

(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2009-537653

(P2009-537653A)

(43) 公表日 平成21年10月29日(2009.10.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 210/16 (2006.01)	CO8F 210/16	4J011
CO8F 210/06 (2006.01)	CO8F 210/06	4J100
CO8F 2/06 (2006.01)	CO8F 2/06	4J128
CO8F 4/643 (2006.01)	CO8F 4/643	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2009-510949 (P2009-510949)	(71) 出願人	502141050 ダウ グローバル テクノロジーズ イン コーポレイティド アメリカ合衆国 ミシガン州 48674 、ミッドランド、ダウ センター 204 0
(86) (22) 出願日	平成19年4月24日 (2007.4.24)	(74) 代理人	100092783 弁理士 小林 浩
(85) 翻訳文提出日	平成20年12月19日 (2008.12.19)	(74) 代理人	100095360 弁理士 片山 英二
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/009841	(74) 代理人	100120134 弁理士 大森 規雄
(87) 国際公開番号	W02007/136493	(74) 代理人	100104282 弁理士 鈴木 康仁
(87) 国際公開日	平成19年11月29日 (2007.11.29)		
(31) 優先権主張番号	60/801, 182		
(32) 優先日	平成18年5月17日 (2006.5.17)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン溶液重合方法

(57) 【要約】

プロピレン、場合により、エチレン、並びにさらに場合により、1又はそれ以上のC₄₋₃₀-オレフィン及び/又は1又はそれ以上の共役ジエンもしくは非共役ジエンを、高分子量のポリマー又はインターポリマーを調製するための連続溶液重合条件の下で重合するための方法であって、多価アリールオキシエーテルのハフニウム錯体を含む触媒組成物の存在下で重合を行うことを含む方法。

【特許請求の範囲】

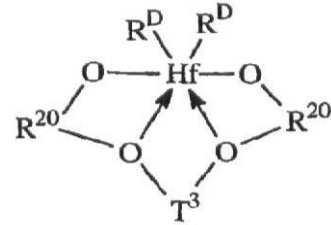
【請求項 1】

プロピレン、場合により、エチレン、並びにさらに場合により、1又はそれ以上の C_{4-30} -オレフィン及び/又は1又はそれ以上の共役ジエンもしくは非共役ジエンを、高分子量のポリマー又はインターポリマーを調製するための連続溶液重合条件の下で重合するための方法であって、重合を多価アリールオキシエーテルのハフニウム錯体を含む触媒組成物の存在下で行うことを含む方法。

【請求項 2】

前記金属錯体が、下記式、

【化 1】



(式中、

R^{20} は独立して、それぞれの存在が、水素を除いて5個～20個の原子を含有する二価の芳香族基又は不活性に置換された芳香族基である；

T^3 は、水素を除いて3個～20個の原子を有する二価の炭化水素基又はシラン基、あるいは、その不活性に置換された誘導体である；及び

R^D は独立して、それぞれの存在が、水素を除いて1個～20個の原子を有する一価の配位子基であるか、又は、2つの R^D 基は一緒になって、水素を除いて1個～20個の原子を有する二価の配位子基である)；及び

120～250の温度及び100kPa～300MPaの圧力での活性化共触媒に対応する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

プロピレン及びエチレンが、85重量パーセント～98重量パーセントのプロピレンを含有し、50,000g/mol以上のMwを有するプロピレン/エチレンコポリマーを形成するために重合される、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

130～250の温度で操作され、反応槽におけるプロピレン濃度が8パーセント以下であり、反応混合物の固形物含有量が15パーセント以上である連続溶液重合方法である、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

前記重合温度が130～200である、請求項4に記載の方法。

【請求項 6】

重合の操作条件下において、未反応のモノマーが反応混合物の再循環の前に反応混合物の残留溶媒から分離されない、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

プロピレン転化率が少なくとも75molパーセントである、請求項1に記載の方法。

【請求項 8】

プロピレン及びエチレンから本質的になるモノマー混合物が重合される、請求項1に記載の方法。

【請求項 9】

前記共触媒が、20:1～150:1の、Hfに基づくモル比を提供するための量で存在するアルモキサンである、請求項1に記載の方法。

【請求項 10】

前記アルモキサンがトリ(イソブチル)アルミニウム修飾メタアルモキサン又はトリ(

10

20

30

40

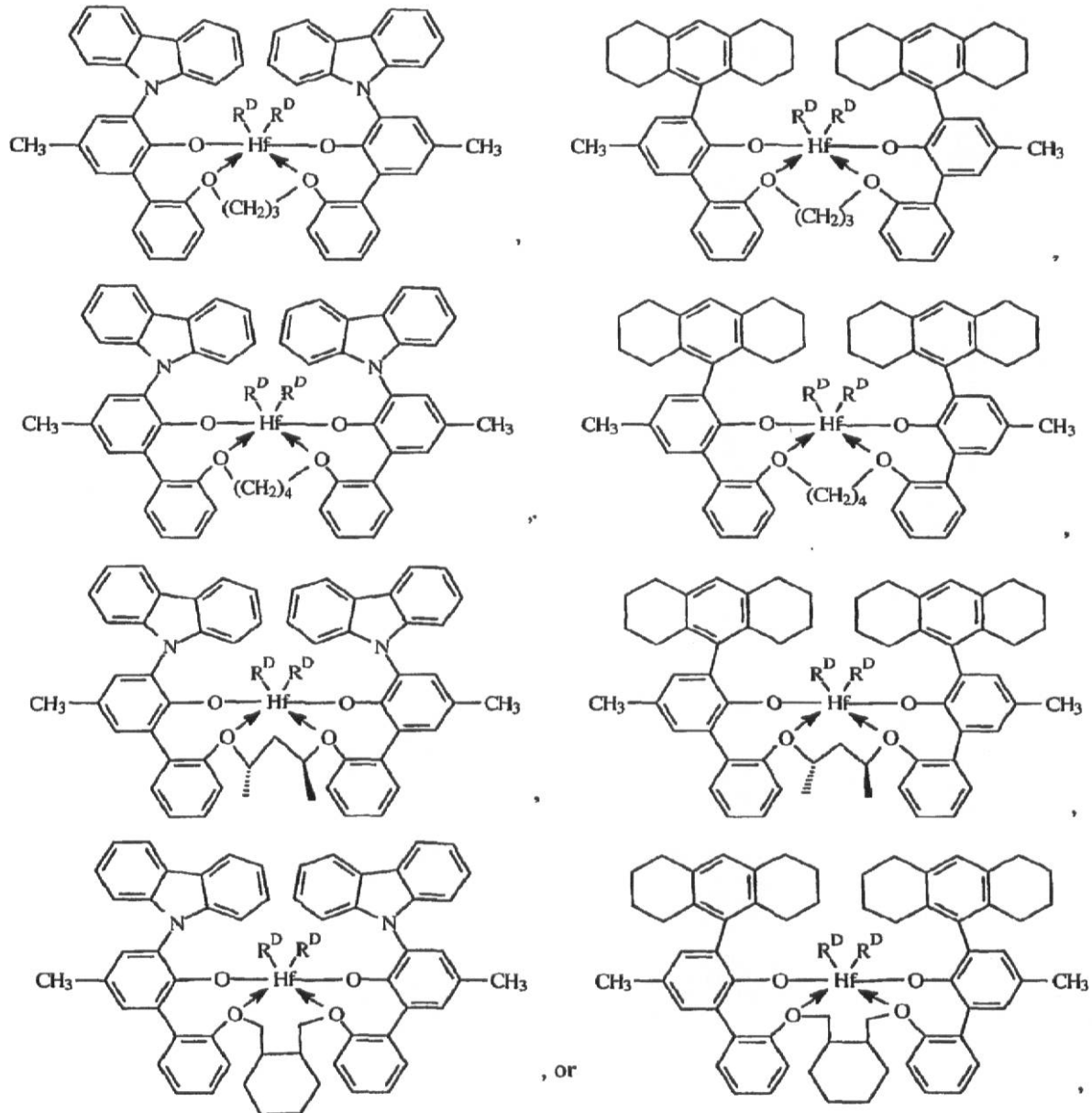
50

n - オクチル) アルミニウム修飾メタアルモキサンである、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 1】

前記金属錯体が、下記式、

【化 2】



(式中、R^Dは独立して、それぞれの存在が、クロロ、メチル又はベンジルである) の1つに対応する、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記金属錯体が、下記の錯体、

- A) ビス((2 - オキソイル - 3 - (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル) - 5 - (メチル)フェニル) - 2 - フェノキシ) - 1, 3 - プロパンジールハフニウム (IV) ジメチル、
 ビス((2 - オキソイル - 3 - (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル) - 5 - (メチル)フェニル) - 2 - フェノキシ) - 1, 3 - プロパンジールハフニウム (IV) ジクロリド、
 ビス((2 - オキソイル - 3 - (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル) - 5 - (メチル)フェニル) - 2 - フェノキシ) - 1, 3 - プロパンジールハフニウム (IV) ジベンジル、
 ビス((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル

10

20

30

40

50

-) フェニル) - 2 - フェノキシ) - 1, 3 - プロパンジイルハフニウム (I V) ジメチル、
- ビス ((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシ) - 1, 3 - プロパンジイルハフニウム (I V) ジクロリド、
- ビス ((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシ) - 1, 3 - プロパンジイルハフニウム (I V) ジベンジル、
- B) ビス ((2 - オキソイル - 3 - (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - 1, 4 - ブタンジイルハフニウム (I V) ジメチル、
- ビス ((2 - オキソイル - 3 - (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - 1, 4 - ブタンジイルハフニウム (I V) ジクロリド、
- ビス ((2 - オキソイル - 3 - (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - 1, 4 - ブタンジイルハフニウム (I V) ジベンジル、
- ビス ((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - 1, 4 - ブタンジイルハフニウム (I V) ジメチル、
- ビス ((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - 1, 4 - ブタンジイルハフニウム (I V) ジクロリド、
- ビス ((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - 1, 4 - ブタンジイルハフニウム (I V) ジベンジル、
- C) ビス ((2 - オキソイル - 3 - (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシ) - 2, 4 - ペンタンジイルハフニウム (I V) ジメチル、
- ビス ((2 - オキソイル - 3 - (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシ) - 2, 4 - ペンタンジイルハフニウム (I V) ジクロリド、
- ビス ((2 - オキソイル - 3 - (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシ) - 2, 4 - ペンタンジイルハフニウム (I V) ジベンジル、
- ビス ((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシ) - 2, 4 - ペンタンジイルハフニウム (I V) ジメチル、
- ビス ((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシ) - 2, 4 - ペンタンジイルハフニウム (I V) ジクロリド、
- ビス ((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシ) - 2, 4 - ペンタンジイルハフニウム (I V) ジベンジル、
- D) ビス ((2 - オキソイル - 3 - (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - メチレン t r a n s - 1, 2 - シクロヘキサンジイルハフニウム (I V) ジメチル、
- ビス ((2 - オキソイル - 3 - (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - メチレン t r a n s - 1, 2 - シクロヘキサンジイルハフニウム (I V) ジクロリド、

10

20

30

40

50

ビス((2 - オキソイル - 3 - (1 , 2 , 3 , 4 , 6 , 7 , 8 , 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - メチレン *trans* - 1 , 2 - シクロヘキサンジールハフニウム (I V) ジベンジル、
 ビス((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - メチレン *trans* - 1 , 2 - シクロヘキサンジールハフニウム (I V) ジメチル、
 ビス((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - メチレン *trans* - 1 , 2 - シクロヘキサンジールハフニウム (I V) ジクロリド、及び
 ビス((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1 H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル) フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - メチレン *trans* - 1 , 2 - シクロヘキサンジールハフニウム (I V) ジベンジル

10

からなる群より選択される、実施形態 11 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

相互参照の言及

本出願は米国仮特許出願第 60 / 801 , 182 号 (2006 年 5 月 17 日出願) の優先権を主張する。

【背景技術】

20

【0002】

ポストメタロセン錯体と呼ばれる金属錯体を含有する、十分に定義されたドナー配位子に基づく触媒組成物は、狭い分子量分布及び大きい分子量を有する生成物を与えることが示されている。しかしながら、これらの触媒は多くの場合、特に、重合温度が高い場合には、高温での安定性が悪く、不良な触媒効率を欠点として有する。プロピレン含有ポリマー (特に、ポリプロピレン、プロピレン / エチレンコポリマー、及びエチレン / プロピレンゴム (EP) 改質ポリプロピレン) を調製するために用いられるとき、得られるポリマーの立体規則性、分子量および触媒効率が多くの場合には不十分である。

【0003】

前記ポストメタロセン触媒の例が米国特許第 6 , 827 , 976 号及び米国特許出願公開第 2004 / 0010103 号に開示され、これらの公報では、二価のルイス塩基キレート基を含有する架橋された二価芳香族配位子の第 3 族 ~ 第 6 族の金属錯体又はランタニド金属錯体、好ましくは、第 4 族金属錯体がオレフィン重合における使用のために開示される。

30

【0004】

より高い溶液反応温度が、エネルギー消費を削減し、操作効率を改善するために、プロピレン重合のために特に望まれる。しかしながら、より高い反応温度の使用は、不良な転化率、低下したポリマー分子量、及び低下したポリマー立体規則性をもたらすことが多い。従って、アイソタクチックポリプロピレンを増大した効率で高い反応温度において形成することができる触媒組成物の選択が非常に望まれる。

40

【0005】

本発明者らは、今回、ある種の金属錯体が、プロピレンのホモポリマー、及び 1 又はそれ以上のコモノマーとのプロピレンのコポリマーを含めて、プロピレンポリマーを調製するための非常に効率的な溶液重合方法において用いられ得ることを発見している。本発明者らはまた、連続方法が、前記のプロピレンポリマーを増大した収率及び効率で調製するために用いられ得ることを発見している。特に、本発明者らは、高い重合効率及び生産性によって特徴付けられる、そのようなポリマーを調製するための改善された連続溶液重合方法を発見している。

【発明の開示】

【0006】

50

本発明によれば、今回、高分子量のインターポリマーを、多価アリールオキシエーテルの第4族金属錯体を含む触媒組成物を使用して調製するための連続した高温溶液重合条件の下において、プロピレンをホモ重合するための方法、及び/又は、プロピレンを、エチレン、及び場合により、1又はそれ以上の C_{4-30} -オレフィン及び/又は1又はそれ以上の共役ジエンもしくは非共役ジエンと共重合するための方法が提供される。

【0007】

本発明は、金属錯体、活性化のための共触媒又は共触媒混合物、及び場合により、連鎖移動剤を、プロピレン、場合により、エチレン、並びにさらに場合により、1又はそれ以上の C_{4-30} -オレフィン及び/又は共役ジエンもしくは非共役ジエンと一緒に含む反応混合物が、溶液重合条件の下で操作される反応槽に連続的に加えられ、ポリマー生成物が反応槽から連続的又は半連続的に取り出される連続溶液重合条件の下での使用のために特に有利である。形成されるポリマーを、固体粒子のスラリーの形態ではなく、むしろ、溶液状態で保持するために十分に高い温度の使用によって、改善された操作効率を実現される。その上、高いプロピレンモノマー転化及び高い反応槽溶解ポリマー（固体）含有量の組合せでの操作によって、残留プロピレンモノマーを反応槽の流出流及び再循環流に保持することができ、これにより、別個の技術及び設備をモノマー再循環のために使用することが回避される。例えば、プロピレンモノマーを冷却し、凝縮し、再循環することが、反応混合物における十分なモノマー溶解性が達成される高温条件の下での操作によって実際に除かれる。

10

【0008】

1つの実施形態において、本方法は、プロピレン、場合により、エチレン、及びさらに場合により、共役ジオレフィン又は非共役ジオレフィンを、高いプロピレン転化条件（75パーセント超、好ましくは85パーセント超）の下での120～250の温度、好ましくは130～200の温度、より好ましくは140～200の温度における連続溶液重合条件の下でハフニウム錯体を使用して重合して、重合形態において、70パーセント～100パーセント、好ましくは80パーセント～100パーセント、より好ましくは85パーセント～98パーセントのプロピレン、30パーセント～0パーセント、好ましくは20パーセント～0パーセント、より好ましくは15パーセント～2パーセントのエチレン、及び0パーセント～10パーセント、好ましくは0パーセント～8パーセント、より好ましくは0パーセント～7.5パーセントの C_{4-30} -オレフィンを含むポリマーを調製することを含む。

20

30

【0009】

本発明の別の実施形態において、85重量パーセント～98重量パーセントのプロピレンを含有し、50,000g/mol以上のMwを有するプロピレン/エチレンコポリマーが、8パーセント以下の反応槽におけるプロピレン濃度及び15パーセント以上の反応混合物における固形物含有量を伴う、120～250の温度、好ましくは130～250の温度で操作される連続溶液重合方法において調製される。

【0010】

本発明の方法は、金属錯体、活性化共触媒、プロピレン、場合により、エチレン、及びさらに場合により、共役ジエン又は非共役ジエンを含む反応混合物が、場合により、連鎖移動剤のさらなる存在下において、溶液重合条件下で操作される反応槽に連続的又は断続的に加えられ、重合生成物が反応混合物の揮発物除去（devolatilization）によって反応槽から連続的又は半連続的に取り出される重合条件の下での使用のために特に有利であり、この場合、反応混合物における未反応プロピレンの大部分が揮発物除去後の液体成分に保持され、再循環前に液体成分から分離されない。好ましい実施形態において、反応混合物の未反応プロピレンモノマーの実質的にすべてが揮発物除去後の液体成分に保持され、再循環前に液体成分から分離されない。

40

【0011】

本発明は、包装、自動車及び耐久消費財の用途のための接着剤、フィルム、及び成形品又は押し出し品の調製において使用される樹脂を製造するために特に好適である。本出願の

50

ポリマーは好ましくは、プロピレン配列が、製造物をより高温での適用のために理想的に適するものにする比較的大きい立体規則性を有するエラストマーであり、特に、より高い使用温度に直面する使用のための接着剤である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本明細書での元素周期表に対するすべての参照は、CRC Press, Inc. (2003) が発行し、著作権を有する元素周期表を参照するものとする。同様に、族に対する参照はいずれも、族に番号を付けるためのIUPACシステムを使用してこの元素周期表において反映される族に対するものとする。異なることが述べられない限り、又は、文脈から暗黙的でない限り、当分野において慣例的でない限り、すべての部及びパーセントは重量に基づき、すべての試験方法が、本出願の出願日現在、通用している。合衆国の特許慣行のために、本明細書において参照される任意の特許、特許出願又は刊行物の内容は、特に、合成技術の開示、定義（本明細書に示される任意の定義と矛盾しない程度に）、及び当分野における一般的知識に関しては、その全体が参考により本明細書に組み込まれる（又は、それらの同等の米国形態も参考によりそのように組み込まれる）。

10

【0013】

用語「含む」及びその派生形は、本明細書に開示されるか否かにかかわらず、任意のさらなる成分、工程又は手順の存在を排除することが意図されない。何らかの疑念を避けるために、用語「含む」の使用により本明細書において主張されるすべての組成物は、異なることが述べられない限り、ポリマー状又は非ポリマー状であれ、任意のさらなる添加物、補助物又は化合物を含むことができる。対照的に、用語「から本質的になる」では、任意の続く列挙の範囲から、任意の他の成分、工程又は手順が、操作性にとって不可欠でないものを除いて除外される。用語「からなる」では、具体的に表されないか、又は列挙されない任意の成分、工程又は手順が除外される。用語「又は（もしくは、あるいは）」は、別途言及されない限り、列挙されたものを個々に、同様にまた、任意の組合せで参照する。

20

【0014】

化学化合物に関して本明細書で使用される場合、具体的に別途示されない限り、単数形はすべての異性形態を含み、逆もまた同様である（例えば、「ヘキサン(hexane)」は、ヘキサンのすべての異性体を個々に、又はまとめて含む）。用語「化合物」及び用語「錯体」は、有機化合物、無機化合物及び有機金属化合物を示すために本明細書では交換可能に使用される。用語「原子」は、イオン性状態にかかわらず、すなわち、原子が、ある電荷もしくは部分電荷を有するか、又は、別の原子に結合するかにかかわらず、元素の最小構成要素を示す。用語「ヘテロ原子」は、炭素又は水素でない原子を示す。好ましいヘテロ原子には、F、Cl、Br、N、O、P、B、S、Si、Sb、Al、Sn、As、Se及びGeが含まれる。用語「非晶質(性の)」は、ポリマーが、示差走査熱量測定法(DSC)又は同等の技術によって求められるような結晶性融点を有さないことを示す。

30

【0015】

用語「ヒドロカルビル」は、水素原子及び炭素原子のみを含有する一価の置換基を示し、分枝型又は非分枝型、飽和型又は不飽和型、環状、多環状又は非環状の化学種が含まれる。例には、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルカジエニル基、シクロアルケニル基、シクロアルカジエニル基、アリール基及びアルキニル基が含まれる。「置換ヒドロカルビル」は、1又はそれ以上の非ヒドロカルビル置換基により置換されるヒドロカルビル基を示す。用語「ヘテロ原子含有ヒドロカルビル」又は用語「ヘテロヒドロカルビル」は、水素又は炭素でない少なくとも1つの原子が、1又はそれ以上の炭素原子及び1又はそれ以上の水素原子と一緒に存在する一価の基を示す。用語「ヘテロカルビル」は、1又はそれ以上の炭素原子及び1又はそれ以上のヘテロ原子を含有するが、水素原子を全く含有さない基を示す。炭素原子と、任意のヘテロ原子との間における結合、同様にまた、任意の2つのヘテロ原子との間における結合は、共有結合による単結合又は多重結合、あるいは、配位結合又は他の供与性結合であり得る。従って、ヘテロシクロアルキル

40

50

基、アリアル置換ヘテロシクロアルキル基、ヘテロアリアル基、アルキル置換ヘテロアリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、ジヒドロカルビルボリル基、ジヒドロカルビルホスフィノ基、ジヒドロカルビルアミノ基、トリヒドロカルビルシリル基、ヒドロカルビルチオ基又はヒドロカルビルセレノ基により置換されたアルキル基は、用語ヘテロアルキルの範囲に含まれる。具体的なヘテロアルキル基の例には、シアノメチル基、ベンゾイルメチル基、(2-ピリジル)メチル基及びトリフルオロメチル基が含まれる。

【0016】

本明細書で使用される用語「芳香族」は、(4 + 2)個の電子を含有する多原子の環状共役環系を示す(この場合、は1以上の整数である)。用語「縮合(した)」は、2つ又はそれ以上の多原子環状環を含有する環系に関して本明細書で使用される場合、その少なくとも2つの環に関して、少なくとも1対の隣接原子が両方の環に含まれることを意味する。用語「アリアル」は一価の芳香族置換基を示し、これは単一の芳香族環であり得るか、あるいは、縮合して一緒になるか、又は、共有結合により連結されるか、又は、共通の基(例えば、メチレン成分又はエチレン成分)に連結される多数の芳香族環であり得る。芳香族環の例には、特に、フェニル、ナフチル、アントラセニル及びビフェニルが含まれる。

10

【0017】

「置換アリアル」は、任意の炭素に結合する1又はそれ以上の水素原子が1又はそれ以上の官能基(例えば、アルキル、置換アルキル、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、ハロゲン、アルキルハロ(例えば、 CF_3)、ヒドロキシ、アミノ、ホスフィド、アルコキシ、アミノ、チオ、ニトロ、並びに、芳香族環に縮合するか、共有結合により連結されるか、又は、共通の基(例えば、メチレン成分又はエチレン成分)に連結される飽和環状炭化水素及び不飽和環状炭化水素の両方)によって置換されるアリアル基を示す。共通の連結基はまた、ベンゾフェノンの場合のようにカルボニル、又は、ジフェニルエーテルの場合のように酸素、又は、ジフェニルアミンの場合のように窒素である場合がある。

20

【0018】

本明細書で使用される用語「ポリマー」は、1又はそれ以上のモノマーを重合することによって調製される高分子化合物を示す。ポリマーは、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマー及びインターポリマーなどを示す。用語「インターポリマー」は、少なくとも2つの共重合可能なモノマーを重合形態で取り込むポリマー、又は、その場での鎖停止反応/オレフィン形成反応、及びその場で形成されたオレフィンの再取り込みの結果として分岐する長い鎖を取り込むポリマーを示すために、用語コポリマーと交換可能に本明細書では使用される。従って、コポリマーが、適切な操作条件の下での単一モノマーの重合から生じ得る。生じたインターポリマーにおける最も少なく分布するモノマーが一般には、用語「コモノマー」によって示される。上記で示される生じた長鎖分岐の鎖長は、結果として、任意の意図的に添加されたコモノマーの重合から生じる炭素長よりも長く、特に、プロピレン/エチレンコポリマーについては1炭素よりも長い。長鎖分岐の存在はまた、欧州特許公開EP-A-608,369及びその他において開示されるように、又は、メルトインデックス比(MIR)、すなわち、異なる負荷の下で測定されるポリマーの熔融粘度の比率(特に、 I_{21}/I_2)によって求められるように、ポリマーの増大した剪断感受性によって検出することができる。

30

40

【0019】

示差走査熱量測定法(DSC)は、半結晶性ポリマーの融解及び結晶化を調べるために使用することができる一般的な技術である。DSC測定の一般的原理、及び半結晶性ポリマーを研究することへのDSCの適用が標準的教本に記載される(例えば、E.A. Turi編、「Thermal Characterization of Polymeric Materials」、Academic Press、1981)。

【0020】

本明細書で使用される用語「結晶化度」は、結晶構造を形成する原子又は分子の配置の規則性を意味する。ポリマーの結晶化度は、DSCを使用して調べることができる。 T_{me}

50

は、融解が終わる温度を意味し、 T_{max} はピーク融解温度を意味し、両者とも、最後の加熱段階から得られるデータを使用して DSC 分析から当業者によって求められる。DSC 分析のための 1 つの好適な方法では、T A Instruments, Inc. から得られるモデル Q1000 (商標) DSC が使用される。DSC の較正が下記の様式で行われる。最初に、ベースラインが、任意のサンプルをアルミニウム DSC 皿に含むことなく、セルを -90 から 290 に加熱することによって得られる。その後、7 ミリグラムの新鮮なインジウムサンプルが、サンプルを 180 に加熱すること、サンプルを 10 / 分の冷却速度で 140 に冷却し、続いて、サンプルを 140 において 1 分間、等温状態で保つこと、続いて、サンプルを 10 / 分の加熱速度で 140 から 180 に加熱することによって分析される。インジウムサンプルの融解熱及び融解の開始が求められ、融解の開始については 0.5 から 156.6 以内であること、及び融解熱については 0.5 J/g から 28.71 J/g 以内であることが調べられる。その後、脱イオン水が、新鮮なサンプルの小さい 1 滴を DSC 皿において 10 / 分の冷却速度で 25 から -30 に冷却することによって分析される。サンプルは -30 において 2 分間、等温状態で保たれ、 10 / 分の加熱速度で 30 に加熱される。融解の開始が求められ、 0.5 から 0 以内あることが調べられる。

10

20

30

40

50

【0021】

ポリマーのサンプルが 190 の温度において薄いフィルムに圧縮される。約 5 mg ~ 8 mg のサンプルが計り取られ、DSC 皿に入れられる。蓋が、密閉された雰囲気を実験するために皿に圧着される。サンプル皿が DSC セルに入れられ、その後、ポリマー融解温度よりも約 30 高い温度に約 100 / 分の高い速度で加熱される。サンプルはこの温度で約 3 分間保たれる。その後、サンプルは 10 / 分の速度で -40 に冷却され、その温度において 3 分間、等温状態で保たれる。その結果、サンプルは、融解が完了するまで 10 / 分の速度で加熱される。得られたエンタルピー曲線が、米国特許第 6,960,635 号に記載されるような対応するサーモグラムから、ピーク融解温度、開始結晶化温度及びピーク結晶化温度、融解熱及び結晶化熱、 T_{me} 、 T_{max} 、並びに、目的とする任意の他の量について分析される。融解熱を公称な重量パーセント結晶化度に変換するために使用される係数が、 165 J/g = 100 重量パーセント結晶化度である。この変換係数を用いて、プロピレン系コポリマーの全体的結晶化度 (単位: 重量パーセント結晶化度) が、 165 J/g によって除算され、 100 パーセントが乗じられた融解熱として計算される。

【0022】

「マー (mer) ユニット」は、単一の反応物分子に由来するポリマーのそのような一部分を意味する。例えば、エチレン由来のマーユニットは $-CH_2CH_2-$ の一般式を有する。

【0023】

「ポリプロピレン」又は「プロピレンポリマー」は、そのマーユニットの少なくとも半分がプロピレンに由来するポリマーを意味する。これらには、プロピレンのホモポリマー、同様にまた、プロピレンと共重合可能な 1 又はそれ以上のモノマー (例えば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン)、1 又はそれ以上の共役ジエン又は非共役ジエン、及びそれらの組合せとのプロピレンのコポリマーが含まれる。

【0024】

「アイソタクチックポリマー」は、すべての側鎖がポリマー骨格の同じ側にある、側鎖基の立体化学的配置における規則的なパターンを有する C_3 以上の α -オレフィンのポリマーを示す。構造は、アイソタクチックペンタド (pentad) についての Bovey の NMR 命名法を使用して ^{13}C NMR 分析に基づいて、mmmm (それぞれの「m」がポリマー面の同じ側における「メソ」ダイアド (dyad) 又は連続するアルキル基を表す) によって記載することができる。非アイソタクチック様式でのモノマー挿入に起因する反転、又は、鎖の構造における他の欠陥は、ポリマーの結晶化度だけでなく、アイソタクチシティの度合いを低下させる。好ましいアイソタクチックポリマーは、鎖アイソタクチシティ

ペンタド指数が少なくとも約80molパーセントであり、好ましくは95molパーセントよりも大きい。アイソタクチックポリプロピレンはさらに望ましくは、15重量パーセント未満のn-ヘプタン可溶物含有量、及びASTM D1505-96(「密度勾配技術によるプラスチックの密度」)に従って測定される約0.902グラム/cm³の密度によって特徴付けられる。

【0025】

用語「結晶性(の)」は、DSC分析によって求められるような結晶性融点を有するポリマーを意味するために本明細書では使用される。

【0026】

重合条件は一般には、温度、圧力、モノマー含有量(コモノマー濃度を含む)、触媒濃度、共触媒濃度、モノマー転化率、反応混合物のポリマー(又は固形物)含有量、又は、得られるポリマーの性質に影響を及ぼす他の条件を示す。本発明の指定された重合条件に従って操作することにより、高分子量のポリマーを、高い触媒活性、少ない共触媒使用量、高いモノマー転化率及び高い反応槽固形物含有量とともに調製することができる。特に、0.5g/μgを超える(ポリマー重量から遷移金属重量に基づく)活性、好ましくは0.55g/μgを超える活性、0.6g/μgを超える活性までもが可能である。

【0027】

本発明の実施形態は、以前に開示されるような遷移金属錯体を含む触媒組成物を使用して、高い温度、高い触媒効率及び高いプロピレンモノマー転化率でプロピレンホモポリマー及びエチレン/プロピレンゴム改質プロピレンインターポリマーを作製するための新規な溶液プロセスを提供する。非常に望ましくは、生成するポリマーは高分子量である(MIが10.0未満であり、好ましくは5.0未満である)。そのようなポリマーは、改善された高温性能が所望される場合において好適に用いられ、例えば、特に、押し出しフィルム及び押し出し異形材として使用するための、又は、成形部品を製造するためのポリプロピレンの成形用規格品及び押し出し規格品において好適に用いられる。

【0028】

ポリマーの重量平均分子量(M_w)がゲル浸透クロマトグラフィーによって測定され、その1つの技術が米国特許第5,272,236号に記載される。代替として、例えば、ASTM D-1238に従って測定されるメルトインデックス(I₂、I₁₀又はI₂₁)を分子量の目安として用いることができる。一般に、メルトインデックスはポリマーの分子量と逆の関係がある。分子量が大きいほど、メルトインデックスは小さくなり、だが、この関係は必ずしも直線的ではない。最後に、ムーニー粘度(ML1+4@100)を分子量の尺度として使用することができる。好ましいポリマーは、ムーニー粘度が10~135の範囲、より好ましくは25~100の範囲、最も好ましくは30~80の範囲を有するポリマーである。モノマー転化率は典型的には、反応槽の中に挿入されるか、又は、反応槽からの流出流の中に挿入されるプローブを使用して、反応槽から出る反応混合物のGC分析又はIR分光分析によって測定される。

【0029】

驚くべきことに、本発明の金属錯体は、極めて大きい分子量及びアイソタクチシティーを有する、プロピレン又はプロピレン含有モノマー混合物に由来するポリマーを、0.5gポリマー/μg金属を超える触媒効率で製造することができ、従って、分子量分布を犠牲にすることなく分子量を制御するための連鎖移動剤の使用を可能にする。十分な量の連鎖移動剤が好ましくは使用され、その結果、分子量における(30パーセントを超える)実質的な低下が、連鎖移動剤の使用を伴わない比較される重合と比較して生じる。連鎖移動剤が水素であるとき、少なくとも0.01molパーセント(プロピレンに基づく)が使用され、最大で約2molパーセントが使用される。特に驚くべきことは、狭い分子量分布のポリマーを依然としてもたらし、低いレベルのアルモキサン活性化剤を使用しながら、非常にアイソタクチック性のポリマーが、高レベルの連鎖移動剤を用いて調製され得るという事実である。一般には、高レベルの連鎖移動剤を従来の触媒とともに使用することは、広がった分子量分布を有するポリマーの製造をもたらす。

【0030】

金属錯体が、付加重合可能なモノマー（特に、オレフィン）を配位し、挿入し、重合する、空位の配位部位を有する触媒化合物を生じさせるために様々な方式で活性化される。本特許明細書及び添付された特許請求の範囲のために、用語「活性化剤」又は用語「共触媒」は、金属錯体を前記の様式で活性化することができる任意の化合物又は成分又は方法であることが定義される。好適な活性化剤の限定されない例には、中性の金属錯体を触媒活性な化学種に変換することができるルイス酸、非配位性のイオン性活性化剤、イオン化する活性化剤、有機金属化合物、及び前記物質の組合せが含まれる。

【0031】

そのような考えによって縛られることを望まないが、本発明の1つの実施形態では、触媒の活性化は、カチオン性、部分的にカチオン性又は双性イオン性の化学種が、プロトン移動、酸化又は他の好適な活性化方法によって形成されることを伴い得ることが考えられる。本発明は、そのような特定され得るカチオン性、部分的にカチオン性又は双性イオン性の化学種が実際にその活性化方法（これはまた、本明細書では「イオン化」方法又は「イオンの活性化方法」として交換可能に示される）の期間中に生じるか否かにかかわらず操作可能であり、完全に実施可能であることを理解しなければならない。

10

【0032】

イオン化する共触媒は、活性なプロトン、あるいは、イオン化する化合物のアニオンに配位せず、イオン化する化合物のアニオンと会合するか、又は、イオン化する化合物のアニオンに単にゆるく配位するだけである何らかの他のカチオンを含有することができる。そのような化合物が、欧州特許出願公開EP-A-570982、同EP-A-520732、同EP-A-495375、同EP-A-500944、同EP-A-277003及び同EP-A-277004、並びに、米国特許第5,153,157号、同第5,198,401号、同第5,066,741号、同第5,206,197号、同第5,241,025号、同第5,384,299号及び同第5,502,124号に記載される。前記活性化剤の中で好ましいものが、アンモニウムカチオンを含有する塩であり、特に、1又は2のC₁₀₋₄₀アルキル基を含有するトリヒドロカルビル置換アンモニウムカチオン（特に、メチルビス（オクタデシル）アンモニウムカチオン及びメチルビス（テトラデシル）アンモニウムカチオン）と、非配位性アニオン（特に、テトラキス（ペルフルオロ）アリールポラートアニオン、特に、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポラート）とを含有する塩である。そのようなカチオンは、長さが異なるヒドロカルビル基の混合を含むことができることがさらに理解される。例えば、2つのC₁₄アルキル基、C₁₆アルキル基又はC₁₈アルキル基と、1つのメチル基との混合を含む市販の長鎖アミンに由来するプロトン化されたアンモニウムカチオン。そのようなアミンが、Chemtura Corp. から Kemamine（商標）T9701の商品名で入手可能であり、Akzo-Nobel から Armeen（商標）M2HTの商品名で入手可能である。最も好ましいアンモニウム塩型活性化剤がメチルジ（C₁₄₋₂₀アルキル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポラートである。

20

30

【0033】

活性なプロトンを含むせず、しかし、活性な触媒組成物を形成することができるイオン化するイオン性化合物（例えば、前記非配位性アニオンのフェロセニウム塩）を使用する活性化方法もまた、本明細書における使用のために意図され、欧州特許出願公開EP-A-426637、同EP-A-573403及び米国特許第5,387,568号に記載される。配位子基（特に、ヒドロカルビル配位子）を引き抜くことができ、それにより、金属錯体のカチオン性誘導体のための非配位性の対アニオンを形成することができる強いルイス酸の使用もまた含まれる（特に、トリス（ペルフルオロ）アリールポラート化合物、例えば、トリス（ペンタフルオロフェニル）ポラート）。

40

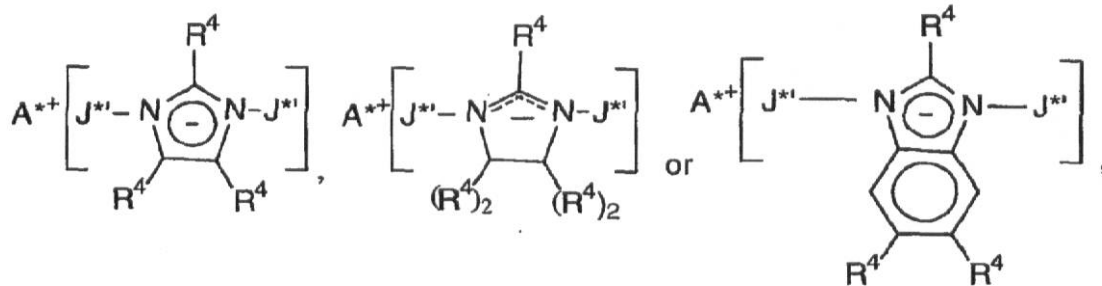
【0034】

拡張型アニオンと一般には呼ばれ、さらには米国特許第6,395,671号に開示される非配位性アニオンを含む一群の共触媒を、本発明の金属錯体をオレフィン重合のため

50

に活性化するために好適に用いることができる。一般に、これらの共触媒（これらは、イミダゾリドアニオン、置換イミダゾリドアニオン、イミダゾリニドアニオン、置換イミダゾリニドアニオン、ベンゾイミダゾリドアニオン又は置換ベンゾイミダゾリドアニオンを有する共触媒によって例示される）は下記のように表すことができる。

【化 3】



10

式中、

A^{*+} はカチオン（特に、プロトン含有カチオン）であり、好ましくは、1又は2の C_{10-40} アルキル基を含有するトリヒドロカルビルアンモニウムカチオンであり、特に、メチルジ（ C_{14-20} アルキル）アンモニウムカチオンであり、

R^4 は独立して、それぞれの存在が、水素、あるいは、水素を除いて30個までの原子を有するハロ基、ヒドロカルビル基、ハロカルビル基、ハロヒドロカルビル基、シリルヒドロカルビル基又はシリル基（モノ（ヒドロカルビル）シリル基、ジ（ヒドロカルビル）シリル基及びトリ（ヒドロカルビル）シリル基を含む）であり、好ましくは、 C_{1-20} アルキルであり、

20

J^{*+} はトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン又はトリス（ペンタフルオロフェニル）アルマンである。

【0035】

これらの触媒活性化剤の例には、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）イミダゾリド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-2-ウンデシルイミダゾリド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-2-ヘプタデシルイミダゾリド、

30

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-4,5-ビス（ウンデシル）イミダゾリド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-4,5-ビス（ヘプタデシル）イミダゾリド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）イミダゾリニド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-2-ウンデシルイミダゾリニド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-2-ヘプタデシルイミダゾリニド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-4,5-ビス（ウンデシル）イミダゾリニド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-4,5-ビス（ヘプタデシル）イミダゾリニド、

40

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-5,6-ジメチルベンゾイミダゾリド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン）-5,6-ビス（ウンデシル）ベンゾイミダゾリド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）イミダゾリド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）-2-ウンデシルイミダゾリド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）-2-ヘプタデシルイミダゾリド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）-4,5-ビス（ウンデシル）イミダゾリド、

ビス（トリス（ペンタフルオロフェニル）アルマン）-4,5-ビス（ヘプタデシル）イミダゾリド、

50

ビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)アルマン)イミダゾリニド、
 ビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)アルマン) - 2 - ウンデシルイミダゾリニド、
 ビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)アルマン) - 2 - ペプタデシルイミダゾリニド
 、ビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)アルマン) - 4 , 5 - ビス(ウンデシル)イ
 ミダゾリニド、ビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)アルマン) - 4 , 5 - ビス(ヘ
 プタデシル)イミダゾリニド、
 ビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)アルマン) - 5 , 6 - ジメチルベンゾイミダゾ
 リド及び
 ビス(トリス(ペンタフルオロフェニル)アルマン) - 5 , 6 - ビス(ウンデシル)ベン
 ゾイミダゾリド
 のトリヒドロカルビルアンモニウム塩、特に、それらのメチルジ(C₁₄₋₂₀アルキル)ア
 ンモニウム塩が含まれる。

10

【0036】

他の活性化剤には、PCT公開WO98/07515に記載される活性化剤、例えば、
 トリス(2, 2', 2''-ノナフルオロピフェニル)フルオロアルミナートなどが含まれ
 る。活性化剤の組合せもまた本発明によって意図される。例えば、組合せでのアルモキサ
 ン及びイオン化する活性化剤、例えば、欧州特許出願公開EP-A-0573120、P
 CT公開WO94/07928及び同WO95/14044、並びに、米国特許第5, 1
 53, 157号及び同第5, 453, 410号を参照のこと。WO98/09996は、
 触媒化合物を、過塩素酸塩、過ヨウ素酸塩及びヨウ素酸塩(それらの水和物を含む)によ
 り活性化することを記載する。WO99/18135は有機ポロアルミニウム活性化剤の
 使用を記載する。欧州特許出願公開EP-A-781299は、シリリウム塩を非配位性
 の適合可能なアニオンとの組合せで使用することを記載する。触媒化合物を活性化するた
 めの他の活性化剤又は方法が、例えば、米国特許第5, 849, 852号、同第5, 85
 9, 653号、同第5, 869, 723号、欧州特許出願公開EP-A-615981及
 びPCT公開WO98/32775に記載される。

20

【0037】

別の好適な一群の有機金属活性化剤又は共触媒がアルモキサンであり、これはまた、ア
 ルキルアルミノキサンとして示される。アルモキサンは、付加重合触媒を調製するために
 メタロセン型の触媒化合物とともに使用される周知の活性化剤である。アルモキサン及び
 修飾アルモキサンを調製するための様々な方法が存在し、それらの限定されない例が、米
 国特許第4, 665, 208号、同第4, 952, 540号、同第5, 091, 352号
 、同第5, 206, 199号、同第5, 204, 419号、同第4, 874, 734号、
 同第4, 924, 018号、同第4, 908, 463号、同第4, 968, 827号、同
 第5, 308, 815号、同第5, 329, 032号、同第5, 248, 801号、同第
 5, 235, 081号、同第5, 157, 137号、同第5, 103, 031号、同第5
 , 391, 793号、同第5, 391, 529号、同第5, 693, 838号、同第5,
 731, 253号、同第5, 731, 451号、同第5, 744, 656号、欧州特許出
 願公開EP-A-561476、同EP-A-279586及び同EP-A-59421
 8、並びに、PCT公開WO94/10180に記載される。好ましいアルモキサンがル
 イス酸修飾アルモキサンであり、特に、トリ(C₃₋₆)アルキルアルミニウム修飾メチル
 アルモキサンであり、トリ(イソブチル)アルミニウム修飾メタアルモキサン(これはA
 kz o N o b e l , I n c . からMMAO-3Aとして市販される)又はトリ(n-オ
 クチル)アルミニウム修飾メタアルモキサン(これはA k z o N o b e l , I n c . か
 らMMAO-12として市販される)が含まれる。

30

40

【0038】

アルモキサン又は修飾アルモキサンを本発明の方法において活性化剤又は第3の成分と
 して使用することは本発明の範囲内である。すなわち、この化合物は、中性又はイオン性
 のいずれかで、単独で、又は、他の活性化剤との組合せで使用することができる(例えば
 、トリ(アルキル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート化合物

50

、トリスペルフルオロアール化合物、W O 9 8 / 4 3 9 8 3 に開示されるようなポリハロゲン化ヘテロポランアニオン、及びこれらの組合せ)。第3の成分として使用されるとき、用いられるアルモキサン量は一般には、単独で用いられるときに金属錯体を効果的に活性化するために必要な量よりも少ない。本実施形態では、そのような考えによって縛られることを望まないが、アルモキサンは実際の触媒活性化に著しく寄与していないことが考えられる。前記にもかかわらず、活性化方法におけるアルモキサンの何らかの関与は必ずしも除外されないことを理解しなければならない。

【0039】

好適なアルモキサンには、ポリマー状又はオリゴマー状のアルモキサン、特に、メチルアルモキサン(MAO)、同様にまた、ルイス酸修飾アルモキサン、特に、1個~10個の炭素をそれぞれのヒドロカルビル基又はハロゲン化ヒドロカルビル基に有するトリヒドロカルビルアルミニウム修飾アルモキサン、ハロゲン化トリ(ヒドロカルビル)アルミニウム修飾アルモキサン、又は、ハロゲン化トリ(ヒドロカルビル)ボロン修飾アルモキサンが含まれる。そのような活性化共触媒は以前には、米国特許第6,214,760号、同第6,160,146号、同第6,140,521号及び同第6,696,379号並びにその他において開示される。好ましいルイス酸修飾アルモキサン化合物が、10モルパーセント~30モルパーセント、好ましくは15モルパーセント~25モルパーセントの*i*-ブチル含有量、及び10モルパーセント~20モルパーセント、好ましくは12モルパーセント~18モルパーセントの*n*-オクチル含有量をそれぞれ含有するトリ(*i*-ブチル)アルミニウム修飾メタアルモキサン及びトリ(*n*-オクチル)アルミニウム修飾メタアルモキサンである(前記モルパーセントは総アルキル配位子含有量に基づく)。アルモキサン活性化剤又はルイス酸修飾アルモキサン活性化剤は好ましくは、20~200、より好ましくは20~150、最も好ましくは20~80の共触媒:触媒のモル比で利用される。

10

20

【0040】

高い触媒効率を維持しながら、比較的低いレベルのアルモキサン共触媒又はルイス酸修飾アルモキサン共触媒で活性化され得るので、本発明のジルコニウム錯体は、得られるポリマーにおける長鎖分岐形成と一緒に、得られるポリマーにおける共触媒副生成物の低下したレベルを達成することができる。このことは、結果として、ポリマーが、要求の厳しい用途(例えば、高い透明性又は低い誘電率を必要とする用途)において用いられることを可能にする。

30

【0041】

好ましい実施形態において、本方法は、プロピレン、場合により、エチレン、並びにさらに場合により、共役ジオレフィン又は非共役ジオレフィンを、高いプロピレン転化条件(85パーセント超、好ましくは90パーセント超)の下での、120~250の温度、好ましくは130~250の温度における連続溶液重合条件の下において、第4族金属錯体、及び第4族金属の1モルあたり10モル~200モルのアルモキサンを使用して重合して、重合形態において、70パーセント~100パーセント、好ましくは80パーセント~100パーセントのプロピレン、30パーセント~0パーセント、好ましくは20パーセント~0パーセントのエチレン、及び0パーセント~10パーセント、好ましくは0パーセント~8パーセント、より好ましくは0パーセント~7.5パーセントのジエンを含むポリマーを調製することを含む。

40

【0042】

一般に、モノマー転化率は、反応槽の内容物を測定することによって、又は、反応槽から出る流出物の代表的な流れを測定することによって求めることができる。モノマー濃度を求めるための好適な方法には、反応槽の内容物に挿入されるプローブ、又は、その好適なサンプルを使用する赤外分光法が含まれる。1つの好適な技術では、フーリエ変換近赤外分光法(F T N I R)が使用される。反応槽の固形物含有量が、生成したポリマー(固体)に基づいて計算され、あるいは、反応槽の固形物含有量はまた、反応槽の内容物の粘度測定又は密度測定の使用によって直接に測定することができる。

50

【0043】

多段反応槽重合方法を本発明において好適に用いることができる。例には、特に、米国特許第3,914,342号に開示されるようなシステムが含まれる。多数の反応槽を連続して、又は、並行して操作することができ、本発明による少なくとも1つの触媒組成物がこれらの反応槽の少なくとも1つにおいて用いられる。1つ又は両方の反応槽はまた、異なるモノマー取り込み能及び/又は異なる分子量形成能を有する少なくとも2つの触媒を含有することができる。1つの実施形態において、比較的大きい分子量の生成物(100,000~1,000,000超の M_w 、より好ましくは、200,000~500,000の M_w)が形成され、一方で、第2の反応槽では、比較的低い分子量の生成物(2,000~300,000の M_w)が形成される。これらの反応槽生成物はともに、類似するか、又は異なる密度及び/又はエラストマー含有量を有することができる。最終的な生成物は、2つ以上のポリマー生成物の均一な混合をもたらすために揮発物除去の前に一緒にされるこれら2つの反応槽流出物の混合物である。別の実施形態において、1つの反応槽を、高分子量のプロピレンホモポリマーを調製するために使用することができ、一方で、第2の反応槽が、プロピレン及びエチレンのコポリマー、あるいは、プロピレン、エチレン及び1又はそれ以上のジエンのインターポリマーを調製するために用いられる。そのような二重反応槽プロセスは、衝撃改質生成物、又は、目的に合わせて調節された性質を有する生成物の調製を可能にする。1つの実施形態において、反応槽が連続してつなぐれ、すなわち、第1の反応槽からの流出物が第2の反応槽に装入され、新鮮なモノマー、溶媒及び/又は水素が、場合により、第2の反応槽に加えられる。反応槽の条件は、第2の反応槽で生成したポリマーに対する、第1の反応槽で生成したポリマーの重量比が理想的には、5:95~95:5の範囲にあるように調節される。前記の二重反応槽プロセスは、広がった分子量分布又は多分散度指数(PDI)を有するポリマーを製造することができる。前記の様式で作製される好ましいポリマーは、PDIが2.8~10.0であり、より好ましくは3.0~7.0である。

10

20

【0044】

さらなる実施形態において、連続して操作される2つの反応槽の第1の反応槽を含めて、重合方法における反応槽の1つは不均一型チーグラータ触媒又はクロム含有触媒(例えば、当分野では公知である数多くのそのような触媒の1つ)を含有する。チーグラータ触媒の例には、 $MgCl_2$ に担持されるチタン系触媒が含まれるが、これに限定されず、加えて、少なくとも1つのアルミニウム-アルキル結合を含有するアルミニウムの化合物が含まれる。好適なチーグラータ触媒及びその調製には、米国特許第4,612,300号、同第4,330,646号及び同第5,869,575号に開示されるチーグラータ触媒及びその調製が含まれるが、これらに限定されない。好適なクロム系触媒が、米国特許第4,981,927号、同第4,835,219号、同第4,564,660号、同第4,173,548号、同第3,953,413号及びその他において開示されるクロム系触媒である。

30

【0045】

単一反応槽の多触媒プロセスもまた、本発明において有用である。1つの実施形態において、2つ以上の触媒が、本明細書に開示される高いモノマー転化条件において単一の反応槽に導入される(この場合、それぞれの触媒が本質的に、異なるポリマー生成物をもたらす)。1つの実施形態において、比較的大きい分子量の生成物(100,000~1,000,000超の M_w 、より好ましくは、200,000~500,000の M_w)が一方の触媒から形成され、その一方で、比較的低い分子量の生成物(2,000~300,000の M_w)が他方の触媒から形成される。これらの触媒組成物はともに、類似するポリマー形成能又は異なるポリマー形成能を有することができ、それらの少なくとも1つが、本明細書に示されるような金属錯体を含む。得られるポリマーは、単一反応槽において用いられる2つの触媒の比率に依存する性質を有する。ポリマー分子量、モノマー取り込み能、プロセス、及びそのような生成物のための触媒比率の好適な組合せが、米国特許第6,924,342号に開示される。チーグラータ触媒を含む他のオレフィン重合触

40

50

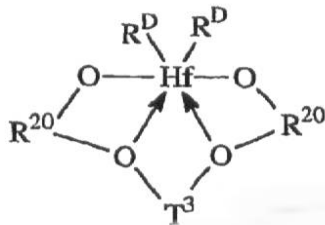
媒との本発明の触媒組成物の特異な適合性のために、第2の触媒組成物は、本明細書に開示されるような金属錯体、メタロセン又は他の結合配位子基含有金属錯体（制約された幾何学の金属錯体を含む）、あるいは、多価ヘテロ原子配位子基含有金属錯体、特に、多価のピリジルアミン系錯体又はイミダゾリルアミン系錯体、及び四座の酸素により結合するビフェニルフェノール系第4族金属錯体を含むことができる。

【0046】

金属錯体

本発明に従って使用される好適な金属錯体には、下記式に対応する化合物が含まれる。

【化4】



10

式中、

R^{20} は独立して、それぞれの存在が、水素を除いて5個～20個の原子を含有する二価の芳香族基又は不活性に置換された芳香族基である；

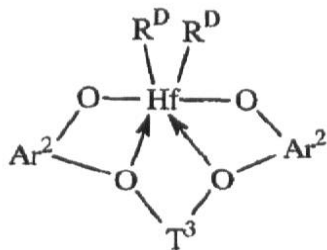
T^3 は、水素を除いて3個～20個の原子を有する二価の炭化水素基又はシラン基、あるいは、その不活性に置換された誘導体である；及び

R^D は独立して、それぞれの存在が、水素を除いて1個～20個の原子を有する一価の配位子基であるか、又は、2つの R^D 基は一緒になって、水素を除いて1個～20個の原子を有する二価の配位子基である。

【0047】

好ましくは、そのような錯体は下記式に対応する。

【化5】



30

式中、

Ar^2 は独立して、それぞれの存在が、水素を除いて6個～20個の原子を有するアリーレン基、アルキル置換アリーレン基、アリール置換アリーレン基、アルコキシ置換アリーレン基もしくはアミノ置換アリーレン基、又は、いずれかの置換基の任意の原子である；

T^3 は、水素を除いて3個～20個の原子を有する二価の炭化水素架橋基であり、好ましくは、酸素原子を隔てる少なくとも3個の炭素原子を有する二価の置換又は非置換の C_{3-6} 脂肪族基、シクロ脂肪族基又はビス(アルキレン)置換シクロ脂肪族基である；及び

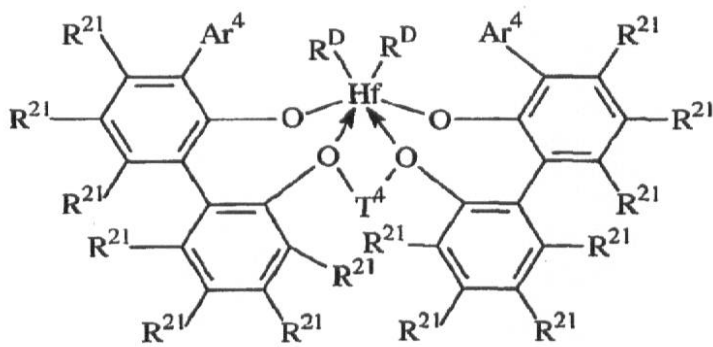
R^D は独立して、それぞれの存在が、水素を除いて1個～20個の原子を有する一価の配位子基であるか、又は、2つの R^D 基は一緒になって、水素を除いて1個～40個の原子を有する二価の配位子基である。

【0048】

本明細書における使用のために好適な金属錯体のより好ましい例には、下記式の化合物が含まれる。

40

【化6】



10

式中、

Ar^4 は独立して、それぞれの存在が、 C_{6-20} アリール又はその不活性に置換された誘導体であり、特に、3,5-ジ(イソプロピル)フェニル、3,5-ジ(イソブチル)フェニル、ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル、ナフチル、アントラセン-5-イル、1,2,3,4,6,7,8,9-オクタヒドロアントラセン-5-イルである；

T^4 は独立して、それぞれの存在が、プロピレン-1,3-ジイル基、ビス(アルキレン)シクロヘキサン-1,2-ジイル基、あるいは、それぞれが20個までの炭素を有する1個~5個のアルキル置換基、アリール置換基又はアラルキル置換基により置換されるそれらの不活性に置換された誘導体である；

20

R^{21} は独立して、それぞれの存在が、水素、ハロ、水素を除いて50個までの原子を有するヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、アルコキシ又はアミノである；及び

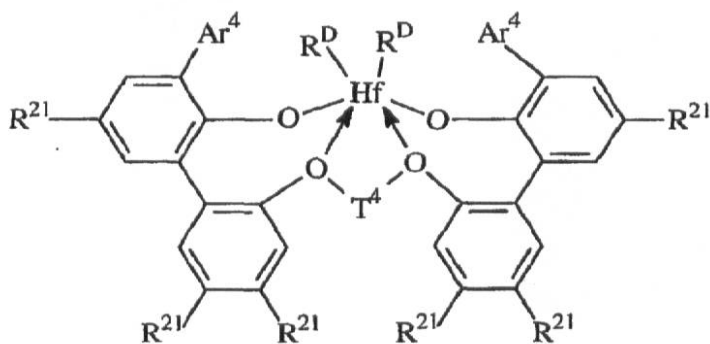
R^D は独立して、それぞれの存在が、ハロ、又は、水素を除いて20個までの原子を有するヒドロカルビル基又はトリヒドロカルビルシリル基であるか、あるいは、2つの R^D 基は一緒になって、水素を除いて40個までの原子を有する二価のヒドロカルビレン基、ヒドロカルバジイル基又はトリヒドロカルビルシリル基である。

【0049】

特に好ましい金属錯体が下記式の化合物である。

30

【化7】



40

式中、

Ar^4 は独立して、それぞれの存在が、3,5-ジ(イソプロピル)フェニル、3,5-ジ(イソブチル)フェニル、ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル又はアントラセン-5-イルである；

R^{21} は独立して、それぞれの存在が、水素、ハロ、水素を除いて50個までの原子を有するヒドロカルビル、トリヒドロカルビルシリル、トリヒドロカルビルシリルヒドロカルビル、アルコキシ又はアミノである；

T^4 はプロパン-1,3-ジイル又はビス(メチレン)シクロヘキサン-1,2-ジイルである；及び

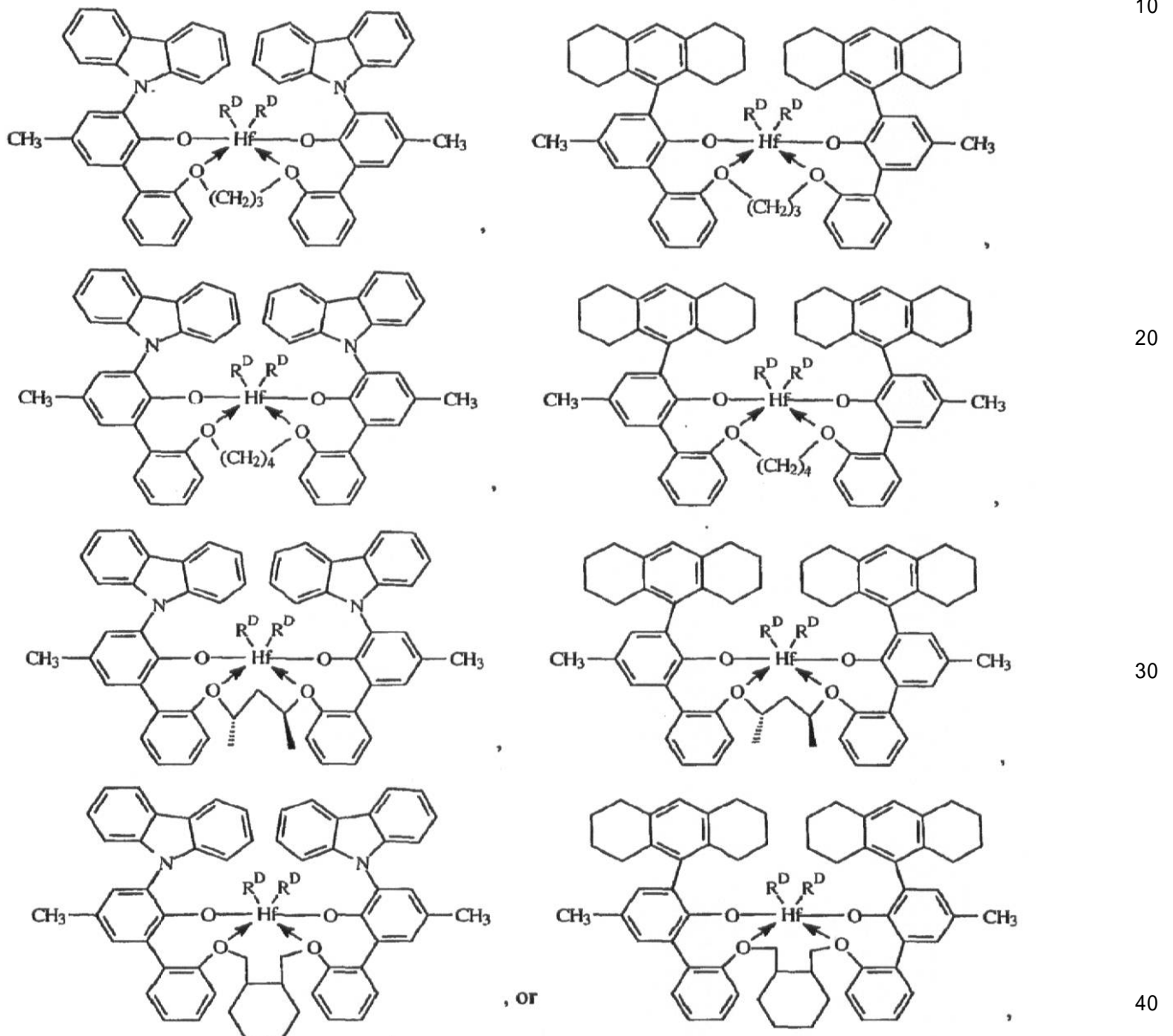
50

R^D は独立して、それぞれの存在が、八口、又は、水素を除いて20個までの原子を有するヒドロカルビル基又はトリヒドロカルビルシリル基であるか、あるいは、2つの R^D 基は一緒になって、水素を除いて40個までの原子を有するヒドロカルビレン基、ヒドロカルバジイル基又はヒドロカルビルシランジイル基である。

【0050】

本発明による最も非常に好ましい金属錯体は下記式に対応する。

【化8】



式中、 R^D は独立して、それぞれの存在が、クロロ、メチル又はベンジルである。

【0051】

好適な金属錯体の具体的な例が下記の化合物である。

A) ビス((2-オキソイル-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-オクタヒドロアントラセン-5-イル)-5-(メチル)フェニル)-2-フェノキシ)-1,3-プロパンジイルハフニウム(IV)ジメチル、
 ビス((2-オキソイル-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-オクタヒドロアントラセン-5-イル)-5-(メチル)フェニル)-2-フェノキシ)-1,3-プロパン

アントラセン - 5 - イル) - 5 - (メチル)フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - メチレンtrans - 1, 2 - シクロヘキサンジールハフニウム (IV) ジメチル、
 ビス((2 - オキソイル - 3 - (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル) - 5 - (メチル)フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - メチレンtrans - 1, 2 - シクロヘキサンジールハフニウム (IV) ジクロリド、
 ビス((2 - オキソイル - 3 - (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 - オクタヒドロアントラセン - 5 - イル) - 5 - (メチル)フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - メチレンtrans - 1, 2 - シクロヘキサンジールハフニウム (IV) ジベンジル、
 ビス((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル)フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - メチレンtrans - 1, 2 - シクロヘキサンジールハフニウム (IV) ジメチル、
 ビス((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル)フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - メチレンtrans - 1, 2 - シクロヘキサンジールハフニウム (IV) ジクロリド、及び
 ビス((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル)フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - メチレンtrans - 1, 2 - シクロヘキサンジールハフニウム (IV) ジベンジル。

10

【0052】

前記金属錯体は好都合には、遷移金属の供給源及び中性の多官能性配位子供給源を伴う標準的な金属化手法及び配位子交換手法によって調製することができる。用いられる技術は、米国特許第6, 827, 976号及び米国特許出願公開第2004/0010103号並びにその他において開示される技術と同じであるか、又は類似している。

20

【0053】

金属錯体は、共触媒との組合せによる活性な触媒組成物を形成するために活性化される。活性化は、反応混合物の他の成分の存在を伴って、又は、そのような存在を伴うことなく、触媒組成物を反応槽に加える前に行うことができ、あるいは、金属錯体及び活性化共触媒を別々に反応槽に加えることによりその場で行うことができる。

【0054】

モノマー

本明細書において使用される好適なオレフィン混合物には、エチレン、1又はそれ以上のC₃₋₃₀ - オレフィン及び1又はそれ以上の共役ジエン又は非共役ジエンの混合物が含まれる。好適な - オレフィンモノマーには、プロピレン、イソブチレン、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 - ノネン、1 - デセン及び1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、1 - オクタデセン、1 - エイコセン、3 - メチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、4, 6 - ジメチル - 1 - ヘプテン、並びに、ビニルシクロヘキサンが含まれるが、これらに限定されない。

30

【0055】

本明細書において使用される好適なジエンには、6個～15個の炭素原子を有する直鎖炭化水素ジエン、分岐鎖炭化水素ジエン、環状炭化水素ジエン及び多環状炭化水素ジエンが含まれる。好適な非共役ジエンの例には、直鎖の非環状ジエン、例えば、1, 4 - ヘキサジエン、1, 6 - オクタジエン、1, 7 - オクタジエン、1, 9 - デカジエン、分岐鎖の非環状ジエン、例えば、5 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン、3, 7 - ジメチル - 1, 6 - オクタジエン、3, 7 - ジメチル - 1, 7 - オクタジエン、並びに、ジヒドロミリセン及びジヒドロシネンの混合異性体、単環の脂環状ジエン、例えば、1, 3 - シクロペンタジエン、1, 4 - シクロヘキサジエン、1, 5 - シクロオクタジエン及び1, 5 - シクロドデカジエン、並びに、多環の脂環状の縮合環ジエン及び架橋環ジエン、例えば、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ - (2, 2, 1) - ヘプタ - 2, 5 - ジエン、アルケニルノルボルネン、アルキリデンノルボルネン、シクロアルケニルノルボルネン及びシクロアルキリデンノルボルネン(例えば、

40

50

5 - メチレン - 2 - ノルボルネン (MNB)、5 - プロピニル - 2 - ノルボルネン、5 - イソプロピリデン - 2 - ノルボルネン、5 - (4 - シクロペンテニル) - 2 - ノルボルネン、5 - シクロヘキシリデン - 2 - ノルボルネン、5 - ビニル - 2 - ノルボルネン及びノルボルナジエン)が含まれるが、これらに限定されない。EPDMを調製するために典型的に使用されるジエンのなかで、特に好ましいジエンが、1, 4 - ヘキサジエン (HD)、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン (ENB)、5 - ビニリデン - 2 - ノルボルネン (VNB)、5 - メチレン - 2 - ノルボルネン (MNB)及びジシクロペンタジエン (DCPD)である。最も特に好ましいジエンが5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン (ENB)である。

【0056】

一般に、重合は、オレフィンの溶液重合反応について先行技術において周知である条件で達成することができる。好ましい重合温度は80 ~ 250 であり、より好ましくは100 ~ 200 である。好ましい重合圧力は大気圧 ~ 3000 気圧 (100 kPa ~ 300 MPa) であり、より好ましくは1 MPa ~ 10 MPaである。ほとんどの重合反応において、用いられる触媒：重合可能な化合物のモル比は 10^{-12} : 1 ~ 10^{-1} : 1 であり、より好ましくは 10^{-11} : 1 ~ 10^{-5} : 1 である。非常に望ましくは、反応は連続溶液重合条件の下で行われ、すなわち、モノマーが、溶液重合条件の下で操作される反応槽に連続して加えられ、重合した生成物が連続的又は半連続的に取り出され、回収され、又は、第2の反応槽に送られる条件の下で行われる。

【0057】

望ましくは、重合混合物は脂肪族又は脂環族の液体希釈剤を含む。そのような脂肪族又は脂環族の液体希釈剤の例には、直鎖炭化水素及び分岐鎖炭化水素、例えば、イソブタン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン及びこれらの混合物、脂環族炭化水素、例えば、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン及びこれらの混合物、並びに、ペルフルオロ炭化水素、例えば、ペルフルオロ C_{4-10} アルカンなどが含まれる。少量の芳香族炭化水素 (例えば、トルエン、エチルベンゼン又はキシレン) を同様に含むことができ、しかし、これらは好ましくない。前記希釈剤の混合物もまた好適である。好ましい液体希釈剤は、Exxon Mobil Corporationから入手可能なIsopar (商標) Eの商品名で市販される、118 の蒸留 (ASTM D86) IBP、137 の蒸留 (ASTM D86) 乾点及び0.72 の比重 (15.6、ASTM D1250) を有する水素化されたオリゴマー状脂肪族炭化水素混合物である。

【0058】

本方法における分子量制御剤又は連鎖移動剤の使用が望まれる。そのような分子量制御剤の例には、水素、トリアルキルアルミニウム化合物、又は、他の公知な連鎖移動剤が含まれる。水素が非常に好ましい分子量制御剤又は連鎖移動剤である。本発明を使用することの具体的な利点は、(反応条件に依存して)狭い分子量分布のエチレン / - オレフィンインターポリマーを製造することができることである。好ましいポリマーは、 M_w / M_n が3.0未満であり、より好ましくは2.6未満である。そのような狭い分子量分布のポリマー生成物は、低下したレベルの抽出分及び金属価と同様に、改善された引張り強度特性のために非常に望ましい。

【0059】

本発明の範囲をいかなる点においても限定することはないが、本発明の重合方法を実施するための1つの手段は下記の通りである。攪拌型タンク反応槽において、重合されるモノマーが任意の溶媒又は希釈剤と一緒に連続的に導入される。反応槽は、任意の溶媒又は希釈剤及び溶解したポリマーと一緒にモノマーから実質的になる液相を含有する。触媒並びに共触媒及び場合により、連鎖移動剤が反応槽の液相又はその任意の再循環された部分に連続的又は断続的に導入される。反応槽の温度を、溶媒 / モノマー比、触媒添加速度を調節することによって、同様にまた、冷却用又は加熱用のコイル、ジャケット又は両方の使用によって制御することができる。重合速度が触媒添加速度によって制御される。圧力

10

20

30

40

50

がモノマーの流速及び揮発性成分の分圧によって制御される。ポリマー生成物のエチレン含有量が反応槽におけるエチレン対コモナーの比率によって決定され、そのような比率は、反応槽へのこれらの成分のそれぞれの供給速度を操作することによって制御される。ポリマー生成物の分子量は、場合により、他の重合変数（例えば、温度、モノマー濃度、又は、前記の連鎖移動剤の流速など）を制御することによって制御される。反応槽から出るとき、流出物は触媒失活剤（例えば、水、蒸気又はアルコールなど）と接触させられる。ポリマー溶液は場合により、加熱され、ポリマー生成物が、ガス状モノマー、並びに、残留する溶媒又は希釈剤を減圧下で流し去ることによって、必要ならば、さらなる揮発分除去を揮発分除去用エクストルーダーなどの設備において行うことによって回収される。連続方法において、反応槽における触媒及びポリマーの平均滞留時間は一般には5分～8時間であり、好ましくは10分～6時間である。

10

【0060】

代替として、前記重合は、連続ループ反応槽において、その異なる領域の間で確立される、モノマー、コモナー、触媒又は共触媒の勾配を伴って、又は伴うことなく行うことができ、場合により、触媒及び/又は連鎖移動剤の別々の添加が付随し、断熱的もしくは非断熱的な溶液重合条件、又は、前記反応槽条件の組合せの下において操作される。好適なループ反応槽の例、及びそれらとともに使用される様々な好適な操作条件が、米国特許第5,977,251号、同第6,319,989号及び同第6,683,149号に見出される。

20

【0061】

具体的な実施形態

下記の実施形態が、添付された特許請求の範囲についての具体的な開示のために提供される。

【0062】

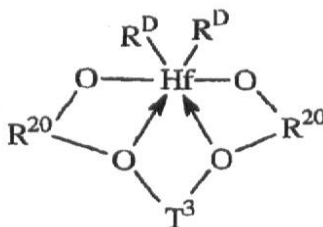
1. プロピレン、場合により、エチレン、並びにさらに場合により、1又はそれ以上の C_{4-30} -オレフィン及び/又は1又はそれ以上の共役ジエンもしくは非共役ジエンを、高分子量のポリマー又はインターポリマーを調製するための連続溶液重合条件の下で重合するための方法であって、多価アリールオキシエーテルのハフニウム錯体を含む触媒組成物の存在下で重合を行うことを含む方法。

30

【0063】

2. 金属錯体が、下記式、

【化9】



40

(式中、

R^{20} は独立して、それぞれの存在が、水素を除いて5個～20個の原子を含有する二価の芳香族基又は不活性に置換された芳香族基である；

T^3 は、水素を除いて3個～20個の原子を有する二価の炭化水素基又はシラン基、あるいは、その不活性に置換された誘導体である；及び

R^D は独立して、それぞれの存在が、水素を除いて1個～20個の原子を有する一価の配位子基であるか、又は、2つの R^D 基は一緒になって、水素を除いて1個～20個の原子を有する二価の配位子基である)；及び

120～250の温度及び100kPa～300MPaの圧力での活性化共触媒に対応する、実施形態1に記載の方法。

【0064】

50

3. プロピレン及びエチレンが、85重量パーセント～98重量パーセントのプロピレンを含有し、50,000g/mol以上のMwを有するプロピレン/エチレンコポリマーを形成するために重合される、実施形態1に記載の方法。

【0065】

4. 130～250の温度で操作され、反応槽におけるプロピレン濃度が8パーセント以下であり、反応混合物の固形物含有量が15パーセント以上である連続溶液重合方法である、実施形態1に記載の方法。

【0066】

5. 重合温度が130～200である、実施形態4に記載の方法。

【0067】

6. 重合の操作条件下において、未反応のモノマーが反応混合物の再循環の前に反応混合物の残留溶媒から分離されない、実施形態1に記載の方法。

【0068】

7. プロピレン転化率が少なくとも75molパーセントである、実施形態1に記載の方法。

【0069】

8. プロピレン及びエチレンから本質的になるモノマー混合物が重合される、実施形態1に記載の方法。

【0070】

9. 共触媒が、20:1～150:1の、Hfに基づくモル比を提供するための量で存在するアルモキサンである、実施形態1に記載の方法。

【0071】

10. アルモキサンがトリ(イソブチル)アルミニウム修飾メタアルモキサン又はトリ(n-オクチル)アルミニウム修飾メタアルモキサンである、実施形態9に記載の方法。

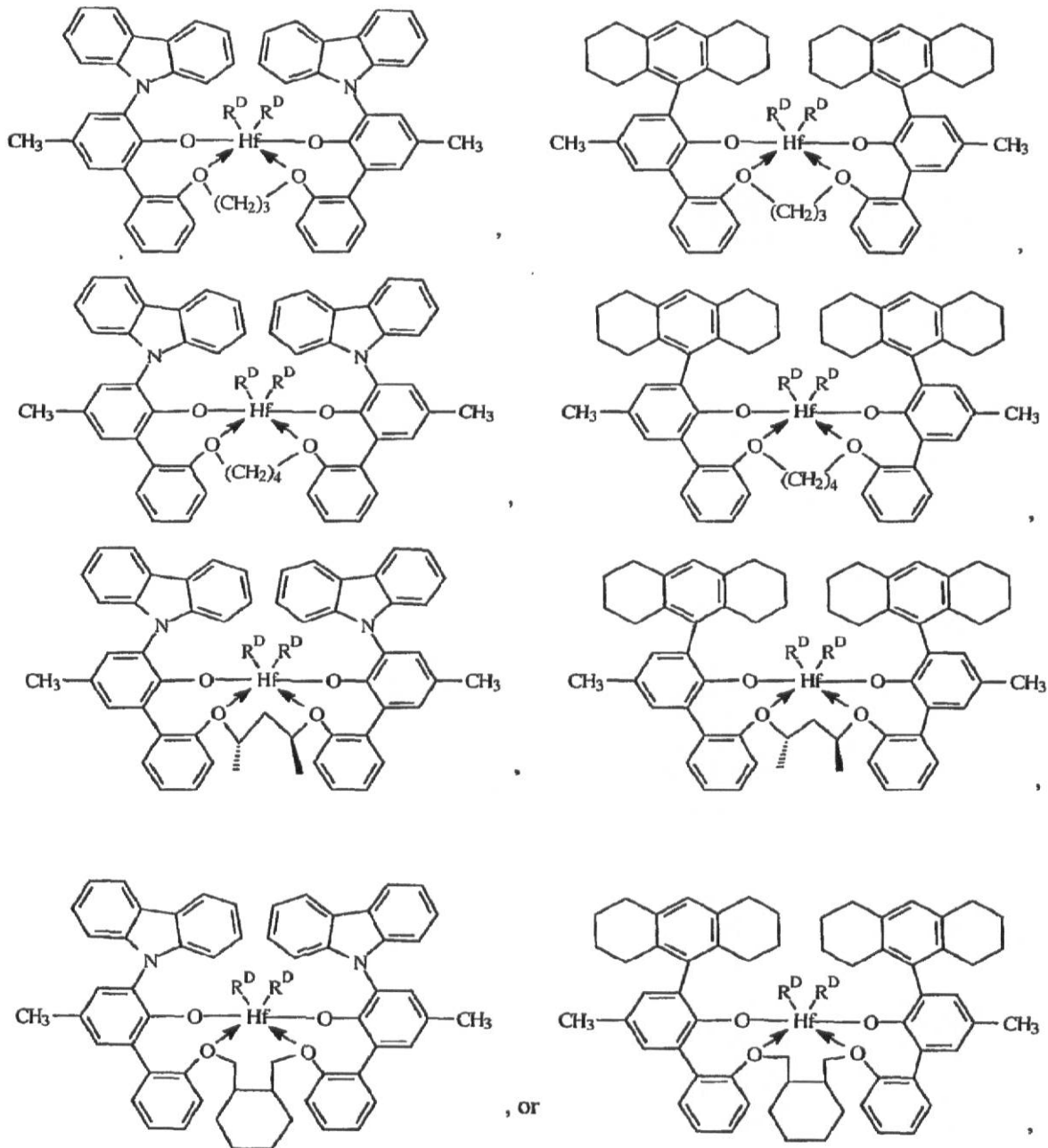
【0072】

11. 金属錯体が、下記式、

10

20

【化 1 0】



10

20

30

(式中、R^Dは独立して、それぞれの存在が、クロロ、メチル又はベンジルである)の1つに対応する、実施形態1~10のいずれか1つに記載の方法。

【0073】

12. 金属錯体が、下記の錯体、

- A) ビス((2-オキソイル-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-オクタヒドロアントラセン-5-イル)-5-(メチル)フェニル)-2-フェノキシ)-1,3-プロパンジールハフニウム(IV)ジメチル、
 ビス((2-オキソイル-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-オクタヒドロアントラセン-5-イル)-5-(メチル)フェニル)-2-フェノキシ)-1,3-プロパンジールハフニウム(IV)ジクロリド、
 ビス((2-オキソイル-3-(1,2,3,4,6,7,8,9-オクタヒドロアントラセン-5-イル)-5-(メチル)フェニル)-2-フェノキシ)-1,3-プロパンジールハフニウム(IV)ジベンジル、
 ビス((2-オキソイル-3-(ジベンゾ-1H-ピロール-1-イル)-5-(メチル)フェニル)-2-フェノキシ)-1,3-プロパンジールハフニウム(IV)ジメチル

40

50

ラセン - 5 - イル) - 5 - (メチル)フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - メチレン *trans* - 1, 2 - シクロヘキサンジールハフニウム (IV) ジベンジル、
 ビス((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル)フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - メチレン *trans* - 1, 2 - シクロヘキサンジールハフニウム (IV) ジメチル、
 ビス((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル)フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - メチレン *trans* - 1, 2 - シクロヘキサンジールハフニウム (IV) ジクロリド、及び
 ビス((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル)フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - メチレン *trans* - 1, 2 - シクロヘキサンジールハフニウム (IV) ジベンジル
 からなる群より選択される、実施形態 11 に記載の方法。

10

【0074】

本発明は、具体的に開示されておらず、多段階重合システム設計における任意の他の好適な反応又は方法と組み合わせることができる任意の成分の不在下で操作可能であることが理解される。下記の実施例は、本発明をさらに例示するために提供され、限定として解釈してはならない。異なることが述べられない限り、すべての部及び百分率は重量基準で表される。

【実施例】

【0075】

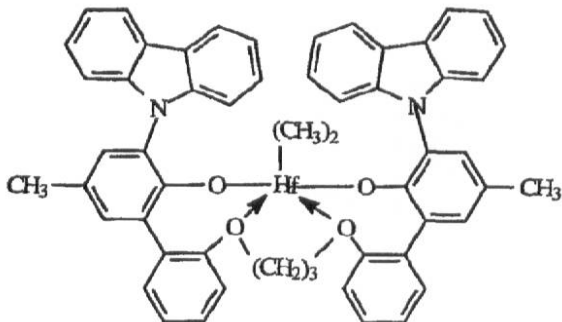
20

実施例 1 ~ 6

金属錯体の調製

米国特許出願公開第 2004 / 001013 号の合成手順が、下記の金属錯体 (A1 及び A2) を調製するために実質的に繰り返された。

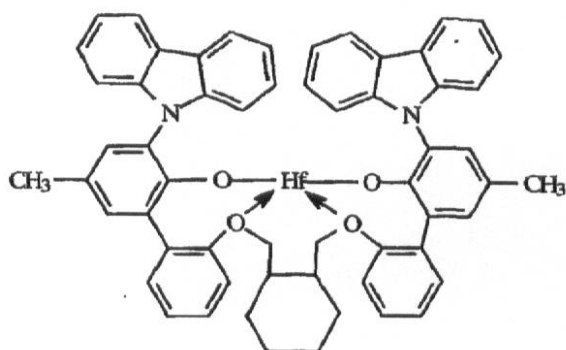
【化 11】



30

A1 : ビス((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル)フェニル) - 2 - フェノキシ) - 1, 3 - プロパンジールハフニウム (IV) ジメチル

【化 12】



40

A2 : ビス((2 - オキソイル - 3 - (ジベンゾ - 1H - ピロール - 1 - イル) - 5 - (メチル)フェニル) - 2 - フェノキシメチル) - *trans* - 1, 2 - シクロヘキサンジールハフニウム (IV) ジメチル

50

イルハフニウム (I V) ジメチル

【 0 0 7 6 】

連続重合条件、実施例 1 ~ 6

連続溶液重合が、内部攪拌装置を備えるコンピューター制御のオートクレーブ反応槽において行われる。精製された混合アルカン溶媒 (Exxon Mobil , Inc . から入手可能な Isopar (商標) E)、エチレン、プロピレン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン及び水素が、温度制御用ジャケット及び内部熱電対を備える 3 . 8 L の反応槽に連続的に供給される。反応槽への溶媒供給量が質量流量コントローラーによって測定される。可変速度ダイヤフラムポンプにより、反応槽への溶媒流速及び圧力が制御される。ポンプが吐出しているとき、側方の流れが、触媒注入ライン及び共触媒注入ライン並びに反応槽攪拌機のためのフラッシュ流れを提供するために取られる。これらの流れは質量流量計によって測定され、制御バルブによって、又は、ニードルバルブの手動調節によって制御される。残留する溶媒がモノマー及び水素と一緒にされ、反応槽に供給される。質量流量コントローラーが、水素を必要に応じて反応槽に送達するために使用される。溶媒 / モノマー溶液の温度が、反応槽に入る前に熱交換器の使用によって制御される。この流れは反応槽の底部に入る。

10

【 0 0 7 7 】

触媒成分溶液及び共触媒成分溶液が、ポンプ及び質量流量計を使用して計量され、触媒フラッシュ溶媒と一緒にされ、反応槽の底部に導入される。使用された共触媒は、約 1 / 3 の i - ブチル基 / メチル基のモル比を含有する第 3 の成分のトリ (イソブチル) アルミニウム修飾メタアルモキサン (MMAO) と一緒にされたメチルジ (オクタデシル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボラート (MDB) に等しいほぼ化学量論の長鎖アルキルアンモニウムボラートである。反応槽が液体で満たされ、激しい攪拌とともに 5 0 0 p s i g (3 . 4 5 M P a) で操作される。生成物が、反応槽の上部にある出口ラインを介して取り出される。反応槽からのすべての出口ラインはスチームトレースされ (steam traced)、断熱される。重合が、少量の水を任意の安定剤又は他の添加剤と一緒に出口ラインに加え、混合物を静的ミキサーに通すことによって停止される。その後、生成物の流れが、揮発物除去の前に熱交換器を通過することによって加熱される。ポリマー生成物が、揮発物除去用エクストルーダー及び水冷ペレタイザーを使用する押し出しによって回収される。

20

30

【 0 0 7 8 】

方法の詳細及び結果が表 1 に含有される。

【 表 1 】

実施例	触媒	Al:Hf	B:Hf	T °C	C ₂ H ₄ 流量 (kg/h)	C ₃ H ₆ 流量 (kg/h)	H ₂ 流量 ¹ (sccm)	C ₂ H ₄ 転 化率 ¹ (%)	C ₃ H ₆ 転 化率 ¹ (%)	Prod ³	Eff. ⁴	MFR ⁵
1	Al	30	1.5	120	0.15	2.00	35.0	87.0	62.5	1.72	3.4	3.24
2	"	20	"	120	0	"	4.9	"	76.1	1.54	16.3	3.53
3	"	25	"	130	0	"	4.9	"	80.1	1.61	7.8	7.43

40

1. 反応槽におけるパーセント転化率
2. 標準 cm³ / 分
3. 生成速度 (kg / hr)
4. 効率 (gポリマー / μgHf)
5. メルトフローレイト (dg / 分)

【 0 0 7 9 】

実施例 1 ~ 実施例 3 の反応条件が、金属錯体 A 2、1 . 2 / 1 の、Hf に基づくモル比

50

でのMDB共触媒、及びMMAO(25/1のAl/Hf)を3.7MPaの反応圧で用いるより大きい規模で実質的に繰り返される。さらなるプロセス詳細及び結果が表2に含有される。

【表2】

	T	C ₂ H ₄ 流量	C ₃ H ₆ 流量	総供給 量	C ₃ H ₆	固形物 ²	H ₂ Mol		Mw	密度
実施例	°C	(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)	(%) ¹	(%)	(%)	MFR ³	kg/mol	(g/cm ³)
4	130	6.5	113.0	591	4.5	19.8	0.10	8.54	229	0.8883
5	145	"	"	"	"	"	0.07	7.45	243	0.8877
6	155	"	"	"	"	19.5	0.04	7.01	232	0.8871

1. 反応槽内容物におけるパーセントプロピレン
2. 反応槽におけるパーセント固形物
3. メルトフローレート(dg/分)

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2007/009841
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F2/04 C08F10/06 C08F4/64		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F C07F		
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, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/020624 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; CARNAHAN EDMUND M [US]; DEVORE DAVID) 23 February 2006 (2006-02-23) the whole document	1,2,8-12
Y	the whole document	1-12
Y	US 2005/164872 A1 (BOUSSIE THOMAS R [US] ET AL BOUSSIE THOMAS R [US] ET AL) 28 July 2005 (2005-07-28) the whole document	1-12
A	US 6 686 490 B1 (KOL MOSHE [IL] ET AL) 3 February 2004 (2004-02-03) the whole document	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *B* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
25 October 2007	07/11/2007	
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: 81 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer BALMER, J	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/009841

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2006020624	A	23-02-2006	EP 1778738 A1 KR 20070051268 A	02-05-2007 17-05-2007
US 2005164872	A1	28-07-2005	NONE	
US 6686490	B1	03-02-2004	AT 335015 T AU 1517402 A DE 60122018 T2 EP 1370591 A2 WO 0236638 A2 US 2002173604 A1	15-08-2006 15-05-2002 15-02-2007 17-12-2003 10-05-2002 21-11-2002

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

(72)発明者 スティーブズ, ジェームズ, シー .
 アメリカ合衆国 テキサス州 77469, リッチモンド, ピカントレイル ドライブ 2026

(72)発明者 バンダーレンデ, ダニール, ディー .
 アメリカ合衆国 テキサス州 77479, シュガー ランド, キングスランド コート 5003

F ターム(参考) 4J011 HA03 HB01 HB02 HB05 HB06 HB12 HB22
 4J100 AA02Q AA03P AA04R AA06R AA07R AA15R AA16R AA17R AA18R AA19R
 AA20R AA21R AR16R AR17R AR18R AR21R AR22R AS11R AS15R AU22R
 CA04 CA05 DA01 FA10 FA19 FA27 FA28
 4J128 AA01 AB00 AC01 AE06 BA00A BA02B BB00A BB01B BC12B BC25B
 EA01 EB02 EB03 EB04 EB15 EC03 EC05 FA02 FA06 FA07
 FA09 GA01 GA05 GA08 GB01