-A-1310295号明細書において開示されている。連続取り出しは、とりわけ、欧州特許出願公開第EP-A-899990号明細書、欧州特許出願公開第EP-A-1415999号明細書、欧州特許出願公開第EP-A-1591460号明細書、及び国際公報第WO-A-2007/025640号パンフレットにおいて開示されている。該連続的な抜き取りは、欧州特許出願公開第EP-A-1310295号明細書、欧州特許出願公開第EP-A-1591460号明細書、及び欧州特許第EP3178853B1明細書において開示されているように、適切な濃縮方法と有利に組み合わせられる。

30

## 【0043】

当技術分野において知られているように、ポリマーの分子量を制御する為に水素が該反応器内に供給されうる。その上、該ポリマー生成物の密度を制御する為に、1以上のアルファオレフィンモノマーが該反応器内に添加されうる。そのような水素及びモノマーの実際の供給量は、使用される触媒及び結果として得られるポリマーの所望のメルトインデックス (melt index) (又は分子重量) 及び密度 (又はモノマー含量) に依存する。

40

## 【0044】

第2の重合工程

## 【0045】

該第1の重合工程から、該第1のポリマー成分が該第2の重合工程に移される。

## 【0046】

該第2の重合工程b) における重合は、以下において詳述されているように、シングル

50

サイト重合触媒の存在下で行われる。

【0047】

本方法において、該第2の重合工程b)は、エチレンモノマー及び任意的に、少なくとも1つの他のアルファーオレフィンコモノマー、好ましくはC<sub>4</sub>～C<sub>10</sub>アルファーオレフィンコモノマー、を重合化させることを含む。

【0048】

1つの実施態様において、該第2の重合工程は、エチレン及び1-ヘキセン並びに任意的に、少なくとも1つのオレフィンコモノマーを重合させて、ポリエチレンコポリマー又はエチレンターポリマーを夫々製造することを含む。

【0049】

該第2の重合工程は好ましくは、1以上の気相重合反応器内で行われる。

【0050】

該気相重合は典型的には、気相反応器（GPR：gas phase reactor）としてまた知られるガス固流動床（gas-solids fluidized bed）で行われる。ガス固体（Gas solids）のオレフィン重合反応器は、ポリマーの設計及び様々な触媒系の使用において相対的に高い柔軟性を可能にする為に、アルファーオレフィン、例えばエチレン及びプロピレン、の重合の為に一般的に使用されている。一般的なガス固体のオレフィン重合反応器の変形は流動床反応器である。

【0051】

ガス固体のオレフィン重合反応器は、1以上のガス状オレフィンモノマーをポリオレフィン粉末粒子へと異相重合する為の重合反応器であり、それは下記の3つのゾーンを備えている：ボトムゾーン（bottom zone）において、流動化ガス（fluidization gas）が該反応器内に導入される；ミドルゾーン（middle zone）において、それは通常、概ね円筒形状を有し、該流動化ガス中に存在する1以上のオレフィンモノマーが重合されてポリマー粒子を形成する；トップゾーン（top zone）において、該流動化ガスが該反応器から引き抜かれる。或る種のガス固体オレフィン重合反応器において、流動化グリッド（fluidization grid）（ディストリビューションプレート（distribution plate）とまた名付けられている）が該ボトムゾーンを該ミドルゾーンから分離する。或る種のガス固体オレフィン重合反応器において、該トップゾーンは、その延在する直径が該ミドルゾーンに比べて拡大する故に該流動化ガスが膨張し、そして該ガスがポリオレフィン粉末から離脱するところの離脱ゾーン（disengaging zone）又は巻き込みゾーン（entrainment zone）を形成する。

【0052】

濃厚相は、該ポリマー粒子の形成の故に、増加した嵩密度を有するガス固体オレフィン重合反応器の中間ゾーン内の領域を示す。或る種のガス固体オレフィン重合反応器、すなわち流動床反応器、において、該濃厚相は流動床によって形成される。

【0053】

該気相重合における温度は典型的には、40～120℃、好ましくは50～100℃、より好ましくは65～90℃、である。

【0054】

該気相重合における圧力は典型的には、3～40バール、好ましくは5～35バール、より好ましくは10～32バール、更に好ましくは15～30バール、である。

【0055】

該気相重合における滞留時間は、1.0時間～4.5時間、好ましくは1.5時間～4.0時間、特に2.0時間～3.5時間、である。

【0056】

該気相反応器におけるポリマー生産速度は、10tn/時間～65tn/時間、好ましくは12tn/時間～58tn/時間、特に13tn/時間～52.0tn/時間、であり、従って気相反応器からの全ポリマー取出速度は、15tn/時間～100tn/時間、好ましくは18tn/時間～90tn/時間、特に20tn/時間～80.0tn/時間、である。

10

20

30

40

50

## 【0057】

生成スプリット（第2のポリマー成分(B)%／第1のポリマー成分(A)%）は、0.65～2.5、好ましくは0.8～2.3、最も好ましくは1.0～1.65、であってもよい。

## 【0058】

該気相重合は、気相重合の為に使用される既知の任意の反応器内で実施されうる。そのような反応器は、流動床反応器（fluidized bed reactor）、高速流動床反応器（fast fluidized bed reactor）若しくは沈降床反応器（settled bed reactor）、又はこれらの任意の組み合わせを包含する。複数の反応器の組み合わせが使用される場合に、該ポリマーは1つの重合反応器から別の重合反応器に移される。その上、重合段階からのポリマーの一部又は全部が前の重合段階に戻されてもよい。

10

## 【0059】

後続の重合段階に反応物を導入する前に、先行する重合段階の該反応物を該ポリマーから除去することが好ましい場合が多い。このことは好ましくは、該ポリマーを或る重合段階から別の重合段階に移すときに行われる。

## 【0060】

シングルサイト重合触媒

## 【0061】

本方法において利用される重合触媒は、シングルサイト重合触媒である。シングルサイト重合触媒は典型的には、(i)遷移金属錯体、(ii)助触媒、及び任意的に、(iii)支持体を含む。

20

## 【0062】

好ましくは、該第1の重合工程と該第2の重合工程とは、好ましくは同じシングルサイト触媒を用いて、すなわち同じメタロセン触媒の存在下で、行われる。

## 【0063】

該触媒は、当技術分野において既知の任意の手段によって該第1反応器内へと移されうる。例えば、該触媒が希釈剤中に懸濁され、そして、それをスラリーとして維持すること、該触媒をグリースと油との粘性混合物と混合し、そして、結果として得られたペーストを重合ゾーン内へと供給すること、又は触媒を沈降させ、そして、このようにして得られた触媒泥（catalyst mud）の一部を該重合内へと導入することが可能である。

## 【0064】

本方法は好ましくは、シングルサイト触媒を利用する。シングルサイト触媒を用いて製造されたポリエチレンコポリマーは、チーグラ－・ナッタ（Ziegler Natta）触媒とは対照的に、それらをチーグラ－・ナッタ材料と区別されることを可能にするところの特性を有する。特に、コモノマー分布がより均一である。これは、TREF技術又はCrystaf技術を用いて示されることができる。触媒残渣はまた、使用された触媒を示してもよい。チーグラ－・ナッタ触媒は、例えばZr又はHfの（IV）族金属を含まない。

30

## 【0065】

本発明のシングルサイト重合触媒は好ましくは、少なくとも5MPa、好ましくは少なくとも5.5MPa、特に好ましくは6～25MPa、より好ましくは7～20MPa、更に好ましくは7～15MPa、の圧縮強度（compressive strength）を有する。

40

## 【0066】

該圧縮強度は、典型的には不活性雰囲気下で、圧縮試験機によって、任意の10個以上の粒子、例えば正確に10個の粒子、の個々の破碎強度を測定し、そして、測定値の平均値を重合触媒の圧縮強度として算出することによって決定されうる。測定値の平均値は、好ましくは統計的異常値を除去した後に算出される。破碎強度（crushing strength）は、株式会社島津製作所製の微小圧縮試験機MCT-510によって測定されうる。

## 【0067】

本発明のシングルサイト重合触媒は好ましくは、遷移金属錯体(i)に対する助触媒(ii)の比が50モル／モル超、好ましくは60～200モル／モル、より好ましくは100～160モル／モル、更により好ましくは110～150モル／モル、である。

50

【0068】

遷移金属錯体(i)

【0069】

該遷移金属錯体は、周期律表(IUPAC 2007)の第3族～第10族の遷移金属(M)、又はアクチニド若しくはランタニドの遷移金属(M)を含む。

【0070】

本発明に従う場合に、語「遷移金属錯体」は、遷移金属の任意のメタロセン又は非メタロセン化合物を包含し、それは、少なくとも1つの有機(配位(coordination))リガンドを有し且つ単独で又は助触媒と共に触媒活性を有する。該遷移金属化合物は当技術分野において周知であり、及び本発明は、周期律表(IUPAC 2007)の第3族～第10族、例えば第3族～第7族、又は第3族～第6族、例えば第4族～第6族、並びにランタニド又はアクチニドからの金属の化合物をカバーする。

10

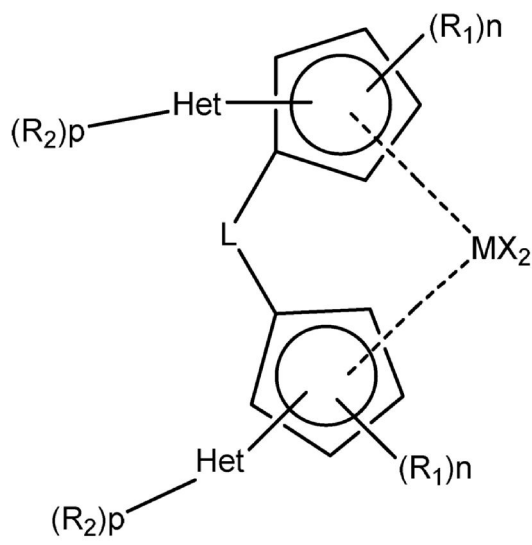
【0071】

最も好ましくは、遷移金属錯体(i)は、メタロセン錯体であり、それは上記で定義されているような遷移金属化合物を含む。

【0072】

本発明のメタロセン錯体は、下記の式(I)の構造を有しうる：

【化4】



20

30

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O原子、N原子又はS原子から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む、単環式又は多環式のヘテロ芳香族基又はヘテロ環式基であり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子をベースとする2価の橋であり、ここで、1つ又は2つの骨格原子は該リガンドを連結し；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

40

各R<sub>1</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、C<sub>1</sub>～10アルキル基、C<sub>1</sub>～10アルコキシ基、ベンジル基、O-ベンジル基、1～3個のC<sub>1</sub>～6アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基、又は1～3個のC<sub>1</sub>～6アルキル基によって置換されていてもよいO-フェニル基であり；及び／又は、

2つの隣接するR<sub>1</sub>基は、それらが結合されている原子と一緒に、例えばCp環と共にインデニル環を形成するように更なる環を形成し、ここで、該更なる環は4までのR<sub>3</sub>基によって置換されていてもよい；

各R<sub>3</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、C<sub>1</sub>～10アルキル基、C<sub>1</sub>～10アルコキシ基、又は1～3個のC<sub>1</sub>～6アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；

50

各  $n$  は、0～3であり；

各  $R_2$  は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim 10$  アルキル基、 $C_1\sim 10$  アルコキシ基又は  $-Si(R)_3$  基であり；

各  $R$  は、 $C_1\sim 10$  アルキル基、又は1～3個の  $C_1\sim 6$  アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；並びに、

各  $p$  は、0～3である。

【0073】

下記の好ましい選択肢は、本明細書における全ての一般式に適用される。

【0074】

$M$  は好ましくは、 $Zr$  又は  $Hf$  であり、より好ましくは  $Zr$  である。

10

【0075】

各  $X$  は独立してシグマドナーリガンドである。従って、各  $X$  は同一であってもよく又は異なってもよく、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、直鎖状若しくは分岐状、環状若しくは非環状の、 $C_1\sim 20$  アルキル基又は  $C_1\sim 20$  アルコキシ基、 $C_6\sim 20$  アリール基、 $C_7\sim 20$  アルキルアリール基又は  $C_7\sim 20$  アリールアルキル基である。

【0076】

1つの実施態様において、 $X$  基は、トリヒドロカルビルシリル、 $C_1\sim 10$  アルコキシ基、 $C_1\sim 10$  アルコキシ基- $C_1\sim 10$  アルキル基、又はアミド基であってもよい。

【0077】

語「ハロゲン」は、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基及びヨード基を包含し、好ましくはクロロ基である。

20

【0078】

関心のあるアミド基は、 $-NH_2$ 、 $-NHC_1\sim 6$  アルキル、又は  $-N(C_1\sim 6$  アルキル) $_2$  である。

【0079】

より好ましくは、各  $X$  は独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$  アルキル基、 $C_1\sim 6$  アルコキシ基、アミド基、フェニル基又はベンジル基である。

【0080】

更により好ましくは、各  $X$  は独立して、ハロゲン原子、直鎖状又は分岐状の、 $C_1\sim 4$  アルキル又は  $C_1\sim 4$  アルコキシ基、フェニル基又はベンジル基である。

30

【0081】

最も好ましくは、各  $X$  は独立して、クロロ基、ベンジル基、シクロヘキシル基、又はメチル基である。

【0082】

好ましくは、両方の  $X$  基は同じである。

【0083】

両方の  $X$  基についての最も好ましい選択肢は、2つのクロロ基、2つのメチル基又は2つのベンジル基である。

【0084】

$L$  は、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子をベースとする架橋である。2つのリガンド間には1～2個の骨格結合原子があり、例えば、リガンド- $C$ -リガンド（1つの骨格原子）又はリガンド- $Si-Si$ -リガンド（2つの骨格原子）のような構造である。

40

【0085】

該架橋原子は、他の基を担持することができる。例えば、好適な架橋化リガンド  $L$  は、 $-R'_2C-$ 、 $-R'_2C-CR'_2-$ 、 $-R'_2Si-$ 、 $-R'_2Si-SiR'_2-$ 、 $-R'_2Ge-$  から選択され、ここで、各  $R'$  は独立して、水素原子、又は任意的に周期表第14～第16族の1以上のヘテロ原子若しくはフッ素原子を含んでもよい  $C_1\sim C_{20}$  ヒドロカルビル基であるか、又は任意的に2つの  $R'$  基が一緒になって環を形成する。1つの実施態様において、 $R'$  は、1～10個の炭素原子を有するアルコキシで置換されていてもよいアルキルであることができる。

【0086】

50

語「ヘテロ原子」は、周期表の第14～第16族に属する場合に、例えばSi原子、N原子、O原子又はS原子を包含する。

【0087】

好ましくは、Lは、 $-R'_2Si-$ 、エチレン又はメチレンである。

【0088】

式 $-R'_2Si-$ において、各 $R'$ は独立して、好ましくは $C_1\sim C_{20}$ ヒドロカルビル基である。それ故に、語「 $C_1\sim C_{20}$ ヒドロカルビル基」は、 $C_1\sim C_{20}$ アルキル基、 $C_2\sim C_{20}$ アルケニル基、 $C_2\sim C_{20}$ アルキニル基、 $C_3\sim C_{20}$ シクロアルキル基、 $C_3\sim C_{20}$ シクロアルケニル基、 $C_6\sim C_{20}$ アリール基、 $C_7\sim C_{20}$ アルキルアリール基若しくは $C_7\sim C_{20}$ アリールアルキル基、又はこれらの基の組み合わせ、例えば、アルキルによって置換されたシクロアルキル、を包含する。特に断らない限り、好ましい $C_1\sim C_{20}$ ヒドロカルビル基は、 $C_1\sim C_{20}$ アルキル、 $C_2\sim C_{20}$ アルケニル、 $C_4\sim C_{20}$ シクロアルキル、 $C_5\sim C_{20}$ シクロアルキルアルキル基、 $C_7\sim C_{20}$ アルキルアリール基、 $C_7\sim C_{20}$ アリールアルキル基、又は $C_6\sim C_{20}$ アリール基である。

10

【0089】

1つの実施態様において、式 $-R'_2Si-$ は、シラシクロアルカンジイル、例えば、シラシクロブタン、シラシクロペンタン、又は9-シラフルオレンを表す。

【0090】

好ましくは、両方の $R'$ 基は同じである。 $R'$ は、1～10個の炭素原子を有するアルコキシ基で置換されていてもよい、 $C_1\sim C_{10}$ ヒドロカルビル又はアルキルである。好ましい $R'$ 基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、イソブチル基、 $C_2\sim C_{10}$ アルケニル基、 $C_3\sim C_8$ シクロアルキル基、シクロヘキシルメチル基、フェニル基又はベンジル基であり、より好ましくは、各 $R'$ は独立して、 $C_1\sim C_6$ アルキル、 $C_2\sim C_{10}$ アルケニル、 $C_5\sim C_6$ シクロアルキル基又はフェニル基であり、最も好ましくは、両方の $R'$ がメチルであるか、又は一方がメチルであり且つ他方がシクロヘキシルである。最も好ましくは、該架橋は、 $-Si(CH_3)_2-$ である。

20

【0091】

該Het基は同一であってもよく又は異なってもよく、好ましくは同一である。該Het基は、O原子、N原子又はS原子から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む、単環式又は多環式のヘテロ芳香族基又はヘテロ環式基である。Nが環中に存在する場合、該環の構造に依存して、それはH原子又は $C_1\sim C_6$ アルキル基を有する。

30

【0092】

好ましくは、該Het基は単環式である。好ましくは、該Het基はヘテロ芳香族である。好ましくは、該Het基は単環式のヘテロ芳香族基である。好ましくは、該Het基は、5員又は6員のヘテロ芳香族環構造又はヘテロ環構造である。

【0093】

好ましいHet基は、フラニル、テトラヒドロフラニル、チオフェニル、ピリジル、ピペリジニル、又はピロールを包含する。

【0094】

該Het環中に1つのヘテロ原子があることが好ましい。そのヘテロ原子がO原子又はS原子、好ましくはO原子、である場合が好ましい。Hetがフラニルである場合が最も好ましい。該Het基からシクロペンタジエニル環への連結が、ヘテロ原子に隣接する炭素原子上にある場合が好ましい。Cp基から該Het環への連結が、リンカーLに隣接する炭素原子上にある場合が好ましい。

40

【0095】

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1\sim C_{10}$ アルコキシ基、ベンジル基、O-ベンジル基(すなわち、OBz)、 $C_6\sim C_{10}$ アリール、 $OC_6\sim C_{10}$ アリール、1～3個の $C_1\sim C_6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基、又は1～3個の $C_1\sim C_6$ アルキル基によって置換されていてもよいO-Ph基であり；

及び／又は、

2つの隣接する $R_1$ 基は、それらが結合されている原子と一緒にあって、例えばCp環と

50

共にインデニル環を形成するように更なる環を形成し、ここで、該更なる環は4までのR<sub>3</sub>基によって置換されていてもよい。

【0096】

しかしながら、縮合環が存在せず、従って、該リガンドが2つのシクロペンタジエニル環を含む場合が好ましい。

【0097】

各R<sub>1</sub>は好ましくは、C<sub>1</sub>~6アルキル基、C<sub>1</sub>~6アルコキシ基、ベンジル基、1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基である。

【0098】

より好ましくは、R<sub>1</sub>は、C<sub>1</sub>~6アルキル基、例えば、メチル基、エチル基又はtert-ブチル基、である。

10

【0099】

添え字「n」は好ましくは1又は2であり、すなわち、該環が置換されている場合が好ましい。nが2である場合、R<sub>1</sub>がメチルであることが好ましい。nが1である場合、R<sub>1</sub>がt-Buであることが好ましい。

【0100】

nが1以上の場合、R<sub>1</sub>基が同じC原子に結合していないことが好ましい。

【0101】

n=2である場合、R<sub>1</sub>基は好ましくは隣接している。n=2である場合、R<sub>1</sub>基は好ましくは、架橋Lと次の炭素原子とに隣接する炭素原子に付着している。

20

【0102】

n=1である場合、R<sub>1</sub>基は好ましくは、リンカーL又は該Het基に隣接しない。

【0103】

各R<sub>2</sub>は、同じであってもよく又は異なってもよく、C<sub>1</sub>~10アルキル基、C<sub>1</sub>~10アルコキシ基又は-Si(R)<sub>3</sub>基である。R<sub>2</sub>が-Si(R)<sub>3</sub>基であることが好ましい。

【0104】

各Rは独立して、C<sub>1</sub>~6アルキル基、又は1~3個のC<sub>1</sub>~6アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基である。従って、各R基は、同一であってもよく又は異なってもよい。

【0105】

R基は好ましくは、フェニル又はC<sub>1</sub>~4アルキル、特にはメチル又はフェニル、である。1つの実施態様において、1つのRはフェニルであり且つ他のR基はC<sub>1</sub>~4アルキル、例えばメチル、である。別の実施態様において、全てのR基がC<sub>1</sub>~4アルキル基である。-SiPhMe<sub>2</sub>又はSiMe<sub>3</sub>の使用が好ましい。

30

【0106】

pは0又は1であることが好ましく、より好ましくはp=1である。

【0107】

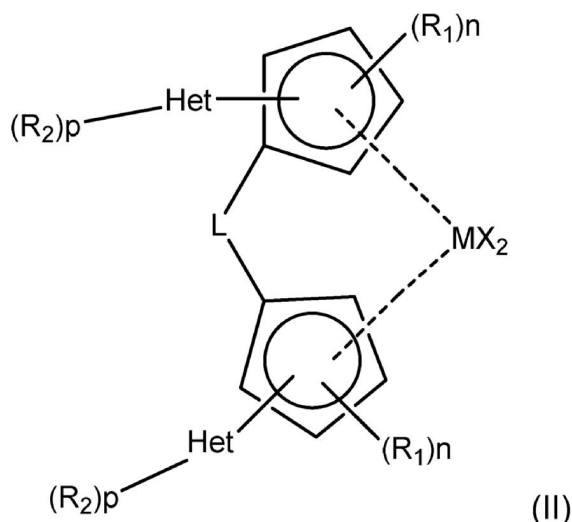
pが0以外の場合、R<sub>2</sub>置換基は好ましくは、ヘテロ原子に隣接する炭素原子上にある。R<sub>2</sub>基は、Cp環への連結と同じ炭素原子に結合しないことが好ましい。該Het基がフラニルである場合、該Het環がO原子に隣接する2つの炭素原子を介して該Cp環及び該Het基（存在する場合）に連結していることが好ましい。

40

【0108】

本発明において使用する錯体は好ましくは、下記の式(II)のものである：

【化 5】



10

ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、アミド基、フェニル基又はベンジル基であり；

各Hetは独立して、O原子、N原子又はS原子から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む、単環式又は多環式のヘテロ芳香族基又はヘテロ環式基であり；

20

Lは、 $-R'_2C-$ 、又は $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 $R'$ は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシ基で置換されていてもよい、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim 10$ アルキル基、 $C_1\sim 10$ アルコキシ基、ベンジル基、O-ベンジル基、1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基、又は1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいO-フェニル基であり；及び／又は、

2つの隣接する $R_1$ 基は、それらが結合されている原子と一緒に、例えばCp環と共にインデニル環を形成するように更なる環を形成し、ここで、該更なる環は4までの $R_3$ 基によって置換されていてもよい；

30

各 $R_3$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基又は1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；

各nは、0～3であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim 10$ アルキル基、 $C_1\sim 10$ アルコキシ基又は $-Si(R)_3$ 基であり；

各Rは、 $C_1\sim 10$ アルキル基、又は1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；並びに、

40

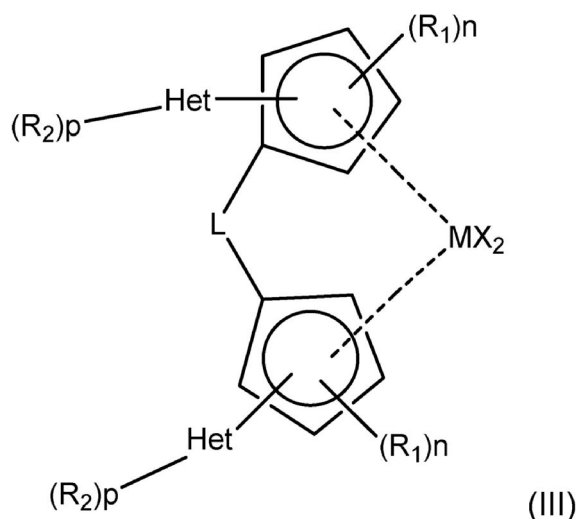
各pは、0～3である。

【0109】

本発明のメタロセン錯体は好ましくは、下記の式 (III) のものである：

50

【化 6】



10

ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、アミド基、フェニル基又はベンジル基であり；

各Hetは独立して、O原子、N原子又はS原子から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む、単環式又は多環式のヘテロ芳香族基又はヘテロ環式基であり；

20

Lは、 $-R'_2C-$ 、又は $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 $R'$ は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシ基で置換されていてもよい、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim 10$ アルキル基、 $C_1\sim 10$ アルコキシ基、ベンジル基、O-ベンジル基、1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基、又は1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいO-フェニル基であり；

各nは、0～3であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基又は $-Si(R)_3$ 基であり；

30

各Rは、 $C_1\sim 6$ アルキル基、又は1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；及び、

各pは、0～3である。

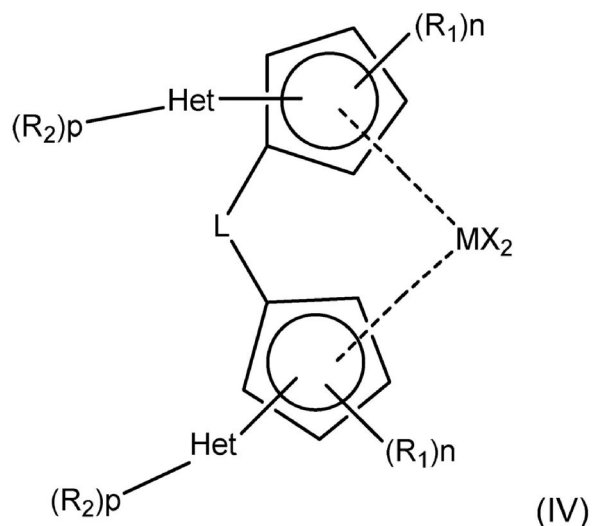
【0 1 1 0】

本発明のメタロセン錯体は好ましくは、下記の式 (IV) のものである：

40

50

## 【化 7】



10

ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、アミド基、フェニル基又はベンジル基であり；

各Hetは独立して、O原子、N原子又はS原子から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式のヘテロ芳香族基であり；

20

Lは、 $-R'_2C-$ 、又は $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 $R'$ は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシ基で置換されていてもよい、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim 6$ アルキル基又は $C_1\sim 6$ アルコキシ基であり；

各nは、0～3であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、又は $-Si(R)_3$ 基であり；

30

各Rは独立して、 $C_1\sim 6$ アルキル基、又は1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；及び、

各pは、0～3である。

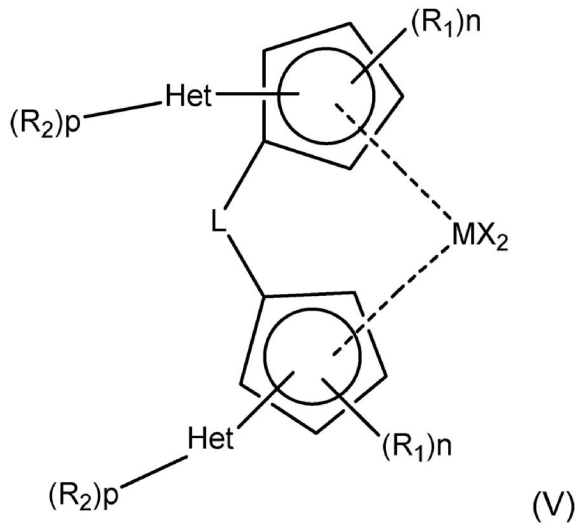
## 【0111】

本発明のメタロセン錯体は好ましくは、下記の式(V)のものである：

40

50

## 【化 8】



10

ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、アミド基、フェニル基又はベンジル基であり；

各Hetは独立して、O原子又はS原子から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む、単環式のヘテロ芳香族基又はヘテロ環式基である；

20

Lは、 $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 $R'$ は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシ基で置換されていてもよい、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim 6$ アルキル基又は $C_1\sim 6$ アルコキシ基であり；

各nは、1～2であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基又は $-Si(R)_3$ 基であり；

各Rは、 $C_1\sim 10$ アルキル基、又は1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；及び、

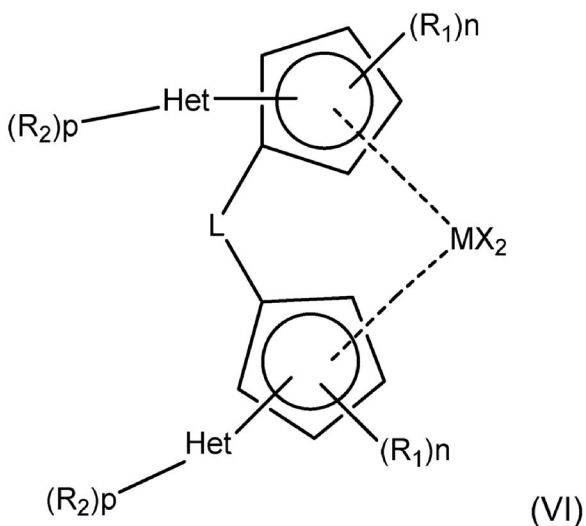
30

各pは、0～1である。

## 【0 1 1 2】

本発明において使用される錯体は好ましくは、下記の式(VI)のものである：

## 【化 9】



40

50

ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、アミド基、フェニル基又はベンジル基であり；

各Hetは独立して、O原子又はS原子から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む、単環式のヘテロ芳香族基又はヘテロ環式基であり；

Lは、 $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 $R'$ は独立して、 $C_1\sim 10$ アルキル、 $C_3\sim 8$ シクロアルキル又は $C_2\sim 10$ アルケニルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim 6$ アルキル基であり；

各nは、1～2であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $-Si(R)_3$ 基であり；

10

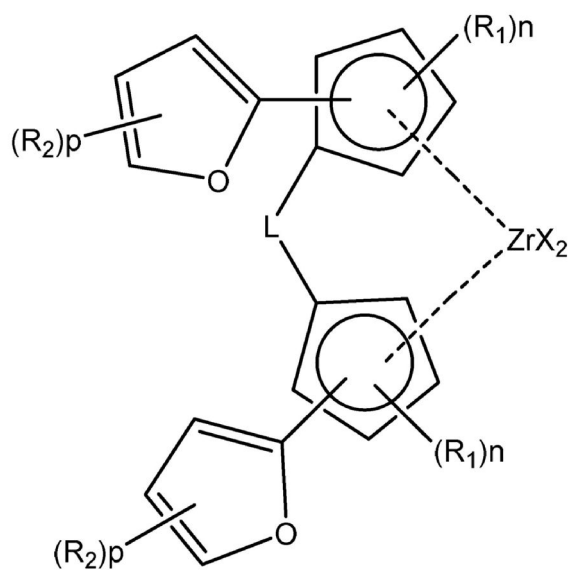
各Rは、 $C_1\sim 10$ アルキル基又は1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；及び、

各pは、0～1である。

【0113】

本発明のメタロセン錯体は好ましくは、下記の式(VII)のものである：

【化10】



20

30

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、アミド基、フェニル基又はベンジル基であり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子をベースとする2価の橋であり、ここで、1つ又は2つの骨格原子は該リガンド、例えば $-R'_2Si-$ 、を連結し、ここで、各 $R'$ は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシ基で置換されていてもよい、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

40

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim 6$ アルキル基であり；

各nは、0～3であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim 6$ アルキル基又は $-Si(R)_3$ 基であり；

各Rは、 $C_1\sim 10$ アルキル基、又は1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；並びに、

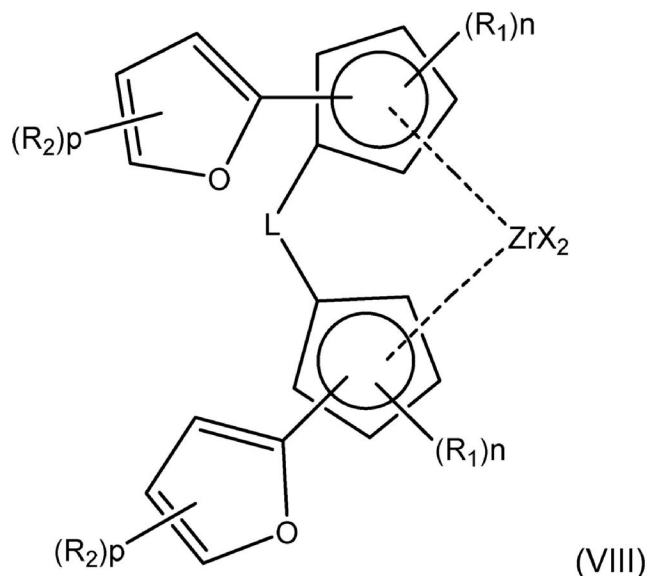
各pは、0～3である。

【0114】

本発明のメタロセン錯体は好ましくは、下記の式(VIII)のものである：

50

【化 1 1】



ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、アミド基、フェニル基又はベンジル基であり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子をベースとする2価の橋であり、ここで、1つ又は2つの骨格原子は該リガンド、例えば $-R'_2Si-$ 、を連結し、ここで、各R'は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシ基で置換されていてもよい、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim 6$ アルキル基であり；

各nは、1～2であり；

$R_2$ は、 $-Si(R)_3$ アルキル基であり；

各Rは、 $C_1\sim 10$ アルキル基、又は1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；

各pは1である。

【0 1 1 5】

本発明のメタロセン錯体は好ましくは、下記の式(IX)のものであり：

10

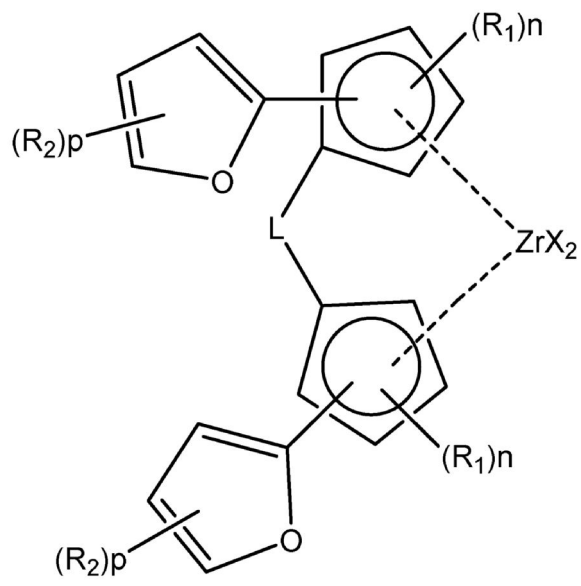
20

30

40

50

## 【化 1 2】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim 6$ アルキル基、 $C_1 \sim 6$ アルコキシ基、アミド基、フェニル基又はベンジル基であり；

20

Lは、 $Me_2Si$ -又は $(Me)C_2 \sim 10$ アルケニルSiであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1 \sim 6$ アルキル基、例えば、メチル又はt-Bu、であり；

各nは、1～2であり；

$R_2$ は、 $-Si(R)_3$ アルキル基であり；

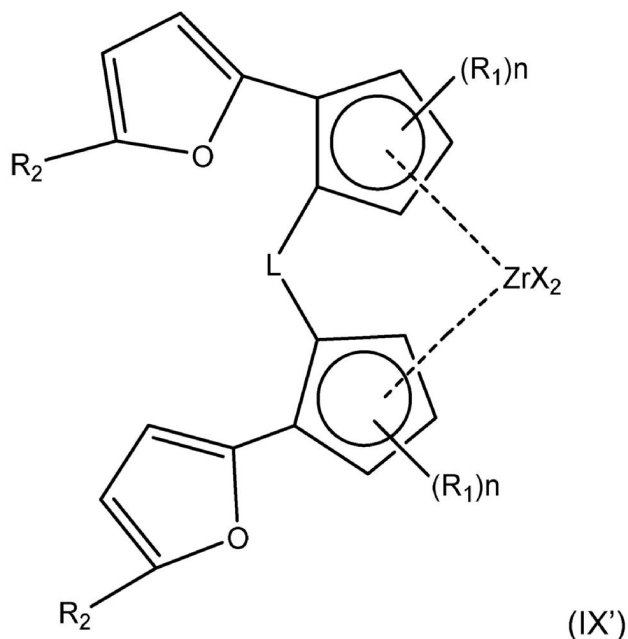
各Rは、 $C_1 \sim 6$ アルキル基又はフェニル基であり；及び、

各pは1である；

例えば、下記の式(IX')のものである

## 【化 1 3】

30



40

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim 6$ アルキル基、 $C_1 \sim 6$ アルコキシ基、アミド基、フェニル基

50

又はベンジル基であり；

Lは、 $\text{Me}_2\text{Si}$ -又は $(\text{Me})\text{C}_{2\sim 10}$ アルケニルSiであり；

各 $\text{R}_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキル基、例えば、メチル又はt-Bu、であり；

各nは、1～2であり；

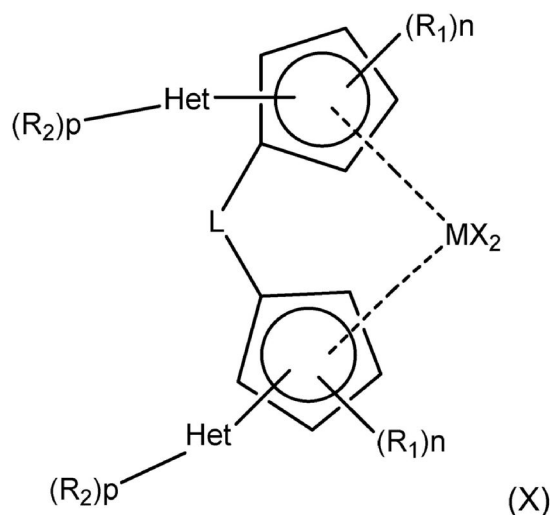
$\text{R}_2$ は、 $-\text{Si}(\text{R})_3$ アルキル基であり；

各Rは、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキル基又はフェニル基である。

【0116】

本発明のメタロセン錯体は特には、下記の式(X)のものであり；

【化14】



ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキル基、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルコキシ基、アミド基、フェニル基又はベンジル基であり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子をベースとする2価の橋であり、ここで、1つ又は2つの骨格原子は該リガンド、例えば $-\text{R}'_2\text{Si}-$ 、を連結し、ここで、各 $\text{R}'$ は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシ基で置換されていてもよい、 $\text{C}_{1\sim 20}$ ヒドロカルビル又は $\text{C}_{1\sim 10}$ アルキルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各Hetは独立して、O原子、N原子又はS原子から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む、単環式のヘテロ芳香族基又はヘテロ環式基であり；

各 $\text{R}_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $\text{C}_{1\sim 10}$ アルキル基であり；

各nは、1～3であり；

各 $\text{R}_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $-\text{Si}(\text{RaRbRc})$ 基であり；

Raは、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキルであり；

Rbは、 $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキルであり；

Rcは、1～3個の $\text{C}_{1\sim 6}$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；及び、

各pは、1～3である；

例えば、下記の式(X')のものである；

10

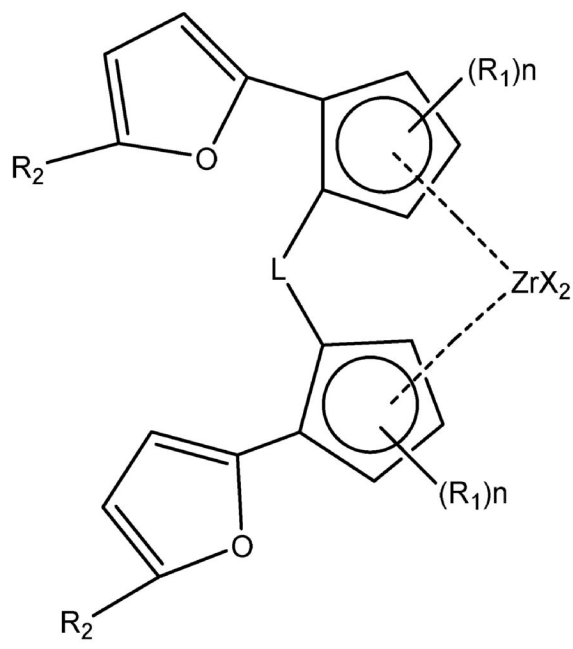
20

30

40

50

【化 1 5】



10

20

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、酸素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、アミド基、フェニル基又はベンジル基であり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子をベースとする2価の橋であり、ここで、1つ又は2つの骨格原子は該リガンド、例えば $-R'_2Si-$ 、を連結し、ここで、各 $R'$ は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシ基で置換されていてもよい、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim 10$ アルキル基であり；

各nは、1～3であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $-Si(RaRbRc)$ 基であり；

30

Raは、 $C_1\sim 6$ アルキルであり；

Rbは、 $C_1\sim 6$ アルキルであり；及び、

Rcは、1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基である。

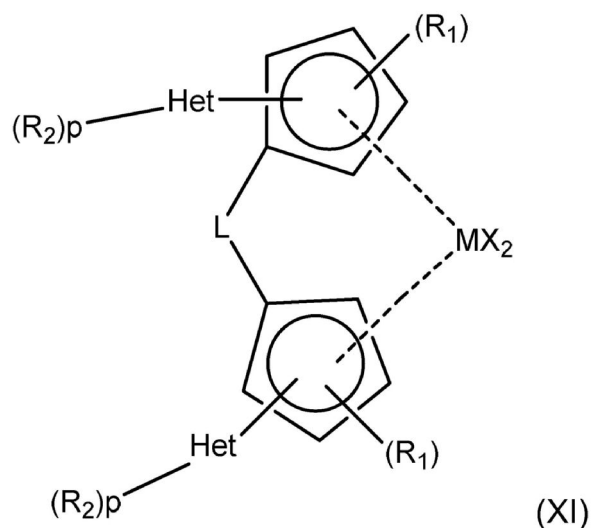
【0 1 1 7】

より好ましい錯体は、下記の式(XI)のものである：

40

50

## 【化 1 6】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、アミド基、フェニル基又はベンジル基であり；

20

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子をベースとする2価の橋であり、ここで、1つ又は2つの骨格原子は該リガンド、例えば $-R'_2Si-$ 、を連結し、ここで、各 $R'$ は独立して、1~10個の炭素原子を有するアルコキシ基で置換されていてもよい、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

各Hetは独立して、O原子、N原子又はS原子から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式のヘテロ芳香族基であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、分岐の $C_3\sim 10$ アルキル基であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $-Si(R)_3$ 基であり；

30

各Rは、 $C_1\sim 10$ アルキル基、又は1~3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；並びに、

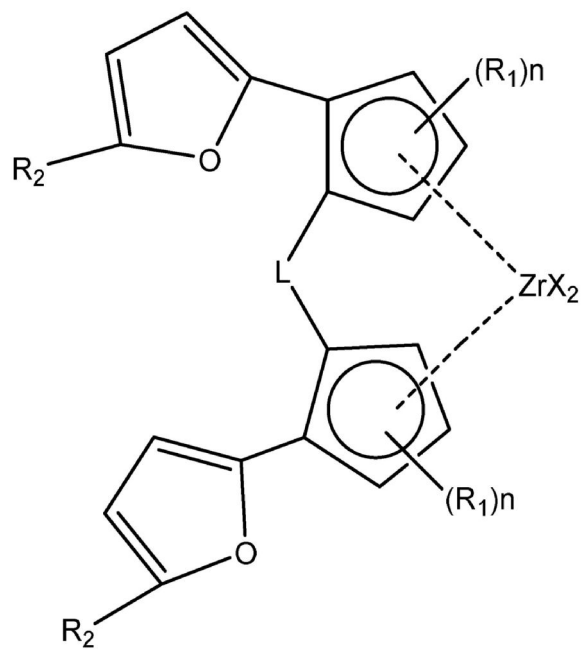
各pは1である、

例えば、下記の式(XI')のものである：

40

50

【化 1 7】



10

20

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、アミド基、フェニル基又はベンジル基であり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子をベースとする2価の橋であり、ここで、1つ又は2つの骨格原子は該リガンド、例えば $-R'_2Si-$ 、を連結し、ここで、各R'は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシ基で置換されていてもよい、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、分岐の $C_3\sim 10$ アルキル基であり；

各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $-Si(R)_3$ 基であり；

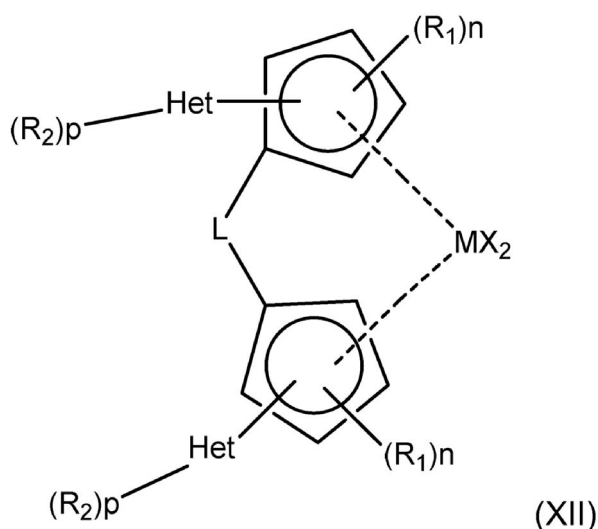
30

各Rは、 $C_1\sim 10$ アルキル基、又は1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基である。

【0 1 1 8】

更により好ましいメタロセン錯体は、下記の式(XII)のものである：

【化 1 8】



40

50

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、アミド基、フェニル基又はベンジル基であり；

各Hetは独立して、O原子、N原子又はS原子から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式のヘテロ芳香族基であり；

Lは、 $(R_dRe)Si$ 基であり；

$R_d$ は、 $C_1\sim 10$ アルキル基であり；

$Re$ は、 $C_2\sim 10$ アルケニル基であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim 10$ アルキル基であり；

各nは、1～3であり；

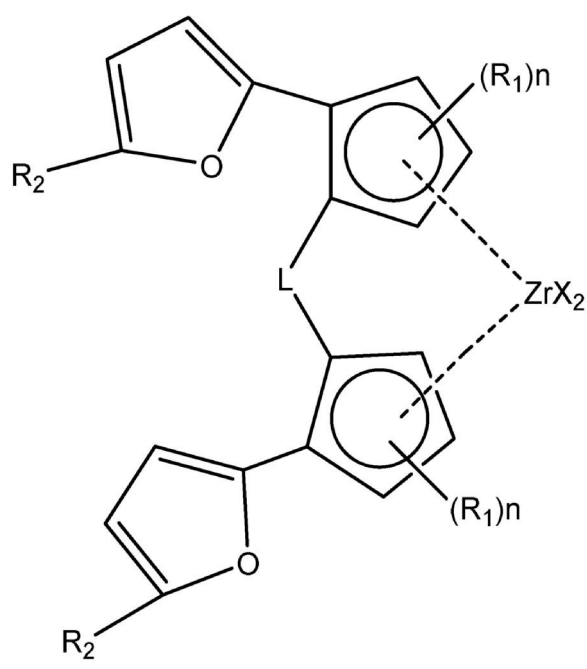
各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $-Si(R)_3$ 基であり；

各Rは、 $C_1\sim 10$ アルキル基、又は1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されているフェニル基であり；並びに、

各pは、0～3であり、

例えば、下記の式(XII')のものである：

【化19】



ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、アミド基、フェニル基又はベンジル基であり；

Lは、 $(R_dRe)Si$ 基であり；

$R_d$ は、 $C_1\sim 10$ アルキル基であり；

$Re$ は、 $c$ アルケニル基であり；

各 $R_1$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $C_1\sim 10$ アルキル基であり；

各nは、1～3であり；

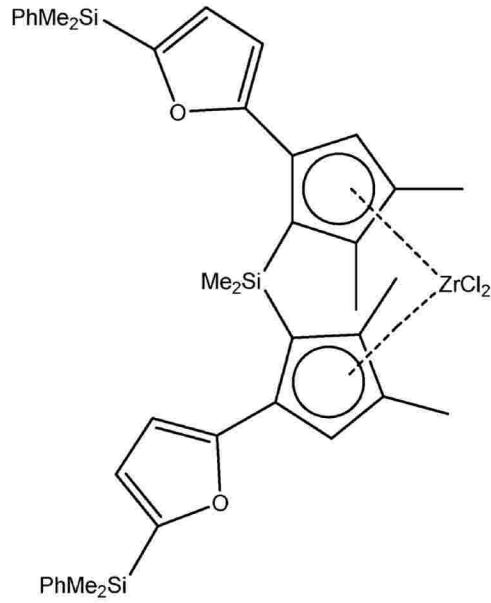
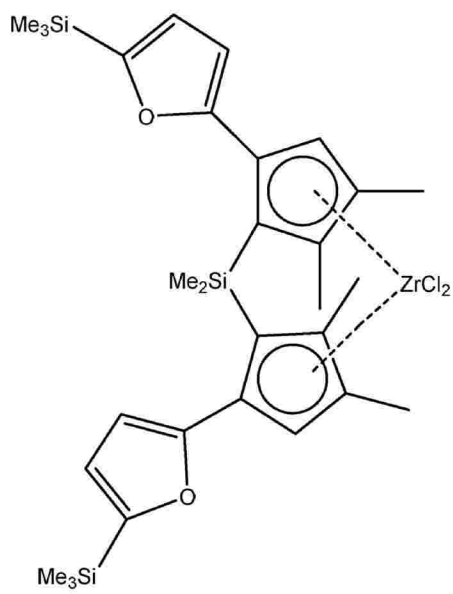
各 $R_2$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、 $-Si(R)_3$ 基であり；並びに、

各Rは、 $C_1\sim 10$ アルキル基、又は1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されているフェニル基である。

【0119】

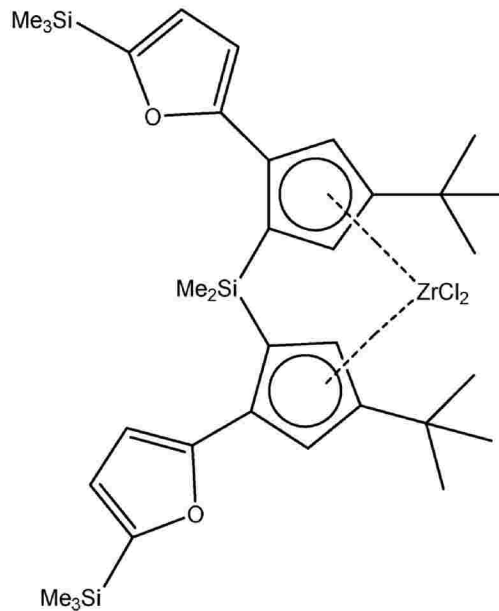
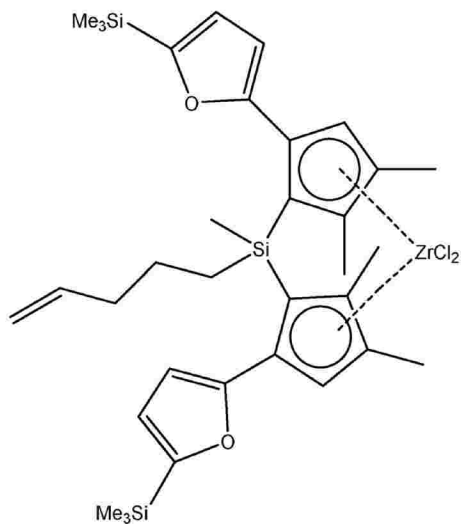
非常に好ましい錯体は、下記の通りである：

## 【化 2 0】



10

20



30

## 【0 1 2 0】

助触媒(ii)

40

## 【0 1 2 1】

活性な触媒種を形成する為に、当技術分野において周知である助触媒を使用する必要がある。

## 【0 1 2 2】

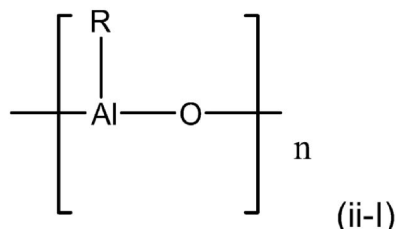
本発明に従うと、第13族元素を含む助触媒、例えば、ホウ素含有助触媒又はAl含有助触媒、が必要とされる。上記で定義されたメタロセン触媒錯体と組み合わせてアルミノキサン助触媒を使用することが最も好ましい。

## 【0 1 2 3】

該アルモキサン助触媒は、下記の式(ii-1)のものであることができる：

50

## 【化 2 1】



ここで、nは6～20であり、及びRは下記の意味を有する。

10

## 【0 1 2 4】

アルミノキサンは、例えば、有機アルミニウム化合物の部分的加水分解、例えば式 $\text{AlR}_3$ 、 $\text{AlR}_2\text{Y}$ 及び $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Y}_3$ の部分的加水分解、によって形成され、ここで、Rは例えば、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルキル、又は $\text{C}_3 \sim 10$ -シクロアルキル、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{12}$ アリールアルキル若しくはアルキルアリール、及び／又はフェニル若しくはナフチルであることができ、ここで、Yは、水素原子、ハロゲン原子、好ましくは塩素原子又は臭素原子、又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルコキシ基、好ましくはメトキシ又はエトキシ、である。結果として得られる酸素含有アルミノキサンは、一般的に純粋な化合物でなく、該式(ii-I)のオリゴマーの組み合わせである。

## 【0 1 2 5】

20

好ましいアルミノキサンはメチルアルミノキサン(MAO)である。助触媒として本発明に従って使用されるアルミノキサンは、その調製様式により純粋な化合物ではない故に、本明細書の以下において、アルミノキサン溶液のモル比はそれらのアルミニウム含有量に基づく。

## 【0 1 2 6】

ホウ素含有助触媒がまた、任意的にアルミノキサン助触媒と組み合わせて使用されうる。関心のあるホウ素含有助触媒は、下記の式(ii-II)のものを包含する。



ここで、Yは、同じであってもよく又は異なってもよく、水素原子、1～約20個の炭素原子のアルキル基；6～約15個の炭素原子のアリール基；アルキルアリール、アリールアルキル、ハロアルキル又はハロアリール、ここで、これらの各々は、アルキルラジカル中に1～10個の炭素原子を有し、及び該アリールラジカル中に6～20個の炭素原子を有する；又は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子若しくはヨウ素原子である。Yの好ましい例は、フッ素原子、トリフルオロメチル、芳香族フッ素化基、例えばp-フルオロフェニル、3, 5-ジフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、3, 4, 5-トリフルオロフェニル及び3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニルである。好ましい選択肢は、トリフルオロボラン、トリス(4-フルオロフェニル)ボラン、トリス(3, 5-ジフルオロフェニル)ボラン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)ボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(3, 5-ジフルオロフェニル)ボラン及び／又はトリス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボランである。

30

## 【0 1 2 7】

特に好ましくは、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランである。

## 【0 1 2 8】

しかしながら、ホウ酸塩、すなわちホウ酸塩を含む化合物、を使用することが好ましい。

## 【0 1 2 9】

これらの化合物は一般的に、下記の式(ii-III)のアニオンを含む：



ここで、Zは、置換されていてもよいフェニル誘導体であり、ここで、該置換基はハロ-C<sub>1</sub>～6アルキル又はハロ基である。好ましい選択肢は、フルオロ又はトリフルオロメチ

50

ルである。最も好ましくは、該フェニル基が、パーフッ素化されている。

【0130】

そのようなイオン性助触媒は好ましくは、弱く配位するアニオン(weakly-coordinating anion)、例えば、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート又はテトラキス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、である。

【0131】

好適なカチオン性対イオンは、トリフェニルカルベニウムを包含し、且つプロトン化されたアミン又はアニリンの誘導体、例えば、メチルアンモニウム、アニリニウム、ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、N-メチルアニリニウム、ジフェニルアンモニウム、N,N-ジメチルアニリニウム、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリ-n-ブチルアンモニウム、メチルジフェニルアンモニウム、ピリジニウム、p-ブromo-N,N-ジメチルアニリニウム、又はp-ニトロ-N,N-ジメチルアニリニウムである。

10

【0132】

本発明に従って使用されうる好ましいイオン性化合物は、下記を包含する：

トリブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

トリブチルアンモニウムテトラキス(トリフルオロメチルフェニル)ボレート、

トリブチルアンモニウムテトラキス(4-フルオロフェニル)ボレート、

N,N-ジメチル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)ボレート、

20

N,N-ジメチルベンジルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

N,N-ジ(プロピル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

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)ボレート、

トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、又は

フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート。

【0133】

好ましくは、下記が与えられる：

トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

N,N-ジメチル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)ボレート、又は

30

N,N-ジメチルベンジ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。

【0134】

本発明において使用する好ましいボレートは、トリチル、すなわちトリフェニルカルベニウムイオン、を含む。それ故に、 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{PhF}_5)_4$ 及びそれらの類似体の使用が特に好まれる。

【0135】

助触媒の適切な量は、当業者にとって周知であろう。

【0136】

支持体(iii)

40

【0137】

本発明の重合触媒は、国際公開第W003/051934号パンフレットのプロトコールに従って、固体であるが非支持形態で使用する事が可能である。本発明の触媒系は好ましくは、固体支持形態で使用する。使用される粒子支持体物質は、無機多孔質支持体、例えば、シリカ、アルミナ、又は混合酸化物、例えばシリカ-アルミナ、特にはシリカ、であってもよい。

【0138】

シリカ支持体の使用が好ましい。

【0139】

特には好ましくは、該支持体は多孔質材であり、従って、例えば、国際公開第W094/

50

14856号パンフレット、国際公開第W095/12622号パンフレット、国際公開第W02006/097497号パンフレット及び欧州特許第EP1828266明細書において記載されているような類似のプロセスを用いて、錯体が粒子支持体の孔内に担持されうる。

【0140】

支持体、例えばシリカ支持体、の平均粒径は典型的には、 $10\sim 100\mu\text{m}$ であることができる。好ましくは、シリカ支持体の平均粒径は $10\sim 40\mu\text{m}$ 、好ましくは $15\sim 35\mu\text{m}$ 、である。平均粒径（すなわちメジアン粒径、 $D_{50}$ ）は、レーザー回折式粒径分析器Malvern Mastersizer 3000を用いて決定されうる（サンプル分散物：乾燥粉末）。

【0141】

支持体、例えばシリカ支持体、の平均孔径は $10\sim 100\text{nm}$ の範囲であることができ、孔容積は $1\sim 3\text{mL/g}$ であることができる。

10

【0142】

好適な支持体物質の例は、例えば、PQ Corporationによって製造販売されているES757、Graceによって製造販売されているSylopol 948、又はAGC Si-Tech Coによって製造販売されているSUNSPERA DM-L-303シリカがある。支持体は、最適なシラノール基含量に達する為に、触媒調製において使用する前に任意に焼成されることができる。

【0143】

該触媒は、支持体の $1\text{g}$ 当たり $5\sim 500\mu\text{mol}$ 、例えば $10\sim 100\mu\text{mol}$ 、の遷移金属錯体(i)、及び支持体(iii)、例えばシリカ、の $1\text{g}$ 当たり $3\sim 15\text{mmol}$ の助触媒(ii)、例えばMAO、を含むことができる。

20

【0144】

ポリエチレンポリマー

【0145】

本開示は、ポリエチレンポリマー、特に多峰性エチレンホモポリマー又はコポリマーの調製に関する。多峰性エチレンホモポリマー又はコポリマーの密度は、 $900\sim 980\text{kg/m}^3$ 、好ましくは $905\sim 940\text{kg/m}^3$ 、特に $910\sim 935\text{kg/m}^3$ 、でありうる。

【0146】

本方法により直接的に提供されるポリエチレン(コ)ポリマーは、ポリマー粉末の形態である。

30

【0147】

本発明のポリエチレン(コ)ポリマーは、0.5未満、好ましくは0.45未満、特に $0.1\sim 0.45$ 、より好ましくは $0.15\sim 0.4$ 、のスケールパラメータを有する対数正規分布によって記述される粉末形態のポリエチレン重合体又はポリエチレンコポリマーの粒度分布を有する。

【0148】

該多峰性ポリエチレンポリマーがコポリマーである場合が好ましい。より好ましくは、該多峰性ポリエチレンコポリマーはLLDPEである。それは、 $905\sim 940\text{kg/m}^3$ 、好ましくは $910\sim 935\text{kg/m}^3$ 、より好ましくは $915\sim 930\text{kg/m}^3$ 、特に $916\sim 928\text{kg/m}^3$ 、の密度を有しうる。1つの実施態様において、 $910\sim 928\text{kg/m}^3$ の範囲が好ましい。本明細書において使用される場合に、「LLDPE」は、直鎖状低密度ポリエチレン(linear low density polyethylene)を云う。LLDPEは好ましくは多峰性である。

40

【0149】

語「多峰性」は、MFRに関して多峰性であるポリマーを包含し、それ故に、バイモダルポリマーを包含する。語「多峰性」はまた、「コモノマー分布」に関する多峰性(multimodality)を意味しうる。

【0150】

通常、少なくとも2つのポリエチレン画分を含むポリマーは、異なる重合化条件下で製造され、画分の(重量平均)分子量及び分子量分布が異なることから、「多峰性」(multimodal)と云われる。接頭語の「多」(multi)は、ポリマー中に存在する異なるポリ

50

マー画分の数に関する。従って、例えば、語「多峰性ポリマー」は、2つの画分からなる所謂「二峰性」(bimodal)ポリマーを包含する。多峰性ポリマー、例えばLLDPE、の分子量分布曲線、すなわち分子量の関数としてのポリマー重量画分のグラフの外観、は、個々の画分についての曲線と比較して、2以上の極大を示すか、又は少なくとも明確に広がっていることがある。最終的なMWD曲線は、幅が広く(broad)、串刺しになっていたり(skewed)、又はショルダー(shoulder)を示したりすることがしばしばある。

#### 【0151】

理想的には、本発明の多峰性ポリマーの分子量分布曲線は、2つの別個の極大を示すであろう。代替的には、該ポリマー画分は、同様のMFRを有し、並びにモノマー含有量において二峰性である。少なくとも2つのポリエチレン画分を含むポリマーは、異なる重合化条件下で製造され、結果として、画分の異なるモノマー含有量が、「多峰性」としてまた言及される。

10

#### 【0152】

例えば、ポリマーが、直列に連結された反応器を使用し並びに各反応器において異なる条件を使用して、逐次の多段方法において製造される場合、異なる反応器において製造されたポリマー画分は、それら独自の分子量分布及び重量平均分子量を有する。そのようなポリマーの分子量分布曲線が記録される場合、これらの画分の個別の曲線は、結果として得られるポリマー製品全体の為の分子量分布曲線に重ね合わされ、通常、2以上の個別の極大値を有する曲線が与えられる。

20

#### 【0153】

在りうる多峰性ポリマーにおいて、低分子量成分(lower molecular weight component)(LMW)及び高分子量成分(higher molecular weight component)(HMW)が存在しうる。LMW成分は、高分子量成分よりも低い分子量を有する。この差は好ましくは、少なくとも5000g/モルである。

#### 【0154】

本発明において使用する多峰性ポリエチレンポリマーは好ましくは、少なくとも1つのC<sub>4</sub>~10モノマーを含む。モノマーは、HMW成分(すなわち、第2の成分(B)、該第2の重合工程において製造される)若しくはLMW成分(すなわち、第1の成分(A)、第1の重合工程において製造される)又はその両方に存在しうる。本明細書の以降において、語「LMW/HMW成分」が使用されるが、記載された実施態様は、第1の成分及び第2の成分夫々に適用される。

30

#### 【0155】

HMW成分が少なくとも1つのC<sub>4</sub>~10モノマーを含む場合が好ましい。次に、LMW成分は、エチレンホモポリマーであってもよく、又は少なくとも1つのC<sub>4</sub>~10モノマーを含んでいてもよい。1つの実施態様において、多峰性ポリエチレンポリマーは単一のモノマーを含む。好ましい実施態様において、該多峰性ポリエチレンポリマーは、少なくとも2つの、例えば正確に2つの、C<sub>4</sub>~10モノマーを含む。

#### 【0156】

1つの実施態様において、該多峰性ポリエチレンポリマーはターポリマーであり、並びに少なくとも2つのC<sub>4</sub>~10モノマーを含む。そのシナリオでは、HMW成分はコポリマー成分又はターポリマー成分であってもよく、及び低分子量(LMW)成分はエチレンホモポリマー成分又はコポリマー成分であることができる。代替的には、LMW成分及びHMW成分の両方は、少なくとも2つのC<sub>4</sub>~10モノマーが存在するようなコポリマーであることができる。

40

#### 【0157】

それ故に、該多峰性ポリエチレンポリマーは、HMW成分が、エチレンと、少なくとも2つの他のC<sub>4</sub>~10アルファオレフィンモノマー、例えば1-ブテン、と、1つのC<sub>6</sub>~8アルファオレフィンモノマーとに由来する繰り返し単位を含むものでありうる。エチレンは好ましくは、LMW又はHMW成分の大部分を形成する。最も好ましい実施態様におい

50

て、LMW成分はエチレン1-ブテンコポリマーを含んでいてもよく、及びHMW成分はエチレン1-ヘキセンコポリマーを含んでいてもよい。

【0158】

多峰性ポリエチレンポリマー中の全体のコモノマー含有量は、例えば0.2～14.0モル%、好ましくは0.3～12モル%、より好ましくは0.5～10.0モル%、最も好ましくは0.6～8.5モル%、でありうる。

【0159】

1-ブテンは、0.05～6.0モル%、例えば0.1～5モル%、より好ましくは0.15～4.5モル%、最も好ましくは0.2～4モル%、の量で存在しうる。

【0160】

C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>アルファオレフィン、0.2～6モル%、好ましくは0.3～5.5モル%、より好ましくは0.4～4.5モル%、の量で存在しうる。

【0161】

好ましくは、LMW成分はHMW成分よりも低いコモノマー量（モル%）を有し、例えば、LMW成分中のコモノマー、好ましくは1-ブテン、の量は0.05～0.9モル%、より好ましくは0.1～0.8モル%であり、一方、HMW成分（B）中のコモノマー、好ましくは1-ヘキセン、の量は、1.0～8.0モル%、より好ましくは1.2～7.5モル%、である。

【0162】

必要に応じて、HMW成分中のコモノマー含有量（モル%）＝（最終製品中のコモノマー含有量（モル%）－LMW成分の重量分率×LMW成分中のコモノマー含有量（モル%））／（HMW成分の重量分率）。

【0163】

それ故に、該多峰性ポリエチレンコポリマーは、1-ブテン、1-ヘキセン又は1-オクテンのうちの少なくとも1つと共に、エチレンとから形成されうる。該多峰性ポリエチレンポリマーは、エチレンブテンヘキセンターポリマーであってもよく、例えば、HMW成分がエチレンブテンヘキセンターポリマーであり、及びLMWがエチレンホモポリマー成分である。エチレンと1-オクテン及び1-ヘキセンコモノマーとのターポリマーの使用がまた想定される。

【0164】

更なる実施態様において、該多峰性ポリエチレンコポリマーは、2つのポリエチレンコポリマー、例えば、2つのエチレンブテンコポリマー又はエチレンブテンコポリマー（例えば、LMW成分として）及びエチレンヘキセンコポリマー（例えば、HMW成分として）を含みうる。ポリエチレンコポリマー成分とエチレンターポリマー成分、例えばエチレンブテンコポリマー（例えば、LMW成分として）及びエチレンブテンヘキセンターポリマー（例えば、HMW成分として）を組み合わせることがまた可能であろう。

【0165】

多峰性ポリエチレンポリマーのLMW成分は、0.5～3000g/10分、より好ましくは1.0～1000g/10分、のMFR<sub>2</sub>を有しうる。幾つかの実施態様において、LMW成分のMFR<sub>2</sub>は、例えばターゲットがキャストフィルムである場合、50～3000g/10分、より好ましくは100～1000g/10分、でありうる。幾つかの実施態様において、LMW成分のMFR<sub>2</sub>は、0.5～50g/10分、より好ましくは1.0～10g/10分、好ましくは1.5～9.0、より好ましくは2.0～8.5、であってもよく、例えば、ここで、該ターゲットがブローフィルム（blown film）である。

【0166】

低分子量成分の分子量（M<sub>w</sub>）は好ましくは、20,000～180,000、例えば40,000～160,000、であるべきである。

【0167】

低分子量成分は、少なくとも925kg/m<sup>3</sup>、例えば少なくとも940kg/m<sup>3</sup>、の密度を有しうる。930～950kg/m<sup>3</sup>、好ましくは935～945kg/m<sup>3</sup>、の範囲の密度がありうる。

10

20

30

40

50

## 【0168】

多峰性ポリエチレンポリマーのHMW成分は例えば、1g/10分未満、例えば0.2~0.9g/10分、好ましくは0.3~0.8g/10分、より好ましくは0.4~0.7g/10分、のMFR<sub>2</sub>を有しうる。HMW成分は、915kg/m<sup>3</sup>未満、例えば910kg/m<sup>3</sup>未満、好ましくは905kg/m<sup>3</sup>未満、の密度を有しうる。高分子量成分のMwは、70,000~1,000,000、好ましくは100,000~500,000、の範囲でありうる。

## 【0169】

該LMW成分は、30~70重量%、例えば38~62重量%、特には45~55重量%、の多峰性ポリエチレンポリマーでありうる。

## 【0170】

該HMW成分は、30~70重量%、例えば38~62重量%、特には45~55重量%、の多峰性ポリエチレンポリマーでありうる。

## 【0171】

1つの実施態様において、40~45重量%のLMW成分及び60~55重量%のHMW成分が存在する。

## 【0172】

1つの実施態様において、該ポリエチレンポリマーが、HMW成分及びLMW成分を唯一のポリマー成分として構成される。

## 【0173】

本発明の多峰性ポリエチレンポリマーは、0.01~50g/10分、好ましくは0.05~25g/10分、特には0.1~10g/10分、のMFR<sub>2</sub>を有しうる。

## 【0174】

本発明のポリエチレンターポリマーの分子量分布（MWD，Mw/Mn）は、2.0~15.0の範囲、好ましくは2.2~10.0の範囲、より好ましくは2.4~4.6の範囲、である。

## 【0175】

多峰性ポリエチレンポリマーは、本明細書において記載されているように製造されうる。好ましくは、該多峰性ポリマーは、例えば、2つのスラリー反応器若しくは2つの気相反応器又はそれらの任意の組合せを用いて、少なくとも2段階重合で製造され、任意の順序で採用されることができる。しかしながら、好ましくは、該多峰性ポリマーは、スラリー重合、例えば直列に接続された2つのループ反応器でのスラリー重合、続いて気相反応器での気相重合を用いて製造される。

## 【0176】

好ましくは、低分子量ポリマー画分は、直列に接続された連続操作ループ反応器中で製造され、ここで、エチレン及び任意のコモノマーが、上記された重合触媒と連鎖移動剤、例えば水素、の存在下で重合される。該希釈剤は典型的には、不活性脂肪族炭化水素、好ましくはイソブタン又はプロパン、である。

## 【0177】

次に、高分子量成分が、同じ触媒を使って気相反応器中で形成されることができる。

## 【0178】

更なる重合工程、例えば更なる気相工程、を用いることがまた可能である。

## 【0179】

後続の重合段階に反応物を導入する前に、先行する重合段階の該反応物を該ポリマーから除去することが好ましい場合が多い。このことは好ましくは、該ポリマーを或る重合段階から別の重合段階に移すときに行われる。

## 【0180】

高分子量成分が多段階重合で2番目に製造される場合に、その特性を直接的に測定することは不可能である。しかしながら、当業者は、Hagstromの式（Hagstrom, The Polymer Processing Society, Europe/Africa Region Meeting, Gothenburg, Sweden, August 19-21, 1997）を用いて、高分子量成分の密度、MFR<sub>2</sub>等を決定することができる。

10

20

30

40

50

## 【0181】

前記Hagstromに従うと、該式(式3)において、 $MFR_2$ について $a=5.2$ 及び $b=0.7$ である。その上、 $w$ は、より高いMFRを有する他のポリエチレンポリマー成分、例えば成分(A)、の重量分率である。従って、LMW成分が成分1として採用され、及びHMW成分が成分2として採用されることができる。Mibは最終的なポリエチレンの $MFR_2$ である。

## 【0182】

本発明の方法で製造されたポリマーは、様々な用途、例えばフィルム、例えばブローフィルム (blown film) 又はキャストフィルム (cast film)、に使用されることができる。該ポリマーはまた、成形用途に有用である。

## 【0183】

実施例

## 【0184】

実験例

## 【0185】

触媒分析及び特性評価

## 【0186】

ICP-OESによる固体触媒成分中のAl及びZr含有量

## 【0187】

グローブボックスにおいて、触媒のアリコート (約40mg) が分析天秤を用いてガラス製計量ボート (glass weighing boat) 内に秤量される。次に、吸気口を備えたスチール製の第2の容器内にサンプルが入れられ、一晚空気に曝露される。次に、5mLの濃硝酸(65%)がXpress電子レンジ容器 (20mL) 内に入れられ、ボートの中身を濯ぐ為に使用される。次に、20分以内に150℃まで昇温し、150℃で35分間保持するところのMARS 6実験室用マイクロ波ユニットを使用して、サンプルがマイクロ波アシスト酸分解 (microwave-assisted acid digestion) に付される。消化されたサンプル (digested sample) は室温まで冷やされ、そして次に、プラスチック製の100mLメスフラスコ内に移される。1000mg/Lのイットリウムを含む標準溶液 (0.4mL) が加えられる。次に、フラスコは蒸留水で満たされ、そして、振とうされる。溶液が0.45µmのナイロンシリンジフィルターを通じてろ過され、そして、Thermo iCAP 6300 ICP-OES及びiTEVAソフトウェアを用いて分析に付される。

## 【0188】

該機器は、ブランク (濃硝酸から調製された5%の $HNO_3$ 溶液) と、溶液中のAl及びZrの0.005mg/L、0.01mg/L、0.1mg/L、1mg/L、10mg/L及び100mg/Lの6種類の標準物質を使用して、Al及びZrについて較正される。該溶液は、5%の $HNO_3$  (濃硝酸)、4mg/LのY標準を蒸留水中に含む。プラスチック製メスフラスコが使用される。曲線フィッティングと1/濃度重み付けが、検量線の為に使用される。分析の直前に、ブランクと、蒸留水中の4mg/LのYと5%の濃硝酸 $HNO_3$ を含む10mg/LのAlとZrの標準サンプルを用いて、検量線が検証され、そして調整される (機器の再勾配機能 (re-slope function))。再勾配を確認する為に、品質管理サンプル (QC: 1mg/L Al; 2mg/L Zr及び4mg/L Y, 蒸留水中の濃硝酸5%の $HNO_3$ 溶液) について行われる。QCサンプルについて、スケジューリングされた分析セットの最後でまた行われる。

## 【0189】

Zrの含有量は339.198nmの波長線を用いてモニターされる。Alの含有量は394.401nmの波長線を解してモニターされる。Y 371.030nmが内部標準として使用される。報告された値は、触媒アリコート (catalyst aliquot) の元の質量と希釈量とを用いて、元の触媒サンプルまで遡って計算されたものである。

## 【0190】

圧縮強度 (Compressive strength)

実施例における材料の破碎強度 (crushing strength) は、株式会社島津製作所製の微小圧縮試験機MCT-510を用いて決定された。該サンプル材料は下部の圧縮プレート

10

20

30

40

50

上に分散され、そこから分離された粒子が光学顕微鏡を使用して測定のために選択された。粒子の直径は顕微鏡ソフトウェアツールを用いて測定された。該選択されたサンプル粒子は、粒子が破断するか又は設定された最大力が達成されるまで、荷重を常に増加させながら圧縮された。該物質の破砕強度は、粒子が破砕する時点での最大圧縮荷重と粒子直径とによって決定された。測定は不活性条件下、荷重速度0.4462mN/秒及び最大荷重40mNで行われた。無作為に選択された10個の粒子の破砕強度が測定され、そして、触媒の圧縮強度が、統計的外れ値を除去した後の平均値として報告された。

【0191】

触媒成分粉末の粒度分布

触媒成分の粒度分布は、レーザー回折式粒径分析器Malvern Mastersizer 3000を用いて測定される（サンプル分散物：乾燥粉末）。 10

【0192】

ポリマー分析及び特性評価

【0193】

嵩密度

ポリマー粉末の嵩密度は、標準的な方法、例えばISO 60:1977又はASTM D1895-17、に従って決定されることができる。

【0194】

MFR

メルトフローレート（MFR：melt flow rate）はISO 1133に従って決定され、g/10分で表される。MFRはポリマーの流動性、ひいては加工性の指標である。メルトフローレートが高いほど、ポリマーの粘度は低くなる。ポリプロピレンのMFR2は温度230℃及び荷重2.16kg、ポリエチレンのMFR5は温度190℃及び荷重5kg、並びにポリエチレンのMFR2は温度190℃及び荷重2.16kgで決定される。 20

【0195】

密度

密度はISO 1183-2/1872-2Bに従って測定される。

【0196】

粒度分布

ポリマー粉末の粒度分布は、ISO 13320-1に従って、Coulter LS 200粒径解析器を用いて測定された。該機器は0.4～2000μmの粒度分布を測定することができる。該方法はレーザー回折法であり、ここで、レーザービームはフロースルー型キュベット（flow-through cuvette）内を移動するサンプルに向けられる。該ポリマーサンプルはまず、2mm超の粒子をスクリーニングすることによって前処理される。該スクリーニングされたサンプルはイソプロパノールと混合され、そして、該粒子を互いに分離する為に超音波装置内に入れられる。次に、該前処理されたサンプルは、サンプルユニットに入れられ、そして分析される。 30

【0197】

粒度分布の平均値、中央値（D<sub>50</sub>）及び最頻値は、標準的な統計分布分析法を用いることによって実験データから算出された。 40

【0198】

該ポリマー粉末の粒度分布の対数正規尺度と位置パラメータとは、実験分布にモデル対数正規分布を当てはめて、下記の式を用いることによって分布についての確率密度関数を計算することによって決定された：

【数1】

$$f(x) = \frac{e^{\left(-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)}}{x\sigma\sqrt{2\pi}}$$

ここで、 $\sigma$  は対数正規分布のスケールパラメータであり、及び  $\mu$  は対数正規分布の位置パラメータである。 $\mu = 0$  且つ  $\sigma = 1$  の場合が、標準対数正規分布と呼ばれる。

【0199】

GPC

分子量平均 ( $M_z$ ,  $M_w$  及び  $M_n$ )、分子量分布 (molecular weight distribution) (MWD) は、及び多分散性指数 (polydispersity index)  $PDI = M_w / M_n$  (ここで、 $M_n$  は数平均分子量、及び  $M_w$  は重量平均分子量) によって表されるその幅 (breadth) は、ISO 16014-1:2003、ISO 16014-2:2003、ISO 16014-4:2003 及び ASTM D 6474-12 に従って、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC: Gel Permeation Chromatography) によって、下記の式を用いて決定された:

10

【数2】

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum_{i=1}^N (A_i / M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^N A_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)} \quad (3)$$

20

【0200】

一定の溶出量間隔  $\Delta V_i$ 、ここで  $A_i$  及び  $M_i$  は夫々、溶出量  $V_i$  に関連付けられたクロマトグラムピークスライス面積とポリオレフィン分子量 (MW) であり、ここで、 $N$  は複数の積分限界 (integration limits) 間のクロマトグラムから得られたデータ点の数に等しい。

【0201】

高温 GPC 装置が使用され、該装置は、赤外線 (IR) 検出器 (PolymerChar 社 (Valencia, Spain) 製の IR4 又は IR5) を搭載しており、3xAgilent-PLgel Olexis 及び 1xAgilent-PLgel Olexis Guard カラムを搭載している。溶媒及び移動相として、250 mg/L の 2,6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノールで安定化された 1,2,4-トリクロロベンゼン (TCB) が使用された。クロマトグラフィーシステムは 160°C、1 mL/分の一定流速で操作された。1 回の分析につき 200  $\mu$ L のサンプル溶液が注入された。データ収集は、Agilent Cirrus ソフトウェアバージョン 3.3 又は PolymerChar GPC-IR コントロールソフトウェアのいずれかを使用して実施された。

30

【0202】

カラムセットは、0.5 kg/モルから 11,500 kg/モルの 19 個の細い MWD ポリスチレン (PS) 標準物質を用いて、ユニバーサルキャリブレーション (ISO 16014-2:2003 に準拠) を用いて較正された。PS 標準が、室温で数時間かけて溶解された。ポリスチレンピーク分子量をポリオレフィン分子量へ変換すること、下記のマーク・ホーウインク (Mark Houwink) 式及び下記のマーク・ホーウインク定数を使用することによって達成される。

40

【数3】

$$K_{PS} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \quad \alpha_{PS} = 0.655$$

$$K_{PE} = 39 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \quad \alpha_{PE} = 0.725$$

$$K_{PP} = 19 \times 10^{-3} \text{ mL/g}, \quad \alpha_{PP} = 0.725$$

50

【0203】

三次多項式フィット (third order polynomial fit) が、較正データをフィットさせる為に使用された。

【0204】

全てのサンプルは0.5～1mg/mLの濃度範囲で調製され、そして、連続的に穏やかに振とうしながら160℃で、PPの場合は2.5時間、PEの場合は3時間かけて溶解された。

【0205】

#### 化学物質及び原材料

【0206】

前処理されたシリカは、PQ Corpから入手された市販の合成非晶質シリカES757である。該前処理は、慣用的なPO触媒技術に従ってシリカを600℃で商業的焼成することを云う。

【0207】

メチルアルミノキサン (トルエン中の30重量% MAO溶液, Axion CA 1330) が、Lanxessから入手された。

【0208】

ビス(1-メチル-3-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 (トルエン中の30重量%) とrac-ジメチルシランジイルビス{2-(5-(トリメチルシリル)フラン-2-イル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエン-1-イル}ジルコニウムジクロリドメタロセンは市販から購入された。

【0209】

#### 比較例の触媒の実験例1(C-CE1)

【0210】

触媒として、メタロセンビス(1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム(IV)クロリドを含むアルモキサン含有支持体触媒と、Albemarle Grace Corporationからの高められたActivCat登録商標活性化技術が使用された。

【0211】

#### 触媒の実験例1 (C-IE1) – 触媒調製手順の代表的な記述

【0212】

SiO<sub>2</sub>の装填量 (loading) :

10kgのシリカ(PQ Corporation ES757, 600℃で焼成) が供給ドラムから加えられ、そしてO<sub>2</sub>レベルが2ppm未満になるまで該反応器内で不活性化された。

【0213】

トルエン中のメタロセン/MAO溶液の調製:

トルエン(14.1kg)中の30重量%のMAOが、天秤から別の反応器内へと添加され、続いてトルエン(4.0kg)が25℃(油循環温度)で加えられ、そして、95rpmで攪拌された。トルエン添加後、攪拌速度が95rpmから200rpmに上げられた(攪拌時間30分)。メタロセンRac-ジメチルシランジイルビス{2-(5-(トリメチルシリル)フラン-2-イル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエン-1-イル}ジルコニウムジクロリド477gが金属シリンダーから添加された後、トルエン4kgでフラッシングされた(トルエン総量8.0kg)。反応器の攪拌速度がMC供給の為に95rpmに変更され、そして、3時間の反応時間の為に200rpmに戻された。反応時間後、MAO/tol/MC溶液が供給容器に移された。

【0214】

触媒の調製:

反応器温度が、10℃(オイル循環温度)に設定され、そして、MAO/tol/MC添加の為に40rpmで攪拌された。MAO/tol/MC溶液(目標22.5kg、実際22.2kg)が205分以内に添加され、その後60分間攪拌された(油循環温度は25℃に設定された)。攪拌後、「乾燥混合物」が25℃(油循環温度)、攪拌0rpmで12時間安定された。反応器が20°(前後)回転され、そして、攪拌が5rpmで1時間に数ラウンド行われた。

【0215】

10

20

30

40

50

安定化後、触媒が60℃（オイル循環温度）で2kg/時間の窒素フロー下で2時間乾燥され、続いて真空下で13時間乾燥された（同じ窒素フロー、攪拌5rpmで）。乾燥した触媒がサンプリングされ、そして、グローブボックス内でSartorius Moisture Analyser (Model MA45)を用いて熱重量法によりHC含有量が測定された。目標HCレベルは、2%未満であった（実測値1.3%）。

【0216】

#### 触媒の実施例2 (C-IE2)

【0217】

触媒C-IE2は、シリカ担持量が5kg、MAO担持量がトルエン中の30重量%溶液9.87kg、及びrac-ジメチルシランジイルビス{2-(5-(トリメチルシリル)フラン-2-イル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエン-1-イル}ジルコニウムジクロリドメタロセン担持量が0.238kgである以外は、C-IE1と同じ手順に従って調製された。プロセスパラメータは適宜調整された。

【0218】

#### 触媒の実施例3 (C-IE3)

【0219】

触媒C-IE3は、シリカ担持量が5kg、MAO担持量がトルエン中の30重量%溶液9.87kg及びrac-ジメチルシランジイルビス{2-(5-(トリメチルシリル)フラン-2-イル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエン-1-イル}ジルコニウムジクロリドメタロセン担持量が0.429kgである以外は、C-IE1と同じ手順に従って調製された。プロセスパラメータは適宜調整された。

【0220】

#### 比較例の触媒の実験例2 (C-CE2)

【0221】

触媒C-CE2が、シリカ担持量が5kg、MAO担持量がトルエン中の30重量%溶液6.84kgであり及びメタロセンがビス(1-n-ブチル-3-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド（トルエン中の25重量%溶液0.481kg）である以外は、C-IE1と同じ手順に従って調製された。プロセスパラメータは適宜調整された。

【0222】

【表1】

表1. 触媒の特性の要約

| 触媒    | Zr<br>重量% | Al<br>重量% | MC/MAO<br>モル/モル | MC<br>ミリモル/kg-SiO <sub>2</sub> | MAO<br>モル/kg-SiO <sub>2</sub> | 圧縮強度<br>Mpa | D <sub>50</sub><br>μm |
|-------|-----------|-----------|-----------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------|-----------------------|
| C-CE1 | 0.80      | 18.00     | -               | -                              | -                             | -           | 35                    |
| C-CE2 | 0.35      | 13.40     | 127.5           | 56.32                          | 7.18                          | 8.09        | 25                    |
| C-IE1 | 0.49      | 12.10     | 90.5            | 78.33                          | 7.09                          | 5.65        | 25                    |
| C-IE2 | 0.45      | 16.27     | 121.6           | 79.45                          | 9.66                          | 8.97        | 25                    |
| C-IE3 | 0.76      | 15.26     | 66.7            | 135.11                         | 9.02                          | 10.96       | 25                    |

【0223】

#### 比較例のプロセスの実験例1 (CPE 1)

【0224】

初期サイズ( $D_{50}$ ) $35\mu\text{m}$ を有するシングルサイト触媒(C-CE1)がLLDPEフィルムを製造する為に使用された。該触媒がまず予備重合反応器中で $T=50^{\circ}\text{C}$ 、 $P=65$ バールgで予備重合された。より具体的には、 $900\text{kg/時間}$ のエチレン、 $1\text{tn}$ のエチレン当たり $95\text{kg}$ の1-ブテン、 $1\text{tn}$ のプロパン当たり $0.27\text{Kg}$ の水素、及び $6.50\text{tn}$ のプロパン/時間(希釈剤)がプレポリ反応器内に供給され、そして、平均滞留時間は30分であった。該生成物は容積 $80\text{m}^3$ を有するスプリットループ反応器構成に移された。エチレン( $\text{C}_2$ )、プロパン(希釈剤)、1-ブテン( $\text{C}_4$ )及び水素( $\text{H}_2$ )が該反応器に供給され、重合条件は $T=85^{\circ}\text{C}$ 、 $P=64$ バールg及び平均滞留時間は1.0時間であった。 $\text{H}_2/\text{C}_2$ 及び $\text{C}_4/\text{C}_2$ のモル比は夫々2モル/キロモル及び100モル/キロモルであり、該ループ反応器における全体の生産速度は $25\text{tn/時間}$ であった(全体の生産性は $2.5\text{kg/gcat}$ であった)。次に、材料は高圧分離器内でフラッシュアウトされ、その操作圧力は2バールgに等しくなるように選択され、そして、見積もられた滞留時間5分に等しくなった。引き続き、該ポリマー粒子は、全圧が20バールg、温度が $75^{\circ}\text{C}$ で操作される全体容積 $350\text{m}^3$ (離脱ゾーンを含む)を有する気相反応器であって、気相組成が52.5モル%のプロパン、10モル%の窒素、32.5モル%のエチレン、5モル%の $\text{C}_6$ 及び $\text{H}_2/\text{C}_2=0.5$ モル/キロモルを有する上記気相反応器へ移される。GPRにおける全体の滞在時間は2時間であった。該気相反応器内のガス表面速度が $0.45\text{m/秒}$ に選択された。

【0225】

巻き込まれた粒子を回収する為に(該粒子がキャリーオーバーすると見積もられる)並びに小サイズ粒子がガス圧縮機及び熱交換器を通過することを防ぐ為に、該離脱ゾーン(再循環ガス管)の出口にサイクロンが設置される(それを克服することは可能である)。

【0226】

GPRにおける触媒生産性は $1.2\text{kg/gcat}$ (3日間平均)であった。生成スプリット値は、58%であった。流動床全体の $\Delta P$ 測定(すなわち、 $\Delta P=\rho\cdot g\cdot h_{\text{bed}}$ )に基づき、流動嵩密度は $250\text{kg/m}^3$ と測定された。製造され集められたポリマー粒子は、 $d_{50}$ が $550\mu\text{m}$ 、及び対数正規粒度分布のスケールパラメータが0.45であることによって特徴付けられる粒度分布を有していた。固形分のキャリーオーバーは、 $250\text{kg/時間}$ であった。その上、操作開始から3日後、有意な凝集問題が発生し、操作性に深刻な問題を結果として生じた。GPRの操作は、シーティング(sheeting)及びチャンキング(chunking)の問題の故に、操作3日後に中断され、そして、最終的にシャットダウンに至った。

【0227】

比較例のプロセス 実験例2 (CPE2)

【0228】

触媒C-CE2が使用されたこと以外は、実施例1の手順が繰り返された。GPRにおける触媒生産性は $0.4\text{kg/gcat}$ (12日間平均)であった。生成スプリット値は、58%であった。流動層全体の $\Delta P$ 測定に基づき、流動嵩密度は $270\text{kg/m}^3$ と測定された。製造され集められたポリマー粒子は、 $d_{50}$ が $381\mu\text{m}$ 、及び対数正規粒度分布のスケールパラメータが0.49であることによって特徴付けられる粒度分布を有していた。固形分のキャリーオーバーは、 $150\text{kg/時間}$ であった。GPRの操作は中断され、シーティング(sheeting)及びチャンキング(chunking)の問題の故に12日間の操作後、最終的にシャットダウンに至った。

【0229】

本発明のプロセス 実施例1 (IPE 1)

【0230】

異なるシングルサイト触媒(C-IE1)の初期サイズ $d_{50}$ が約 $25\mu\text{m}$ を有することを除いて、実施例1の手順が繰り返された。GPRにおける触媒生産性は $0.9\text{kg/gcat}$ であった。生成スプリット値は58%であった。流動床全体の $\Delta P$ 測定に基づき、流動嵩密度は $310\text{kg/m}^3$ と測定された。製造され集められたポリマー粒子は、 $d_{50}$ が $360\mu\text{m}$ 、及び対数正規粒度分布のスケールパラメータが0.36であることによって特徴付けられる粒度分布を有していた。固形分のキャリーオーバーは $9\text{kg/時間}$ であった。GPRの操作は20日間順

調であった。

【0231】

本発明のプロセス 実施例2 (IPE 2)

【0232】

以前に使用された触媒と同じイニシャルサイズ（すなわち $25\mu\text{m}$ ）を有する異なるシングルサイト触媒（C-IE2）が使用された以外は、実施例1の手順が繰り返された。GPRにおける触媒生産性は $1.3\text{kg/gcat}$ であった。生成スプリット値は、58%であった。流動床全体の $\Delta P$ 測定に基づき、流動嵩密度は $315\text{kg/m}^3$ と測定された。製造され集められたポリマー粒子は、 $d_{50}$ が $420\mu\text{m}$ 、及び対数正規粒度分布のスケールパラメータが0.33であることによって特徴付けられる粒度分布を有していた。固形分のキャリーオーバーは $6\text{kg/時間}$ であった。GPRの操作は20日間順調であった。

10

【0233】

本発明のプロセス 実施例3 (IPE 3)

【0234】

以前に使用された触媒と同じイニシャルサイズを有する異なるシングルサイト触媒（C-IE3）が使用された以外は、実施例1の手順が繰り返された。GPRにおける触媒生産性は $1.6\text{kg/gcat}$ であった。生成スプリット値は、58%であった。流動層全体の $\Delta P$ 測定に基づき、流動嵩密度は $325\text{kg/m}^3$ であった。製造され集められたポリマー粒子は、 $d_{50}$ が $510\mu\text{m}$ 、及び対数正規粒度分布のスケールパラメータが0.34であることによって特徴付けられる粒度分布を有していた。固形分のキャリーオーバーは $6\text{kg/時間}$ であった。GPRの操作は20日間順調であった。

20

【0235】

下記の表2～表4は重合結果を示す。

【0236】

本発明のオレフィン重合触媒の圧縮強度は、多段反応器構成での重合反応後に、結果として生じるポリマー粉末の対数正規粒度分布のスケールパラメータと相関することが驚くべきことに見出された。触媒粒子の圧縮強度が高いほど、スケールパラメータが低い、すなわち分布の歪度が低く且つ大きな粒子の数が少ないことが好ましい（下記の表3）。

【0237】

その上、表4において示されているように、本発明の特定の触媒系を用いることにより、固形分のキャリーオーバー（固形分巻き込み（solids entrainment））の低減が達成されることが驚くべきことにまた判明した。

30

【0238】

【表2】

表2. 重合結果

| #    | 触媒    | 総生産性 | 総BD | MFR <sub>2</sub> | 密度  |
|------|-------|------|-----|------------------|-----|
| CPE1 | C-CE1 | 3.21 | 387 | 1.6              | 916 |
| CPE2 | C-CE1 | 0.7  | 428 | 1.6              | 917 |
| IPE1 | C-IE1 | 2.59 | 457 | 1.6              | 918 |
| IPE2 | C-IE2 | 3.4  | 461 | 1.3              | 918 |
| IPE3 | C-IE3 | 3.57 | 461 | 1.4              | 918 |

40

【0239】

50

【表 3】  
表3. PSD解析

| #    | 触媒    | 平均  | 中央値<br>(D <sub>50</sub> ) | モード | 対数正規分布<br>ロケーション | 対数正規分布<br>スケール |
|------|-------|-----|---------------------------|-----|------------------|----------------|
| CPE1 | C-CE1 | 550 | 492                       | 541 | 6.42             | 0.450          |
| CPE2 | C-CE1 | 381 | 323                       | 310 | 6.07             | 0.490          |
| IPE1 | C-IE1 | 408 | 359                       | 373 | 6.10             | 0.430          |
| IPE2 | C-IE2 | 443 | 398                       | 409 | 6.20             | 0.405          |
| IPE3 | C-IE3 | 560 | 513                       | 541 | 6.45             | 0.391          |

【 0 2 4 0 】

【表 4】  
表4. プロセス例の概要

| 実験例   | SGV (m/秒) | APS (μm) | スケールパラメータ | キャリーオーバ<br>(Kg/時間) | 操作性  |
|-------|-----------|----------|-----------|--------------------|------|
| CPE 1 | 0.45      | 550      | 0.450     | 250                | 貧弱   |
| CPE 2 | 0.45      | 381      | 0.490     | 150                | 貧弱   |
| IPE 1 | 0.45      | 408      | 0.430     | 9                  | スムーズ |
| IPE 2 | 0.45      | 443      | 0.405     | 6                  | スムーズ |
| IPE 3 | 0.45      | 560      | 0.391     | 6                  | スムーズ |

10

20

30

40

50

|                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| <b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                        | International application No.<br><b>PCT/EP2022/067185</b> |
| <b>Box No. II    Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)</b>                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                           |
| This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                           |
| 1.                                                                                                                                                                                             | <input type="checkbox"/> Claims Nos.:<br>because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:                                                                                                                  | 10                                                        |
| 2.                                                                                                                                                                                             | <input type="checkbox"/> Claims Nos.:<br>because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically: |                                                           |
| 3.                                                                                                                                                                                             | <input type="checkbox"/> Claims Nos.:<br>because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).                                                                                       | 20                                                        |
| <b>Box No. III    Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)</b>                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                           |
| This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                           |
| <b>see additional sheet</b>                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                           |
| 1.                                                                                                                                                                                             | <input checked="" type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.                                                                           | 30                                                        |
| 2.                                                                                                                                                                                             | <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.                                                                            |                                                           |
| 3.                                                                                                                                                                                             | <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:                          |                                                           |
| 4.                                                                                                                                                                                             | <input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims;; it is covered by claims Nos.:             | 40                                                        |
| <b>Remark on Protest</b>                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                           |
| <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.                                           |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                           |
| <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation. |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                           |
| <input checked="" type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                           |

International application No  
**PCT/EP2022/067185**

INV. C08F210/16

ADD C08F4/659

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

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                           | Relevant to claim No.  |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| X         | JP 2016 183334 A (JAPAN POLYETHYLENE CORP)<br>20 October 2016 (2016-10-20)                                                                   | 1-5,<br>8-10,<br>12-15 |
| A         | paragraphs [0055], [0072], [0083] -<br>[0085], [0102]; claims 1, 7<br>-----                                                                  | 6,7,11                 |
| X         | US 2014/194277 A1 (ISHIHAMA YOSHIYUKI [JP]<br>ET AL) 10 July 2014 (2014-07-10)                                                               | 1-5,<br>8-10,<br>12-15 |
| A         | paragraphs [0300], [0642], [0647];<br>claims 1, 3, 4; example all; compounds<br>B-C8<br>-----                                                | 6,7,11                 |
| X         | US 6 787 616 B2 (MARUZEN PETROCHEM CO LTD<br>[JP]) 7 September 2004 (2004-09-07)<br>column 33, lines 51-62; claim 1; example<br>all<br>----- | 15                     |

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

**y** See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 December 2022

Date of mailing of the international search report

10/01/2023

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-8016

Authorized officer

**Bernhardt, Max**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2022/067185

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                   |                       |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                            | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                | Relevant to claim No. |
| X                                                    | WO 2020/179650 A1 (ASAHI CHEMICAL IND [JP]) 10 September 2020 (2020-09-10) claim 7; compound catalyst D<br>-----  | 9, 14, 15             |
| X                                                    | JP 6 791662 B2 (ASAHI KASEI CORP) 25 November 2020 (2020-11-25) paragraph [0033]; claims 1, 7; example D<br>----- | 1, 3, 4, 9, 12-15     |
| A                                                    |                                                                                                                   | 6, 7, 11              |

2

10

20

30

40

50

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2022/067185

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)                                                                                                           | Publication<br>date                                                                            |
|-------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| JP 2016183334 A                           | 20-10-2016          | JP 6617623 B2<br>JP 2016183334 A                                                                                                     | 11-12-2019<br>20-10-2016                                                                       |
| US 2014194277 A1                          | 10-07-2014          | CN 103582669 A<br>CN 106279485 A<br>US 2014194277 A1<br>US 2016244544 A1<br>US 2018237565 A1<br>US 2020031965 A1<br>WO 2012133717 A1 | 12-02-2014<br>04-01-2017<br>10-07-2014<br>25-08-2016<br>23-08-2018<br>30-01-2020<br>04-10-2012 |
| US 6787616 B2                             | 07-09-2004          | CN 1475511 A<br>EP 1380598 A1<br>JP 3961910 B2<br>JP 2004091498 A<br>TW I305781 B<br>US 2004010104 A1                                | 18-02-2004<br>14-01-2004<br>22-08-2007<br>25-03-2004<br>01-02-2009<br>15-01-2004               |
| WO 2020179650 A1                          | 10-09-2020          | CN 113544165 A<br>EP 3932956 A1<br>JP 7190024 B2<br>JP WO2020179650 A1<br>KR 20210113323 A<br>US 2022162355 A1<br>WO 2020179650 A1   | 22-10-2021<br>05-01-2022<br>14-12-2022<br>21-10-2021<br>15-09-2021<br>26-05-2022<br>10-09-2020 |
| JP 6791662 B2                             | 25-11-2020          | JP 6791662 B2<br>JP 2018002759 A                                                                                                     | 25-11-2020<br>11-01-2018                                                                       |

International Application No. PCT/EP2022/067185

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

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

1. claims: 1-3, 5-8, 15(completely); 4(partially)

A process for polymerising ethylene with a single site catalyst to obtain a polyethylene with a scale parameter of less than 0.5 and the polyethylene having this parameter.

---

2. claims: 9-14(completely); 4(partially)

A single-site polymerisation catalyst having a defined compressive strength.

---

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N  
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,  
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,J  
O,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,M  
Z,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,  
TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

レアリス ポリオレフィン ゲーエムベーパー

(72)発明者 スメリン, ヴィクター

フィンランド国, 0 6 1 0 1 ポルボー, ピー. オー. ボックス 3 3 0, ボレアリス ポリマーズ  
オイ

(72)発明者 アホ, ヤニ

フィンランド国, 0 6 1 0 1 ポルボー, ピー. オー. ボックス 3 3 0, ボレアリス ポリマーズ  
オイ

F ターム (参考) 4J100 AA02P AA04Q AA16Q CA04 DA01 DA04 DA11 DA14 DA16 DA42  
EA09 FA10 FA19 FA22 FA35 FA47

4J128 AA01 AC01 AC10 AC20 AC28 AD06 AD07 AD11 AD19 AE15  
BC12B BC13B BC14B BC15B BC25A BC25B CA28A DA01 DA03 DA09 EA03  
EB02 EB03 EB05 EC02 ED01 ED03 EE01 EE04 EF03 EF05 EF06  
FA02 FA04 FA09 GA01 GA05 GA06 GA08 GA09 GA24 GA26 GB01