

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-535435
(P2009-535435A)

(43) 公表日 平成21年10月1日(2009.10.1)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
CO8F 4/02 (2006.01)	CO8F 4/02	4 J 0 1 5
CO8F 4/6592 (2006.01)	CO8F 4/6592	4 J 1 2 8
CO8F 10/00 (2006.01)	CO8F 10/00 510	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2009-506959 (P2009-506959)	(71) 出願人	500289758 バーゼル・ポリオレフィン・ゲーエムベーハー
(86) (22) 出願日	平成19年4月23日 (2007. 4. 23)	(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(85) 翻訳文提出日	平成20年12月19日 (2008.12.19)	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(86) 國際出願番号	PCT/EP2007/003518	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(87) 國際公開番号	W02007/124877	(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男
(87) 國際公開日	平成19年11月8日 (2007.11.8)	(74) 代理人	100096013 弁理士 富田 博行
(31) 優先権主張番号	102006020486.7		
(32) 優先日	平成18年4月28日 (2006. 4. 28)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		
(31) 優先権主張番号	60/810,985		
(32) 優先日	平成18年6月5日 (2006. 6. 5)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 担持金属アルキル化合物及びその存在下におけるオレフィンの重合方法

(57) 【要約】

本発明は、二価又はより高い価数の金属の金属アルキル化合物と、金属アルキル化合物の金属原子と担体の表面との間に化学結合を形成することができる官能基をその表面上に有する微粉碎担体との反応によって得られ、微粉碎担体の粒子が 1000 nm 未満の粒径を有し、金属アルキル化合物の 5 重量 % 未満が、50 % において固体 1 gあたり 20 mL のヘプタンを用いる粉末状固体の単抽出で抽出することができる、粉末状固体に関する。更に、本発明は、粉末状固体の製造方法、粉末状固体を含むオレフィン重合用の触媒組成物、及び触媒組成物を用いる重合方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二価又はより高い価数の金属の金属アルキル化合物と、金属アルキル化合物の金属原子と担体の表面との間に化学結合を形成することができる官能基をその表面上に有する微粉碎担体との反応によって得られ、微粉碎担体の粒子が1000 nm未満の粒径を有し、金属アルキル化合物の5重量%未満が、50において固体1gあたり20mLのヘプタンを用いる粉末状固体の単抽出で抽出することができる、粉末状固体。

【請求項 2】

担体材料として焼成シリカを用いる、請求項1に記載の粉末状固体。

10

粉末状固体中の金属アルキル化合物に由来する金属の含量が0.5~20重量%である、請求項1又は2に記載の粉末状固体。

【請求項 3】

まず担体を3重量%未満の含水量に乾燥し、次にこのようにして予め処理した担体を、脂肪族又は芳香族溶媒中において金属アルキル化合物と接触させ、濾過によって懸濁媒体を分離除去し、次に脂肪族又は芳香族溶媒で固体を少なくとも1回洗浄することを含む、請求項1~3のいずれかに記載の粉末状固体の製造方法。

【請求項 4】

担体を、水と共に沸混合物を形成するが金属アルキル化合物と反応しない溶媒を用いる共沸蒸留によって乾燥する、請求項4に記載の方法。

20

【請求項 5】

遷移金属を含む少なくとも1種類の化合物、及び請求項1~3のいずれかに記載の少なくとも1種類の粉末状固体を含む、オレフィン重合用の触媒組成物。

【請求項 6】

遷移金属を含む化合物として、フィリップス触媒、チーグラー・ナッタ触媒、又は非担持又は担持のシングルサイト触媒系の重合活性成分として作用する遷移金属化合物を含む、請求項6に記載の触媒組成物。

【請求項 7】

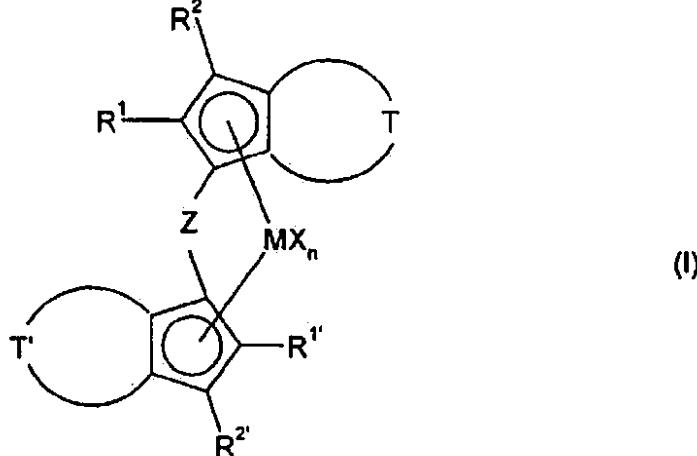
遷移金属を含む化合物として、フィリップス触媒、チーグラー・ナッタ触媒、又は非担持又は担持のシングルサイト触媒系の重合活性成分として作用する遷移金属化合物を含む、請求項6に記載の触媒組成物。

【請求項 8】

シングルサイト触媒系の重合活性成分として、一般式(I):

【化1】

30



40

(式中、

R^1 、 R^1' は、同一か又は異なり、それぞれ、1~40個の炭素原子を有する有機基であり；

R^2 、 R^2' は、同一か又は異なり、それぞれ、水素、又は1~40個の炭素原子を有する有機基であり；

T 、 T' は、同一か又は異なり、それぞれ、1~40個の炭素原子を有し、シクロペンタジエニル環と一緒に、5~12原子の環寸法を有する飽和又は不飽和で置換又は非置換

50

の少なくとも 1 つの更なる環系を形成する二価の有機基であり、T 及び T' は、シクロペンタジエニル環に縮合している環系内において、Si、Ge、N、P、As、Sb、O、S、Se、又はTe のヘテロ原子を含んでいてもよく；

Z は、二価の原子又は二価の基から構成される 2 つの置換シクロペンタジエニルリガンドの間の橋架基であり；

M は、元素周期律表の第 3、4、5、又は 6 族、或いはランタニド族の元素であり；

基 X は、同一か又は異なり、それぞれ、有機又は無機基であり、2 つの基 X は、また互いに結合していてもよく；及び

n は、0、1、2、又は 3 である)

のメタロセン化合物を含む、請求項 7 に記載の触媒組成物。

10

【請求項 9】

請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の触媒組成物を用いて、-60 ~ 300 の範囲の温度及び 0.05 ~ 300 MPa の範囲の圧力において行う、オレフィンの重合方法。

【請求項 10】

重合を懸濁重合として行う、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

懸濁重合が、懸濁媒体として液体プロピレンを用いる重合である、請求項 10 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二価又はより高い価数の金属の金属アルキル化合物と、金属アルキル化合物の金属原子と担体の表面との間に化学結合を形成することができる官能基をその表面上に有する微粉碎担体との反応によって得られる粉末状固体に関する。更に、本発明は、粉末状固体の製造方法、粉末状固体を含むオレフィン重合用の触媒組成物、及び触媒組成物を用いる重合方法に関する。

【背景技術】

【0002】

チーグラー・ナッタ、フィリップス、又はシングルサイト触媒のような遷移金属触媒は、エチレン又はプロピレンのようなオレフィンを重合するためにしばしば用いられている。これらは、一般に、出発材料中の不純物、例えば酸素、水、又はアルコールに対して感受性である。かかる不純物は、触媒毒として作用し、触媒の生産性に大きな悪影響を与えるだけでなく、しばしば、製造される(コ)ポリマーの製品特性にも大きな悪影響を与える。不純物の影響を最小にするためには、遷移金属触媒の存在下でのオレフィンの重合において、溶解しているか又は液体の金属アルキル、特にアルミニウムアルキルを共触媒として加えることが一般的に広く行われている。これらの加えられたアルキル類は、不純物が触媒と相互作用することができる前に出発材料中に含まれている不純物と目標とする形態で反応することができる。しかしながら、幾つかの条件下においては、溶解しているか又は液体の金属アルキルは本来、触媒とも相互作用するので、溶解しているか又は液体の金属アルキルは大きな欠点を導く可能性があることが分かった。例えば、金属アルキルは、フィリップス触媒を用いる重合において得られるポリマーの平均モル質量の低下を引き起こす。更に、重合中に金属アルキルを加えると、反応器内における凝集物又は堆積物の形成を引き起こす可能性がある。この理由のために、溶解しているか又は液体の金属アルキルを加えること以外のやり方で可能な反応によって不純物を除去する種々の可能な方法が提案されている。

【0003】

特にフィリップス触媒を用いる重合に関して、EP-A 560128においては、二価又はより高い価数の金属アルキルが微粉碎担体に化学結合している、液体及び気体物質並びに化学反応器の清浄化に好適な固体が開示されている。ここでは、概して 1 μm ~ 1 mm の平均粒径を有する担体が用いられている。

20

30

40

50

【0004】

WO 2005/039763においては、同様に、優れた粉末流動性を示し、金属アルキル化合物の重量割合が少なくとも5重量%であり、清浄化の目的で用いられる担持金属アルキル化合物が記載されている。これらの固体は、担体上に化学的に固定化されている金属アルキルを含み、また金属アルキルに物理的にも結合している。

【0005】

WO 95/10542においては、担持メタロセン化合物を、担持共触媒又は活性化剤、例えばシリカゲル上に担持されたアルミニウムアルキル化合物と組み合わせて用いるメタロセン触媒系が記載されている。

【0006】

EP-A 567952においては、担持有機アルミニウム化合物とメタロセンとの反応生成物を含む担持重合触媒が開示されている。担持有機アルミニウム化合物を製造するためには、まずシリカゲル又は焼成シリカとアルミニウムアルキル化合物との反応生成物を形成し、これを次に、水を加えることによって加水分解する。しかしながら、EP-A 567952の教示によれば、アルミニウムアルキル1モルあたり100g未満の担持材料を用いる。

10

【0007】

遷移金属触媒の存在下でのオレフィンの重合においてかかる固体を用いることの欠点は、これらの固体が得られるポリマー中に残留するという事実である。かかる生成物からのフィルムの製造においては、比較的大きな粒子が、フィルムの光学品質に悪影響を与える斑点(specks)の形成を引き起こす可能性がある。また、繊維製品の製造も問題が多い。ここでは、通常、紡糸の前に溶融濾過を行う。ポリマーが過度に多い量の粒子状残渣を含むと、篩板において過圧が発生する可能性がある。これにより、短くなつたフィルター運転時間のような大きなプロセス工学上の困難性が導かれる。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

したがって、本発明の目的は、従来技術の欠点を克服し、反応器内における凝集物又は堆積物の形成を起さずに、且つこの方法で製造した生成物の特性を大きく損なわない目標とする形態の反応によって、遷移金属触媒の存在下でのオレフィンの重合において出発材料中に存在する不純物を除去する可能な方法を提供することであった。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

ここで、驚くべきことに、1000nm未満の粒径を有する粒子状担体上に固定化された金属アルキルを用いることによって、重合を、高い触媒生産性で、反応器内において凝集物又は堆積物を形成せずに、且つフィルム特性の劣化、或いはそれに関連する繊維製品を製造するための適性の低下を起さずに行うことが可能になることを見出した。

【0010】

したがって、本発明は、二価又はより高い価数の金属の金属アルキル化合物と、金属アルキル化合物の金属原子と担体の表面との間に化学結合を形成することのできる官能基をその表面上に有する微粉碎担体との反応によって得られ、微粉碎担体の粒子が1000nm未満の粒径を有し、金属アルキル化合物の5重量%未満が、50において固体1gあたり20mLのヘプタンを用いる粉末状固体の単抽出で抽出することができる、粉末状固体を提供する。本発明は、更に、粉末状固体の製造方法、粉末状固体を含むオレフィン重合用の触媒組成物、及び触媒組成物を用いる重合方法を提供する。

40

【0011】

本発明の固体を製造するための重要な出発化合物は、二価又はより高い価数の金属の金属アルキル化合物である。二価、三価、四価、又は五価金属の全ての金属アルキル化合物が好適であるが、特に二価、三価、又は四価金属のアルキルが好適である。適切な金属アルキルの例は、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜

50

鉛、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、スズ、及び鉛のアルキル化合物である。これらの中で、ホウ素、アルミニウム、及び亜鉛のアルキル化合物が特に有利であり、したがって特に好ましく用いられる。これらの中で、本発明の固体の製造のための非常に優れた有利性を与えるアルミニウムのアルキル化合物を特に言及することができ、したがって極めて特に好ましく用いられる。

【0012】

一般に、金属アルキルのアルキル基は1～20個の炭素原子を有し、アルキル基は、また、置換基が担体及び所期の使用に適合しうる限りにおいて置換されていてもよい。ここでは、2～8個の炭素原子を有するアルキル基、例えばエチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、ヘプチル、オクチル、及び2-メチルヘキシル、並びにシクロヘキシル又はメチルシクロヘキシルが極めて特に有利であり、したがって極めて特に好ましく用いられる。完全にアルキル化された金属アルキル化合物とは別に、部分的にアルキル化された金属アルキル化合物を用いることも可能であり、可能な更なる置換基は、例えばハロゲン、特に塩素又はヨウ素、ヒドリド、或いはアルコキシ基である。

10

【0013】

好ましく用いることのできる金属アルキルの例は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリドデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムヨージド、ジプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジメチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、ジエチル亜鉛、トリエチルホウ素、及びブチルオクチルマグネシウム、並びに部分的に加水分解された金属アルキル、例えばメチルアルミノキサン(MAO)又はイソブチルアルミノキサン(IAO)である。トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、又はトリオクチルアルミニウム、特にトリエチルアルミニウム又はトリイソブチルアルミニウムが、特に好ましい。金属アルキルは、それ自体公知の化合物であり、商業的に入手することができる。

20

【0014】

本発明の固体を製造するための第2の重要な出発材料は、1000nm未満の粒径を有し、金属アルキル化合物の金属原子と担体の表面との間に化学結合を形成することのできる官能基をその表面上に有する粒子状担体である。

30

【0015】

好適な担体材料は、例えば沈降シリカ又は焼成シリカであり、焼成シリカが好ましい。焼成シリカは、一般に、四塩化珪素を通常は水素/酸素火炎中で分解する火炎加水分解によって製造される。焼成シリカは、商業的に入手することができ、例えばAerosil(登録商標)の名称でDegussa AGにより、或いはCAB-O-SIL(登録商標)の名称でCabot Corp.により販売されている。

40

【0016】

本発明にしたがって用いる担体は、1000nm未満、好ましくは500nm未満、特に好ましくは200nm未満、特に100nm未満の粒径を有する粒子から構成される。用いられる担体材料の最大粒径は、通常、透過電子顕微鏡によって測定される。

【0017】

本発明にしたがって用いられる担体粒子は、一般に非多孔質であり、したがってまた一般に外部表面のみを有する。これらは、通常、ばらばらの形態では存在せず、むしろ粒子が弱い物理的相互作用によって一緒に保持されている緩いネットワークの形態の凝集体を形成する。これらの凝集体は、低い機械的応力を用いて、容易に再び崩壊させて一次粒子を与えることができる。

50

【0018】

担体材料は、例えば吸着水を除去するために熱処理にかけることができる。かかる乾燥処理は、一般に、80～300、好ましくは100～200の範囲の温度において行い、乾燥は、好ましくは減圧下か、及び／又は、不活性ガス、例えば窒素又はアルゴン流中において行う。

【0019】

また、担体材料上に物理吸着している水は、水と共に沸騰混合物を形成し、金属アルキル化合物と反応しない溶媒を用いる共沸蒸留によって除去することができる。この目的のためには、脂肪族又は芳香族炭化水素、特にトルエンが好ましい。乾燥を行うためには、通常、担体を溶媒中に懸濁し、次に懸濁液を沸点に加熱し、次に水を溶媒との共沸混合物として除去する。担体材料上に物理吸着している水の除去は、好ましくは、共沸蒸留によって行う。

10

【0020】

本発明の固体は、通常、まず担体を3重量%より低く、好ましくは2重量%より低く、特に1重量%より低い含水量に乾燥することによって製造する。これに関し、含水量は、例えば熱重量分析によって測定することができる物理吸着水の全含量である。このようにして予め処理した担体を、次に、脂肪族又は芳香族溶媒中において金属アルキル化合物と接触させ、懸濁媒体を濾過によって分離除去し、固体を脂肪族又は芳香族溶媒によって1回又はそれ以上洗浄して、化学的に結合していない金属アルキル化合物を除去する。減圧下での乾燥によって微粉碎固体が得られる。しかしながら、担持されたアルキル化合物を、最後の洗浄工程後に脂肪族又は芳香族溶媒中に再懸濁するか或いは処理して油／グリースペーストを与えることもできる。かかる油／グリースペーストの製造は、好ましくは、60以下の温度、特に25以下の温度で行う。

20

【0021】

本発明の固体から抽出することのできる金属アルキル化合物の量を求めるためには、通常、金属アルキル化合物で処理した固体を、固体1gあたり少なくとも20mLのヘプタン中に懸濁させ、懸濁液を40において2時間攪拌する。次に、濾過によって固体を懸濁媒体から分離し、減圧下で乾燥する。次に、抽出の前後の固体の元素分析値を比較するか、又は濾液の金属含量を測定することによって、抽出しうる金属アルキル化合物の量を求める。抽出しうる金属アルキル化合物の量を求ることは、好ましくは、濾液の金属含量を測定することによって行う。

30

【0022】

本発明の固体は、概して、0.5～20重量%、好ましくは2重量%～15重量%、特に3重量%～5重量%の範囲の金属アルキル化合物由来の金属の含量を有する。部分的に加水分解された金属アルキルを用いる場合には、この金属含量は、好ましくは10～20重量%の範囲である。加水分解されていない完全か又は部分的にアルキル化された実際の金属アルキルを用いる場合には、好ましくは0.5～7重量%、特に2～5重量%の範囲である。

30

【0023】

粉末状固体は、実質的に、2種類の上記記載の成分である金属アルキル化合物及び担体から得られる。しかしながら、更なる成分を少量加えることもできる。かかる更なる成分は、任意のタイプの添加剤又は助剤、例えば静電防止剤であってよい。

40

【0024】

本発明は、更に、上記記載の粉末状固体を、遷移金属を含む少なくとも1種類の化合物と一緒に含む、オレフィン重合用の触媒組成物を提供する。遷移金属を含む可能性のある化合物は、オレフィンの重合を触媒する全ての化合物、例えばフィリップス触媒、チーグラー・ナッタ触媒、或いは非担持又は担持シングルサイト触媒系の重合成分として機能するメタロセン化合物のような遷移金属化合物である。フィリップス触媒、或いはシングルサイト触媒系の重合活性成分として機能する遷移金属化合物、特に好ましくはメタロセン化合物が好ましい。

50

【0025】

本発明の触媒組成物の好適な成分は、例えばチーグラー・ナッタ触媒である。チーグラー・ナッタ触媒は、一般に、チタン又はバナジウム化合物、並びにしばしば微粉碎無機又は有機担体、マグネシウムの化合物、ハロゲン化合物、及び電子ドナー化合物を用いて製造されるチタン又はバナジウム含有固体成分を含む。本発明の目的のために、チーグラー・ナッタ触媒は、文献においてチーグラー触媒と称されている触媒を包含する。

【0026】

本発明の触媒組成物の更なる好適な成分は、フィリップス触媒である。フィリップス触媒は、通常、クロム化合物を無機担体に施し、次にこれを350～950の温度でか焼して、これによって6よりも小さい価数で存在するクロムを6価状態に転化することによって製造される。クロムとは別に、Mg、Ca、B、Al、P、Ti、V、Zr、及び/又はZnのような更なる元素も、担体又は担体の構成成分に施すことができる。Ti、Zr、又はZnを用いることが特に好ましい。上記記載の元素の組み合わせも本発明にしたがって可能であることを強調することができる。触媒前駆体は、また、か焼の前又はか焼中にフッ素化物でドーピングすることもできる。同様に当業者に公知であるフィリップス触媒のための担体としては、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素(シリカゲル)、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、又はこれらの混合酸化物若しくはコゲル、或いはリン酸アルミニウムに言及することができる。更なる好適な担体材料は、孔表面を、例えばホウ素、アルミニウム、ケイ素、又はリン元素の化合物を用いて変性することによって得ることができる。シリカゲル、或いはMg、Ca、B、Al、P、Ti、V、Zr、及び/又はZn、特にTi、Zr、又はZnの酸化物とのシリカコゲルを用いることが特に好ましい。球状又は顆粒状のシリカゲルが好ましく、前者は噴霧乾燥することもできる。活性化クロム触媒は、次に、予備重合又は予備還元することができる。予備還元は、通常、COを用いるか或いは水素を用いて、活性化装置内で、250～500、好ましくは300～400の温度において行う。

10

20

30

【0027】

本発明の触媒組成物の成分として可能な特に好適な遷移金属化合物は、シングルサイト触媒系の重合活性成分として機能するものである。これらは、有機基を有し、共触媒及び適当な場合には有機金属化合物との反応後にオレフィン重合において活性な触媒を形成する、周期律表第3～12族又はランタニド族の遷移金属の全ての化合物である。これらは、通常、少なくとも1つの単座又は多座リガンドが、又は、結合を介して中心原子に結合している化合物である。可能なリガンドとしては、シクロペンタジエニル基を有するもの、及びシクロペンタジエニル基を有しないものの両方が挙げられる。Chem. Rev. 2000, vol.100, No.4においては、オレフィン重合に好適な多くのかかる遷移金属化合物が記載されている。更に、多核シクロペンタジエニルコンプレックスも、オレフィン重合に好適である。

30

【0028】

シングルサイト触媒系の好適な重合活性成分は、特に、少なくとも1つのシクロペンタジエニルタイプのリガンドを有する遷移金属化合物であり、2つのシクロペンタジエニルタイプのリガンドを有するものは、一般にメタロセンコンプレックスと称される。

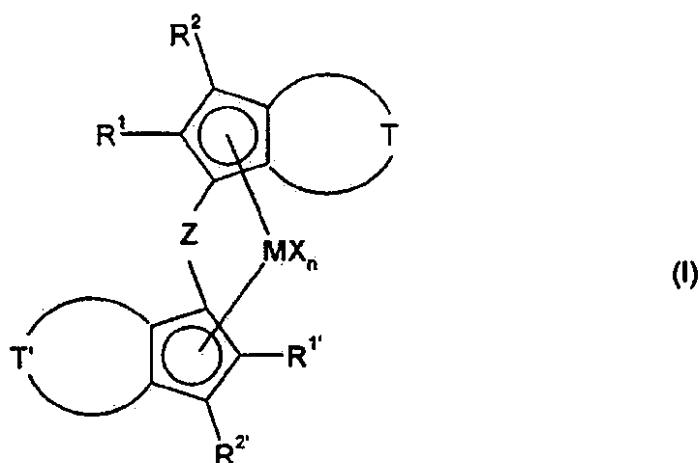
40

【0029】

本発明の目的のためには、一般式(I)：

【0030】

【化1】



10

【0031】

(式中、

R^1 、 $R^{1'}$ は、同一か又は異なり、それぞれ、1～40個の炭素原子を有する有機基であり；

R^2 、 $R^{2'}$ は、同一か又は異なり、それぞれ、水素、又は1～40個の炭素原子を有する有機基であり；

T 、 T' は、同一か又は異なり、それぞれ、1～40個の炭素原子を有し、シクロペニタジエニル環と一緒に、5～12原子の環寸法を有する飽和又は不飽和で置換又は非置換の少なくとも1つの更なる環系を形成する二価の有機基であり、 T 及び T' は、シクロペニタジエニル環に縮合している環系内において、Si、Ge、N、P、As、Sb、O、S、Se、又はTeのヘテロ原子を含んでいてもよく；

Z は、二価の原子又は二価の基から構成される2つの置換シクロペニタジエニルリガンドの間の橋架基であり；

M は、元素周期律表の第3、4、5、又は6族、或いはランタニド族の元素であり；

基 X は、同一か又は異なり、それぞれ、有機又は無機基であり、2つの基 X は、また互いに結合していてもよく；及び

n は、0、1、2、又は3である)

のメタロセン化合物をベースとするシングルサイト触媒系を含む触媒組成物が特に好ましい。

【0032】

基 R^1 及び $R^{1'}$ は、同一か又は異なり、好ましくは同一であり、それぞれ、水素、又は1～40個の炭素原子を有する有機基、例えば C_1 ～ C_{40} アルキル、 C_1 ～ C_{10} フルオロアルキル、 C_2 ～ C_{40} アルケニル、 C_6 ～ C_{40} アリール、 C_6 ～ C_{10} フルオロアリール、アルキル基中に1～10個、好ましくは1～4個の炭素原子、及びアリール基中に6～22個、好ましくは6～10個の炭素原子を有するアリールアルキル、アリールアルケニル、又はアルキルアリール、2～40個の炭素原子を有する飽和複素環、或いは元素O、N、S、P、及びSe、特にO、N、及びSからなる群から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を有し、更なる基 R^3 （ここで、 R^3 は、1～20個の炭素原子を有する有機基、例えば C_1 ～ C_{10} 、好ましくは C_1 ～ C_4 アルキル、 C_6 ～ C_{15} 、好ましくは C_6 ～ C_{10} アリール、それアルキル基中に1～10個、好ましくは1～4個の炭素原子、及びアリール基中に6～18個、好ましくは6～10個の炭素原子を有するアルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキル、又はフルオロアリールであり、複数の基 R^3 は同一であっても異なっていてもよい）によって置換されていてもよい C_2 ～ C_{40} ヘテロ芳香族基である。

【0033】

R^1 及び $R^{1'}$ が、同一か又は異なり、好ましくは同一であり、それぞれ、 C_1 ～ C_1

30

40

50

アルキル、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、シクロペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、又はn-オクチル、好ましくはメチル、エチル、又はイソプロピル、特にメチルであることが好ましい。

【0034】

基R²及びR^{2'}は、同一か又は異なり、好ましくは同一であり、それぞれ、水素、又は1~40個の炭素原子を有する有機基、例えばC₁~C₄₀アルキル、C₁~C₁₀フルオロアルキル、C₂~C₄₀アルケニル、C₆~C₄₀アリール、C₆~C₁₀フルオロアリール、アルキル基中に1~10個、好ましくは1~4個の炭素原子、及びアリール基中に6~22個、好ましくは6~10個の炭素原子を有するアリールアルキル、アリールアルケニル、又はアルキルアリール、2~40個の炭素原子を有する飽和複素環、或いは元素O、N、S、P、及びSe、特にO、N、及びSからなる群から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を有し、上記に定義した更なる基R³（ここで複数の基R³は同一であっても異なっていてもよい）によって置換されていてもよいC₂~C₄₀ヘテロ芳香族基である。R²及びR^{2'}は、好ましくは水素である。

10

【0035】

T及びT'は、同一か又は異なり、好ましくは同一であり、それぞれ、1~40個の炭素原子を有し、シクロペンタジエニル環と一緒に、5~12原子、特に5~7原子の環の寸法を有する少なくとも1種類の更なる飽和又は不飽和で置換又は非置換の環系を形成する二価の有機基であり、T及びT'は、シクロペンタジエニル環に縮合している環系において、ヘテロ原子Si、Ge、N、P、As、Sb、O、S、Se、又はTe、好ましくはSi、N、O、又はS、特にS又はNを含んでいてもよい。

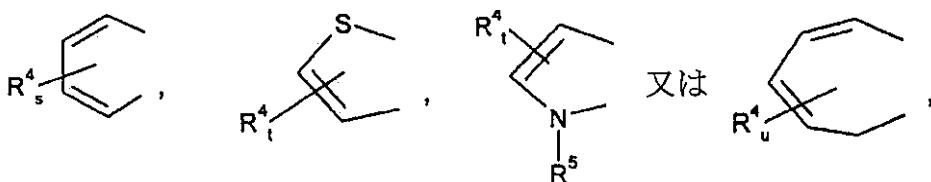
20

【0036】

好ましい二価の有機基T又はT'の例は、

【0037】

【化2】



30

【0038】

特に好ましくは

【0039】

【化3】



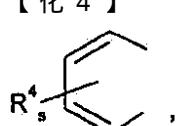
40

【0040】

特に

【0041】

【化4】



【0042】

（上式中、

50

基 R^4 は、同一か又は異なり、それぞれ、1~40個、好ましくは1~20個の炭素原子を有する有機基、例えば、環式、分岐、又は非分岐の、 $C_1 \sim C_{20}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_8$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ 、好ましくは $C_2 \sim C_8$ アルケニル基、 $C_6 \sim C_{22}$ 、好ましくは $C_6 \sim C_{10}$ アリール基、アルキル基中に1~10個、好ましくは1~4個の炭素原子、及びアリール基中に6~22個、好ましくは6~10個の炭素原子を有するアルキルアリール又はアリールアルキル基であり、該基はまたハロゲン化されていてもよく、或いは、基 R^4 は、2~40個、特に4~20個の炭素原子を有し、好ましくはO、N、S、及びP、特にO、N、及びSからなる元素の群から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む、置換又は非置換で飽和又は不飽和、特に芳香族の複素環式基であり；

R^5 は、水素であるか、或いは R^4 の意味の1つを有し；

10

或いは、2つの隣接する基 R^4 又は R^4 と R^5 は、それらを結合する原子と一緒に、3~40個の炭素原子を有し、Si、Ge、N、P、O、S、Se、及びTe、特にN又はS元素からなる群から選択されるヘテロ原子を含んでいてもよい、単環又は多環で置換又は非置換の環式を形成し；

指数 s は、同一か又は異なり、それぞれ、0~4、特に0~3の自然数であり；

指数 t は、同一か又は異なり、それぞれ、0~2の自然数、特に1又は2であり；

指数 u は、同一か又は異なり、それぞれ、0~6の自然数、特に1である)

である。

【0043】

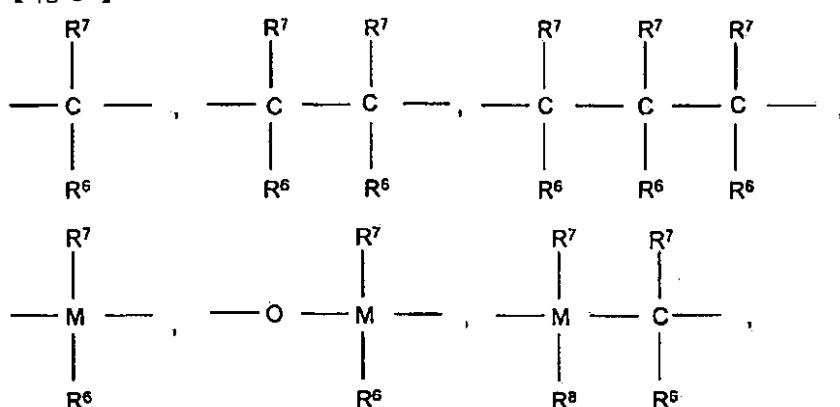
Z は、二価の原子又は二価の基から構成される2つの置換シクロペンタジエニル環の間の橋架基である。

20

Z の例は、

【0044】

【化5】



30

【0045】

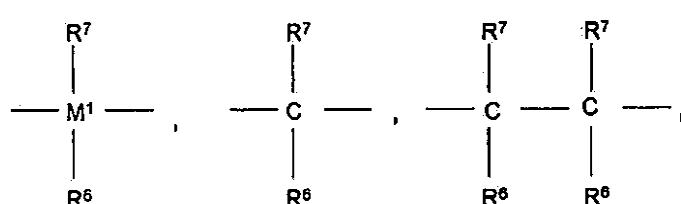
-B(R^6) -、 -B(NR^6R^7) -、 -Al(R^6) -、 -O-、 -S-、 -S(O)-、 -S((O))₂ -、 -N(R^6) -、 -C(O) -、 -P(R^6) -、 又は -P(O)(R^6) -、

特に

40

【0046】

【化6】



【0047】

(上式において、

50

M¹は、ケイ素、ゲルマニウム、又はスズ、好ましくはケイ素又はゲルマニウム、特に好ましくはケイ素であり；

R⁶、R⁷、及びR⁸は、同一か又は異なり、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、トリメチルシリル基、C₁～C₁₀、好ましくはC₁～C₃アルキル基、C₁～C₁₀フルオロアルキル基、C₆～C₁₀フルオロアリール基、C₆～C₁₀アリール基、C₁～C₁₀、好ましくはC₁～C₃アルコキシ基、C₇～C₁₅アルキルアリールオキシ基、C₂～C₁₀、好ましくはC₂～C₄アルケニル基、C₇～C₄₀アリールアルキル基、C₈～C₄₀アリールアルケニル基、又はC₇～C₄₀アルキルアリール基であり、或いは、2つの隣接する基は、それらを結合する原子と一緒に、4～15個の炭素原子を有する飽和又は不飽和の環を形成する)

10

である。

【0048】

Zの好ましい態様は、ジメチルシランジイル、メチルフェニルシランジイル、ジフェニルシランジイル、メチル-tert-ブチルシランジイル、ジメチルゲルマンジイル、エチリデン、1-メチルエチリデン、1,1-ジメチルエチリデン、1,2-ジメチルエチリデン、1,1,2,2-テトラメチルエチリデン、ジメチルメチリデン、フェニルメチルメチリデン、又はジフェニルメチリデン、特にジメチルシランジイル、ジフェニルシランジイル、及びエチリデンの橋架基である。

【0049】

Zは、特に好ましくは、置換シリレン基、又は置換若しくは非置換エチレン基、好ましくは置換シリレン基、例えばジメチルシランジイル、メチルフェニルシランジイル、メチル-tert-ブチルシランジイル、又はジフェニルシランジイル、特にジメチルシランジイルである。

20

【0050】

Mは、元素周期律表第3、4、5、又は6族或いはランタニド族の元素、好ましくは元素周期律表第4族の元素、例えばチタン、ジルコニウム、又はハフニウム、特に好ましくはジルコニウム又はハフニウム、特にジルコニウムである。

【0051】

基Xは、同一か又は異なり、好ましくは同一であり、それぞれ有機又は無機基であり、二つの基Xはまた、互いに結合していてもよい。特に、Xは、ハロゲン、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、好ましくは塩素、水素、C₁～C₂₀、好ましくはC₁～C₄アルキル、C₂～C₂₀、好ましくはC₂～C₄アルケニル、C₆～C₂₂、好ましくはC₆～C₁₀アリール、アルキル基中に1～10個、好ましくは1～4個の炭素原子、及びアリール基中に6～22個、好ましくは6～10個の炭素原子を有するアルキルアリール又はアリールアルキル基、-OR^d又は-NR^dR^e、好ましくは-OR^d又は-NHR^dであり、また、2つの基X、好ましくはそれぞれ特に置換又は非置換1,1'-ビ-2-フェノキシド基である2つの基-OR^dは、互いに結合してもよい。2つの基Xは、また、置換又は非置換のジエンリガンド、特に1,3-ジエンリガンドを形成してもよい。基R^d及びR^eは、それぞれ、C₁～C₁₀、好ましくはC₁～C₄アルキル、C₆～C₁₅、好ましくはC₆～C₁₀アリール、それぞれアルキル基中に1～10個、好ましくは1～4個の炭素原子、及びアリール基中に6～22個、好ましくは6～10個の炭素原子を有するアルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキル、又はフルオロアリールであり、R^eはまた水素であってもよい。Xは、極めて特に好ましくは、塩素又はメチル、特に塩素である。

30

【0052】

指數nは、0、1、2、又は3であり、通常、n+2はMの酸化数に相当し、元素周期律表第4族の元素の場合においては、nは通常好ましくは2である。Mがクロムの場合には、nは好ましくは0又は1、特に0である。

40

【0053】

更に、本発明の目的のためには、置換基は、更に限定されない限りにおいて以下のよう

50

に定義される。

本明細書において用いる「1～40個の炭素原子を有する有機基」という用語は、例えば、C₁～C₄₀アルキル基、C₁～C₁₀フルオロアルキル基、C₁～C₁₂アルコキシ基、飽和C₃～C₂₀複素環式基、C₆～C₄₀アリール基、C₂～C₄₀ヘテロ芳香族基、C₆～C₁₀フルオロアリール基、C₆～C₁₀アリールオキシ基、C₃～C₁₈トリアルキルシリル基、C₂～C₂₀アルケニル基、C₂～C₂₀アルキニル基、C₇～C₄₀アリールアルキル基、又はC₈～C₄₀アリールアルケニル基を指す。有機基は、それぞれの場合において有機化合物から誘導される。而して、有機化合物であるメタノールは、原則として、1つの炭素原子を有する3種類の異なる有機基、即ちメチル(H₃C-)、メトキシ(H₃C-O-)、及びヒドロキシメチル(HOC(H₂)-)を生成することができる。

【0054】

本明細書において用いる「アルキル」という用語は、環式であってもよい、線状又は单分岐若しくは多分岐の飽和炭化水素を包含する。メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、イソプロピル、イソブチル、イソペンチル、イソヘキシル、sec-ブチル、又はtert-ブチルのようなC₁～C₁₈アルキルが好ましい。

【0055】

本明細書において用いる「アルケニル」という用語は、集積していても交互であってもよい1以上のC-C二重結合を有する線状又は单分岐若しくは多分岐の炭化水素を包含する。

【0056】

本明細書において用いる「飽和複素環式基」という用語は、例えば、1以上の炭素原子、CH基、及び/又はCH₂基が、好ましくはO、S、N、及びPからなる群から選択されるヘテロ原子によって置き換えられている、単環又は多環で置換又は非置換の炭化水素基を指す。置換又は非置換の飽和複素環式基の好ましい例は、ピロリジニル、イミダゾリジニル、ピラゾリジニル、ピペリジル、ピペラジニル、モルホリニル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラニル、テトラヒドロチオフェニルなど、並びにそれらのメチル-、エチル-、プロピル-、イソプロピル-、及び/又はtert-ブチル-置換誘導体である。

【0057】

本明細書において用いる「アリール」という用語は、場合によっては線状又は分岐のC₁～C₁₈アルキル、C₁～C₁₈アルコキシ、C₂～C₁₀アルケニル、又はハロゲン、特にフッ素によって单置換又は多置換されていてもよい、芳香族、及び適当な場合には縮合多環芳香族炭化水素基を指す。置換及び非置換アリール基の好ましい例は、特に、フェニル、ペンタフルオロフェニル、4-メチルフェニル、4-エチルフェニル、4-n-プロピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-tert-ブチルフェニル、4-メトキシフェニル、1-ナフチル、9-アントリル、9-フェナントリル、3,5-ジメチルフェニル、3,5-ジ-tert-ブチルフェニル、又は4-トリフルオロメチルフェニルである。

【0058】

本明細書において用いる「ヘテロ芳香族基」という用語は、例えば、1以上の炭素原子が、窒素、リン、酸素、又はイオウ原子、或いはこれらの組み合わせによって置き換えられている芳香族炭化水素基を指す。これらは、アリール基と同様に、場合によっては線状又は分岐のC₁～C₁₈アルキル、C₂～C₁₀アルケニル、又はハロゲン、特にフッ素によって单置換又は多置換されていてもよい。好ましい例は、フリル、チエニル、ピロリル、ピリジル、ピラゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、チアゾリル、ピリミジニル、ピラジニルなど、並びにそれらのメチル-、エチル-、プロピル-、イソプロピル-、及び/又はtert-ブチル-置換誘導体である。

10

20

30

40

50

【0059】

本明細書において用いる「アリールアルキル」という用語は、例えば、そのアリール基がアルキル鎖を介して分子の残りの部分に結合しているアリール含有置換基を指す。好ましい例は、ベンジル、置換ベンジル、フェネチル、置換フェネチルなどである。

【0060】

フルオロアルキル及びフルオロアリールという用語は、それぞれの置換基の少なくとも1つの水素原子、好ましくは複数の水素原子、最大で全ての水素原子がフッ素原子によって置き換えられていることを示す。本発明にしたがう好ましいフッ素含有置換基の例は、トリフルオロメチル、2,2,2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロフェニル、4-トリフルオロメチルフェニル、4-ペルフルオロ-tert-ブチルフェニルなどである。

10

【0061】

式(I)のメタロセンの合成は、基本的に公知であり、例えば、EP-A 574597又はEP-A 704454に記載されているものと同様の方法によって行うことができる。

【0062】

好適な遷移金属源、例えば四塩化ジルコニウムを、所望のリガンド、例えばそのリチウム塩の形態の2当量のシクロ pentadienylリガンドと反応させることが通常である。ansa-メタロセン、即ち橋架ビスシクロ pentadienylリガンドを有するメタロセンを合成するためには、まず所望のシクロ pentadienyl基を互いに結合させ、次に、通常は予め脱プロトン化を行った後に遷移金属源と反応させる。例えば、WO 2001/48034及びWO 2003/045964においては、2つの異なるシクロ pentadienyl基を有する橋架ビスシクロ pentadienylメタロセンの合成が記載されている。

20

【0063】

好適なメタロセン化合物の例は、

ジメチルシランジイルビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド；

エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド；

ジメチルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド；

ジメチルシランジイルビス(2-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド；

ジメチルシランジイルビス(2-tert-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド；

30

ジエチルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジプロミド；

ジメチルシランジイルビス(2-エチルインデニル)ジルコニウムジクロリド；

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド；

ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド；

メチルフェニルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド；

メチルフェニルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド；

40

ジフェニルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド；

ジフェニルシランジイルビス(2-エチル-4,5-ベンズインデニル)ジルコニウムジクロリド；

ジフェニルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ハフニウムジクロリド；

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド；

ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド；

50

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-(1-ナフチル)インデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジメチルシランジイルビス(2-プロピル-4-(1-ナフチル)インデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジメチルシランジイルビス(2-i-ブチル-4-(1-ナフチル)インデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジメチルシランジイルビス(2-プロピル-4-(9-フェナントリル)インデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-イソプロピルインデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジメチルシランジイルビス(2,7-ジメチル-4-イソプロピルインデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-[p-トリフルオロメチルフェニル]インデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-[3',5'-ジメチルフェニル]インデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジエチルシランジイルビス(2-メチル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジメチルシランジイルビス(2-エチル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジメチルシランジイルビス(2-プロピル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジメチルシランジイルビス(2-イソプロピル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジメチルシランジイルビス(2-ヘキシル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-フェニルインデニル)(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-(1-ナフチル)インデニル)(2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)(2-メチル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)(2-エチル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)(2-メチル-4-[3',5'-ビス-tert-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニアムジクロリド;

ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)(2-メチル-4-[1'-ナフチル]インデニル)ジルコニアムジクロリド;及び

10

20

30

40

50

エチレン(2-イソプロピル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)(2-メチル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド;

ジメチルシランジイル(2-エチル-4-(4'-tert-ブチル(フェニル)インデニル)(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロリド;

ジメチルシランジイル(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)2-イソプロピル-4-(1-ナフチル)インデニル)ジルコニウムジクロリド;

ジメチルシランジイル(2-メチル-4-フェニル)-1-インデニル)(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド;

ジメチルシランジイル(2-メチルチアペンテニル)(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロリド;

ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド;

ジメチルシランジイル(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロリド;

ジメチルシランジイル(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)(2-イソプロピル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド;

ジメチルシランジイル(2-エチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)(2-イソプロピル-4-フェニル)インデニル)ジルコニウムジクロリド;

ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)(2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル)ジルコニウムジクロリド;

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)テトラヒドロ-s-インダセニル)ジルコニウムジクロリド;

ジメチルシランジイル(2-メチル-4-フェニルテトラヒドロ-s-インダセニル)(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロリド;又は

ジメチルシランジイル(2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)テトラヒドロ-s-インダセニル)(2-イソプロピル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)インデニル)ジルコニウムジクロリド;

或いはこれらの混合物;

並びに、対応するジメチルジルコニウム、モノクロロモノ(アルキルアリールオキシ)ジルコニウム、及びジ(アルキルアリールオキシ)ジルコニウム化合物である。

【0064】

また、シングルサイト触媒系の成分として、種々のメタロセン化合物の混合物、或いはメタロセン化合物とシングルサイト触媒系の他の重合活性成分との混合物を用いることができる。しかしながら、好ましいシングルサイト触媒系においては、遷移金属を含む化合物として1種類のみのメタロセン化合物を用いる。

【0065】

本発明の触媒組成物において好ましく用いられるシングルサイト触媒系、例えばメタロセン化合物をベースとするシングルサイト触媒系は、一般に、共触媒としてカチオン形成性化合物を更に含む。好適な共触媒は、非荷電の強ルイス酸、ルイス酸カチオンを有するイオン性化合物、又はカチオンとしてブレンステッド酸を有するイオン性化合物である。例は、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、及びN,N-ジメチルアニリニウムの塩である。

【0066】

カチオン形成性化合物として、したがって共触媒として同様に好適な更なる化合物は、

10

20

30

40

50

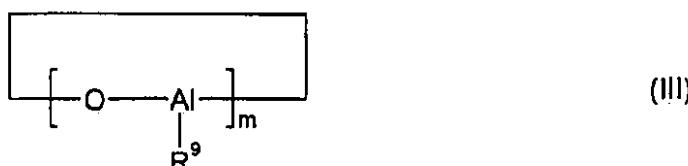
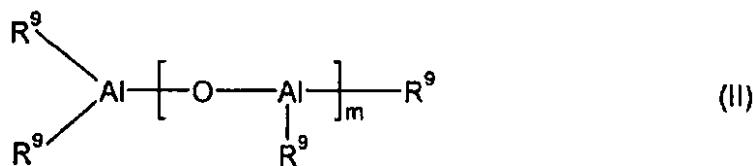
アルミニノキサン化合物である。これらは、通常、トリアルキルアルミニウムと水との反応によって製造され、一般に、異なる長さの線状及び環式鎖分子の両方の混合物、或いは異なる寸法のかご型分子の混合物として存在する。

【0067】

アルミニノキサンタイプの化合物としては、例えばWO 00/31090に記載されている化合物を用いることができる。特に有用な化合物は、文献においてしばしば開鎖又は環式アルミニノキサン化合物と呼ばれる一般式(II)又は(III)：

【0068】

【化7】



20

【0069】

(式中、

基R⁹は、同一であっても又は異なっていてもよく、それぞれ、水素、又はC₁～C₆アルキル基、好ましくは、メチル、エチル、又はイソブチル若しくはn-ブチル基、特にメチル基であり、

mは、5～30、好ましくは10～25の整数である)
の化合物である。

【0070】

これらのオリゴマーアルミニノキサン化合物は、通常、アルキルアルミニウムを水と反応させることによって製造される。一般に、ここで得られるオリゴマーアルミニノキサン化合物は、異なる長さの線状及び環式鎖分子の両方の混合物の形態であり、したがってmは平均値とみなすべきである。また、アルミニノキサン化合物は、他の金属アルキル、好ましくはアルミニウムアルキルと混合して存在していてもよい。

30

【0071】

更に、一般式(II)及び(III)のアルミニノキサン化合物の代わりに、炭化水素基又は酸素原子の一部が、アルキルオキシ、アリールオキシ、シロキシ、又はアミド基によって置き換えられている変性アルミニノキサンを用いることもできる。

【0072】

本発明の触媒組成物において好ましく用いられるシングルサイト触媒系は、好ましくは、シングルサイト触媒系の重合活性成分として機能する遷移金属化合物が固体に施されている担持シングルサイト触媒系である。かかる触媒固体を製造するために好適な担体は、例えば、微粉碎ポリマー粉末のような不活性多孔質有機固体、或いはタルク、層状ケイ酸塩、又は無機酸化物、例えばシリカゲルのような不活性多孔質無機固体である。

40

【0073】

担体として好適な無機酸化物は、元素周期律表の第2、3、4、5、13、14、15、及び16族において見出すことができる。カルシウム、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、又はチタン元素の酸化物若しくは混合酸化物、並びに対応する酸化物混合物が好ましい。单独か又は最後に列記した酸化物担体と組み合わせて用いることができる他の無機酸化物は、例えばZrO₂又はB₂O₃である。好ましい酸化物は、特にシリカゲル又

50

は焼成シリカの形態の二酸化ケイ素、或いは酸化アルミニウムである。好ましい混合酸化物は、例えばか焼ハイドロタルサイトである。

【0074】

用いる担体材料は、好ましくは、窒素吸着によって測定して $10 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、特に $200 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の比表面積、水銀ポロシメトリーによって測定して $0.1 \sim 5 \text{ mL/g}$ 、好ましくは $0.5 \sim 3.5 \text{ mL/g}$ 、特に $0.8 \sim 3.0 \text{ mL/g}$ の範囲の細孔容積を有する。クールターカウンター分析によって容積ベースの平均値（中央値）として測定した微粉碎担体の平均粒径は、概して、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 350 \mu\text{m}$ 、特に $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0075】

また、担体は、例えば吸着水を除去するために熱処理にかけることができる。更に、担持シングルサイト触媒系の触媒固体の製造において、周期律表第1、2、又は13族の金属の有機金属化合物、例えばn-ブチルリチウム、又はアルミニウムアルキル、或いはルイス塩基、例えばアミンなどの更なる出発材料を加えることもできる。

【0076】

本発明の触媒組成物には、また、上記に記載の遷移金属を含む化合物の中から選択される複数の異なる化合物を含ませることもできる。

粉末状固体を含む触媒組成物は、オレフィンの重合、特に-オレフィン、即ち末端二重結合を有する炭化水素の重合のために好適である。好適なモノマーは、官能化オレフィン性不飽和化合物、例えばアクリル酸又はメタクリル酸のエステル又はアミド誘導体、例えばアクリレート、メタクリレート、又はアクリロニトリルであってよい。アリール置換-オレフィンなどの非極性オレフィン性化合物が好ましい。特に好ましい-オレフィンは、線状又は分岐の $C_2 \sim C_{12}$ -1-アルケン、特に線状の $C_2 \sim C_{10}$ -1-アルケン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、又は分岐 $C_2 \sim C_{10}$ -1-アルケン、例えば4-メチル-1-ペンテン、共役及び非共役ジエン、例えば1,3-ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、又は1,7-オクタジエン、或いはビニル芳香族化合物、例えばスチレン又は置換スチレンである。

【0077】

好適なオレフィンとしては、また、二重結合が1以上の環式構造の一部であるものも挙げられる。例は、シクロペンテン、ノルボルネン、テトラシクロドデセン、及びメチルノルボルネン、並びに、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ノルボルナジエン、及びエチルノルボルナジエンのようなジエンである。

【0078】

また、2種類以上のオレフィンの混合物を重合することもできる。

特に、触媒組成物は、エチレン又はプロピレンの重合又は共重合のために用いることができる。エチレンの重合におけるコモノマーとしては、 $C_3 \sim C_8$ - - -オレフィン、特に1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、及び/又は1-オクテンを用いることが好ましい。プロピレンの重合において好ましいコモノマーは、エチレン及び/又は1-ブテンである。

【0079】

本発明は、更に、本発明の粉末状固体を含む触媒組成物を用いるオレフィンの重合方法を提供する。重合は、オレフィンの重合のために用いられる通常の反応器内において、公知の方法で、バルク中、懸濁液中、気相中、又は超臨界媒体中で行うことができる。これは、バッチ式、又は好ましくは1以上の段階で連続的に行うことができる。特にループ反応器及び攪拌タンク反応器内での懸濁法、或いは気相法、特に攪拌気相法、気相流動床法、或いは多区域反応器内での重合が、全て可能である。

【0080】

重合は、 $-60 \sim 300$ の範囲の温度及び $0.05 \sim 300 \text{ MPa}$ の範囲の圧力において行うことができる。 $50 \sim 200$ 、特に $60 \sim 100$ の範囲の温度、及び 0.5

10

20

30

40

50

~ 10 MPa、特に 1.5 ~ 7 MPa の範囲の圧力が好ましい。平均滞留時間は、通常、0.5 ~ 5 時間、好ましくは 0.5 ~ 3 時間である。モル質量調整剤、例えば水素、或いは静電防止剤のような通常の添加剤も、重合において用いることができる。

【0081】

本発明の重合法は、気相重合であってよい。ここでは、搅拌気相法、特に垂直搅拌機を用いて粉末状の反応床を流動状態に保持する搅拌気相反応器を用いる方法が可能である。ここで、反応床は、一般にそれぞれの反応器内で重合されるポリマーを含む。本発明の重合法は、好ましくは、循環反応器ガスが反応器の下端において導入され、その上端において再び取り出される気相流動床反応器内で行う。-オレフィンの重合のために本方法を用いる場合には、循環反応器ガスは、通常、重合する-オレフィン、所望の場合には分子量調整剤、例えば水素、及び不活性ガス、例えば窒素、及び/又は低級のアルカン、例えばエタン、プロパン、ブタン、ペンタン、又はヘキサンの混合物である。プロパンを場合によっては更なる低級アルカンと組み合わせて用いることが好ましい。反応器ガスの速度は、管内に存在して重合区域として機能する微粒状ポリマーの混合床を流動化し、また重合熱を効率的に除去する(非凝縮モード)のに十分に高くなければならない。重合は、また、蒸発のエンタルピーを更に反応ガスを冷却するのに用いるために循環ガスの一部を露点より低く冷却して二相混合物として反応器に再循環する凝縮又は超凝縮モードで行うこともできる。

10

【0082】

気相流動床反応器においては、0.1 ~ 10 MPa、好ましくは 0.5 ~ 8 MPa、特に 1.0 ~ 3 MPa の圧力で運転することが望ましい。更に、冷却能力は、流動床内で(共)重合を行う温度によって定まる。30 ~ 160、特に好ましくは 65 ~ 125 の温度でプロセスを行うことが有利であり、この範囲の上部の温度は好ましくは比較的高い密度のコポリマーのために設定され、この範囲の下部の温度は好ましくは比較的低い密度のコポリマーのために設定される。

20

【0083】

更に、2つの重合区域が互いに接続されており、ポリマーがこれらの2つの区域を通して複数回交互に通過し、2つの区域はまた異なる重合条件を有していてもよい多区域反応器を、気相からの重合のために用いることができる。かかる反応器は、例えばWO 97/04015 及びWO 00/02929 に記載されている。

30

【0084】

本発明の重合法は、また、好ましくは懸濁重合として行うこともできる。通常用いられる懸濁媒体は、例えば、イソブタンのような不活性炭化水素、又は炭化水素の混合物、或いはモノマーそれ自体である。懸濁重合温度は、通常、-20 ~ 115 の範囲であり、圧力は、通常、0.1 ~ 10 MPa の範囲である。懸濁液の固体含量は、概して 10 ~ 80 重量% の範囲である。懸濁重合は、例えば搅拌オートクレーブ内でバッチ式か、或いは例えば管状反応器、好ましくはループ反応器内で連続的のいずれかで行うことができる。特に、U.S.-A. 3242150 及び U.S.-A. 3248179 に記載されているフィリップス P F 法を用いることができる。

30

【0085】

懸濁重合は、特に好ましくは、懸濁媒体として液体プロピレンで行う。ここで、重合は、好ましくは、カスケードの形態に配列された 1 以上のループ反応器内で行い、懸濁重合の後に、特に気相流動床反応器での気相重合を行なうことができる。

40

【0086】

懸濁重合の好ましい態様においては、まずループ反応器内において、液体媒体中で触媒の連続予備重合を行う。液体媒体として、1種類以上の液体モノマーを用いることができる。しかしながら、モノマーとして機能する任意のオレフィンを不活性液体炭化水素と組み合わせて用いることもできる。この炭化水素は、性質が芳香族又は脂肪族のいずれであってもよい。液体炭化水素を用いる場合には、その割合は、通常、0.1 ~ 90 重量%、好ましくは 10 ~ 50 重量% である。好ましくは、予備重合のための液体媒体として、懸

50

濁重合の懸濁媒体、特に液体プロピレンを用いる。

【0087】

本発明の粉末状固体は、遷移金属触媒の存在下でのオレフィンの重合において、高い触媒生産性で且つ反応器内に凝集物又は堆積物を形成せずに、良好な特性の組み合わせ、特に優れたフィルム特性を有し、繊維製品の製造に適したポリオレフィンを製造することを可能にするという有利性を有する。更に、これらは、また、触媒の特性、及びそれを用いて製造されるポリオレフィンの特性に対する、特に触媒毒のタイプ及び濃度に関する出発材料の組成における変動の影響を最小にすることを可能にする。

【実施例】

【0088】

試料を特徴づけるために、以下の試験を行った。

溶融濾過挙動を調べるための溶融濾過における圧力上昇の測定：

標準的な実験用押出機（3ゾーンスクリュー）上で、30mmの直径を有し、5μmのメッシュ開口を有する支持メッシュを備えた金属フィルターディスクを通して、ポリプロピレンを265において2kg/時の処理量で押出すことによって、溶融濾過における圧力上昇を測定した。一定の処理量において、時間の関数として圧力上昇を1時間記録した。

【0089】

実施例1：

（a）触媒固体の製造：

不活性にしたSchlenkフラスコ内において、180及び100Paの圧力において8時間乾燥した6.6gのo（Sylitol（登録商標）948、Graceから）を30mLの精製トルエン中に懸濁させた。次にメチルアルミニオキサン（MAO）の4.75Mトルエン溶液16.0mLを、15の内部温度を超えないようにして搅拌しながら30分間かけて加えた。次に、混合物を20において2時間搅拌し、固体を濾別し、各回30mLのトルエンで2回洗净し、窒素気流中で自由流動するまで乾燥した。

【0090】

このようにしてMAOで予め処理したシリカゲルを、不活性にしたSchlenkフラスコ内において40mLの乾燥トルエン中に懸濁させた。この懸濁液に、190mgのrac-ジメチルシランジイルビス（2-メチル-4,5-ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリドを加え、混合物を20において2時間搅拌した。次に、触媒を濾別し、30mLのトルエンで2回洗净し、減圧下において一定の重量に乾燥した。これにより、9.7gの明橙色の自由流動粉末が得られた。

【0091】

（b）担体上への金属アルキルの固定化：

10gのAerosil（登録商標）380（Degussaから）を、150及び100Paの圧力において8時間乾燥し、次に20において360mLの精製ヘプタン中に懸濁させた。ヘプタン中トリイソブチルアルミニウムの2M溶液15mLを、25の内部温度を超えないようにしてこの懸濁液に滴加した。20において2時間搅拌した後、固体を濾別し、各回240mLのヘプタンで2回洗净し、次に減圧下において一定の重量に乾燥した。これにより、12gの白色の粉末が得られた。

【0092】

元素分析：Si：39.0重量%；Al：3.1重量%。

（c）重合：

実施例1（b）で製造された3.5gの担持金属アルキルを、窒素雰囲気にした1Lの乾燥反応器内に配置した。350gの液体プロピレンを導入し、次に、実施例1（a）で製造された51mgの触媒固体を、窒素を用いて、ロックを通して加えた。反応混合物を65の重合温度に加熱し、1時間重合した。残留プロピレンを排気することによって重合を停止し、底部バルブを通して生成物を排出した。優れた形態を有する179gの微粒状ポリプロピレンが得られた（生産性：3500g-PP/g-触媒固体）。続いて反応

10

20

30

40

50

器を検査すると、壁及びスターラー上に堆積物は示されなかった。

【0093】

比較例A：

ヘプタン中のトリイソブチルアルミニウムの2M溶液2mL(4ミリモルのトリイソブチルアルミニウム)を、窒素雰囲気にした1Lの乾燥反応器内に配置した。350gの液体プロピレンを導入し、次に、実施例1(a)で製造された39mgの触媒固体を、窒素を用いて、ロックを通して加えた。反応混合物を65の重合温度に加熱し、1時間重合した。残留プロピレンを排気することによって重合を停止し、底部バルブを通して生成物を排出した。195gのポリプロピレン粉末が得られた(生産性：5000g-PP/g-触媒固体)。続いて検査すると、反応器の壁及びスターラー上に相当量の堆積物が示され、ポリプロピレン粉末の塊も示された。

10

【0094】

比較例B：

開始時においてヘプタン中トリイソブチルアルミニウムの溶液を反応器内に配置しないで、比較例Aの手順を繰り返した。重合は起こらなかった(生産性：0g-PP/g-触媒固体)。

【0095】

実施例2：

(a)触媒固体の製造：

3kgのシリカゲル(Sylopol(登録商標)948、Graceから)をプロセスフィルター内に配置し、15Lのトルエン中に懸濁させた。攪拌しながら、MAOの濃度30重量%のトルエン溶液(Albemarleから)7Lを、35の内部温度を超えないようにして導入した。低い回転速度で更に1時間攪拌した後、懸濁液を、まず大気圧下で、次に0.3MPaの窒素ゲージ圧下で濾過した。MAOで処理したシリカゲルを含み、トルエンで湿潤状態にあるフィルターケーキが得られた。同時に、トルエン10L、MAOの濃度30重量%のトルエン溶液2L、及び92.3gのrac-ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリドを第2の攪拌容器内で混合し、室温において1時間攪拌した。得られた溶液を、プロセスフィルター内において、MAOで予め処理したシリカゲルに加えて、これによりフィルターケーキを溶液で覆った。次に、プロセスフィルターの出口を開放して、メタロセン/MAO溶液がフィルターケーキ中にゆっくりと浸透することができるようにした。プロセスフィルターから液体がもはや流出しなくなったら、出口を再び閉止し、フィルターケーキを15分間攪拌し、1時間静置した。次に、0.3MPaの窒素ゲージ圧を用いて残留溶媒をフィルターケーキから絞り出し、フィルターケーキを各回15Lのヘプタンで2回洗浄し、固体を減圧下において自由流動するまで乾燥した。

20

【0096】

得られた触媒固体を、80:20の重量比のホワイトオイル及びワセリンの混合物中に懸濁させて、油/グリースペースト1Lあたり200gの触媒の濃度を得た。

(b)担体上への金属アルキルの固定化：

プロセスフィルター内において、20kgのAerosil(登録商標)380(Degussaから)を300Lのトルエン中に懸濁させた。懸濁液を沸点に加熱した。物理吸着水を除去するために、50Lのトルエンを留去し、別の50Lのトルエンを導入し、50Lのトルエンを再び留去した。次に、混合物を室温に冷却し、濾過し、フィルターケーキを各回350Lのヘプタンで2回洗浄し、次に350Lのヘプタン中に再懸濁させた。トリイソブチルアルミニウムの濃度50重量%のヘプタン溶液28kgを、30の内部温度を超えないようにしてこの懸濁液に加えた。更に2時間攪拌した後、懸濁液を濾過し、フィルターケーキを各回350Lのヘプタンで2回洗浄し、次に0.2MPaの窒素ゲージ圧を用いて液体がもはや流出しなくなるまで残留溶媒をフィルターケーキから絞り出した。次に、32kgのホワイトオイルを加え、得られた懸濁液をドラム中に排出した。

30

【0097】

40

50

得られた懸濁液は、懸濁液 1 kg あたり 125 g の固体含量を有していた。

(c) 重合：

ループ反応器と同じように構成された上流の重合反応器を備えた 1 m³ のループ反応器内において、懸濁媒体として液体プロピレンを用いて重合を行った。70 及び 39 MPa の圧力において重合を行った。重合のために、300 kg / 時のプロピレンをループ反応器中に連続的に導入した。得られたポリマーをループ反応器から排出し、未反応モノマーから分離し、乾燥した。

【0098】

希釈容器を介して固体を予備重合反応器中に導入した。希釈容器中には、250 mL / 時の実施例 2 (a) で製造された油 / グリース混合物中の触媒固体のペースト、及び 5 kg / 時の液体プロパンを連続的に導入した。同時に、400 g / 時の実施例 2 (b) で得られた懸濁液を、同様に希釈容器中に連続的に導入した。予備重合反応器中の触媒固体の平均滞留時間（生産量に対する反応器容積の比から求めた）は 8 分間であった。次に、予備重合触媒固体を含む懸濁液を、ループ反応器中に連続的に導入した。重合において、プロピレンが 5500 g - PP / g - 触媒固体の平均生産性で得られた。

10

【0099】

5 日間の運転時間の後、重合を停止し、ループ反応器及び予備重合反応器を検査し、ループ反応器にも予備重合反応器にも壁の堆積物が観察されなかつことが分かった。

溶融濾過挙動の検査により、PP 1 kg あたり 0.3 MPa の圧力上昇が示された。

20

【0100】

比較例 C：

210 mL / 時の実施例 2 (a) で製造された油 / グリース混合物中の触媒固体のペーストを重合中に連続的に導入し、実施例 2 (b) で製造された担持金属アルキルの代わりに 25 g / 時のトリイソブチルアルミニウムを希釈容器中に導入して、実施例 2 を繰り返した。

【0101】

重合において、6500 g - PP / g - 触媒固体の平均生産性でポリプロピレンが得られた。

5 日間の運転時間の後、重合を停止し、ループ反応器及び予備重合反応器を検査し、ループ反応器及び予備重合反応器の両方において、反応器の壁が相当量の堆積物で覆われていたことが分かった。

30

【0102】

溶融濾過挙動の検査により、PP 1 kg あたり 0.4 MPa の圧力上昇が示された。

比較例 D：

担持形態でも液体形態でも金属アルキルを希釈容器中に導入せず、420 mL / 時の実施例 2 (a) で製造された油 / グリース混合物中の触媒固体のペーストを連続的に導入して、実施例 2 を繰り返した。

【0103】

重合において、3300 g - PP / g - 触媒固体の平均生産性でポリプロピレンが得られた。

40

5 日間の運転時間の後、重合を停止し、ループ反応器及び予備重合反応器を検査し、ループ反応器においても予備重合反応器においても壁の堆積物が観察されないことが分かった。

【0104】

溶融濾過挙動の検査により、PP 1 kg あたり 0.8 MPa の圧力上昇が示された。

実施例 2 と比較例 C 及び D を比較すると、本発明の担持金属アルキルを用いると、反応器壁上に堆積物を発生させずに、金属アルキル溶液を用いた場合に達成されるものとほぼ同等の触媒生産性で、溶融濾過性に関して良好な特性を有するポリプロピレンを得ることができることが示される。更に、金属アルキル溶液を用いると、相当量の壁の堆積物が形成され、長時間の運転が不可能になる。

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		
		International application No PCT/EP2007/003518
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J31/12 B01J31/14 B01J31/22 C08F10/00		
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) B01J 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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 792 297 B1 (DOW CHEMICAL CO [US]) 18 December 2002 (2002-12-18) page 4, line 16 - page 5, line 49 page 10, line 20 - line 49 page 11, line 33 - line 44 page 12, line 3 - line 56; claims 1-30; examples 1,3,11,15-17,19	1-11
X	US 5 057 475 A (CANICH JO ANN MARIE [US] ET AL) 15 October 1991 (1991-10-15) column 11, line 32 - column 12, line 56 column 14, line 33 - column 15, line 21	1,2,4-6, 9
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"I" 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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 26 June 2007		Date of mailing of the international search report 04/07/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bork, Ana-Maria

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/003518

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 567 952 A1 (HOECHST AG [DE]) 3 November 1993 (1993-11-03) page 2, line 31 - line 36 page 14, lines 26-29 page 14, lines 49-56; claims 1-12; examples 1,2,4,5,9,13	1,2,4, 6-11
A	WO 2005/039763 A (BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE]; MIHAN SHAHRAM [DE]; ROSENDORFER PHILIPP) 6 May 2005 (2005-05-06) cited in the application the whole document	1-11
A	EP 0 560 128 A2 (BASF AG [DE]) 15 September 1993 (1993-09-15) cited in the application the whole document	1-11
A	US 5 534 474 A (BECKER RALF-JUERGEN [DE] ET AL) 9 July 1996 (1996-07-09) column 3, line 60 - column 4, line 37; example 3	1-5

International Application No. PCT/EP2007/003518

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II.2

Claims Nos.: partially 1-11

Present claim 1 relates to a product defined (*inter alia*) by reference to the following unusual parameter:

P1: 'less than 5% by weight of the metal alkyl compound is extractable in a single extraction of the pulverulent solid with 20 ml of heptane per gram of solid at 50°C'

The use of this unusual parameter in the present context is considered to lead to a lack of clarity because the claim does not clearly identify the products encompassed by it as the parameters cannot be clearly and reliably determined by indications in the description or by objective procedures which are usual in the art. This makes it impossible to compare the claim to the prior art. As a result, the application does not comply with the requirement of clarity under Article 6 PCT.

Consequently, the search was restricted to: pulverulent solid according to claim 1 wherein the particles of the finely divided support have particle diameters of less than 1000 nm, its preparation and use.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.5), should the problems which led to the Article 17(2) declaration be overcome.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2007/003518

Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: partially 1-11 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:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. 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. 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.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/003518

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0792297	B1	18-12-2002	AT	229987 T	15-01-2003
			AU	699285 B2	26-11-1998
			AU	4019795 A	17-06-1996
			BR	9510354 A	23-12-1997
			CN	1164241 A	05-11-1997
			CZ	9701522 A3	13-08-1997
			DE	69529230 D1	30-01-2003
			DE	69529230 T2	04-09-2003
			EP	0792297 A1	03-09-1997
			ES	2184811 T3	16-04-2003
			FI	972110 A	16-05-1997
			JP	10512902 T	08-12-1998
			NO	972260 A	16-07-1997
			NZ	296399 A	25-02-1999
			PL	320255 A1	15-09-1997
			RU	2166513 C2	10-05-2001
			WO	9616092 A1	30-05-1996
			ZA	9509800 A	19-05-1997
US 5057475	A	15-10-1991	NONE		
EP 0567952	A1	03-11-1993	NONE		
WO 2005039763	A	06-05-2005	EP	1670586 A1	21-06-2006
			JP	2007513210 T	24-05-2007
EP 0560128	A2	15-09-1993	DE	4207899 A1	16-09-1993
			ES	2086146 T3	16-06-1996
			JP	3585508 B2	04-11-2004
			JP	6023273 A	01-02-1994
US 5534474	A	09-07-1996	AT	159724 T	15-11-1997
			CA	2143783 A1	19-09-1995
			DE	4409249 A1	21-09-1995
			EP	0672671 A1	20-09-1995
			ES	2111975 T3	16-03-1998
			FI	951213 A	19-09-1995
			GR	3025231 T3	27-02-1998
			JP	7278220 A	24-10-1995
			NO	951035 A	19-09-1995

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100094008

弁理士 沖本 一暁

(74)代理人 100108899

弁理士 松本 謙

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(74)代理人 100114904

弁理士 小磯 貴子

(72)発明者 グレゴリウス,ヘイケ

ドイツ連邦共和国 56075 コブレンツ,ヴィッテンベルガー・シュトラーセ 1

(72)発明者 トンティ,マリア・シルビア

イタリア国 44100 フェラーラ,ヴィア・パグリア 21

(72)発明者 バッハマン,ベルンド

ドイツ連邦共和国 64521 グロス-ゲラウ,ドナウシュトラーセ 26

F ターム(参考) 4J015 EA00

4J128 AA01 AB00 AC02 AC10 AC20 AC28 AC39 AC43 AC49 AD06
AD13 BA00A BA01A BA01B BA02B BB00A BB01A BB01B BB02B BC15B
BC25A BC25B CA28A CA28B EA01 EB01 EB04 EC01 FA01 FA03
GA09 GA26 GB01