

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 19 年 12 月 6 日 (2007.12.6)

【公表番号】特表 2003-515620 (P2003-515620A)

【公表日】平成 15 年 5 月 7 日 (2003.5.7)

【出願番号】特願 2001-535420 (P2001-535420)

【国際特許分類】

**C 0 8 F 4/605 (2006.01)**

**C 0 8 F 4/02 (2006.01)**

**C 0 8 F 10/00 (2006.01)**

【 F I 】

C 0 8 F 4/605

C 0 8 F 4/02

C 0 8 F 10/00

【手続補正書】

【提出日】平成 19 年 10 月 16 日 (2007.10.16)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

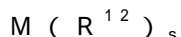
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オレフィンを重合させ得る配位触媒系であって、

( I ) ( A ) ( I I ) の触媒支持体 - 活性化剤凝集物と接触した時に活性化され得るか  
或は ( B ) 有機金属化合物と接触した時にある中間体に変化して前記中間体が ( I I ) の  
触媒支持体 - 活性化剤凝集物と接触した時に活性化され得る触媒前駆体としてメタロセン  
でも拘束幾何でもない少なくとも 1 種の二座配位子含有遷移金属化合物または三座配位子  
含有遷移金属化合物 (この遷移金属は周期律表の 3 から 10 族から選択される少なくとも  
一員である) を含んで成っていて、前記化合物が

( I I ) ( A )  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、または  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  から選択される少なくとも 1 種の無機酸化物成分と ( B ) 少なくとも 1 種のイオン  
含有層状材料の複合体を含んで成る触媒支持体 - 活性化剤凝集物と密に接触しており、前  
記少なくとも 1 種のイオン含有層状材料が層間に空間部を有しかつこれが前記触媒支持体  
- 活性化剤凝集物内に存在している時に前記触媒前駆体が前記触媒支持体 - 活性化剤凝集  
物と接触した時点で前記触媒前駆体を活性にするに十分なルイス酸性を有しており、前記  
層状材料がカチオン成分とアニオン成分を有して前記カチオン成分が前記層状材料の  
空間部内に存在しており、前記層状材料が前記凝集物内に前記無機酸化物成分と一緒に密  
に混合された状態で前記配位触媒系がエチレン単量体の重合に関して示す活性 (触媒系 1  
グラムあたりに 1 時間毎に生じるポリエチレンの Kg として表す) を前記触媒支持体 - 活  
性化剤凝集物の成分 A または B のいずれかが存在しない以外は同じ触媒前駆体が用いられ  
ている相当する触媒系が示す活性に比較して向上させるに十分な量で存在していて、前記  
触媒前駆体の量およびこれに密に接触している触媒支持体 - 活性化剤凝集物の量が触媒前  
駆体のミクロモルと触媒支持体 - 活性化剤凝集物のグラムの比率が約 5 : 1 から約 500  
: 1 であるに十分な量である配位触媒系。

【請求項 2】 構造式：



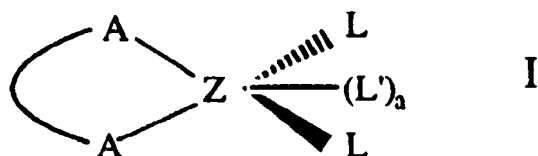
[ 式中、M は、周期律表の 1、2 または 13 族、錫または亜鉛の中の少なくとも 1 種の元  
素を表し、各  $\text{R}^{12}$  は、独立して、水素、ハロゲン、または炭化水素が基になった基の中の

少なくとも１種を表し、そして「s」は、Mの酸化価に相当する数である]

で表される少なくとも１種の有機金属化合物を３番目の成分として追加的に含んで成っていて前記有機金属化合物が前記触媒前駆体と密に接触した状態で有機金属化合物と触媒前駆体のモル比が約 0.001 : 1 から約 10,000 : 1 のモル比であるに充分な量で存在する請求項１記載の触媒系。

【請求項３】 前記触媒前駆体が式：

【化１】



[ 式中、

( I ) 各 A は、独立して、酸素、硫黄、燐または窒素を表し、

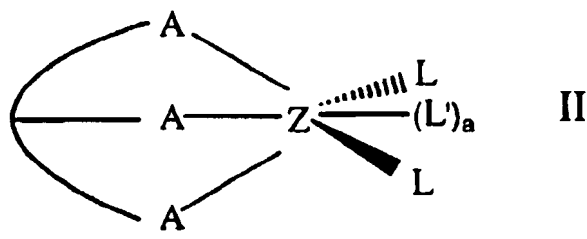
( I I ) Z は、酸化状態が + 2 の Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir および Pt そして酸化状態が + 2、+ 3 または + 4 の Ti、V、Cr、Mn、Zr および Hf の群の中の少なくとも１種から選択される遷移金属を表し、

( I I I ) 各 L および L' は、独立して、水素、ハロゲン、炭化水素が基になった基の中の少なくとも１種から選択される配位子基を表すか、或は 2 つの L 基が一緒になって、Z と一緒に複素環式環構造を構成する炭化水素が基になった基を表し、

( I V ) 「 a 」は、0 または 1 の整数であり、これは、Z に結合する L' 基の数を表し、各 A と他の各 A をつなげている線は、A に二重結合もしくは単結合で連結している炭化水素が基になった基を表し、各 A と Z をつなげている線は、共有結合もしくは供与結合を表す]

で表される二座配位子含有遷移金属化合物であるか、或いは、前記遷移金属化合物が式：

【化２】



[ 式中、

( I ) 各 A は、独立して、酸素、硫黄、燐または窒素を表し、

( I I ) Z は、酸化状態が + 2 の Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir および Pt そして酸化状態が + 2、+ 3 または + 4 の Ti、V、Cr、Mn、Zr および Hf の群の中の少なくとも１種から選択される遷移金属を表し、

( I I I ) 各 L および L' は、独立して、水素、ハロゲン、炭化水素が基になった基の中の少なくとも１種から選択される配位子基を表すか、或は 2 つの L 基が一緒になって、Z と一緒に複素環式環構造を構成する炭化水素が基になった基を表し、そして

( I V ) 「 a 」は、0、1 または 2 の整数であり、これは、Z に結合する L' 基の数を表し、各 A と他の各 A をつなげている線は、A に二重結合もしくは単結合で連結している炭化水素が基になった基を表し、そして各 A と Z をつなげている線は、共有結合もしくは供与結合を表す]

で表される三座配位子含有遷移金属化合物である請求項１記載の触媒系。

【請求項４】 各 A が窒素原子を表し、各 L および L' が独立してハロゲン、ヒドロカルビルまたはそれらの混合物から選択されるか、或は 2 つの L 基が一緒になって Z と一

緒に 3 から 7 員の複素環式環構造を構成するヒドロカルビレンを表す請求項 2 および 3 のいずれか 1 項記載の触媒系。

【請求項 5】 前記触媒前駆体の少なくとも 1 つの L がヒドロカルビルである請求項 2 および 3 のいずれか 1 項記載の触媒系。

【請求項 6】 前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物の前記層状材料が 0 未満の負電荷を有する粘土または粘土鉱物の中の少なくとも 1 種である請求項 1 記載の触媒系。

【請求項 7】 前記層状材料がスメクタイト粘土であり、前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物中の無機酸化物と粘土の重量比が約 0.25 : 1 から約 99 : 1 でありそして触媒前駆体のミクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約 10 : 1 から約 250 : 1 である請求項 6 記載の触媒系。

【請求項 8】 配位触媒系であって、

(I) (A)  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  から選択される少なくとも 1 種の無機酸化物成分を

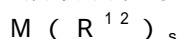
(B) 少なくとも 1 種のイオン含有層状材料と一緒に

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

(II) (A) (I) の触媒支持体 - 活性化剤凝集物と接触した時に活性化され得るか或は (B) 有機金属化合物と接触した時にある中間体に変化して前記中間体が前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物と接触した時に活性化され得る触媒前駆体としてメタロセンでも拘束幾何でもない二座配位子含有遷移金属化合物および三座配位子含有遷移金属化合物から選択される少なくとも 1 種の遷移金属（この遷移金属は周期律表の 3 から 10 族から選択される少なくとも 1 種の元素である）化合物を供給し、

(III) 少なくとも 1 種の不活性な液状炭化水素の存在下で前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物と触媒前駆体を触媒前駆体のミクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約 5 : 1 から約 500 : 1 であるに十分な様式で接触させる、  
ことを含んで成る方法で作られた配位触媒系。

【請求項 9】 段階 III の液状炭化水素に構造式：

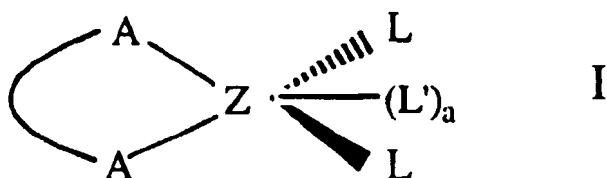


[ 式中、M は、周期律表の 1、2 または 13 族、錫または亜鉛の中の少なくとも 1 種の元素を表し、そして各  $\text{R}^{12}$  は、独立して、水素、ハロゲン、または炭化水素が基になった基の中の少なくとも 1 種を表し、そして「s」は、M の酸化価に相当する数である ]

で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒前駆体を存在する前記有機金属化合物の量が有機金属化合物と触媒前駆体のモル比が約 0.001 : 1 から約 250 : 1 であるに十分な量で密に接触させる追加的段階を伴って作られた請求項 8 記載の触媒系。

【請求項 10】 前記遷移金属化合物が式：

【化 3】



[ 式中、

( I ) 各 A は、独立して、酸素、硫黄、磷または窒素を表し、

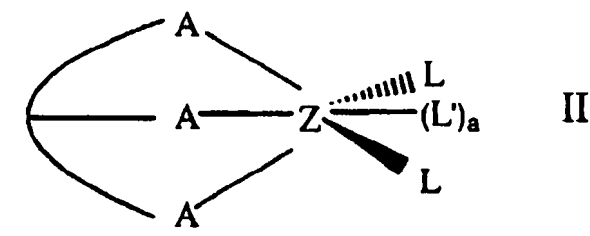
( I I ) Z は、酸化状態が + 2 の Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir および Pt そして酸化状態が + 2、+ 3 または + 4 の Ti、V、Cr、Mn、Zr および Hf の群の中の少なくとも 1 種から選択される遷移金属を表し、

( I I I ) 各 L および L' は、独立して、水素、ハロゲン、および炭化水素が基になった基の中の少なくとも 1 種から選択される配位子基を表すか、或は 2 つの L 基が一緒になって、Z と一緒に複素環式環構造を構成する炭化水素が基になった基を表し、そして

( I V ) 「 a 」は、0 または 1 の整数であり、これは、Z に結合する L' 基の数を表し、各 A と他の各 A をつなげている線は、A に二重結合もしくは単結合で連結している炭化水素が基になった基を表し、そして各 A と Z をつなげている線は、共有結合もしくは供与結合を表す ]

で表される二座配位子含有遷移金属化合物であるか、或いは、前記遷移金属化合物が式：

【化 4】



[ 式中、

( I ) 各 A は、独立して、酸素、硫黄、磷または窒素を表し、

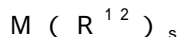
( I I ) Z は、酸化状態が + 2 の Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir および Pt そして酸化状態が + 2、+ 3 または + 4 の Ti、V、Cr、Mn、Zr および Hf の群の中の少なくとも 1 員から選択される遷移金属を表し、

( I I I ) 各 L および L' は、独立して、水素、ハロゲン、および炭化水素が基になった基の中の少なくとも 1 種から選択される配位子基を表すか、或は 2 つの L 基が一緒になって、Z と一緒に複素環式環構造を構成する炭化水素が基になった基を表し、そして

( I V ) 「 a 」は、0、1 または 2 の整数であり、これは、Z に結合する L' 基の数を表し、各 A と他の各 A をつなげている線は、A に二重結合もしくは単結合で連結している炭化水素が基になった基を表し、そして各 A と Z をつなげている線は、共有結合もしくは供与結合を表す ]

で表される三座配位子含有遷移金属化合物である請求項 8 記載の触媒系。

【請求項 1 1】 段階 I I I の不活性な炭化水素液に構造式：



[ 式中、M は、周期律表の 1、2 または 13 族、錫または亜鉛の中の少なくとも 1 種の元素を表し、そして各  $R^{12}$  は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくとも 1 種を表し、そして「 s 」は、M の酸化価である ]

で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒前駆体を有機金属化合物と触媒前駆体のモル比が約 0.01 : 1 から約 125 : 1 であるに十分な量で密に接触させる追加的段階を伴って作られた請求項 10 記載の触媒系。

【請求項 1 2】 前記イオン含有層状材料が 0 未満の負電荷を有する粘土または粘土

鉍物の中の少なくとも１種である請求項 8 記載の触媒系。

【請求項 1 3】 前記層状材料がスメクタイト粘土であり、前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物中の無機酸化物と粘土の重量比が約 0.25 : 1 から約 99 : 1 でありそして触媒前駆体のマイクロモルと触媒支持体 - 活性化剤凝集物のグラムの比率が約 10 : 1 から約 250 : 1 である請求項 1 2 記載の触媒系。

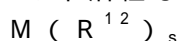
【請求項 1 4】 オレフィン重合用触媒系を生じさせる方法であって、(I)(A)  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  から選択される少なくとも１種の無機酸化物成分を

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

(II)(A) 前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物と接触した時に活性化され得るか或は(B) 有機金属化合物と接触した時にある中間体に変化して前記中間体が前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物と接触した時に活性化され得る触媒前駆体としてメタロセンでも拘束幾何でもない二座配位子含有遷移金属化合物および三座配位子含有遷移金属化合物から選択される少なくとも１種の遷移金属(この遷移金属は周期律表の 3 から 10 族から選択される少なくとも一員である)化合物を供給し、

(III) 少なくとも１種の不活性な液状炭化水素の存在下で前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物と触媒前駆体を前記液状炭化水素中の触媒前駆体のマイクロモルと触媒支持体 - 活性化剤凝集物のグラムの比率が約 5 : 1 から約 500 : 1 であるに十分な様式で接触させることで、前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物による前記触媒前駆体の吸収および吸着の中の少なくとも１つを起こさせる、  
ことを含んで成る方法。

【請求項 1 5】 段階 III の不活性な液状炭化水素に構造式：

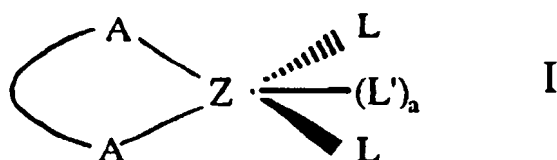


[式中、M は、周期律表の 1、2 または 13 族、錫または亜鉛の中の少なくとも１種の元素を表し、各  $\text{R}^{12}$  は、独立して、水素、ハロゲン、または炭化水素が基になった基の中の少なくとも１種を表し、そして「s」は、M の酸化価である]

で表される少なくとも１種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒前駆体を前記液状炭化水素に存在する前記有機金属化合物の量が有機金属化合物と触媒前駆体のモル比が約 0.001 : 1 から約 250 : 1 であるに十分な量であるように密に接触させることを更に含んで成る請求項 1 4 記載の方法。

【請求項 1 6】 前記遷移金属化合物が式：

【化 5】



[式中、

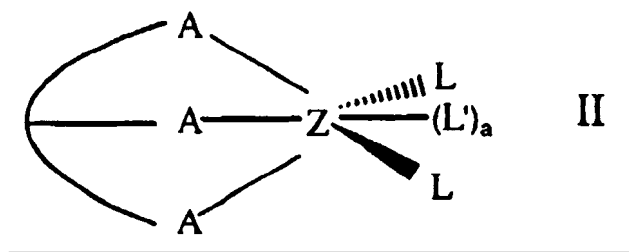
(I) 各 A は、独立して、酸素、硫黄、燐または窒素を表し、

( I I ) Z は、酸化状態が + 2 の F e、C o、N i、R u、R h、P d、O s、I r および P t そして酸化状態が + 2、+ 3 または + 4 の T i、V、C r、M n、Z r および H f の群の中の少なくとも 1 種から選択される遷移金属を表し、

( I I I ) 各 L および L ' は、独立して、水素、ハロゲン、炭化水素が基になった基の中の少なくとも 1 種から選択される配位子基を表すか、或は 2 つの L 基が一緒になって、Z と一緒に複素環式環構造を構成する炭化水素が基になった基を表し、そして

( I V ) 「 a 」は、0 または 1 の整数であり、これは、Z に結合する L ' 基の数を表し、各 A と他の各 A をつなげている線は、A に二重結合もしくは単結合で連結している炭化水素が基になった基を表し、そして各 A と Z をつなげている線は、共有結合もしくは供与結合を表す]

で表される二座配位子含有遷移金属化合物であるか、或いは、前記遷移金属化合物が式：  
【化 6】



[ 式中、

( I ) 各 A は、独立して、酸素、硫黄、燐または窒素を表し、

( I I ) Z は、酸化状態が + 2 の F e、C o、N i、R u、R h、P d、O s、I r および P t そして酸化状態が + 2、+ 3 または + 4 の T i、V、C r、M n、Z r および H f の群の中の少なくとも 1 種から選択される遷移金属を表し、

( I I I ) 各 L および L ' は、独立して、水素、ハロゲン、炭化水素が基になった基の中の少なくとも 1 種から選択される配位子基を表すか、或は 2 つの L 基が一緒になって、Z と一緒に複素環式環構造を構成する炭化水素が基になった基を表し、そして

( I V ) 「 a 」は、0、1 または 2 の整数であり、これは、Z に結合する L ' 基の数を表し、各 A と他の各 A をつなげている線は、A に二重結合もしくは単結合で連結している炭化水素が基になった基を表し、そして各 A と Z をつなげている線は、共有結合もしくは供与結合を表す]

で表される三座配位子含有遷移金属化合物である請求項 1 4 記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 8 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 8 0】

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

以上の記載を総括して、本発明の特徴及び態様を列挙すれば、次のとおりである。

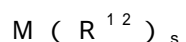
1. オレフィンを重ねさせ得る配位触媒系であって、

( I ) ( A ) ( I I ) ( B ) の支持体 - 活性化剤と接触した時に活性化され得るか或は ( B ) 有機金属化合物と接触した時にある中間体に変化して前記中間体が ( I I ) ( B ) の支持体 - 活性化剤と接触した時に活性化され得る触媒前駆体としてメタロセンでも拘束幾何でもない少なくとも 1 種の二座遷移金属化合物または三座遷移金属化合物 ( この遷移

金属は周期律表の 3 から 10 族から選択される少なくとも一員である)を含んで成っていて、前記化合物が

(II)(A)  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  から選択される少なくとも 1 種の無機酸化物成分と (B) 少なくとも 1 種のイオン含有層状材料の複合体を含んで成る触媒支持体 - 活性化剤凝集物と密に接触しており、前記少なくとも 1 種のイオン含有層状材料が層間に空間部を有しかつこれが前記支持体 - 活性化剤内に存在している時に前記触媒前駆体が前記支持体 - 活性化剤と接触した時点で前記触媒前駆体を活性にするに十分なルイス酸性を有しており、前記層状材料がカチオン成分とアニオン成分を有して前記アニオン成分が前記層状材料の空間部内に存在しており、前記層状材料が前記凝集物内に前記無機酸化物成分と一緒に密に分散した状態で前記配位触媒系がエチレン単量体の重合に関して示す活性(触媒系 1 グラムあたりに 1 時間毎に生じるポリエチレンの Kg として表す)を前記支持体 - 活性化剤の成分 A または B のいずれかが存在しない以外は同じ触媒前駆体を用いられている相当する触媒系が示す活性に比較して向上させるに十分な量で存在していて、前記触媒前駆体の量およびこれに密に接触している支持体 - 活性化剤の量が触媒前駆体のミクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約 5 : 1 から約 500 : 1 であるに十分な量である配位触媒系。

2. 構造式:

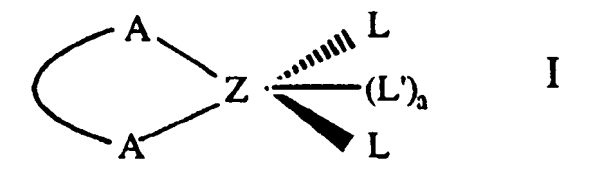


[式中、M は、周期律表の 1、2 または 13 族、錫または亜鉛の中の少なくとも 1 種の元素を表し、各  $\text{R}^{12}$  は、独立して、水素、ハロゲン、または炭化水素が基になった基の中の少なくとも 1 種を表し、そして「s」は、M の酸化価に相当する数である]

で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物を 3 番目の成分として追加的に含んで成っていて前記有機金属化合物が前記触媒前駆体と密に接触した状態で有機金属化合物と触媒前駆体のモル比が約 0.001 : 1 から約 10,000 : 1 のモル比であるに十分な量で存在する 1 記載の触媒系。

3. 前記触媒前駆体が式:

【化 1】



[式中、

(I) 各 A は、独立して、酸素、硫黄、燐または窒素を表し、

(II) Z は、酸化状態が +2 の Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir および Pt そして酸化状態が +2、+3 または +4 の Ti、V、Cr、Mn、Zr および Hf の群の中の少なくとも 1 種から選択される遷移金属を表し、

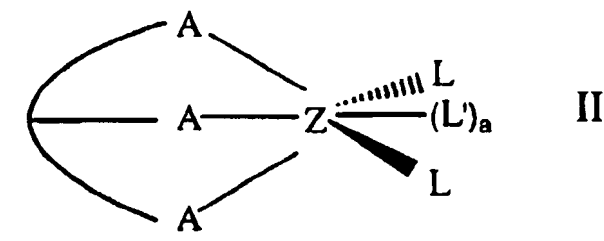
(III) 各 L および L' は、独立して、水素、ハロゲン、炭化水素が基になった基の中の少なくとも 1 種から選択される配位子基を表すか、或は 2 つの L 基が一緒になって、Z と一緒に複素環式環構造を構成する炭化水素が基になった基を表し、

(IV) 「a」は、0 または 1 の整数であり、これは、Z に結合する L' 基の数を表し、各 A と他の各 A をつなげている線は、A に二重結合もしくは単結合で連結している炭化水素が基になった基を表し、各 A と Z をつなげている線は、共有結合もしくは供与結合を表す]

で表される二座遷移金属化合物である 1 記載の触媒系。

4. 前記遷移金属化合物が式:

## 【化 2】



[ 式中、

( I ) 各 A は、独立して、酸素、硫黄、燐または窒素を表し、

( I I ) Z は、酸化状態が + 2 の Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir および Pt そして酸化状態が + 2、+ 3 または + 4 の Ti、V、Cr、Mn、Zr および Hf の群の中の少なくとも 1 種から選択される遷移金属を表し、

( I I I ) 各 L および L' は、独立して、水素、ハロゲン、炭化水素が基になった基の中の少なくとも 1 種から選択される配位子基を表すか、或は 2 つの L 基が一緒になって、Z と一緒に複素環式環構造を構成する炭化水素が基になった基を表し、そして

( I V ) 「 a 」は、0、1 または 2 の整数であり、これは、Z に結合する L' 基の数を表し、各 A と他の各 A をつなげている線は、A に二重結合もしくは単結合で連結している炭化水素が基になった基を表し、そして各 A と Z をつなげている線は、共有結合もしくは供与結合を表す ]

で表される三座遷移金属化合物である 1 記載の触媒系。

5 . 各 A が窒素原子を表し、各 L および L' が独立してハロゲン、ヒドロカルビルまたはそれらの混合物から選択されるか、或は 2 つの L 基が一緒になって Z と一緒に 3 から 7 員の複素環式環構造を構成するヒドロカルビレンを表す 3 および 4 記載の触媒系。

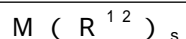
6 . 前記触媒前駆体の少なくとも 1 つの L がヒドロカルビルから選択される 3 および 4 記載の触媒系。

7 . Z が Ni、Pd、Fe または Co から選択される 6 記載の触媒系。

8 . Z が Ni または Pd から選択されそして各 L が独立して塩素、臭素、ヨウ素または C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキルから選択される 3 記載の触媒系。

9 . Z が鉄またはコバルトから選択されそして各 L が独立して塩素、臭素、ヨウ素または C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキルから選択される 4 記載の触媒系。

10 . L がハロゲンまたは水素から選択され、そして前記触媒系が更に式：



[ 式中、M はアルミニウムであり、R<sup>12</sup> はヒドロカルビルでありそして「 s 」は 3 である ]

で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物も含んで成っていて、前記有機金属化合物が前記触媒前駆体と密に結合した状態で有機金属化合物と触媒前駆体中の遷移金属のモル比が約 0.001 : 1 から約 250 : 1 のモル比であるに十分な量で存在する 3 および 4 記載の触媒系。

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

12 . 前記層状材料がスメクタイト粘土であり、前記支持体 - 活性化剤凝集物中の無機酸化物と粘土の重量比が約 0.25 : 1 から約 99 : 1 でありそして触媒前駆体のマイクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約 10 : 1 から約 250 : 1 である 11 記載の触媒系。

13 . 前記スメクタイト粘土がモントモリロナイトおよびヘクトライトの中の少なくとも 1 種であり、前記支持体 - 活性化剤凝集物中の無機酸化物と粘土の重量比が約 0.5 : 1 から約 20 : 1 でありそして触媒前駆体のマイクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約 30 : 1 から約 100 : 1 である 12 記載の触媒系。

14 . 前記無機酸化物成分が SiO<sub>2</sub> であり、前記支持体 - 活性化剤凝集物中の Si



O<sub>2</sub>と層状材料の重量比が約 1 : 1 から約 10 : 1 でありそして触媒前駆体のマイクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約 80 : 1 から約 100 : 1 である 1 記載の触媒系。

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

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

(II) 前記支持体 - 活性化剤凝集粒子が

(A) 約 4 から約 250 ミクロンの平均粒子サイズ、および

(B) 20 から約 800 m<sup>2</sup> / g の表面積

を有し、かつ

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

1 および 2 記載の触媒系。

16. 前記凝集粒子の源である成分無機酸化物粒子がスプレー乾燥前に

(I) 約 4 から約 9 ミクロンの平均粒子サイズ、

(II) 約 0.5 から約 3.0 ミクロンの粒子サイズ分布範囲、および

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

を有する 15 記載の触媒系。

17. 配位触媒系であって、

(I) (A) SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、AlPO<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から選択される少なくとも 1 種の無機酸化物成分を

(B) 少なくとも 1 種のイオン含有層状材料と一緒に

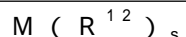
凝集させることで支持体 - 活性化剤を生じさせるが、前記少なくとも 1 種のイオン含有層状材料は層間に空間部を有しかつこれが前記支持体 - 活性化剤内に存在している時に II の触媒前駆体が前記支持体 - 活性化剤と接触した時点で前記触媒前駆体の遷移金属を活性にするに十分なルイス酸性を有しており、前記層状材料はカチオン成分とアニオン成分を有していて前記アニオン成分が前記層状材料の空間部内に存在しており、ここで、前記層状材料が前記凝集物内に前記無機酸化物成分と一緒に密に分散した状態で前記配位触媒系がエチレン単量体の重合に関して示す活性 (触媒系 1 グラムあたりに 1 時間毎に生じるポリエチレン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

(II) (A) (I) の支持体 - 活性化剤と接触した時に活性化され得るか或は (B) 有機金属化合物と接触した時にある中間体に変化して前記中間体が前記支持体 - 活性化剤と接触した時に活性化され得る触媒前駆体としてメタロセンでも拘束幾何でもない二座遷移金属化合物および三座遷移金属化合物から選択される少なくとも 1 種の遷移金属 (この遷移金属は周期律表の 3 から 10 族から選択される少なくとも 1 種の元素である) 化合物を供給し、

(III) 少なくとも 1 種の不活性な液状炭化水素の存在下で前記支持体 - 活性化剤と触媒前駆体を触媒前駆体のマイクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約 5 : 1 から約 500 : 1 であるに十分な様式で接触させる、

ことを含んで成る方法で作られた配位触媒系。

18. 段階 III の液状炭化水素に構造式 :

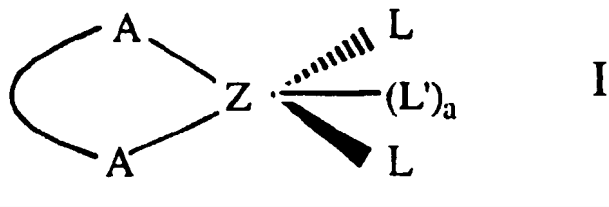


[ 式中、M は、周期律表の 1、2 または 13 族、錫または亜鉛の中の少なくとも 1 種の元素を表し、そして各 R<sup>12</sup> は、独立して、水素、ハロゲン、または炭化水素が基になった基

の中の少なくとも１種を表し、そして「s」は、Mの酸化価に相当する数である」  
 で表される少なくとも１種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒  
 前駆体を存在する前記有機金属化合物の量が有機金属化合物と触媒前駆体のモル比が約 0  
 . 0 0 1 : 1 から約 2 5 0 : 1 であるに十分な量で密に接触させる追加的段階を伴って作  
 られた 1 7 記載の触媒系。

1 9 . 前記遷移金属化合物が式：

【化 3】



〔式中、

( I ) 各 A は、独立して、酸素、硫黄、燐または窒素を表し、

( I I ) Z は、酸化状態が + 2 の F e 、 C o 、 N i 、 R u 、 R h 、 P d 、 O s 、 I r およ  
 び P t そして酸化状態が + 2 、 + 3 または + 4 の T i 、 V 、 C r 、 M n 、 Z r および H f  
 の群の中の少なくとも１種から選択される遷移金属を表し、

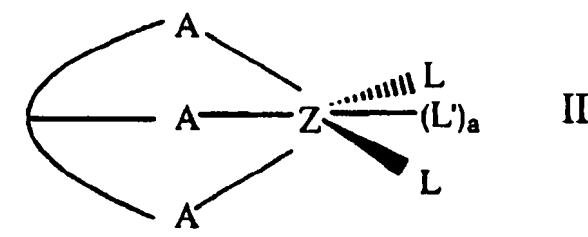
( I I I ) 各 L および L ' は、独立して、水素、ハロゲン、および炭化水素が基になった  
 基の中の少なくとも１種から選択される配位子基を表すか、或は 2 つの L 基が一緒になっ  
 て、Z と一緒に複素環式環構造を構成する炭化水素が基になった基を表し、そして

( I V ) 「 a 」は、0 または 1 の整数であり、これは、Z に結合する L ' 基の数を表し、  
 各 A と他の各 A をつなげている線は、A に二重結合もしくは単結合で連結している炭化水  
 素が基になった基を表し、そして各 A と Z をつなげている線は、共有結合もしくは供与結  
 合を表す〕

で表される二座遷移金属化合物である 1 7 記載の触媒系。

2 0 . 前記遷移金属化合物が式：

【化 4】



〔式中、

( I ) 各 A は、独立して、酸素、硫黄、燐または窒素を表し、

( I I ) Z は、酸化状態が + 2 の F e 、 C o 、 N i 、 R u 、 R h 、 P d 、 O s 、 I r およ  
 び P t そして酸化状態が + 2 、 + 3 または + 4 の T i 、 V 、 C r 、 M n 、 Z r および H f  
 の群の中の少なくとも１員から選択される遷移金属を表し、

( I I I ) 各 L および L ' は、独立して、水素、ハロゲン、および炭化水素が基になった  
 基の中の少なくとも１種から選択される配位子基を表すか、或は 2 つの L 基が一緒になっ  
 て、Z と一緒に複素環式環構造を構成する炭化水素が基になった基を表し、そして

( I V ) 「 a 」は、0 、 1 または 2 の整数であり、これは、Z に結合する L ' 基の数を表  
 し、各 A と他の各 A をつなげている線は、A に二重結合もしくは単結合で連結している炭  
 化水素が基になった基を表し、そして各 A と Z をつなげている線は、共有結合もしくは供  
 与結合を表す〕

で表される三座遷移金属化合物である 1 7 記載の触媒系。

2 1 . 各 A が窒素を表し、各 L および L ' が独立してハロゲン、ヒドロカルビルまた

はそれらの混合物であるか、或は2つのL基が一緒になってZと一緒に3から7員の複素環式環構造を構成するヒドロカルビレン基を表す19および20記載の触媒系。

22. Mがアルミニウムであり、「s」が3でありそして $R^{12}$ が $C_1$ から $C_{24}$ アルキルでありそして前記触媒前駆体の各Lがハロゲンから選択される18記載の触媒系。

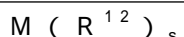
23. 前記触媒前駆体の少なくとも1つのLがヒドロカルビルである19および20記載の触媒系。

24. ZがNi、Pd、FeまたはCoの少なくとも1種から選択される19および20記載の触媒系。

25. ZがNiまたはPdから選択されそして各Lが独立して塩素、臭素、ヨウ素および $C_1$ - $C_8$ アルキルから選択される19記載の触媒系。

26. Zが鉄およびコバルトから選択されそして各Lが独立して塩素、臭素、ヨウ素および $C_1$ - $C_8$ アルキルから選択される20記載の触媒系。

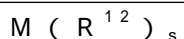
27. 段階IIIの不活性な炭化水素液に構造式：



[式中、Mは、周期律表の1、2または13族、錫または亜鉛の中の少なくとも1種の元素を表し、そして各 $R^{12}$ は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくとも1種を表し、そして「s」は、Mの酸化価である]

で表される少なくとも1種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒前駆体を有機金属化合物と触媒前駆体のモル比が約0.01:1から約125:1であるに十分な量で密に接触させる追加的段階を伴って作られた19記載の触媒系。

28. 段階IIIの不活性な炭化水素液に構造式：



[式中、Mは、周期律表の1、2または13族、錫または亜鉛の中の少なくとも1種の元素を表し、そして各 $R^{12}$ は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくとも1種を表し、そして「s」は、Mの酸化価である]

で表される少なくとも1種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒前駆体を有機金属化合物と触媒前駆体のモル比が約0.1:1から約10:1であるに十分な量で密に接触させる追加的段階を伴って作られた20記載の触媒系。

29. Mがアルミニウムであり、 $R^{12}$ がアルキルまたはアルコキシルであり、「s」が3であり、ZがNiおよびPdの少なくとも1つから選択されそしてLがハロゲンである27記載の触媒系。

30. Mがアルミニウムであり、 $R^{12}$ がアルキルまたはアルコキシルであり、「s」が3であり、ZがFeまたはCoの少なくとも1つから選択されそしてLがハロゲンである28記載の触媒系。

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

32. 前記層状材料がスメクタイト粘土であり、前記支持体 - 活性化剤凝集物中の無機酸化物と粘土の重量比が約0.25:1から約99:1でありそして触媒前駆体のミクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約10:1から約250:1である31記載の触媒系。

33. 前記スメクタイト粘土がモントモリロナイトおよびヘクトライトの中の少なくとも1種であり、前記支持体 - 活性化剤凝集物中の無機酸化物と粘土の重量比が約0.5:1から約20:1でありそして触媒前駆体のミクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約30:1から約100:1である32記載の触媒系。

34. 前記無機酸化物成分が $SiO_2$ であり、前記支持体 - 活性化剤凝集物中の $SiO_2$ と層状材料の重量比が約1:1から約10:1でありそして触媒前駆体のミクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約80:1から約100:1である17記載の触媒系。

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

粒子を含んで成り、ここで、

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

( I I ) 前記支持体 - 活性化剤凝集粒子が

( A ) 約 4 から約 250 ミクロンの平均粒子サイズ、および

( B ) 20 から約 800  $\text{m}^2 / \text{g}$  の表面積

を有し、

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

17 および 18 記載の触媒系。

36. 前記凝集粒子の源である成分無機酸化物粒子がスプレー乾燥前に

( I ) 約 4 から約 9 ミクロンの平均粒子サイズ、

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

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

を有する 35 記載の触媒系。

37. オレフィン重合用触媒系を生じさせる方法であって、( I ) ( A )  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  から選択される少なくとも 1 種の無機酸化物成分を

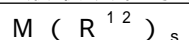
( B ) 少なくとも 1 種のイオン含有層状材料と一緒に

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

( I I ) ( A ) 前記支持体 - 活性化剤と接触した時に活性化され得るか或は ( B ) 有機金属化合物と接触した時にある中間体に変化して前記中間体が前記支持体 - 活性化剤と接触した時に活性化され得る触媒前駆体としてメタロセンでも拘束幾何でもない二座遷移金属化合物および三座遷移金属化合物から選択される少なくとも 1 種の遷移金属 ( この遷移金属は周期律表の 3 から 10 族から選択される少なくとも一員である ) 化合物を供給し、

( I I I ) 少なくとも 1 種の不活性な液状炭化水素の存在下で前記支持体 - 活性化剤と触媒前駆体を前記液状炭化水素中の触媒前駆体のミクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約 5 : 1 から約 500 : 1 であるに十分な様式で接触させることで、前記支持体 - 活性化剤による前記触媒前駆体の吸収および吸着の中の少なくとも 1 つを起こさせる、ことを含んで成る方法。

38. 段階 I I I の不活性な液状炭化水素に構造式 :

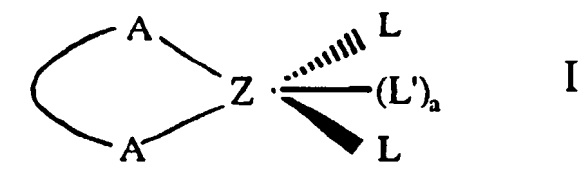


[ 式中、M は、周期律表の 1、2 または 13 族、錫または亜鉛の中の少なくとも 1 種の元素を表し、各  $\text{R}^{12}$  は、独立して、水素、ハロゲン、または炭化水素が基になった基の中の少なくとも 1 種を表し、そして「s」は、M の酸化価である ]

で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒前駆体を前記液状炭化水素に存在する前記有機金属化合物の量が有機金属化合物と触媒前駆体のモル比が約 0.001 : 1 から約 250 : 1 であるに十分な量であるように密に接触させることを更に含んで成る 37 記載の方法。

39. 前記遷移金属化合物が式：

【化5】



[ 式中、

( I ) 各 A は、独立して、酸素、硫黄、燐または窒素を表し、

( I I ) Z は、酸化状態が + 2 の Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir および Pt そして酸化状態が + 2、+ 3 または + 4 の Ti、V、Cr、Mn、Zr および Hf の群の中の少なくとも 1 種から選択される遷移金属を表し、

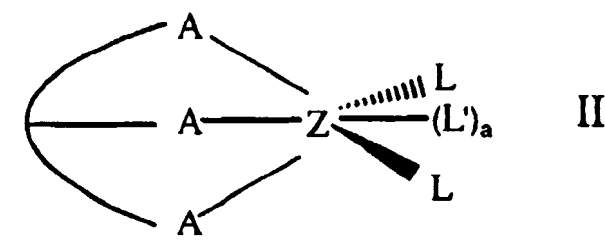
( I I I ) 各 L および L' は、独立して、水素、ハロゲン、炭化水素が基になった基の中の少なくとも 1 種から選択される配位子基を表すか、或は 2 つの L 基が一緒になって、Z と一緒に複素環式環構造を構成する炭化水素が基になった基を表し、そして

( I V ) 「 a 」は、0 または 1 の整数であり、これは、Z に結合する L' 基の数を表し、各 A と他の各 A をつなげている線は、A に二重結合もしくは単結合で連結している炭化水素が基になった基を表し、そして各 A と Z をつなげている線は、共有結合もしくは供与結合を表す ]

で表される二座遷移金属化合物である 37 記載の方法。

40. 前記遷移金属化合物が式：

【化6】



[ 式中、

( I ) 各 A は、独立して、酸素、硫黄、燐または窒素を表し、

( I I ) Z は、酸化状態が + 2 の Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir および Pt そして酸化状態が + 2、+ 3 または + 4 の Ti、V、Cr、Mn、Zr および Hf の群の中の少なくとも 1 種から選択される遷移金属を表し、

( I I I ) 各 L および L' は、独立して、水素、ハロゲン、炭化水素が基になった基の中の少なくとも 1 種から選択される配位子基を表すか、或は 2 つの L 基が一緒になって、Z と一緒に複素環式環構造を構成する炭化水素が基になった基を表し、そして

( I V ) 「 a 」は、0、1 または 2 の整数であり、これは、Z に結合する L' 基の数を表し、各 A と他の各 A をつなげている線は、A に二重結合もしくは単結合で連結している炭化水素が基になった基を表し、そして各 A と Z をつなげている線は、共有結合もしくは供与結合を表す ]

で表される三座遷移金属化合物である 37 記載の方法。

41. 各 A が窒素を表し、各 L および L' が独立してハロゲン、ヒドロカルビルまたはそれらの混合物から選択されるか、或は 2 つの L 基が一緒になって Z と一緒に 3 から 7 員の複素環式環構造を構成するヒドロカルビレン基を表す 39 および 40 記載の方法。

42. M がアルミニウムであり、「 s 」が 3 でありそして R<sup>12</sup> が C<sub>1</sub> から C<sub>24</sub> アルキルでありそして前記触媒前駆体の各 L がハロゲンである 38 記載の方法。

43. 前記触媒前駆体の少なくとも 1 つの L がヒドロカルビルである 39 および 40

記載の方法。

44. ZがNi、Pd、FeまたはCoの少なくとも1種から選択される39および40記載の方法。

45. ZがNiまたはPdから選択されそして各Lが独立して塩素、臭素、ヨウ素およびC<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>アルキルから選択される39記載の方法。

46. Zが鉄またはコバルトから選択されそして各Lが独立して塩素、臭素、ヨウ素およびC<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>アルキルから選択される40記載の方法。

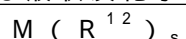
47. 段階IIIの不活性な液状炭化水素に構造式：



[式中、Mは、周期律表の1、2または13族、錫または亜鉛の中の少なくとも1種の元素を表し、各R<sup>12</sup>は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくとも1種を表し、そして「s」は、Mの酸化価である]

で表される少なくとも1種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒前駆体を触媒前駆体と有機金属化合物のモル比が約0.01：1から約125：1であるに十分な量で密に接触させる追加的段階を更に含んで成る39記載の方法。

48. 段階IIIの不活性な液状炭化水素に構造式：



[式中、Mは、周期律表の1、2または13族、錫または亜鉛の中の少なくとも1種の元素を表し、各R<sup>12</sup>は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくとも1種を表し、そして「s」は、Mの酸化価である]

で表される少なくとも1種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒前駆体を前記炭化水素液中の触媒前駆体と有機金属化合物のモル比が約0.1：1から約10：1であるに十分な量で密に接触させる追加的段階を更に含んで成る40記載の方法。

49. Mがアルミニウムであり、R<sup>12</sup>がアルキルまたはアルコキシルであり、「s」が3であり、ZがNi、Pdの少なくとも1つから選択されそしてLがハロゲンである47記載の方法。

50. Mがアルミニウムであり、R<sup>12</sup>がアルキルまたはアルコキシルであり、「s」が3であり、ZがFeまたはCoの少なくとも1つから選択されそしてLがハロゲンである48記載の方法。

51. 前記支持体 - 活性化剤が0未満の負電荷を有する粘土または粘土鉱物の中の少なくとも1種である37記載の方法。

52. 前記層状材料がスメクタイト粘土であり、前記支持体 - 活性化剤凝集物中の無機酸化物と粘土の重量比が約0.25：1から約99：1でありそして触媒前駆体のミクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約10：1から約250：1である51記載の方法。

53. 前記スメクタイト粘土がモントモリロナイトおよびヘクトライトの中の少なくとも1種であり、前記支持体 - 活性化剤凝集物中の無機酸化物と粘土の重量比が約0.5：1から約20：1でありそして前記触媒前駆体中の遷移金属のミクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約30：1から約100：1である52記載の方法。

54. 前記無機酸化物がSiO<sub>2</sub>であり、前記支持体 - 活性化剤凝集物中のSiO<sub>2</sub>と層状材料の重量比が約1：1から約10：1でありそして触媒前駆体のミクロモルと支持体 - 活性化剤のグラムの比率が約30：1から約100：1である37記載の方法。

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

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

(II) 前記支持体 - 活性化剤凝集粒子が

(A) 約5から約250ミクロンの平均粒子サイズ、および

( B ) 2 0 から約 8 0 0  $\text{m}^2 / \text{g}$  の表面積  
を有し、

( I I I ) 前記凝集粒子の源である成分無機酸化物粒子がスプレー乾燥前に約 2 から約 1  
0 ミクロンの平均粒子サイズを有しかつ成分層状材料粒子がスプレー乾燥前に約 0 . 0 1  
から約 5 0 ミクロンの平均粒子サイズを有する、

3 7 および 3 8 記載の方法。

5 6 . 前記凝集粒子の源である成分無機酸化物粒子がスプレー乾燥前に

( I ) 約 4 から約 9 ミクロンの平均粒子サイズ、

( I I ) 約 0 . 5 から約 3 . 0 ミクロンの粒子サイズ分布範囲、および

( I I I ) 成分無機酸化物粒子の重量を基準にして約 2 から約 6 0 重量 % のコロイド状粒  
子サイズ含有量、

を有する 5 5 記載の方法。

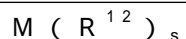
5 7 . 前記支持体 - 活性化剤と触媒前駆体を温度が約 0 から約 8 0 の液状炭化水素  
中で約 0 . 5 から約 1 4 4 0 分間攪拌する 3 7 記載の方法。

5 8 . 前記液状炭化水素を前記支持体 - 活性化剤と触媒前駆体の混合物から分離する  
3 7 記載の方法。

5 9 . 前記液状炭化水素を前記支持体 - 活性化剤と触媒前駆体と有機金属化合物の混  
合物から分離する 3 8 記載の方法。

6 0 . 前記有機金属化合物を前記支持体 - 活性化剤と接触させる前に前記触媒前駆体  
と接触させる 3 8 記載の方法。

6 1 . 段階 I I I の不活性な液状炭化水素に構造式：



[ 式中、M は、周期律表の 1、2 または 1 3 族、錫または亜鉛の中の少なくとも 1 種の元  
素を表し、各  $\text{R}^{12}$  は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくと  
も 1 種を表し、そして「s」は、M の酸化価である ]

で表される少なくとも 1 種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒  
前駆体を存在する有機金属化合物の量が有機金属化合物のミリモルと支持体 - 活性化剤の  
グラムの比率が約 0 . 0 0 1 : 1 から約 2 : 1 であるに十分な量であるように密に接触さ  
せることを更に含んで成る 3 7 記載の方法。

6 2 . 前記比率を約 0 . 1 : 1 から約 0 . 8 : 1 にする 6 1 記載の方法。

6 3 . 前記支持体 - 活性化剤に焼成を約 1 0 0 から約 8 0 0 の温度で約 1 から約 6  
0 0 分間受けさせることを更に含んで成る 3 7 記載の方法。

6 4 . 前記触媒前駆体の中に染み込んでいる前記支持体 - 活性化剤を前記液状炭化水  
素から回収することを更に含んで成る 3 7 記載の方法。