

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3943497号
(P3943497)

(45) 発行日 平成19年7月11日(2007.7.11)

(24) 登録日 平成19年4月13日(2007.4.13)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 4/64 (2006.01)

C O 8 F 4/64

C O 8 F 10/00 (2006.01)

C O 8 F 10/00 5 1 0

請求項の数 16 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2002-543557 (P2002-543557)	(73) 特許権者	599168648
(86) (22) 出願日	平成13年10月2日 (2001.10.2)		ユニバーション・テクノロジーズ・エルエ
(65) 公表番号	特表2004-523603 (P2004-523603A)		ルシー
(43) 公表日	平成16年8月5日 (2004.8.5)		アメリカ合衆国77056テキサス州ヒュ
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/030791		ーストン、スイート1950、サンフェリ
(87) 国際公開番号	W02002/040550		ーペ5555
(87) 国際公開日	平成14年5月23日 (2002.5.23)	(74) 代理人	100067817
審査請求日	平成15年7月11日 (2003.7.11)		弁理士 倉内 基弘
(31) 優先権主張番号	09/714,477	(74) 代理人	100085774
(32) 優先日	平成12年11月16日 (2000.11.16)		弁理士 風間 弘志
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	スンチュー カオ
			アメリカ合衆国 08844 ニュージャ
			ージー、ヒルズバラ、ダラム コート 7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒組成物の製造方法及び重合方法におけるその使用

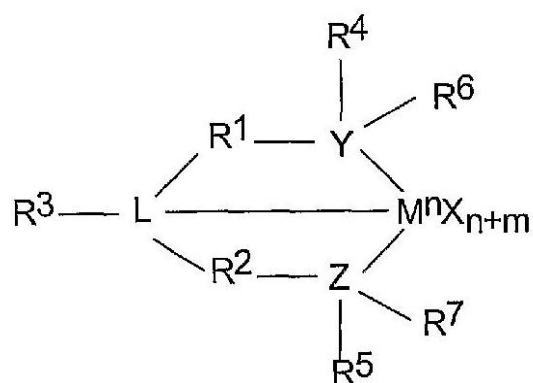
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 担体材料とアルモキサンから成る活性剤とを含む担持された活性剤を形成させる工程；

(b) 次式：

【化1】



式 (I)

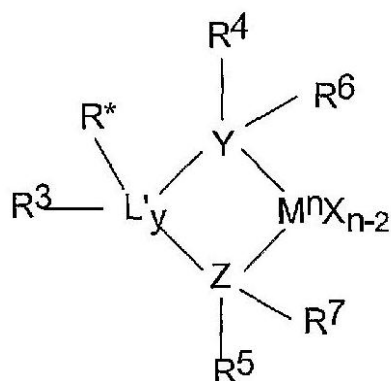
10

又は

20

【化 2】

式 (II)



10

{ ここで、Mは第4族金属であり、
 各Xは独立的に脱離基であり、
 yは0又は1 (yが0である場合、基L'は存在しない) であり、
 nはMの酸化状態あり、
 mはYZL又はYZL'リガンドの形式電荷であり、
 Lは第15族又は第16族元素であり、
 L'は第15族若しくは第16族元素又は第14族含有基であり、
 Yは第15族元素であり、
 Zは第15族元素であり、
 R¹及びR²は独立的にC₁~C₂₀炭化水素基又は20個までの炭素原子を有するヘテロ原子含有基であり、
 R³は不在である (存在しない) か又は炭化水素基、水素、ハロゲン若しくはヘテロ原子含有基であり、
 R⁴及びR⁵は独立的にアルキル基、アリール基、置換アリール基、環状アルキル基、置換環状アルキル基、環状アリールアルキル基、置換環状アリールアルキル基又は多環系、又はヘテロ原子含有基であり、
 R¹及びR²は互いに相互結合していてもよく、且つ/又はR⁴及びR⁵は互いに相互結合していてもよく、
 R⁶及びR⁷は独立的に不在であるか又は水素、アルキル基、ハロゲン、ヘテロ原子若しくはヒドロカルビル基であるかであり、
 R*は不在であるか又は水素、第14族原子含有基、ハロゲン若しくはヘテロ原子含有基であるかである }

20

30

によって表わされる第15族含有二座又は三座配位遷移金属触媒化合物を導入する工程 ;
 及び

(c) イオン化用活性剤を導入する工程 :

を含む、触媒組成物の製造方法。

40

【請求項 2】

前記のイオン化用活性剤を導入する前に、前記の担持された活性剤を液体中で前記の第15族含有遷移金属触媒化合物と一緒にする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記の担持された活性剤が鉱油中にある、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記のイオン化用活性剤が第13族金属含有活性剤である、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

前記のイオン化用活性剤が次式 :



50

(ここで、 L''' は中性ルイス塩基であり、
 H は水素であり、
 $(L''' - H)^+$ はブレンステッド酸であり、
 A^{d-} は電荷 $d-$ を有する非配位性アニオンであり、
 d は1～3の整数である)

で表わされる、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

カチオン $(L''' - H)_d^+$ がアンモニウム、オキシニウム、ホスホニウム、シリリウム及びそれらの混合物より成る群から選択される、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

前記のイオン化用活性剤がテトラ(ペルフルオロフェニル)ホウ酸 N, N -ジメチルアニリニウム又はテトラ(ペルフルオロフェニル)ホウ酸トリフェニルカルベニウムである、請求項5に記載の方法。

【請求項8】

前記の第15族含有遷移金属化合物が有する遷移金属が少なくとも1つの脱離基に結合し且つ少なくとも2つの第15族原子にも結合し、この第15族原子の内の少なくとも1つは別の基を介して第15又は16族原子にも結合した、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

請求項1に記載の担持された活性剤、請求項1に記載の第15族含有二座又は三座配位遷移金属触媒化合物及び請求項1に記載のイオン化用活性剤の触媒組成物の存在下で実施される、オレフィン重合方法。

【請求項10】

気相法である、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

前記触媒組成物がスラリー状態にある、請求項9に記載の方法。

【請求項12】

請求項1に記載の担持された活性剤、請求項1に記載の第15族含有二座又は三座配位遷移金属触媒化合物及び請求項1に記載のイオン化用活性剤を含む、活性化されたオレフィン重合用触媒組成物。

【請求項13】

前記触媒組成物がスラリー状態にある、請求項12に記載の触媒組成物。

【請求項14】

前記触媒組成物が鉱油中でスラリー状にされた、請求項13に記載の触媒組成物。

【請求項15】

前記のイオン化用活性剤がイオン性である、請求項12に記載の触媒組成物。

【請求項16】

前記のイオン化用活性剤の金属対前記の第15族含有遷移金属触媒化合物の遷移金属のモル比が0.1～0.9である、請求項12に記載の触媒組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒組成物を製造するための方法及びオレフィン重合方法におけるその使用に関する。特に本発明は、担持された活性剤、触媒化合物及びイオン化用活性剤から成る触媒組成物の製造方法に関する。より特定的には、本発明は、担持された活性剤、第15族含有(つまり第15族の元素を含有する)遷移金属触媒化合物及び第13族含有(つまり第13族の元素を含有する)イオン化用活性剤から成る触媒組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

発明の背景

重合及び触媒反応の進歩により、広範な優れた製品及び用途において有用な改善された

10

20

30

40

50

物理的及び化学的特性を有する多くの新規のポリマーを製造することができるようになった。新規の触媒の開発により、そのポリマーを製造するための重合のタイプ（溶液重合やスラリー重合、高圧重合、気相重合）の選択肢が広がってきている。また、重合技術の進歩により、もっと効率が良く、生産性が高く、経済性が強化された方法が提供されている。これらの進歩の特に例示的なものは、巨大リガンドメタロセン触媒系（即ち嵩張ったリガンドを持つメタロセン触媒系）を用いる技術の発展である。特に、典型的には担持された触媒系が用いられるスラリー又は気相法においては、巨大リガンドメタロセン触媒系を担持するために、当技術分野において様々な方法が報告されている。

【 0 0 0 3 】

近年、開発によって下記の文献に議論されているようにアニオン性の多座ヘテロ原子リガンドが発見された。 10

(1) Kempeら、''Aminopyridinato Ligands - New Directions and Limitations'', 80 th Canadian Society for Chemistry Meeting, Windsor, Ontario, Canada, June 1-4, 1997 ;

(2) Kempeら、Inorg. Chem. 1996 vol 35 6742 ;

(3) Jordanら、ヒドロキノン類をベースとするポリオレフィン触媒 (Bei, X.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F., Organometallics 1997, 16, 3282) ;

(4) Hortonら、''Cationic Alkylzirconium Complexes Based on a Tridentate Diamide Ligand: New Alkene Polymerization Catalysts'', Organometallics, 1996, 15, 2672-2674 (三座ジルコニウム錯体に関する) ; 20

(5) Baumannら、''Synthesis of Titanium and Zirconium Complexes that Contain the Tridentate Diamido Ligand $[(t\text{-Bu-d}_6)\text{N-O-C}_6\text{H}_4)_2\text{O}]^{2-}\{[\text{NON}]^{2-}\}$ and the Living Polymerization of 1-Hexene by Activated $[\text{NON}]\text{ZrMe}_2$ '', Journal of the American Chemical Society, Vol. 119, pp. 3830-3831 ;

(6) Clokeら、''Zirconium Complexes incorporating the New Tridentate Diamide Ligand $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2]^{2-}(\text{L})$; the Crystal Structure of $[\text{Zr}(\text{BH}_4)_2\text{L}]$ and $[\text{ZrCl}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}\text{L}]$ '', J. Chem. Soc. Dalton Trans, pp. 25-30, 1995 ;

(7) Clarkら、''Titanium (IV) complexes incorporating the aminodiamide ligand $[(\text{SiMe}_3)\text{N}\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2]^{2-}(\text{L})$; the X-ray crystal structure of $[\text{TiMe}_2(\text{L})]$ and $[\text{TiCl}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{L})]$ '', Journal of Organometallic Chemistry, Vol 50, pp. 333-340, 1995 ; 30

(8) Scollardら、''Living Polymerization of alpha-olefins by Chelating Diamide Complexes of Titanium'', J. Am. Chem. Soc., Vol 118, No. 41, pp. 10008-10009, 1996 ; 並びに

(9) Guerinら、''Conformationally Rigid Diamide Complexes: Synthesis and Structure of Titanium (IV) Alkyl Derivatives'', Organometallics, Vol 15, No. 24, pp. 5085-5089, 1996.

【 0 0 0 4 】

さらに、米国特許第 5 5 7 6 4 6 0 号明細書にはアリールアミンリガンドの製造が記載され、米国特許第 5 8 8 9 1 2 8 号明細書には 2 個の第 1 5 族原子及び 1 個の第 1 6 族原子を有するリガンド又は 3 個の第 1 5 族原子を有するリガンドと 1 個の金属原子とを有する開始剤を用いたオレフィンのリビング重合方法が開示されている。また、ヨーロッパ特許公開第 8 9 3 4 5 4 A 1 号公報にもチタン遷移金属アミド化合物が好ましいと記載されている。さらに、米国特許第 5 3 1 8 9 3 5 号明細書にも、特にアイソタクチックポリプロピレンを製造するためのアミド遷移金属化合物及び触媒系が議論されている。さらに米国特許第 5 5 0 6 1 8 4 号明細書には、二座及び三座リガンドを含有する重合触媒が議論されている。 40

【 0 0 0 5 】

さらに、1990年12月10日付け米国特許出願第 0 9 / 4 6 0 1 7 9 号の明細書には、アルミニウム含有イオン化用活性剤を組み合わせ用いられる第 1 5 族触媒化合物が 50

記載されている。1999年10月22日付け米国特許出願第09/425390号の明細書には、第15族触媒化合物を巨大リガンドメタロセン触媒化合物と組み合わせて用いることが記載されている。これらの第15族含有触媒化合物は有用であるが、当産業界にはこれらの新たな触媒の開発の商業的な実行可能性を改善するための要望が存在する。

【0006】

担持された活性剤を製造するため及びオレフィン重合用触媒系におけるその使用について様々な技術が議論されており、大抵の場合それらにおける触媒化合物は巨大リガンドメタロセン触媒化合物である。担持された活性剤を議論した特許明細書の非限定的な例には次のものがあるので、必要ならばそれらを参照されたい：

米国特許第5728855号明細書：これは加水分解の前にトリアルキルアルミニウムを二酸化炭素で処理することによって生成される担持されたオリゴマー状アルキルアルミノキサンの生成に関する；

10

米国特許第5831109号及び同第5777143号の各明細書：これらには非触媒法を用いて作られる担持されたメチルアルモキサンが議論されている；

米国特許第5731451号明細書：これはトリアルキルシロキシ部分による酸素化によって担持されたアルモキサンを製造する方法に関する；

米国特許第5856255号明細書：これには高温・高圧における担持された補助触媒（アルモキサン又は有機ホウ素化合物）の形成が議論されている；

米国特許第5739368号明細書：これにはアルモキサンを熱処理しこれを担体上に置く方法が議論されている；

20

ヨーロッパ特許公開第0545152A号公報：これは担持されたアルモキサンにメタロセンを添加し、さらにメチルアルモキサンを添加することに関する；

米国特許第5756416号及び同第6028151号の各明細書：これらには、アルモキサン含浸担体及びメタロセン並びに巨大アルミニウムアルキル及びメチルアルモキサンの触媒組成物が議論されている；

ヨーロッパ特許公開第0662979B1号公報：これにはアルモキサンと反応させたシリカの触媒担体と共にメタロセンを用いることが開示されている；

国際出願公開WO96/16092号パンフレット：これは加熱された担体をアルモキサンで処理し、固定されていないアルモキサンを除去するために洗浄することに関する；

米国特許第4912075号、同第4937301号、同第5008228号、同第5086025号、同第5147949号、同第4871705号、同第5229478号、同第4935397号、同第4937217号及び同第5057475号の各明細書並びに国際出願公開WO94/26793号パンフレット：これらはすべて担持された活性剤にメタロセンを添加することに関する；

30

米国特許第5902766号明細書：これはシリカ粒子上に特定分布のアルモキサンを有する担持された活性剤に関する；

米国特許第5468702号明細書：これは担持された活性剤を熟成し且つメタロセンを添加することに関する；

米国特許第5968864号明細書：これには固体をアルモキサンで処理し且つメタロセンを導入することが議論されている；

40

ヨーロッパ特許公開第0747430A1号公報：これは担持されたメチルアルモキサン上のメタロセン及びトリメチルアルミニウムを用いる方法に関する；

ヨーロッパ特許公開第0969019A1号公報：これには、メタロセン及び担持された活性剤の使用が議論されている；

ヨーロッパ特許公開0170059B2号公報：これは、アルミニウムトリアルキルを水含有担体と反応させることによって生成された有機アルミニウム化合物及びメタロセンを用いる重合方法に関する；

米国特許第5212232号明細書：これには、スチレンベースのポリマーを製造するための担持されたアルモキサン及びメタロセンの使用が議論されている；

米国特許第5026797号明細書：これにはアルモキサンで予め処理された水不溶性多

50

孔質無機酸化物及びジルコニウム化合物の固体成分を用いた重合方法が議論されている；
米国特許第5910463号明細書：これは、脱水担体材料、アルモキサン及び多官能性有機架橋剤を一緒にすることによる触媒担体の調製方法に関する；

米国特許第5332706号、同第5473028号、同第5602067及び同第5420220号の各明細書：これらには、担持された活性剤を作る方法が議論されており、そこでは、アルモキサン溶液の容量が担体材料の孔容量より小さい；

国際出願公開WO98/02246号パンフレット：これには、アルミニウム源及びメタロセンを含有する溶液で処理されたシリカが議論されている；

国際出願公開WO99/03580号パンフレット：これは、担持されたアルモキサン及びメタロセンの使用に関する；

ヨーロッパ特許公開第0953581A1号公報：これには、担持されたアルモキサン及びメタロセンの不均質触媒系が開示されている；

米国特許第5015749号明細書：これには、多孔質有機又は無機吸収性材料を用いたポリヒドロカルビルアルモキサンの調製方法が議論されている；

米国特許第5446001号及び同第5534474号の各明細書：これらは、固体粒状不活性担体上に固定化された1種以上のアルキルアルミノキサンの調製方法に関する；並びに

ヨーロッパ特許公開第0819706A1号公報：これは、アルモキサンで処理された固体シリカの調製方法に関する。

また、有用な担持された活性剤及びそれらの調製方法を開示する目的で、以下の文献の内容も参照されたい：

W. Kaminskyら、''Polymerization of Styrene with Supported Half-Sandwich Complexes'', Journal of Polymer Science Vol. 37, 2959-2968 (1999)：これには、担体にメチルアルモキサンを吸着させ、次いでメタロセンを吸着させる方法が記載されている；

Junting Xuら、''Characterization of isotactic polypropylene prepared with dimethylsilyl bis(1-indenyl)zirconium dichloride supported on methylaluminoxane pretreated silica'', European Polymer Journal 35 (1999) 1289-1294：これには、メタロセン及びメチルアルモキサンで処理されたシリカの使用が議論されている；

Stephen O'Brienら、''EXAFS analysis of a chiral alkene polymerization catalyst incorporated in the mesoporous silicate MCM-41'' Chem. Commun. 1905-1906 (1997)：これには、変性中孔質シリカ上に固定化されたアルモキサンが開示されている；並びに F.Boniniら、''Propylene Polymerization through Supported Metallocene/MAO Catalysts: Kinetic Analysis and Modeling'' Journal of Polymer Science, Vol. 33 2393-2402 (1995)：これには、メチルアルモキサン担持シリカをメタロセンと共に用いることが議論されている。

【0007】

また、活性剤の組合せ物も、例えば米国特許第5153157号及び同第5453410号明細書、ヨーロッパ特許公開0573120B1号公報並びに国際出願公開WO94/07928号及び同WO95/14044号パンフレットに記載されている。これらの文献にはすべて、アルモキサン及びイオン化用活性剤を巨大リガンドメタロセン触媒化合物と共に使用することが議論されている。

【0008】

これらの方法はすべて当技術分野において報告されているが、第15族含有触媒化合物を利用した触媒組成物を調製するための改良型方法についての要求が見出されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、触媒系及び重合方法におけるその使用を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

10

20

30

40

50

1つの具体例において、本発明は、
(a) 担持された活性剤を形成させる工程；
(b) 第15族含有触媒化合物を導入する工程；及び
(c) イオン化用活性剤を導入する工程；
を含む、触媒組成物の製造方法に関する。

【0011】

別の具体例において、本発明は、担持された活性剤、第15族含有化合物及びイオン化用活性剤（このイオン化用活性剤は第13族含有イオン化用活性剤であるのが好ましい）の触媒組成物に関する。

【0012】

1つの具体例において、本発明は、第15族含有二座又は三座配位（即ち二座又は三座リガンド結合）遷移金属触媒化合物、担体材料及び活性剤の組合せ物を含む担持された活性剤並びにイオン化用化合物の触媒組成物の形成、並びにオレフィン重合におけるその使用に関する。特に好ましい具体例において、前記活性剤はアルミニウム含有化合物であり、前記イオン化用活性剤はホウ素含有化合物である。

【0013】

別の具体例において、本発明は、少なくとも1つの脱離基に結合し且つ少なくとも2つの第15族原子（それらの内の少なくとも1つは別の基を介して第15族又は第16族原子に結合する）に結合した遷移金属を有する触媒化合物、担持された活性剤、好ましくは担持されたアルモキサン、及びイオン化用活性剤の触媒組成物、並びにオレフィン重合におけるその使用に関する。

【0014】

別の具体例において、本発明は、上記のいずれか1種の触媒組成物を用いたオレフィン重合方法、特に気相又はスラリー相法に関する。

【発明の効果】

【0015】

担持された活性剤、少なくとも1種の第15族含有遷移金属触媒化合物及びイオン化用活性剤を含む本発明の触媒組成物は、商業的により一層許容できる活性を有することがわかった。また、本発明の触媒組成物は、1種以上のオレフィンの重合に用いるときにより一層高いコモノマー添加速度をも有する。さらに、本発明の触媒組成物は、1つの特定の

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

第15族含有金属触媒化合物及び触媒系

1つの具体例において、本発明の触媒組成物中に用いられる金属ベースの触媒化合物は、少なくとも1つの置換炭化水素基を有する第15族二座又は三座配位遷移金属化合物であり、好ましい第15族元素は窒素及び/又はリンであり、特に好ましくは窒素であり、好ましい脱離基は6個より多くの炭素原子を有する置換アルキル基、好ましくはアリール基で置換されたアルキルである。

【0017】

本発明の第15族含有金属触媒化合物は、少なくとも1個の置換炭化水素脱離基に結合し且つ少なくとも2個の第15族原子（それらの内の少なくとも1個は別の基を介して第15族又は16族原子にも結合する）にも結合した遷移金属を含むのが一般的である。

【0018】

1つの好ましい具体例において、第15族原子の少なくとも1つは、別の基を介して第15族又は16族原子にも結合し、この別の基は、炭化水素基、好ましくは1～20個の炭素原子を有する炭化水素基、ヘテロ原子含有基、好ましくはケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛又はリンであることができる。この具体例において、第15族又は16族原子は何にも結合していないか、又は水素、第14族原子含有基、ハロゲン若しくはヘテロ原子含有

10

20

30

40

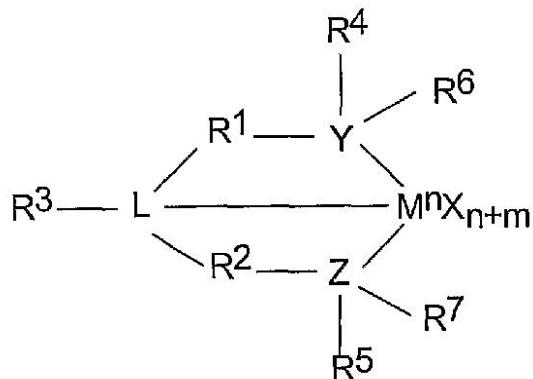
50

基に結合しているかのいずれかであるのがさらに好ましい。これらの具体例においては、追加的に、2個の第15族原子のそれぞれが環式基にも結合しているのが好ましく、この環式基は随意に水素、ハロゲン、ヘテロ原子若しくはヒドロカルビル基、又はヘテロ原子含有基に結合してよい。

【0019】

本発明の1つの具体例において、本発明の第15族含有金属化合物は、次式によって表わされる。

【化1】

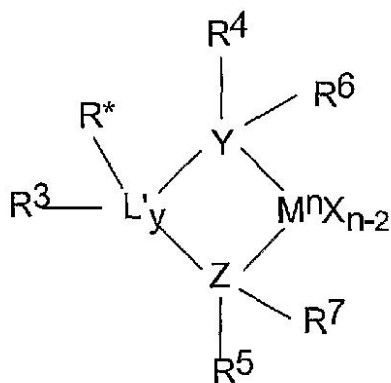


式 (I)

又は

【化2】

式 (II)



{ここで、Mは金属、好ましくは遷移金属、より一層好ましくは第4、5又は6族金属、さらにより一層好ましくは第4族金属、特に好ましくはハフニウム又はジルコニウムであり、

各Xは独立的に脱離基、好ましくはアニオン性脱離基、より一層好ましくは水素、ヒドロカルビル基、ヘテロ原子、そして特に好ましくはアルキルであり、

特に好ましい具体例においては、少なくとも1つのXは置換炭化水素基、好ましくは6個より多くの炭素原子を有する置換アルキル基、より一層好ましくはアリール置換アルキル基、特に好ましくはベンジル基であり、

yは0又は1(yが0である場合、基L'は存在しない)であり、

nはMの酸化状態、好ましくは+2、+3、+4又は+5であり、より一層好ましくは+4であり、

mはYZL又はYZL'リガンドの形式電荷、好ましくは0、-1、-2又は-3であり、より一層好ましくは-2であり、

Lは第15族又は第16族元素、好ましくは窒素であり、

10

20

30

40

50

L' は第 15 族若しくは第 16 族元素又は第 14 族含有基、好ましくは炭素、ケイ素若しくはゲルマニウム含有基であり、

Y は第 15 族元素、好ましくは窒素又はリン、より一層好ましくは窒素であり、

Z は第 15 族元素、好ましくは窒素又はリン、より一層好ましくは窒素であり、

R¹ 及び R² は独立的に C₁ ~ C₂₀ 炭化水素基又は 20 個までの炭素原子を有するヘテロ原子含有基、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛若しくはリン、好ましくは C₂ ~ C₂₀ アルキル、アリール又はアリールアルキル基、より一層好ましくは直鎖状、分枝鎖状又は環状の C₂ ~ C₂₀ アルキル基、特に好ましくは C₂ ~ C₆ 炭化水素基であり、

R³ は不在である（存在しない）か又は炭化水素基、水素、ハロゲン若しくはヘテロ原子含有基、好ましくは 1 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖状、環状若しくは分枝鎖状アルキル基であるかであり、より一層好ましくは R³ は不在であるか又は水素若しくはアルキル基であるかであり、特に好ましくは水素であり、

10

R⁴ 及び R⁵ は独立的にアルキル基、アリール基、置換アリール基、環状アルキル基、置換環状アルキル基、環状アリールアルキル基、置換環状アリールアルキル基又は多環系、好ましくは 20 個までの炭素原子を有するもの、より一層好ましくは 3 ~ 10 個の炭素原子を有するもの、さらにより一層好ましくは C₁ ~ C₂₀ 炭化水素基、C₁ ~ C₂₀ アリール基若しくは C₁ ~ C₂₀ アリールアルキル基、又はヘテロ原子含有基、例えば P R₃（ここで、R はアルキル基である）であり、

R¹ 及び R² は互いに相互結合していてもよく、且つ / 又は R⁴ 及び R⁵ は互いに相互結合していてもよく、

20

R⁶ 及び R⁷ は独立的に不在であるか又は水素、アルキル基、ハロゲン、ヘテロ原子若しくはヒドロカルビル基であるかであり、好ましくは 1 ~ 20 個の炭素原子を有する直鎖状、環状又は分枝鎖状アルキル基であり、不在であるのがより一層好ましく、

R' は不在であるか又は水素、第 14 族原子含有基、ハロゲン若しくはヘテロ原子含有基であるかである。}

【0020】

「YZL 又は YZL' リガンドの形式電荷」とは、金属及び脱離基 X がない全体のリガンドの電荷を意味する。

【0021】

「R¹ 及び R² は互いに相互結合していてもよい」とは、R¹ 及び R² が直接的に互いに結合していてもよく、他の基を介して互いに結合していてもよいことを意味する。「R⁴ 及び R⁵ は互いに相互結合していてもよい」とは、R⁴ 及び R⁵ 直接的に互いに結合していてもよく、他の基を介して互いに結合していてもよいことを意味する。

30

【0022】

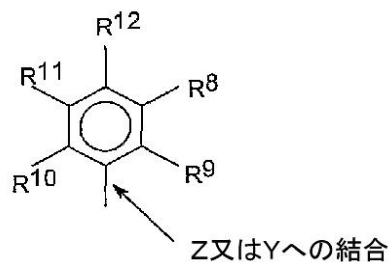
アルキル基は、直鎖状、分枝鎖状アルキル基であることができ、又はアルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基若しくはアリール基、アシル基、アローイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル - 若しくはジアルキルカルバモイル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アローイルアミノ基、直鎖状、分枝鎖状若しくは環状アルキレン基、又はそれらの組合せであることができる。アリールアルキル基とは、置換されたアリール基と定義される。

40

【0023】

好ましい具体例において、R⁴ 及び R⁵ は独立的に次式で表わされる基である。

【化 3】



式 (III)

10

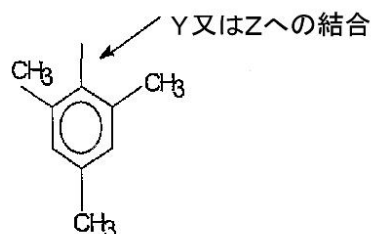
ここで、 $R^8 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立的に水素、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキル基、ハライド、ヘテロ原子又は40個までの炭素原子を有するヘテロ原子含有基、好ましくは $C_1 \sim C_{20}$ 直鎖状又は分枝鎖状アルキル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル又はブチル基であり、これらR基の内の任意の2つが環式基及び/又はヘテロ環式基を形成してもよい。環式基は芳香族であることができる。好ましい具体例において、 R^9 、 R^{10} 及び R^{12} は独立的にメチル、エチル、プロピル又はブチル(すべての異性体を包含する)であり、好ましい具体例において、 R^9 、 R^{10} 及び R^{12} はメチル基であり、 R^8 及び R^{11} は水素である。

【0024】

特に好ましい具体例において、 R^4 及び R^5 は共に次式で表わされる基である。

20

【化 4】



式 (IV)

30

【0025】

この具体例においては、Mがハフニウム又はジルコニウムであり、L、Y及びZがそれぞれ窒素であり、 R^1 及び R^2 がそれぞれヒドロカルビル基、好ましくは $-CH_2-CH_2-$ であり、 R^3 が水素であり、 R^6 及び R^7 が不在である。

【0026】

本発明の触媒組成物中に用いられる第15族含有金属触媒化合物は、ヨーロッパ特許公開第0893454A1号公報、米国特許第5889128号明細書に開示されたもの、並びに米国特許第5889128号明細書において引用されている文献に開示されたもののような、当技術分野において周知の方法によって調製されるので、必要ならばこれら刊行物を参照されたい。1999年5月17日付け米国特許出願第09/312878号明細書には、担持されたビスアミド触媒を用いる気相又はスラリー相重合法が開示されているので、必要ならばこれも参照されたい。これらの化合物の好ましい直接合成は、中性リガンド(例えば式(I)又は(II)のYZL又はYZL'を見よ)と MX_n (nは金属の酸化状態であり、Xはハライドのようなアニオン性基である)とを、エーテル、トルエン、キシレン、ベンゼン、塩化メチレン及び/若しくはヘキサン又はその他の60より高い沸点を有する溶媒のような非配位性又は弱配位性溶媒中で、約20～約150(好ましくは20～100)において、好ましくは24時間以上反応させ、次いでこの混合物を過剰量(例えば4当量以上)のアルキル化剤(例えばエーテル中の臭化メチルマグネシウム)で処理することを含む。前記マグネシウム塩は濾過によって取り除かれ、金属錯体は標準的な技術によって単離される。

40

50

【 0 0 2 7 】

1つの具体例において、第15族含有金属触媒化合物は、中性リガンド（例えば式（I）又は（II）のYZL又はYZL'を見よ）と式MX_n（ここで、nはMの酸化状態であり、Mは遷移金属であり、各Xはアニオン性脱離基である）で表わされる化合物とを、非配位性又は弱配位性溶媒中で、約20又はそれ以上、好ましくは約20～約100において反応させ、次いでこの混合物を過剰量のアルキル化剤で処理し、次いで金属錯体を回収することを含む方法によって調製される。好ましい具体例において、溶媒は60より高い沸点を有するもの、例えばトルエン、キシレン、ベンゼン及び/又はヘキサンである。別の具体例において、溶媒はエーテル及び/又は塩化メチレンから成り、いずれか一方であるのが好ましい。

10

【 0 0 2 8 】

1つの具体例においては、上記の第15族含有化合物の2種以上を担持された活性剤及びイオン化用活性剤と組み合わせて用いる。

【 0 0 2 9 】

さらに別の具体例において、本発明の第15族含有触媒化合物は、次の触媒化合物の1種又はそれらの組合せ物と組み合わせられる：

（1）1998年6月23日付け米国特許出願第09/103620号明細書に記載されたもののようなピリジン若しくはキノリン部分を含有する二座リガンドを有する触媒化合物、又は国際出願公開WO99/01481号及び同WO98/42664パンフレットに記載された巨大リガンドを有するもの（必要ならばこれら刊行物を参照されたい）；

20

（2）次の文献に記載されたNi²⁺及びPd²⁺の触媒化合物：

Johnsonら、'New Pd(II)- and Ni(II)- Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins', J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414-6415及びJohnsonら、'Copolymerization of Ethylene and Propylene with Functionalized Vinyl Monomers by Palladium(II) Catalysts', J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267-268、並びに国際出願公開WO96/23010号パンフレット（1996年8月1日発行）、同WO99/02472号パンフレット、米国特許第5852145号、同第5866663号及び同第5880241号の各明細書（必要ならばこれら文献を参照されたい）；

（3）国際出願公開WO96/23010号、同WO97/48735号及び同WO98/40374号の各パンフレット並びにGibsonら、Chem. Comm., pp. 849-850 (1998)に記載されたような第8～10族金属化合物のジイミンベースのリガンドの触媒化合物（必要ならばこれら刊行物を参照されたい）；

30

（4）次の刊行物に記載されたような伝統的なメタロセン触媒である触媒化合物：米国特許第5324800号、同第5064802号、同第5145819号、同第5149819号、同第5243001号、同第5239022号、同第5276208号、同第5296434号、同第5057475号、同第5096867号、同第5055438号、同第5198401号、同第5227440号、同第5264405号、同第5321106号、同第5329031号、同第5304614号、同第5677401号、同第5723398号、同第5753578号、同第5854363号、同第5856547号、同第5858903号、同第5859158号、同第5900517号、同第5939503号及び同第5962718号各明細書並びに国際出願公開WO93/08221号、同WO93/08199号、同WO92/00333号、同WO94/07928号、同WO91/04257号、同WO94/03506号、同WO96/00244号、同WO97/15602号、同WO99/20637号、同WO95/07140号、同WO98/11144号、同WO98/41530号、同WO98/41529号、同WO98/46650号、同WO99/02540号及び同WO99/14221号各パンフレット並びにヨーロッパ特許公開第0578838A号、同第0638595A号、同第0513380B号、同第0816372A1号、同第0839834A2号、同第0420436A号、同第063281B1号、同第0739361B1号、同第0748821B1号及び同第0757996B1号各公報（必要ならばこれらを参照されたい）

40

50

；並びに

(5) 当技術分野においてよく知られた伝統的なチーグラ－・ナッタ触媒及びフィリップスタイプのクロム触媒、例えば米国特許第4115639号、同第4077904号、同第4482687号、同第4564605号、同第4721763号、同第4879359号及び同第4960741号の各明細書において議論されているようなもの（必要ならばこれらを参照されたい）。

【0030】

活性剤

本明細書及び添付した特許請求の範囲の目的のためには、用語「活性剤」とは、オレフィンの重合のための本発明の触媒化合物のいずれか又はそれらの組合せ物を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と定義される。

10

【0031】

担持された活性剤

本発明の担持された活性剤の多くは、本明細書の背景技術中の様々な特許明細書及び刊行物に記載されているものなので必要ならばそれらを参照されたい。議論されている方法はどれも、本発明の担持された活性剤成分を製造するのに有用である。1つの具体例において、本発明の担持された活性剤中には、アルモキサンが活性剤として用いられる。アルモキサンは一般的に $-Al(R)-O-$ サブ単位（ここで、Rはアルキル基である）を含有するオリゴマー状化合物である。アルモキサンの例には、メチルメチルアルモキサン（MAO）、変性メチルアルモキサン（MMAO）、エチルアルモキサン及びイソブチルアルモキサンがある。アルモキサンは、それぞれのトリアルキルアルミニウム化合物の加水分解によって製造することができる。MMAOは、トリメチルアルミニウム及びもっと高級のトリアルキルアルミニウム（例えばトリイソブチルアルミニウム）の加水分解によって製造することができる。MMAOは一般的には脂肪族溶媒中により一層可溶であり且つより一層貯蔵安定性が高い。アルモキサン及び変性アルモキサンを調製するための様々な方法が、米国特許第4665208号、同第4952540号、同第5091352号、同第5206199号、同第5204419号、同第4874734号、同第4924018号、同第4908463号、同第4968827号、同第5041584号、同第5308815号、同第5329032号、同第5248801号、同第5235081号、同第5157137号、同第5103031号、同第5391793号、同第5391529号、同第5693838号、同第5731253号、同第5731451号、同第5744656号、同第5847177号、同第5854166号、同第5856256号及び同第5939346号各明細書並びにヨーロッパ特許公開第0561476A号、同第0279586B1号、同第0594218A号及び同第0586665B1号の各公報、並びに国際出願公開WO94/10180号パンフレットに記載されている。他のアルモキサンには、ヨーロッパ特許公開第0621279B1号公報及び米国特許第6060418号明細書に記載されたようなシロキシアルモキサン、並びに国際出願公開WO00/09578号パンフレットに記載された化学的に官能化されたカルボキシレート-アルモキサンが包含されるので、必要ならばこれらを参照されたい。

20

30

【0032】

本発明の担持された活性剤を形成するのに有用な他の活性剤は、トリアルキルアルミニウム及びアルキルアルミニウムクロリドのようなアルミニウムアルキル化合物である。これらの活性剤の例には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム等が包含される。

40

【0033】

上記活性剤は、当技術分野においてよく知られている1種以上の担持方法を用いて、これもまた上記の1種以上の担体材料と組み合わせることができる。例えば、特に好ましい具体例においては、活性剤を担体材料上に付着させたり、接触させたり、担体材料と接触させたり、担体材料内に組み込んだり、担体材料上に蒸着させたり、担体材料と反応させ

50

たり、担体材料中又は上に吸着又は吸収させたりする。

【0034】

担持された活性剤を形成させるための担体材料は、任意の慣用の担体材料である。好ましくは、担持材料は、多孔質担体材料、例えばタルク、無機酸化物及び無機塩化物である。他の担体材料には、ポリスチレンのような担体材料、ポリスチレンジビニルベンゼンポリオレフィン若しくはポリマー化合物のような官能化された若しくは架橋された有機担体、ゼオライト、クレー又は任意のその他の有機若しくは無機担体材料等、或はそれらの混合物が包含される。

【0035】

好ましい担体材料は、第2、3、4、5、13又は14族金属酸化物を包含する無機酸化物である。好ましい担体材料には、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、塩化マグネシウム、及びそれらの混合物が包含される。他の有用な担体材料には、マグネシア、チタニア、ジルコニア、モンモリロナイト(ヨーロッパ特許公開第0511665B1号公報)、ヒドロタルサイト等が包含される。また、これらの担体材料の組合せ物、例えばシリカ-クロム、シリカ-アルミナ、シリカ-チタニア等を用いることもできる。

【0036】

担体材料(特に好ましくは無機酸化物)は、約 $10 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の表面積、約 $0.1 \sim 4.0 \text{ cc/g}$ の範囲の孔容積及び約 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲の平均粒子寸法を有するのが好ましい。より一層好ましくは、担体材料の表面積は約 $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、孔容積は約 $0.5 \sim 3.5 \text{ cc/g}$ の範囲であり、平均粒子寸法は約 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲である。特に好ましくは、担体材料の表面積は約 $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、孔容積は約 $0.8 \sim 3.0 \text{ cc/g}$ の範囲であり、平均粒子寸法は約 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲である。本発明の担体の平均孔寸法は、 $10 \sim 1000$ の範囲であるのが典型的であり、 $50 \sim 500$ の範囲であるのが好ましく、 $75 \sim 350$ の範囲であるのが特に好ましい。

【0037】

この担体材料は、化学的に処理、例えば国際出願公開W000/12565号パンフレットに記載されたようにフッ化物化合物で処理されたものであってもよい。必要ならばこの国際出願公開パンフレットを参照されたい。他の担持された活性剤は、例えば国際出願公開W000/13792号パンフレットに記載されており、これには担持されたホウ素含有固体状酸錯体が言及されている。

【0038】

担持された活性剤を形成させるための好ましい方法において、活性剤を存在させる液体の量は、担体材料の孔容積の4倍未満にするのが好ましく、3倍未満にするのがより一層好ましく、2倍未満にするのがさらにより一層好ましい。好ましい範囲は $1.1 \sim 3.5$ 倍の範囲であり、特に好ましくは $1.2 \sim 3$ 倍の範囲である。別の具体例においては、活性剤を存在させる液体の量を、担持された活性剤を形成させるために用いられる担体材料の孔容積以下とする。

【0039】

多孔質担体の総孔容積を測定するための手順は、当技術分野においてよく知られている。これらの手順の内の1つのものの詳細は、Volume 1, Experimental Methods in Catalytic Research (Academic Press, 1968)に議論されている(特に第67～96頁を見よ)。この好ましい手順においては、窒素吸収のための古典的なBET装置が使用される。当技術分野においてよく知られている別の方法は、Innes, Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration, Vol. 28, No. 3, Analytical Chemistry 332-334(1956年3月)に記載されたものである。

【0040】

1つの具体例において、担持された活性剤は乾燥状態にあって、固体である。別の具体例において、担持された活性剤は実質的に乾燥状態又はスラリー、好ましくは鉱油スラリーの状態にある。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

別の具体例においては、2種以上の別個の担持された活性剤を用いるか、又は2種以上の異なる活性剤が単一の担体上に担持されたものを用いる。

【 0 0 4 2 】

イオン化用活性剤

本発明のイオン化用活性剤は、1つの具体例において、イオン化用活性剤（化学量論的活性剤とも言う）であり、これらは中性又はイオン性のものである。例えばイオン化用活性剤には、トリ（*n*-ブチル）アンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリスペルフルオロフェニルホウ素メタロイド前駆体若しくはトリスペルフルオロナフチルホウ素メタロイド前駆体、ポリハロゲン化ヘテロボランアニオン（国際出願公開 WO 98 / 4 3 9 8 3 号パンフレット）又はそれらの組合せ（中性触媒化合物をイオン化するもの）が包含される。また、中性イオン化用活性剤とイオン性イオン化用活性剤との組合せ物を用いることも本発明の範囲内である。

【 0 0 4 3 】

中性化学量論的イオン化用活性剤の例には、三置換ホウ素、テルル、アルミニウム、ガリウム及びインジウム又はそれらの混合物が包含される。3つの置換基はそれぞれ独立的にアルキル、アルケニル、ハロゲン、置換アルキル、アリアル、アリアルハライド、アルコキシ及びハライドから選択される。好ましくは、3つの基は独立的にハロゲン、単環若しくは多環（ハロ置換されたものを含む）アリアル、アルキル及びアルケニル化合物並びにそれらの混合物から選択され、1～20個の炭素原子を有するアルケニル基、1～20個の炭素原子を有するアルキル基、1～20個の炭素原子を有するアルコキシ基及び3～20個の炭素原子を有するアリアル基（置換アリアルを含む）が好ましい。より一層好ましくは、3つの基は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル、ナフチル又はそれらの混合物である。より一層好ましくは、3つの基は、1～20個の炭素原子を有するフッ素化ヒドロカルビル基、好ましくはフッ素化アリアル基、より一層好ましくはペンタフルオロアリアル基である。特に好ましくは、中性化学量論的活性剤は、トリスペルフルオロフェニルホウ素又はトリスペルフルオロナフチルホウ素である。

【 0 0 4 4 】

イオン性化学量論的イオン化用活性剤は、1つの具体例において、活性プロトン又は他のある種のカチオンをイオン化用化合物の残りのイオンと組み合わせて（しかし配位せずに又は少し配位しただけで）含有するものである。かかる化合物及び類似物は、ヨーロッパ特許公開第0570982A号、同第0520732A号、同第0495375A号、同第0500944B1号、同第0277003A号及び同第0277004A号各公報、並びに米国特許第5153157号、同第5198401号、同第5066741号、同第5206197号、同第5241025号、同第5384299号及び同第5502124号各明細書並びに1994年8月3日付け米国特許出願第08 / 285380号明細書に記載されているので、必要ならばそれらを参照されたい。

【 0 0 4 5 】

好ましい具体例において、イオン化用活性剤はカチオン成分及びアニオン成分を含み、次式で表わされる。



（ここで、 L''' は中性ルイス塩基であり、

H は水素であり、

$(L''' - H)^+$ はブレンステッド酸であり、

A^{d-} は電荷 $d-$ を有する非配位性アニオンであり、

d は1～3の整数である。）

【 0 0 4 6 】

カチオン成分 $(L''' - H)_d^+$ には、ブレンステッド酸、例えばプロトン又はプロトン化ルイス塩基又は還元可能なルイス酸であって、本発明の触媒化合物、特に第15族含有遷移金属触媒化合物からアルキル又はアリアルのような部分をプロトン化又は抽出してカチ

10

20

30

40

50

オン性遷移金属種をもたらすことができるものが包含され得る。

【0047】

活性化用カチオン $(L'''-H)_d^+$ は、遷移金属触媒前駆体にプロトンを付与して遷移金属カチオンをもたらすことができるブレンステッド酸であることができ、これにはアンモニウム、オキソニウム、ホスホニウム、シリリウム及びそれらの混合物が包含され、好ましくはメチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-ブロム-N,N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N,N-ジメチルアニリンのアンモニウム、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン及びジフェニルホスフィンからのホスホニウム、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサンのようなエーテルからのオキソニウム、ジエチルチオエーテル及びテトラヒドロチオフェンのようなチオエーテルからのスルホニウム並びにそれらの混合物である。活性化用カチオン $(L'''-H)_d^+$ はまた、銀、カルボニウム、トロピリウム、カルベニウム、フェロセニウム及びそれらの混合物のような抽出性部分、好ましくはカルボニウム及びフェロセニウムであることもできる。特に好ましくは、 $(L'''-H)_d^+$ はトリフェニルカルボニウムである。

10

【0048】

アニオン成分 A^{d-} には、式 $[M^{k+}Q_n]^{d-}$ を有するものが包含される。ここで、kは1~3の整数であり、nは2~6の整数であり、n-kはdであり、Mは元素周期表第13族から選択される元素であり、Qは独立的にヒドリド、橋渡し又は非橋渡しジアルキルアミド、ハライド、アルコキシド、アリアルオキシド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ハロカルビル、置換ハロカルビル及びハロ置換ヒドロカルビル基であり、このQは20個までの炭素原子を有し、但し、出現数が1個より多くない場合、Qはハライドである。各Qが1~20個の炭素原子を有するフッ素化ヒドロカルビル基であるのが好ましく、各Qがフッ素化アリアル基であるのがより一層好ましく、各Qがペンタフルオルアリアル基であるのが特に好ましい。好適な A^{d-} の例にはまた、米国特許第5447895号明細書に開示された二ホウ素化合物も包含される。必要ならばこの米国特許明細書を参照されたい。

20

【0049】

特に好ましくは、イオン性化学量論的活性剤 $(L'''-H)_d^+(A^{d-})$ はテトラ(ペルフルオロフェニル)ホウ酸N,N-ジメチルアニリニウム又はテトラ(ペルフルオロフェニル)ホウ酸トリフェニルカルベニウムである。

30

【0050】

他の活性剤には、国際出願公開WO98/07515号パンフレットに記載されたもの、例えばトリス(2,2',2''-ノナフルオロビフェニル)フルオロアルミネートが包含される。必要ならばこの国際公開パンフレットを参照されたい。国際出願公開WO98/09996号パンフレット(これもまた必要ならば参照されたい)には、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)によって金属化合物を活性化することが記載されている。国際出願公開WO98/30602号パンフレット及び同WO98/30603号各パンフレットには、リチウム(2,2'-ビスフェニルジトリメチルシリケート)・4THFを活性剤として用いることが記載されているので、必要ならばこれを参照されたい。ヨーロッパ特許公開第0103675A2号公報には、フッ素化有機化合物活性剤が記載されているので、必要ならばこれを参照されたい。国際出願公開WO99/18135号パンフレットには、有機ホウ素-アルミニウム活性剤を使用することが記載されているので、必要ならばこれを参照されたい。ヨーロッパ特許公開第0781299B1号公報には、シリリウム塩を非配位性の相溶性アニオンと組み合わせて用いることが記載されている。他の活性剤は、例えば米国特許第5849852号、同第5859653号、同第5869723号及び同第6030917号各明細書(ガリウムベースのアニオン活性剤)並びに国際出願公開WO98/32775号及び同WO00/09513号各パンフレット(3配位アルミニウム活性剤)及び国際出願公開WO00/201

40

50

15号パンフレットに記載されているので、必要ならばこれらを参照されたい。

【0051】

触媒組成物

本発明の触媒組成物は、様々な方法で形成される。1つの具体例においては、担持された活性剤と第15族遷移金属化合物及びイオン化用活性剤とを好ましくは鉱油中で一緒にする。

【0052】

好ましい具体例においては、担持された活性剤、第15族遷移金属触媒化合物及びイオン化用活性剤と一緒にした結果としての混合物を所定温度において一定時間攪拌する。1つの具体例において、混合時間は1分～数日間の範囲であり、約1時間～約1日であるのが好ましく、約2時間～約20時間であるのがより一層の好ましく、約5時間～約16時間であるのが特に好ましい。接触時間は混合時間のみを言う。

10

【0053】

混合温度は-60～約200の範囲であり、0～約100の範囲であるのが好ましく、約10～約60であるのがより一層好ましく、20～約40であるのがさらにより一層好ましく、室温であるのが特に好ましい。

【0054】

一般的に第15族遷移金属触媒化合物及び担持された活性剤については、例えば担持された活性剤が担持されたアルミニウム化合物である好ましい具体例又はアルモキサンである特に好ましい具体例においては、アルミニウム原子対触媒遷移金属原子の比は約1000:1～約1:1であり、約300:1～約1:1であるのが好ましく、約50:1～約250:1であるのがより一層好ましく、100:1～125:1の範囲であるのが特に好ましい。

20

【0055】

別の具体例において、イオン化用活性剤化合物は、イオン化用活性剤触媒遷移金属原子のモル比が約0.01～1.0、好ましくは約0.1～約0.9、より一層好ましくは0.2～約0.8、特に好ましくは約0.3～0.7になるような量で用いられる。

【0056】

別の具体例において、担持された活性剤対(第15族含有遷移金属化合物+イオン化用化合物)の組合せ量(重量%)は、99.9重量%～50重量%の範囲、好ましくは99.8重量%～約60重量%の範囲、より一層好ましくは約99.7重量%～約70重量%の範囲、特に好ましくは約99.6重量%～約80重量%の範囲である。

30

【0057】

本発明の別の具体例において、担持された活性剤は、第15族含有遷移金属触媒及びイオン化用活性剤と接触させるときに、乾燥状態若しくは実質的に乾燥状態、又は溶液状にある。この具体例においては、得られた触媒組成物は、乾燥状態若しくは実質的に乾燥状態で、又はスラリー(好ましくは鉱油中のスラリー)として用いられる。また乾燥させた本発明の触媒組成物を重合反応器に導入する前に鉱油、トルエン又は任意の炭化水素のような液体中に再スラリー化することもできる。

【0058】

さらに、担持された活性剤、第15族含有触媒化合物及びイオン化用活性剤を同じ溶剤中で用いることも異なる溶剤中で用いることもできる。例えば、触媒化合物をトルエン中で用い、イオン化用活性剤をイソペンタン中で用い、担持された活性剤を鉱油中で用いることができ、また、他の任意の溶剤の組合せで用いることもできる。最も好ましい具体例においては、溶剤は同一のものであり、特に好ましくは鉱油である。

40

【0059】

担持された活性剤、第15族含有触媒化合物及びイオン化用活性剤と組み合わせて、帯電防止剤や表面変性剤を用いることができる。例えば国際出願公開WO96/11960号パンフレットに記載された帯電防止剤及び表面変性剤を見よ。また、担持された活性剤、第15族含有触媒化合物及びイオン化用活性剤と組み合わせて、メタルエステルカルボ

50

ン酸塩、例えばアルミニウムカルボキシレート、例えばアルミニウムモノ -、ジ - 及びトリ - ステアレート、アルミニウムオクトエート、オレエート及びシクロヘキシルブチレート (1998年7月10日付け米国特許出願第09/113216号明細書に記載) を用いることができる。

【0060】

本発明の1つの具体例においては、オレフィン、好ましくは $C_2 \sim C_{30}$ オレフィン又は - オレフィン、好ましくはエチレン若しくはプロピレン又はそれらの組合せ物を、主重合に先立って、担持された活性剤、第15族含有触媒化合物及びイオン化用活性剤の組合せの存在下において、予備重合させる。この予備重合は、気相、液相又はスラリー相中 (高圧を含む) でバッチ式で又は連続式で実施することができる。この予備重合は、任意のオレフィンモノマー若しくは組合せ物を用い且つ/又は任意の分子量調節剤 (例えば水素) の存在下で行なうことができる。予備重合手順の例については、米国特許第4748221号、同第4789359号、同第4923833号、同第4921825号、同第5283278号及び同第5705578号各明細書並びにヨーロッパ特許公開第0279863B1号公報並びに国際出願公開WO97/44371号パンフレットを参照されたい。

10

【0061】

重合方法

上記の本発明の触媒組成物は、任意の重合方法において広範な温度及び圧力にわたって用いるのに好適である。温度は、 $-60 \sim 約280$ の範囲であってよく、 $50 \sim 約200$ の範囲であるのが好ましく、採用される圧力は1気圧 $\sim 約500$ 気圧の範囲又はそれ以上であってよい。

20

【0062】

重合方法には、溶液法、気相法、スラリー相法及び高圧法又はそれらの組合せが包含される。特に好ましいのは、少なくとも1種がエチレン又はプロピレンである1種以上のオレフィンの気相又はスラリー相重合である。

【0063】

1つの具体例において、本発明の方法は、 $2 \sim 30$ 個の炭素原子、好ましくは $2 \sim 12$ 個の炭素原子、より一層好ましくは $2 \sim 8$ 個の炭素原子を有する1種以上のオレフィンモノマーの溶液、高圧、スラリー又は気相重合法に向けられる。本発明は、エチレン、プロピレン、ブテン - 1、ペンテン - 1、4 - メチル - ペンテン - 1、ヘキセン - 1、オクテン - 1及びデセン - 1の2種以上のオレフィンモノマーの重合に特によく適している。

30

【0064】

本発明の方法において有用なその他のモノマーには、エチレン性不飽和モノマー、 $4 \sim 18$ 個の炭素原子を有するジオレフィン類、共役又は非共役ジエン類、ポリエン類、ビニルモノマー類及び環状オレフィン類が包含される。本発明において有用なモノマーの非限定的なものには、ノルボルネン、ノルボルナジエン、イソブチレン、イソブレン、ビニルベンゾシクロブタン、スチレン、アルキル置換スチレン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン及びシクロペンテンが包含され得る。

【0065】

本発明の方法の最も好ましい具体例においては、エチレンのコポリマーが製造され、この場合には、エチレンと共に $4 \sim 15$ 個、好ましくは $4 \sim 12$ 個、特に好ましくは $4 \sim 8$ 個の炭素原子を有する少なくとも1種の - オレフィンを有するコモノマーを気相法で重合させる。

40

【0066】

本発明の方法の別の具体例においては、エチレン又はプロピレンと少なくとも2種の異なるコモノマー (そのうちの1種は随意にジエンであってもよい) とを重合させてターポリマーを生成させる。

【0067】

1つの具体例において、本発明は、プロピレンを単独で又は1種以上の他のモノマー (

50

これはエチレン及び／若しくは４～１２個の炭素原子を有するその他のオレフィンを包含する）と共に重合させるための重合法、特に気相又はスラリー相法に関する。ポリプロピレンポリマーは、米国特許第５２９６４３４号及び同第５２７８２６４号の両明細書に記載されたような特定の橋渡しされた巨大リガンド及び金属化合物を用いて製造することができるので、必要ならばこれら米国特許明細書を参照されたい。

【００６８】

典型的には、気相重合法においては、連続サイクルが採用され、そこでは、反応器系のサイクルの一部において循環ガス流（再循環流又は流動化用媒体とも称される）が反応器内で重合の熱によって加熱される。この熱は、サイクルの別の部分において反応器外部の冷却システムによって再循環組成物から取り除かれる。一般的に、ポリマーを製造するための気相流動床法においては、１種以上のモノマーを含有させたガス流が触媒の存在下で反応性条件下で流動床に連続的に循環される。このガス流は流動床から取り出され、反応器に再循環される。同時に、ポリマー生成物が反応器から取り出され、重合したモノマーの代わりに新たなモノマーが添加される。（例えば米国特許第４５４３３９９号、同第４５８８７９０号、同第５０２８６７０号、同第５３１７０３６号、同第５３５２７４９号、同第５４０５９２２号、同第５４３６３０４号、同第５４５３４７１号、同第５４６２９９９号、同第５６１６６６１号及び同第５６６８２２８号各明細書を参照されたい。）

【００６９】

気相法における反応器圧力は、約１００ｐｓｉｇ（６９０ｋＰａ）～約５００ｐｓｉｇ（３４４８ｋＰａ）の範囲にすることができ、約２００ｐｓｉｇ（１３７９ｋＰａ）～約４００ｐｓｉｇ（２７５９ｋＰａ）の範囲にするのが好ましく、約２５０ｐｓｉｇ（１７２４ｋＰａ）～約３５０ｐｓｉｇ（２４１４ｋＰａ）の範囲にするのがより一層好ましい。

【００７０】

気相法における反応器温度は、約３０～約１２０の範囲にすることができ、約６０～約１１５の範囲にするのが好ましく、約７０～１１０の範囲にするのがより一層好ましく、約７０～約９５の範囲にするのが特に好ましい。

【００７１】

本発明の方法によって考慮されるその他の気相法には、一連の即ち多段式の重合法が包含される。本発明の方法によって考慮されるその他の気相法にはまた、米国特許第５６２７２４２号、同第５６６５８１８号及び同第５６７７３７５号の各明細書、並びにヨーロッパ特許公開第０７９４２００Ａ号、同第０６４９９９２Ｂ１号、同第０８０２２０２Ａ号及び同第０６３４４２１Ｂ号各公報に記載されたものが包含される。必要ならばそれらを参照されたい。

【００７２】

好ましい具体例において、本発明において用いられる反応器及び本発明の方法は、１時間当たりにポリマー５００ポンド（２２７Ｋｇ／時間）以上～約２００００ポンド／時間（９０９００Ｋｇ／時間）又はそれ以上生産することができるものであり、好ましくは１０００ポンド／時間（４５５Ｋｇ／時間）以上、より一層好ましくは１００００ポンド／時間（４５４０Ｋｇ／時間）以上、さらにより一層好ましくは２５０００ポンド／時間（１１３００Ｋｇ／時間）以上、さらにより一層好ましくは３５０００ポンド／時間（１５９００Ｋｇ／時間）以上、さらにより一層好ましくは５００００ポンド／時間（２２７００Ｋｇ／時間）以上、特に好ましくは６５０００ポンド／時間（２９０００Ｋｇ／時間）以上～１０００００ポンド／時間（４５５００Ｋｇ／時間）以上生産することができるものである。

【００７３】

スラリー重合法は一般的に、約１～約５０気圧の範囲乃至それ以上の圧力及び０～約１２０の範囲の温度を利用する。スラリー重合においては、液状重合希釈剤媒体中で固体粒状ポリマーの懸濁液を形成させ、これにエチレン及びコモノマー並びにしばしば水素を触媒と共に添加する。希釈剤を含む懸濁液は、断続的に又は連続的に反応器から取り出

10

20

30

40

50

され、揮発性成分はポリマーから分離されて随意に蒸留後に反応器に再循環される。重合媒体中に用いられる液状希釈剤は、典型的には3～7個の炭素原子を有するアルカンであり、分枝鎖状アルカンであるのが好ましい。用いられる媒体は、重合条件下において液状であり且つ比較的の不活性であるべきである。プロパン媒体を用いる場合には、反応希釈剤の臨界温度及び圧力以上においてこの方法を実行しなければならない。ヘキサン又はイソブタン媒体を用いるのが好ましい。

【0074】

本発明の好ましい重合技術は、粒状形重合と称され、ポリマーが溶液になる温度より低い温度に保たれるスラリー法である。かかる技術は当技術分野においてよく知られており、例えば米国特許第3248179号明細書に記載されているので、必要ならばこれを参照されたい。その他のスラリー法には、ループ式反応器を用いるもの、及び複数の攪拌反応器を直列で、並列で又はそれらの組合せとして用いるものが包含される。スラリー法の非限定的な例には、連続ループ法又は攪拌タンク法が包含される。また、米国特許第4613484号明細書にもスラリー法のその他の例が記載されているので、必要ならばこれを参照されたい。

【0075】

1つの具体例において、本発明のスラリー法において用いられる反応器及び本発明の方法は、1時間当たりにポリマー2000ポンド(907Kg/時間)以上、より一層好ましくは5000ポンド/時間(2268Kg/時間)以上、特に好ましくは10000ポンド/時間(4540Kg/時間)以上生産するものである。別の具体例において、本発明の方法において用いられるスラリー反応器は、1時間当たりにポリマー15000ポンド(6804Kg/時間)以上、好ましくは25000ポンド/時間(11340Kg/時間)以上～約100000ポンド/時間(45,500Kg/時間)生産するものである。

【0076】

溶液法の例は、米国特許第4271060号、同第5001205号、同第5236998号及び同第5589555号の各明細書に記載されているので、必要ならばそれらを参照されたい。

【0077】

本発明の好ましい方法は、本発明の触媒組成物の存在下でしかトリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム及びトリ-n-ヘキシルアルミニウム並びにジエチルアルミニウムクロリド、ジブチル亜鉛等のようなスカベンジャーが何ら存在しない又は実質的に存在しない下で操作される方法、好ましくはスラリー又は気相法である。この好ましい方法は、国際出願公開WO96/08520号パンフレット並びに米国特許第5712352号及び同第5763543号各明細書に記載されているので、必要ならばこれらを参照されたい。

【0078】

ポリマー製品

本発明の方法によって製造されるポリマーは、広範な製品及び末端用途に用いることができる。本発明の方法によって製造されるポリマーには、線状低密度ポリエチレン、エラストマー、プラストマー、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリプロピレンコポリマーが包含される。

【0079】

これらポリマー(典型的にはエチレンベースのポリマー)は、0.86g/cc～0.97g/ccの範囲、好ましくは0.88g/cc～0.965g/ccの範囲、より一層好ましくは0.900g/cc～0.96g/ccの範囲、さらにより一層好ましくは0.905g/cc～0.95g/ccの範囲、さらにより一層好ましくは0.910g/cc～0.940g/ccの範囲、特に好ましくは0.915g/ccより大きい、好ましくは0.920g/ccより大きい、特に好ましくは0.925g/ccより大きい密度を有する。密度は、ASTM法D-1238に従って測定される。

【 0 0 8 0 】

本発明の方法によって製造されるポリマーは、重量平均分子量対数平均分子量の分子量分布 (M_w / M_n) が、典型的には 1.5 以上 ~ 約 15、特に 2 以上 ~ 約 10、より一層好ましくは約 2.2 以上約 8 以下、特に好ましくは 2.5 ~ 8 である。

【 0 0 8 1 】

また、本発明のポリマーは、典型的には、組成分布幅指数 (Composition Distribution Breadth Index) (C D B I) によって測定して狭い組成分布を有する。コポリマーの C D B I の測定のさらなる詳細は、当技術分野において周知である。例えば、1993 年 2 月 18 日付け国際出願公開 W O 9 3 / 0 3 0 9 3 号パンフレットを参照されたい。

【 0 0 8 2 】

本発明の巨大リガンドメタロセン触媒を用いて得られたポリマーは、1つの具体例において、一般的に 50% 以上 ~ 100% (好ましくは 99%) の範囲、好ましくは 55% ~ 85% の範囲、より一層好ましくは 60% ~ 80% の範囲、さらにより一層好ましくは 60% より大きい、さらにより一層好ましくは 65% より大きい C D B I を有する。

【 0 0 8 3 】

別の具体例において、本発明の巨大リガンドメタロセン触媒系を用いて製造されたポリマーは、50% より小さい、より一層好ましくは 40% より小さい、特に好ましくは 30% より小さい C D B I を有する。

【 0 0 8 4 】

本発明のポリマーは、1つの具体例において、ASTM 法 D - 1238 - E によって測定して 0.01 dg / 分 ~ 1000 dg / 分の範囲、より一層好ましくは約 0.01 dg / 分 ~ 約 100 dg / 分の範囲、さらにより一層好ましくは約 0.1 dg / 分 ~ 約 50 dg / 分の範囲、特に好ましくは約 0.1 dg / 分 ~ 約 10 dg / 分の範囲のメルトインデックス又は ($M I$) 又は (I_2) を有する。

【 0 0 8 5 】

本発明のポリマーは、1つの具体例において、10 ~ 25 未満、より一層好ましくは約 15 ~ 25 未満のメルトインデックス比 (I_{21} / I_2) (ここで I_{21} は ASTM 法 D - 1238 - F によって測定される) を有する。

【 0 0 8 6 】

本発明のポリマーは、好ましい具体例において、好ましくは 25 より大きい、より一層好ましくは 30 より大きい、さらにより一層好ましくは 40 より大きい、さらにより一層好ましくは 50 より大きい、特に好ましくは 65 より大きいメルトインデックス比 (I_{21} / I_2) (ここで I_{21} は ASTM 法 D - 1238 - F によって測定される) を有する。1つの具体例において、本発明のポリマーは、狭い分子量分布及び広い組成分布又はその逆の組合せを有することができ、米国特許第 5798427 号明細書に記載されたポリマーであることができるので、必要ならばこの米国特許明細書を参照されたい。

【 0 0 8 7 】

さらに別の具体例においては、プロピレンベースのポリマーが本発明の方法において製造される。これらのポリマーには、アタクチックポリプロピレン、アイソタクチックポリプロピレン、半アイソタクチック及びシンジオタクチックポリプロピレンが含まれる。その他のプロピレンポリマーには、プロピレンブロック及びインパクトコポリマーが含まれる。これらのタイプのプロピレンポリマーは、当技術分野においてよく知られている。例えば米国特許第 4794096 号、同第 3248455 号、同第 4376851 号、同第 5036034 号及び同第 5459117 号各明細書を参照されたい。

【 0 0 8 8 】

本発明のポリマーは、任意の他のポリマーと共にブレンド又は同時押出することができる。他のポリマーの非限定的な例には、慣用のチーグラマー・ナッタ及び / 又は巨大リガンドメタロセン触媒反応によって製造された線状低密度ポリエチレン、エラストマー、プラスチック、高圧低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等が含まれる。

10

20

30

40

50

【産業上の利用可能性】

【0089】

本発明の方法によって製造されるポリマー及びそのブレンドは、フィルム、シート及び繊維押出及び同時押出並びに吹込成形、射出成形及び回転成形のような成形操作において有用である。フィルムには、食品接触及び食品非接触用途において収縮フィルム、食品包装用ラップ (cling film)、ストレッチ・フィルム、密封フィルム、延伸フィルム、スナック菓子包装、丈夫な袋 (heavy duty bags)、買物袋 (grocery sacks)、焼いた食品や冷凍食品の包装、医療用包装、工業用ライナー、膜等として有用な、同時押出やラミネーションによって成形されるインフレートフィルム又はキャストフィルムが包含される。繊維には、フィルター、おむつ、医療用衣服、地盤用シート等を作るための織られた形又は織られていない形の用途のための溶融紡糸、溶液紡糸及び溶融吹込繊維操作が包含される。押出品には、医療用チューブ、ワイヤ及びケーブル被覆、ジオメンブレン及び池の中敷き (pond liners) が包含される。成形品には、瓶、タンク、大型中空物品、硬質食品容器及び玩具等の形の単層及び多層構造物が包含される。

10

【実施例】

【0090】

本発明及びその代表的な利点をより一層よく理解するために、以下の実施例を提供する。

【0091】

表1中の活性の値は、製造されたポリマーのg数/触媒中の遷移金属のミリモル/時間/エチレン重合圧100 psi (690 kPa) に基づいて正規化された値である。MIはメルトインデックスであり、ASTM法D-1238条件Eで10分当たりのg数として報告されたものである。FIはフローインデックスであり、ASTM法D-1238条件Fで上記メルトインデックスで用いられた重量で10回測定した。MFRはメルトフロー比であり、FI:MIの比である。

20

【0092】

MAOは米国ルイジアナ州バトンルーージュ所在のAlbemarle Corporationから入手できる、トルエン中30重量%のメチルアルモキサンである。

【0093】

ケイドール (Kaydol) は米国テネシー州メンフィス所在のWitco Corporationから購入した白色鉱油であり、最初に窒素で1時間ガス抜きし、次いで真空下で80℃に10時間加熱することによって精製したものである。

30

【0094】

BBFは、Bruker AC 300 NMR分光計を用いて測定したヘキセン-1/エチレンコポリマーのブチル分岐度である。すべての C^{13} -NMR実験は、核オーバーハウザー効果 (NOE) 条件下で30℃のパルス幅及び5秒間の繰返し時間を用いて行なった。BBFは、当技術分野においてよく知られているような標準的な方法を用いて、主鎖炭素原子1000個当たりの枝分かれの数として計算される。

【0095】

BF-20は、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ホウ酸ジメチルアニリニウムであり、米国コロラド州ミード所在のBoulder Scientific Companyから入手できる。

40

【0096】

例1

担持された活性剤の調製

脱ガスした乾燥トルエン2.7リットル中に30重量%メチルアルモキサン (MAO) 960g (MAOは米国ルイジアナ州バトンルーージュ所在のAlbemarle Corporationから購入した) を混合することによって、メチルアルモキサンのトルエン溶液を調製した。この溶液を周囲温度において攪拌しながら、シリカゲル (米国メリーランド州ボルチモア所在のW.R. Grace, Davison Divisionから入手できる、600℃において脱水したDavison 955) 850gを添加した。得られたスラリーを周囲温度において1時間攪拌し、減圧下

50

で 85 において窒素流で溶媒を除去した。材料温度が一定になるまで 2 時間乾燥を続けた。得られた自由流動性の白色粉末は、固体 1 g 当たりに $Al_4 \cdot 3$ ミリモルのアルミニウム装填量を有する。

【0097】

次に、本発明の第 15 族含有遷移金属触媒化合物を形成させる実施例を示す。さらに、下記の重合において用いた 2 種の触媒化合物は、米国ルイジアナ州バトンルーージュ所在の Albemarle Corporation から入手できる。

【0098】

例 2

$[(2, 4, 6 - Me_3C_6H_2)NHCCH_2CH_2]_2NH$ (リガンド) の調製

2 リットルの 1 本アーム式シュレンクフラスコに、電磁式攪拌棒を取り付け、ジエチレントリアミン 23.450 g (0.227 モル)、臭化メシチル 90.51 g (0.455 モル)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 1.041 g (1.14 ミリモル)、ラセミ - 2, 2' - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 1, 1' - ビナフチル 2.123 g (3.41 ミリモル)、ナトリウム t - ブトキシド 65.535 g (0.682 モル) 及びトルエン 800 ミリリットルを装填した。この反応混合物を 95 に加熱し、攪拌した。4 日後に反応が完了したことがプロトン NMR 分光分析によって判断された。すべての溶媒を真空下で除去し、残渣をジエチルエーテル 1 リットル中に溶解させた。エーテルを水 1 リットル及び飽和 NaCl 水溶液 500 ミリリットルで 3 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。真空下でエーテルを除去して赤色オイルを得て、これを真空下

1H - NMR : 6.83 (s, 4), 3.39 (br s, 2), 2.86 (t, 4), 2.49 (t, 4), 2.27 (s, 12), 2.21 (s, 6), 0.68 (br s, 1)。

^{13}C - NMR : 143.74, 131.35, 129.83, 129.55, 50.17, 48.56, 20.70, 18.51。

【0099】

例 2 A

$\{[(2, 4, 6 - Me_3C_6H_2)NHCCH_2CH_2]_2NH\}Hf(CH_2Ph)_2(Hf - HN_3)$ の調製

250 ミリリットルの丸底フラスコに電磁式攪拌棒を取り付け、酸素を含まない乾燥窒素下でテトラベンジルハフニウム 4.063 g (7.482 ミリモル) 及びトルエン 150 ミリリットルを装填した。上記の固体状トリアミンリガンド 2.545 g (7.495 ミリモル) を攪拌しながら 1 分かけて添加した (所望の化合物が沈殿する)。スラリーの容量を 30 ミリリットルに減少させ、攪拌しながらペンタン 120 ミリリットルを添加した。濾過によって固体状淡黄色生成物が採集され、これを真空下で乾燥させた (4.562 g、収率 87%)。

1H - NMR (C_6D_6) : 7.21-6.79 (m, 12), 6.16 (d, 2), 3.39 (m, 2), 3.14 (m, 2), 2.65 (s, 6), 2.40 (s, 6), 2.35 (m, 2), 2.23 (m, 2), 2.19 (s, 6), 1.60 (s, 2), 1.26 (s, 2), NH 不明瞭。

【0100】

例 2 B

$\{[(2, 4, 6 - Me_3C_6H_2)NHCCH_2CH_2]_2NH\}Zr(CH_2Ph)_2(Zr - HN_3)$ の調製

500 ミリリットルの丸底フラスコに電磁式攪拌棒を取り付け、酸素を含まない乾燥窒素下でテトラベンジルジルコニウム 41.729 g (91.56 ミリモル) 及びトルエン 300 ミリリットルを装填した。上記の固体状トリアミンリガンド 32.773 g (96.52 ミリモル) を攪拌しながら 1 分かけて添加した (所望の化合物が沈殿する)。スラリーの容量を 100 ミリリットルに減少させ、攪拌しながらペンタン 300 ミリリットルを添加した。濾過によって固体状黄橙色生成物が採集され、これを真空下で乾燥させた (44.811 g、収率 80%)。

1H - NMR (C_6D_6) : 7.22-6.81 (m, 12), 5.90 (d, 2), 3.38 (m, 2), 3.11 (m,

10

20

30

40

50

2), 3.01 (m, 1), 2.49 (m, 4), 2.43 (s, 6), 2.41 (s, 6), 2.18 (s, 6), 1.89 (s, 2), 0.96 (s, 2)。

【0101】

下記の表において、触媒化合物Aはビス(2, 4, 6-トリメチルフェニルアミドエチル)アミンハフニウムジベンジルであり、触媒化合物Bはビス(2, 4, 6-トリメチルフェニルアミドエチル)アミンジルコニウムジベンジルである。

【0102】

例3

触媒系Iの調製

ビスアミドハフニウム化合物のケイドール油溶液(ケイドール油8g中に触媒化合物A 0.032g(0.0459ミリモル))に、上記例1で調製した担持された活性剤1.35gを添加した。得られたスラリー(スラリー化触媒系)を次いで室温において16時間撹拌した後に、重合に用いた。

【0103】

例4

触媒系IIの調製

ビスアミドジルコニウム化合物のケイドール油溶液(ケイドール油15g中に触媒化合物B 0.025g(0.0410ミリモル))に、上記例1で調製した担持された活性剤1.35gを添加した。得られたスラリー(スラリー化触媒系)を次いで室温において16時間撹拌した後に、重合に用いた。

【0104】

本明細書中に前記したように、イオン化用活性剤を添加するための様々な方法がある。以下の非限定的な実施例は、本発明の様々な具体的方法を例示するものである。

【0105】

例5

イオン化用活性剤を導入するための方法

方法1

方法1においては、イオン化用活性剤(前記のBF-20化合物)、触媒化合物A又はB及び担持された活性剤をケイドール油中にすべて同時に混合した。得られた混合物を次いで室温において16時間撹拌した後に、本発明の触媒組成物を重合用に用いた。

【0106】

方法2

方法2においては、触媒化合物A又はBを担持された活性剤と混合して、最初に触媒系I又はII(ケイドール油中のスラリー化された触媒系)を形成させた。次いで、触媒系I又はIIにイオン化用活性剤を直接添加した。得られた混合物(本発明の触媒組成物)を次いで室温において16時間撹拌した後に、重合用に用いた。

【0107】

方法3

方法3においては、イオン化用活性剤(BF-20化合物)を、担持された活性剤のケイドール油スラリーと混合した。このイオン化用活性剤/担持された活性剤の混合物を次いで室温において16時間撹拌した後に、触媒化合物A又はBを添加した。得られた混合物を次いでさらに16時間撹拌した後に、重合用に用いた。

【0108】

例6～16及び比較例C1～C5

重合方法

例6～16及び比較例C1～C5のそれぞれにおいて、表1に特定した触媒組成物及び下記の重合方法を用いてスラリー相反応器中でポリエチレンを製造した。例6～16のそれぞれについては、上記の方法1、2又は3の内の1つを用いてスラリーを調製した。方法1、2又は3を用いて調製されたスラリー化された触媒組成物のそれぞれのサンプルを、ヘキサン100ミリリットルを含有させた8オンス(250ミリリットル)瓶に添加し

10

20

30

40

50

た。(例6～8、13及び14においては触媒系Ⅰ又はⅡを用い、例9～12、15及び16においては触媒化合物A又はBを用いる。)比較例C1～C5においては触媒系Ⅰ又はⅡのそれぞれのサンプルを用いた(表1に示した通り)。ヘキサン-1コモノマーを触媒組成物に添加した。無水条件を維持した。以下に、例6～16及び比較例C1～C5について用いた重合プロセスを記載する。

【0109】

スラリー反応器は、1リットルのステンレス鋼製オートクレーブであり、機械式攪拌機を備えたものである。この反応器を最初に、乾燥窒素流下で95℃に40分間加熱することによって乾燥させた。この反応器を50℃に冷ました後に、ヘキサン500ミリリットルを反応器に添加し、次いでヘキサン中のトリイソブチルアルミニウム(TIBA)0.25ミリリットル(0.86モル、スカベンジャーとして使用)を添加し、反応器成分を穏和な窒素流下で攪拌した。次いでこの反応器に、本発明の触媒組成物又は比較例の組成物(イオン化用活性剤を用いてないもの)を窒素流下で移し、反応器を密封した。反応器の温度を徐々に75℃に上昇させ、この反応器をエチレンで150psi(1034kPa)に加圧した。重合温度が85℃に達するまで加熱を続けた。別途記載がない限り、重合を30分間続け、その時間の間、一定圧を保つために反応器にエチレンを連続的に添加した。30分間の終わりに、反応器を排気し、開封した。

【0110】

【表1】

表 1

例	触媒	イオン化用 活性剤 ¹	方法	1-ヘキセン (ml)	活性	F I	BBF
C1	I	--	--	0	17731	非流動	--
C2	I	--	--	20	16191	0.2	15.3
C3	I	--	--	60	12008	1.6	42.9
6	I	0.54	2	0	26821	非流動	--
7	I	0.54	2	20	38011	3.1	--
8	I	0.54	2	60	55920	7.2	--
9	A	0.3	1	0	25037	非流動	--
10	A	0.3	1	20	40827	3.8	46.5
11	A	0.3	1	60	65413	20	86.6
12	A	0.59	3	60	66917	14	--
C4	II	--	--	20	38391	非流動	--
C5	II	--	--	60	39714	非流動	--
13	II	0.7	2	20	43534	非流動	--
14	II	0.7	2	60	54737	非流動	--
15	B	0.7	1	20	43819	非流動	--
16	B	0.7	1	60	54376	非流動	--

1：イオン化用活性剤対第15族遷移金属化合物の金属のモル比

【0111】

以上、特定の具体例を参照して本発明を説明して例示してきたが、本発明がここに必ずしも例示されていない別態様にも有用であるということを、当業者ならばわかるであろう。例えば、2種以上の担持された活性剤、及び2種以上の第15族触媒化合物を、1種

以上のイオン化用活性剤との混合物として用いることもできる。また、この具体例において、担持された活性剤は、同一であっても異なってもよい。この理由で、本発明の本当の範囲を決定するためには添付された特許請求の範囲のみを参照すべきである。

フロントページの続き

(72)発明者 ポール エイ . コーカニ

アメリカ合衆国 07726 ニュージャージー、マナラパン、エリザベス プレイス 5

審査官 小出 直也

(56)参考文献 特表平08 - 511804 (JP, A)

特表平11 - 503113 (JP, A)

国際公開第00 / 035968 (WO, A1)

国際公開第01 / 030861 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08F 4/60-4/70