

【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 08 F 4/605 (2006.01)
C 08 F 4/02 (2006.01)
C 08 F 10/00 (2006.01)

【F I】

C 08 F 4/605
C 08 F 4/02
C 08 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) (II)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中間体に変化して前記中間体が(II)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

(II) (A) SiO₂、Al₂O₃、MgO、AlPO₄、TiO₂、ZrO₂、またはCr₂O₃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觸しており、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あ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
と接觸した時点で前記触媒前駆体を活性にするに充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、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充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觸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であるに充分な量である配位触媒系。

【請求項2】構造式:

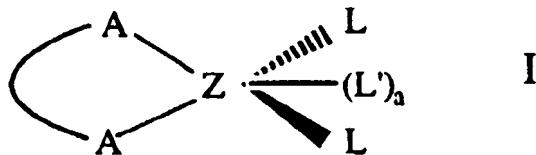


[式中、Mは、周期律表の1、2または13族、錫または亜鉛の中の少なくとも1種の元
素を表し、各R¹²は、独立して、水素、ハロゲン、または炭化水素が基になった基の中の

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つ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、

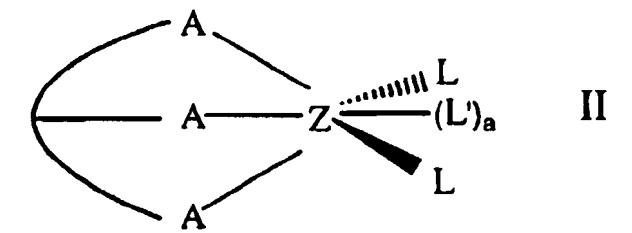
(II) Z は、酸化状態が +2 の Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir および Pt そして酸化状態が +2、+3 または +4 の Ti、V、Cr、Mn、Zr および Hf の群の中の少なくとも 1 種から選択される遷移金属を表し、

(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、

(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、そして

(IV) 「 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 9.9 : 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 1.0 : 1 から約 2.50 : 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) SiO₂、Al₂O₃、MgO、AlPO₄、TiO₂、ZrO₂、Cr₂O₃ から選択される少なくとも 1 種の無機酸化物成分を

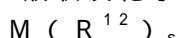
(B) 少なくとも 1 種のイオン含有層状材料と一緒に

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あ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充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 グラム当たりに 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充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 であるに充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。

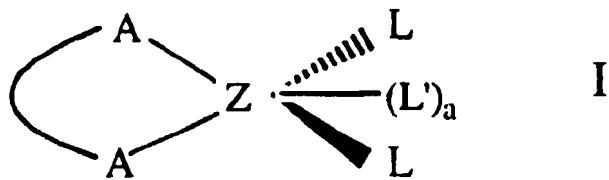
【請求項 9】 段階 III の液状炭化水素に構造式 :



[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 R¹² 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 2.50 : 1 であるに充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、燐または窒素を表し、

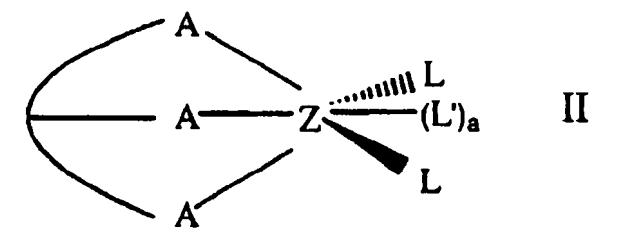
(II) Zは、酸化状態が+2のFe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、IrおよびPtそして酸化状態が+2、+3または+4のTi、V、Cr、Mn、ZrおよびHfの群の中の少なくとも1種から選択される遷移金属を表し、

(III) 各LおよびL'は、独立して、水素、ハロゲン、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

(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、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、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員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、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

(IV) 「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11】 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R¹²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であるに充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12】 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

鉱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 13】 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 12 記載の触媒系。

【請求項 14】 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) SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 AlPO_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 から選択される少なくとも 1 種の無機酸化物成分を

(B) 少なくとも 1 種のイオン含有層状材料と一緒に

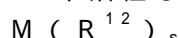
凝集させることで支持体 - 活性化剤を生じさせるが、前記少なくとも 1 種のイオン含有層状材料は層間に空間部を有しあつこれが前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物内に存在している時に (II) の触媒前駆体が前記触媒支持体 - 活性化剤凝集物と接触した時点で前記触媒前駆体化合物を活性にするに充分なルイス酸性を有しており、前記層状材料はカチオン成分とアニオン成分を有していて前記カチオン成分が前記層状材料の空間部内に存在しており、ここで、前記層状材料が前記凝集物内に前記無機酸化物成分と一緒に密に混合された状態で前記配位触媒系がエチレン単量体の重合に関して示す活性（触媒系 1 グラム当たりに 1 時間毎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充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 であるに充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 15】 段階 III の不活性な液状炭化水素に構造式：

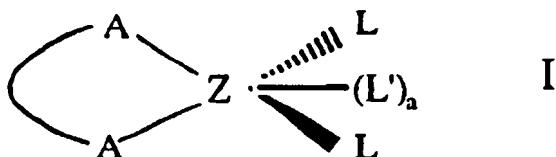


[式中、M は、周期律表の 1、2 または 13 族、錫または亜鉛の中の少なくとも 1 種の元素を表し、各 R^{12} は、独立して、水素、ハロゲン、または炭化水素が基になった基の中の少なくとも 1 種を表し、そして 's' は、M の酸化価である]

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 であるに充分な量であるように密に接触させることを更に含んで成る請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】 前記遷移金属化合物が式：

【化 5】



[式中、

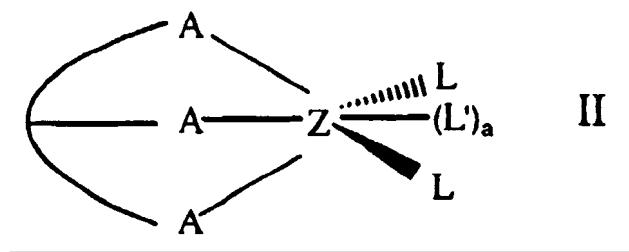
(I) 各 A は、独立して、酸素、硫黄、燐または窒素を表し、

(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14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】0280

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0280】

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

以上の記載を総括して、本発明の特徴及び態様を列挙すれば、次のとおりである。

1. オレフィンを重合させ得る配位触媒系であって、

(I)(A) (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又は(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

(I I) (A) SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 AlPO_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 から選択される少なくとも 1 種の無機酸化物成分と (B) 少なくとも 1 種のイオン含有層状材料の複合体を含んで成る触媒支持体 - 活性化剤凝集物と密に接触しており、前記少なくとも 1 種のイオン含有層状材料が層間に空間部を有しあ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充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、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 グラム当たりに 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充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 であるに充分な量である配位触媒系。

2. 構造式:

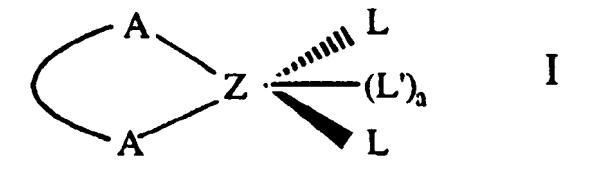


[式中、M は、周期律表の 1、2 または 13 族、錫または亜鉛の中の少なくとも 1 種の元素を表し、各 R^{12} は、独立して、水素、ハロゲン、または炭化水素が基になった基の中の少なくとも 1 種を表し、そして 's' は、M の酸化価に相当する数である]

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 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、

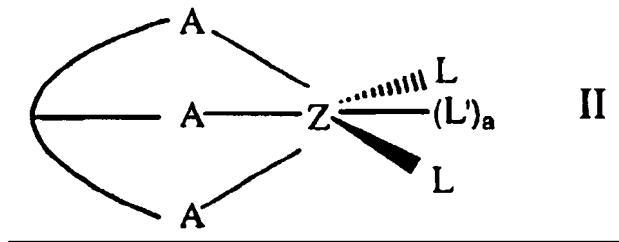
(III) 各 L および L' は、独立して、水素、ハロゲン、炭化水素が基になった基の中の少なくとも 1 種から選択される配位子基を表すか、或は 2 つの L 基が一緒にになって、Zと一緒に複素環式環構造を構成する炭化水素が基になった基を表し、

(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、

(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、そして

(IV) 「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C₁-C₈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C₁-C₈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、R¹²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のモル比であるに充分な量で存在する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11記載の触媒系。

13. 前記スメクタイト粘土がモントモリノサ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12記載の触媒系。

14. 前記無機酸化物成分がSiO₂であり、前記支持体-活性化剤凝集物中のSi

O_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1記載の触媒系。

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

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

(II) 前記支持体-活性化剤凝集粒子が

(A) 約4から約250ミクロンの平均粒子サイズ、および

(B) 20から約800m²/gの表面積

を有し、かつ

(III) 前記凝集粒子の源である成分無機酸化物粒子がスプレー乾燥前に約2から約10ミクロンの平均粒子サイズを有しあ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、

(A) (A) SiO₂、Al₂O₃、MgO、AlPO₄、TiO₂、ZrO₂、Cr₂O₃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あ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充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グラム当たりに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充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であるに充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:

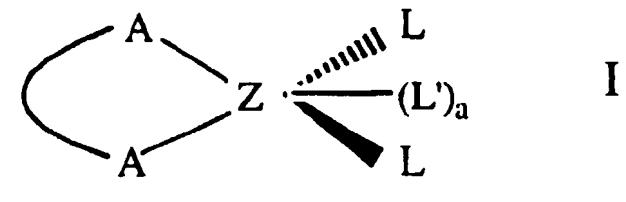


[式中、Mは、周期律表の1、2または13族、錫または亜鉛の中の少なくとも1種の元素を表し、そして各R¹²は、独立して、水素、ハロゲン、または炭化水素が基になった基

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 であるに充分な量で密に接触させる追加的段階を伴って作られた 17 記載の触媒系。

19. 前記遷移金属化合物が式 :

【化 3】



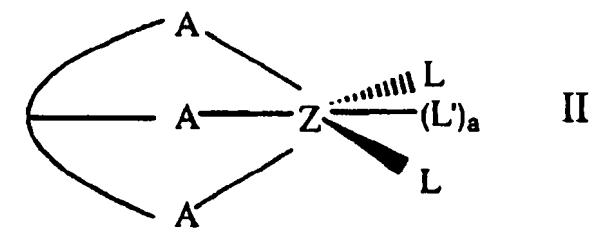
〔式中、

(I) 各 A は、独立して、酸素、硫黄、燐または窒素を表し、
 (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、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
 (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、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 17 記載の触媒系。

20. 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、
 (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 員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、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
 (IV) 「 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 17 記載の触媒系。

21. 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 R¹² が C₁ から C₂₄ 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 C₁ - C₈ 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 C₁ - C₈ アルキルから選択される 20 記載の触媒系。

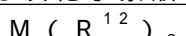
27. 段階 III の不活性な炭化水素液に構造式：



[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 R¹² 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 であるに充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 R¹² 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 であるに充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、R¹² 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、R¹² 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オ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 SiO₂ であり、前記支持体 - 活性化剤凝集物中の SiO₂ と層状材料の重量比が約 1 : 1 から約 10 : 1 でありそして触媒前駆体の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D₉₀より小さい凝集粒子の体積の少なくとも80%が微細回転橅円体形態を有し、

(II) 前記支持体 - 活性化剤凝集粒子が

(A) 約4から約250ミクロンの平均粒子サイズ、および

(B) 20から約800m²/gの表面積

を有し、

(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あ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、

(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)SiO₂、Al₂O₃、MgO、AlPO₄、TiO₂、ZrO₂、Cr₂O₃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あつこれが前記支持体 - 活性化剤内に存在している時に(I)の触媒前駆体が前記支持体 - 活性化剤と接触した時点で前記触媒前駆体化合物を活性にするに充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グラム当たりに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充分な量で存在するようにし、

(II)(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、

(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であるに充分な様式で接触させることで、前記支持体 - 活性化剤による前記触媒前駆体の吸收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。

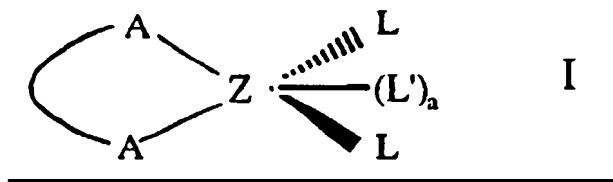
38. 段階IIIの不活性な液状炭化水素に構造式:

M(R¹²)_s

[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R¹²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であるに充分な量であるように密に接触させることを更に含んで成る37記載の方法。

39. 前記遷移金属化合物が式：
【化5】

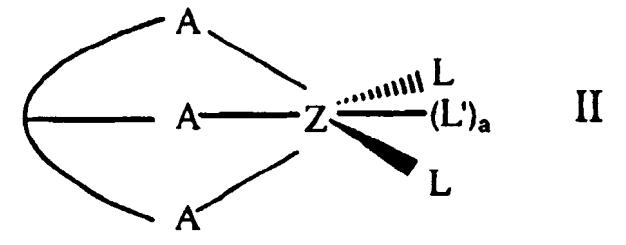


[式中、

- (I) 各Aは、独立して、酸素、硫黄、燐または窒素を表し、
 (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、そして
 (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、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、
 (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、そして
 (IV) 「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^{1,2}がC₁からC₂₄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。

4 4 . Z が N i 、 P d 、 F e または C o の少なくとも 1 種から選択される 3 9 および 4 0 記載の方法。

4 5 . Z が N i または P d 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 3 9 記載の方法。

4 6 . 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 1 - C 8 アルキル から選択される 4 0 記載の方法。

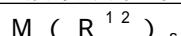
4 7 . 段階 I I I の不活性な液状炭化水素に構造式 :



[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 R¹² 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 . 0 1 : 1 から約 1 2 5 : 1 であるに充分な量で密に接触させる追加的段階を更に含んで成る 3 9 記載の方法。

4 8 . 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 R¹² は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくとも 1 種を表し、そして「 s 」は、 M の酸化価である]

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

4 9 . M がアルミニウムであり、 R¹² 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 N i 、 P d 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 4 7 記載の方法。

5 0 . M がアルミニウムであり、 R¹² 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 F e または C o 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 4 8 記載の方法。

5 1 . 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 3 7 記載の方法。

5 2 . 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 . 2 5 : 1 から約 9 9 : 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 1 0 : 1 から約 2 5 0 : 1 である 5 1 記載の方法。

5 3 . 前記スメクタイト粘土がモントモリオ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 2 0 : 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 3 0 : 1 から約 1 0 0 : 1 である 5 2 記載の方法。

5 4 . 前記無機酸化物が S i O₂ であり、前記支持体 - 活性化剤凝集物中の S i O₂ と層状材料の重量比が約 1 : 1 から約 1 0 : 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 3 0 : 1 から約 1 0 0 : 1 である 3 7 記載の方法。

5 5 . 前記支持体 - 活性化剤がスプレー乾燥凝集粒子を含んで成り、前記スプレー乾燥凝集粒子が、前記無機酸化物の少なくとも 1 種と前記層状材料の少なくとも 1 種の成分粒子を含んで成り、ここで、

(I) 全凝集粒子サイズ分布の D₉₀ より小さい凝集粒子の体積の少なくとも 8 0 % が微細回転橙円体形態を有し、

(I I) 前記支持体 - 活性化剤凝集粒子が

(A) 約 5 から約 2 5 0 ミクロンの平均粒子サイズ、および

(B) 20から約800m²/gの表面積を有し、

(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つ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、

37および38記載の方法。

56. 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55記載の方法。

57. 前記支持体-活性化剤と触媒前駆体を温度が約0から約80の液状炭化水素中で約0.5から約1440分間攪拌する37記載の方法。

58. 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
37記載の方法。

59. 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38記載の方法。

60. 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38記載の方法。

61. 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R¹²は、独立して、水素、ハロゲンまたはヒドロカルビル基の中の少なくとも1種を表し、そして「s」は、Mの酸化価である]

で表される少なくとも1種の有機金属化合物を含有させて前記有機金属化合物と前記触媒前駆体を存在する有機金属化合物の量が有機金属化合物のミリモルと支持体-活性化剤のグラムの比率が約0.001:1から約2:1であるに充分な量であるように密に接触させることを更に含んで成る37記載の方法。

62. 前記比率を約0.1:1から約0.8:1にする61記載の方法。

63. 前記支持体-活性化剤に焼成を約100から約800の温度で約1から約600分間受けさせることを更に含んで成る37記載の方法。

64. 前記触媒前駆体が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37記載の方法。