(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4606579号
(P4606579)

(45)発行日　平成23年1月5日(2011.1.5)　(24)登録日　平成22年10月15日(2010.10.15)

(51)Int.Cl.		F I
C08F 4/70	(2006.01)	C08F 4/70
C08F 210/16	(2006.01)	C08F 210/16
C07D 213/53	(2006.01)	C07D 213/53

請求項の数 19　(全 33 頁)

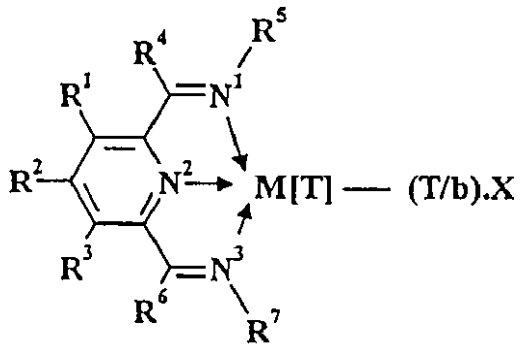
(21)出願番号	特願2000-535678 (P2000-535678)
(86)(22)出願日	平成11年3月10日 (1999.3.10)
(65)公表番号	特表2002-506090 (P2002-506090A)
(43)公表日	平成14年2月26日 (2002.2.26)
(86)国際出願番号	PCT/GB1999/000714
(87)国際公開番号	WO1999/046302
(87)国際公開日	平成11年9月16日 (1999.9.16)
審査請求日	平成18年2月15日 (2006.2.15)
(31)優先権主張番号	9805336.6
(32)優先日	平成10年3月12日 (1998.3.12)
(33)優先権主張国	英国 (GB)
(31)優先権主張番号	9806106.2
(32)優先日	平成10年3月20日 (1998.3.20)
(33)優先権主張国	英国 (GB)

(73)特許権者　507391775
イネオス　ユーロープ　リミテッド
イギリス　エスオー４３　７エフジー　ハンプシャー　リンドハースト　チャペル　レーン　ホークスリース
(74)代理人　100082005
弁理士　熊倉　禎男
(74)代理人　100084009
弁理士　小川　信夫
(74)代理人　100084663
弁理士　箱田　篤
(74)代理人　100093300
弁理士　浅井　賢治
(74)代理人　100119013
弁理士　山崎　一夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】重合触媒

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（１）式Ｂ：
【化１】



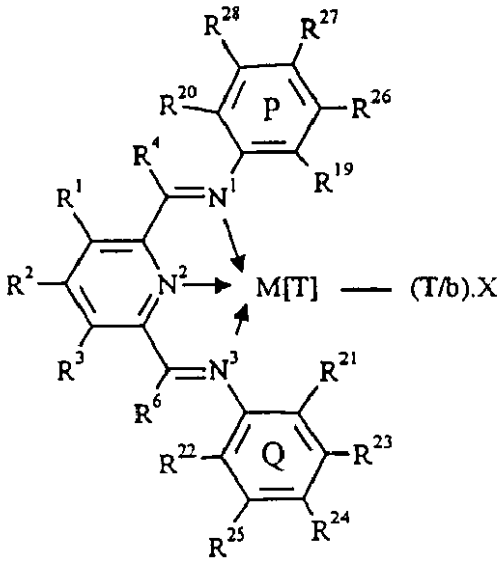
式B

［式中、ＭはＦｅ［ＩＩ］もしくはＦｅ［ＩＩＩ］であり；Ｘは遷移金属Ｍに共有もしくはイオン結合した原子もしくは基を示し；Ｔは遷移金属Ｍの酸化状態であると共にｂは原子もしくは基Ｘの原子価であり；R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6およびR^7は独立して水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置

換ヘテロヒドロカルビルから選択され；R^1～R^7の２個もしくはそれ以上がヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルであれば、前記２個もしくはそれ以上は結合して１個もしくはそれ以上の環式置換基を形成することができる］
の化合物と；
（２）チーグラー・ナッタ触媒、フィリップス型（酸化クロム）触媒及びメタロセン触媒からなる群から選ばれる少なくとも１種の触媒と
からなる１－オレフィン重合触媒。

【請求項２】
化合物（１）が次式Ｚ

【化２】



式Ｚ

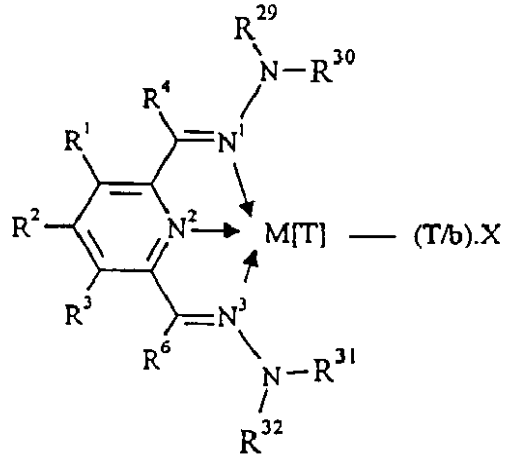
［式中、ＭはＦｅ［ＩＩ］もしくはＦｅ［ＩＩＩ］であり；Ｘは遷移金属Ｍに共有もしくはイオン結合した原子もしくは基を示し；Ｔは遷移金属Ｍの酸化状態であると共にｂは原子もしくは基Ｘの原子価であり；R^1～R^4、R^6およびR^{19}～R^{28}は独立して水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルから選択され；R^1～R^4、R^6およびR^{19}～R^{28}の２個もしくはそれ以上がヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルであれば、前記２個もしくはそれ以上は結合して１個もしくはそれ以上の環式置換基を形成することができ、ただしR^{19}、R^{20}、R^{21}およびR^{22}の少なくとも１個は環系ＰおよびＱがいずれもポリ芳香族融合環系の部分を形成しなければヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルである］
を有する請求項１に記載の触媒。

【請求項３】
環系ＰおよびＱのいずれもポリ芳香族環系の部分を形成せず、R^{19}およびR^{20}の少なくとも一方、並びにR^{21}およびR^{22}の少なくとも一方がヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルから選択される請求項２に記載の触媒。

【請求項４】
環系ＰおよびＱのいずれもポリ芳香族融合環系の部分を形成せず、R^{19}、R^{20}、R^{21}およびR^{22}のそれぞれがヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルから選択される請求項２に記載の触媒。

【請求項５】
式Ｂの化合物が次式Ｔ：

【化３】



式Ｔ

［式中、ＭはＦｅ［ＩＩ］もしくはＦｅ［ＩＩＩ］であり；Ｘは遷移金属Ｍに共有もしくはイオン結合した原子もしくは基を示し；Ｔは遷移金属Ｍの酸化状態であると共にｂは原子もしくは基Ｘの原子価であり；R^1～R^4、R^6およびR^{29}～R^{32}は独立して水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルから選択され；R^1～R^4、R^6およびR^{29}～R^{32}の２個もしくはそれ以上がヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルであれば、前記２個もしくはそれ以上は結合して１個もしくはそれ以上の環式置換基を形成することができる］
を有する請求項１に記載の触媒。

【請求項６】
Ｘがハライド、サルフェート、ナイトレート、チオレート、チオカルボキシレート、BF_4^-、PF_6^-、ハイドライド、ヒドロカルビルオキシド、カルボキシレート、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビルおよびヘテロヒドロカルビルから選択される請求項１～５のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項７】
Ｘがクロライド、ブロマイド、イオダイド、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、デシル、フェニル、ベンジル、メトキシド、エトキシド、イソプロポキシド、トシレート、トリフレート、ホルメート、アセテート、フェノキシドおよびベンゾエートから選択される請求項６に記載の触媒。

【請求項８】
他の触媒（２）が化合物（１）の支持体を与える不均質触媒または支持触媒からなる請求項１に記載の触媒。

【請求項９】
（３）オレフィン重合のための触媒を活性化しうるルイス酸からなる活性化量の活性化剤化合物をさらに含む請求項１～８のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項１０】
活性化剤化合物が有機アルミニウム化合物もしくはヒドロカルビル硼素化合物からなる請求項９に記載の触媒。

【請求項１１】
（４）中性ルイス塩基をさらに含む請求項１～１０のいずれか一項に記載の触媒。

【請求項１２】
触媒（２）がチーグラー・ナッタ触媒であり、成分（１）および（３）を（２）へ添加する前に予備混合する請求項９または１０に記載の触媒の作成方法。

【請求項１３】
モノマーオレフィンを重合条件下に請求項１～１１のいずれか一項に記載の重合触媒と接触させることを特徴とする１－オレフィンの重合もしくは共重合方法。
【請求項１４】
重合を分子量改変剤としての水素の存在下に行う請求項１３に記載の方法。
【請求項１５】
重合条件が溶液相、スラリー相もしくは気相である請求項１３または１４に記載の方法。
【請求項１６】
重合を気相流動床条件下で行う請求項１５に記載の方法。
【請求項１７】
重合をスラリー相にてオートクレーブもしくは連続ループ反応器で行う請求項１５に記載の方法。
【請求項１８】
エチレンと他の１－オレフィンとの共重合からなり、得られたコポリマーにおける炭素１０００個当たりの短鎖分枝の程度（ＳＣＢ）が０より大かつ１８．１８Ｒ－０．１６（ここでＲは他の１－オレフィンの分圧とエチレンの分圧との比である）に等しくまたはそれより大である請求項１３～１７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１９】
ＳＣＢが１８．１８Ｒ－０．０５より大またはそれに等しい請求項１６に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本発明は、新規な遷移金属化合物および重合触媒としてのその使用に関するものである。
【０００２】
１－オレフィン（たとえばエチレン）を重合させるための或る種の遷移金属化合物の使用は、従来技術にて充分確立されている。チーグラー・ナッタ触媒（たとえばチタンハロゲン化物をたとえばトリエチルアルミニウムのような有機金属化合物で活性化させることにより製造される触媒）はポリオレフィンを製造するための多くの産業プロセスにつき基本的である。過去２０～３０年にわたり技術における進歩は、極めて低濃度の残留触媒を含有するオレフィンポリマーおよびコポリマーを産業的重合プロセスにて直接製造しうるような高活性を有するチーグラー・ナッタ触媒の開発をもたらした。生成ポリマーに残留する残留触媒の量は、大抵の産業用途につきその分離および除去を不必要にするような程度に少ない。この種のプロセスは、モノマーを気相にて或いは溶液にて或いは液体炭化水素希釈剤における懸濁物として重合させることにより操作することができる。モノマーの重合は気相（「気相法」）にて、たとえば重合条件下で目標とするポリオレフィン粉末および所望触媒の粒子からなる床を、気体モノマーからなる流動化用ガス流により流動化させて行うことができる。いわゆる「溶液法」において、（共）重合はモノマーを液体炭化水素希釈剤における触媒の溶液もしくは懸濁液に、生成ポリオレフィンが炭化水素希釈剤における溶液として生ずるような温度および圧力の条件下で導入することにより行われる。「スラリー法」においては温度、圧力および希釈剤の選択は、生成ポリマーが液体炭化水素希釈剤における懸濁物として生成するような条件である。これらプロセスは一般に比較的低圧力（たとえば１０～５０バール）および低温度（たとえば５０～１５０℃）にて操作される。
【０００３】
製品ポリエチレンは、各種の異なるタイプおよびグレードにて工業的に製造される。遷移金属系触媒によるエチレンの単独重合はいわゆる「高密度」級のポリエチレンの生成をもたらす。これらポリマーは比較的高い剛性を有すると共に、固有の剛性が必要とされる物品を作成するのに有用である。エチレンと高級１－オレフィン（たとえばブテン、ヘキセンもしくはオクテン）との共重合は、密度および他の重要な物理的性質にて異なる広範な種類のコポリマーを生成させるべく工業的に用いられる。エチレンを高級１－オレフィン

と遷移金属系触媒を用いて共重合させることにより作成される特に重要なコポリマーは０．９１～０．９３の範囲の密度を有するコポリマーである。一般に当業界にて「線状低密度ポリエチレン」と呼ばれるこれらコポリマーは、多くの点でエチレンの高圧遊離基触媒重合により製造されるいわゆる「低密度」ポリエチレンに類似する。この種のポリマーおよびコポリマーは、可撓性吹込フィルムの製造に広範に使用される。

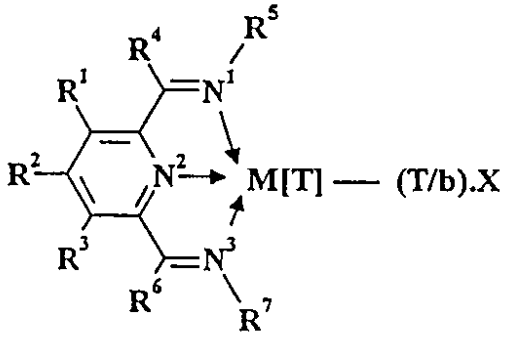
【０００４】

エチレンと高級１－オレフィンとのコポリマーの微小構造に関する重要な特徴は、重合したコモノマー単位が重合エチレン単位の「骨格」鎖に沿って分配される方式である。慣用のチーグラー・ナッタ触媒は、重合コモノマー単位が連鎖に沿って互いにクランプするようなコポリマーを生成する傾向を有する。この種のコポリマーから特に望ましいフィルム特性を得るには、各コポリマー分子におけるコモノマー単位が、好ましくはクランプせずに各線状ポリエチレン鎖の長さに沿って充分離間させる。近年、或る種のメタロセン触媒（たとえばアルモキサンで活性化されたビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド）の使用は極めて高い活性を有すると共にコモノマー単位の向上した分布を与えうる触媒を提供している。しかしながら、この種類のメタロセン触媒は多くの欠点、たとえば市販入手しうるモノマー、希釈剤およびプロセスガス流と共に使用する場合の不純物に対する高い感受性；高活性を得るための多量の高価なアルモキサンを使用する必要性；並びに触媒を適する支持体に付着させる困難性を有する。

【０００５】

本発明の最も早い優先権主張日の後に公開されたＷＯ９８／２７１２４号は、エチレンを選択２，６－ピリジンカルボキシアルデヒドビス（イミン）および２，６－ジアシルピリジンビス（イミン）の或る種の鉄もしくはコバルト錯体と接触させることによりエチレンを重合させうることを開示しており、本出願人自身による同時出願ＧＢ９７１８７７５．１号は新規な窒素含有遷移金属化合物を含有する重合触媒を開示しており、これら触媒は式Ｂ：

【化４】



式Ｂ

［式中、ＭはＦｅ［ＩＩ］、Ｆｅ［ＩＩＩ］、Ｃｏ［Ｉ］、Ｃｏ［ＩＩ］、Ｃｏ［ＩＩＩ］、Ｍｎ［Ｉ］、Ｍｎ［ＩＩ］、Ｍｎ［ＩＩＩ］、Ｍｎ［ＩＶ］、Ｒｕ［ＩＩ］、Ｒｕ［ＩＩＩ］もしくはＲｕ［ＩＶ］であり；Ｘは遷移金属Ｍに共有もしくはイオン結合した原子もしくは基を示し；Ｔは遷移金属Ｍの酸化状態であると共にｂは原子もしくは基Ｘの原子価であり；R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6およびR^7は独立して水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルから選択され；R^1～R^7の２個もしくはそれ以上がヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルであれば、前記２個もしくはそれ以上は結合して１個もしくはそれ以上の環式置換基を形成することができる］

で示した骨格単位を含む。

【０００６】

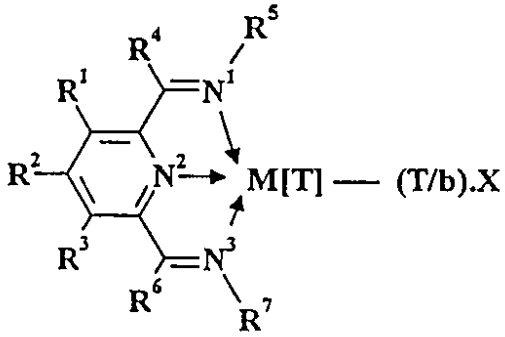
本発明の目的は、モノマー（たとえばオレフィン）を重合させるのに適する、特にエチレ

ンを単独で重合させ或いはエチレンを高級１－オレフィンと共重合させるのに適した新規な触媒系を提供することにある。本発明の他の目的は向上したオレフィンの重合方法、特にエチレンを単独で重合させ或いはエチレンを高級１－オレフィンと共重合させて、調節しうる分子量を有するコホモポリマーおよびコポリマーを生成させる向上したオレフィンの重合方法を提供することにある。本出願人は予想外に、式Ｂの触媒と他の触媒との組み合わせが高活性触媒系を生成して、得られるポリマーが向上した性能およびプロセス特性を示すようにしうることを突き止めた。

【０００７】

本発明は、（１）式Ｂ：

【化５】



式Ｂ

［式中、ＭはＦｅ［ＩＩ］、Ｆｅ［ＩＩＩ］、Ｃｏ［Ｉ］、Ｃｏ［ＩＩ］、Ｃｏ［ＩＩＩ］、Ｍｎ［Ｉ］、Ｍｎ［ＩＩ］、Ｍｎ［ＩＩＩ］、Ｍｎ［ＩＶ］、Ｒｕ［ＩＩ］、Ｒｕ［ＩＩＩ］もしくはＲｕ［ＩＶ］であり；Ｘは遷移金属Ｍに共有もしくはイオン結合した原子もしくは基を示し；Ｔは遷移金属Ｍの酸化状態であると共にｂは原子もしくは基Ｘの原子価であり；$Ｒ^{1}$、$Ｒ^{2}$、$Ｒ^{3}$、$Ｒ^{4}$、$Ｒ^{5}$、$Ｒ^{6}$および$Ｒ^{7}$は独立して水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルから選択され；$Ｒ^{1}$～$Ｒ^{7}$の２個もしくはそれ以上がヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルであれば、前記２個もしくはそれ以上は結合して１個もしくはそれ以上の環式置換基を形成することができる］

の化合物と、

（２）他の触媒と

からなる重合触媒を提供する。

【０００８】

所望ならば触媒（１）および（２）は両者とも式Ｂの遷移金属化合物とすることもできる。触媒はたとえば

２，６－ジアセチルピリジンビス（２，６－ジイソプロピルアニル）$ＦｅＣｌ_{2}$錯体と

２，６－ジアセチルピリジンビス（２，４，６－トリメチルアニル）$ＦｅＣｌ_{2}$錯体との混合物、または

２，６－ジアセチルピリジン（２，６－ジイソプロピルアニル）$ＣｏＣｌ_{2}$と

２，６－ジアセチルピリジンビス（２，４，６－トリメチルアニル）$ＦｅＣｌ_{2}$錯体との混合物で構成することができる。しかしながら、好ましくは他の触媒（２）は（１）の規定により網羅されない。

【０００９】

他の触媒（２）はたとえばチーグラー・ナッタ触媒、フィリップス型（酸化クロム）触媒またはメタロセン触媒とすることができる。他の触媒（２）はモノシクロペンタジエニル拘束配置型触媒および二座α－ジイミンレート遷移金属触媒を包含する。メタロセンは典型的には一般式：

$（Ｃ_{5}Ｒ_{n}）_{y}Ｚ_{x}（Ｃ_{5}Ｒ_{m}）ＭＬ_{（4-y-1）}$

［式中、（C_5R_x）$_n$および（C_5R_m）はシクロペンタジエニルリガンドであり、
Ｒは水素、アルキル、アリール、アルケニルなどであり、
Ｍは第ＩＶＡ族金属であり、
Ｚは架橋基であり、
Ｌは陰イオン性リガンドであり、
ｙは０、１もしくは２であり、ｎおよびｍは１～５であり、ｘは０もしくは１である］
により示すことができる。

【００１０】

最も好適な錯体は、ｙが１でありかつＬがハライドもしくはアルキルであるようなものである。この種の錯体の典型例はビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドおよびビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチルである。この種のメタロセン錯体において、シクロペンタジエニルリガンドは好適にはメチル、ｎ－ブチルもしくはビニルのようなアルキル基により置換することができる。代案として、Ｒ基は互いに結合して環置換基、たとえばインデニルもしくはフルオレニルを形成することもできる。シクロペンタジエニルリガンドは同一でも異なってもよい。この種の錯体の典型例はビス（ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドまたはビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドである。

【００１１】

モノシクロペンタジエニル－もしくは拘束配置－錯体の例はＥＰ　４１６８１５Ａ号、ＥＰ　４２０４３６Ａ号、ＥＰ　４１８４４Ａ号およびＥＰ　４９１８４２Ａ号（その開示を参考のためここに引用する）に見ることができる。この種のモノシクロペンタジエニル錯体の典型例は（ｔ－ブチルアミド）（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジメチルシランチタニウムジメチルである。

【００１２】

メタロセン錯体の他の例は、上記式で示される陰イオン性リガンドがジエン部分で置換されるものである。この種の錯体において、遷移金属は＋２もしくは＋４酸化状態とすることができ、この種類の錯体の典型例はエチレンビスインデニルジルコニウム（ＩＩ）１，４－ジフェニルブタジエンである。この種の錯体の例はＥＰ　７７５１４８Ａ号（その開示を参考のためここに引用する）に見ることができる。

【００１３】

ジエン部分を有するモノシクロペンタジエニル錯体もオレフィンの重合につき使用されている。この種の錯体は、（ｔ－ブチルアミド）（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジメチルシランチタニウム（ＩＩ）ペンター１，３－ジエンにより例示することができる。この種の錯体はＥＰ　７０５２６９Ａ号（その開示を参考のためここに引用する）に記載されている。

【００１４】

上記触媒（２）を含みうる他の遷移金属錯体は、遷移金属に結合したヘテロ環リガンド（たとえばＯ、ＮＲもしくはＳリガンド）を有する錯体である。この種の錯体はたとえばＥＰ　７３５０５７Ａ号に開示されており、インデニルジルコニウムトリス（ジエチルカルバメート）により例示することができる。

【００１５】

好ましくは他の触媒（２）は触媒（１）のための支持体を与える不均質触媒または支持触媒で構成される。触媒は（３）オレフィン重合用触媒を活性化しうるルイス酸を含む活性化量の活性化剤化合物、好ましくは有機アルミニウム化合物もしくはヒドロカルビル硼素化合物をもさらに混入することが好ましい。

【００１６】

本発明の触媒につき活性化剤化合物は好適には有機アルミニウム化合物およびヒドロカルビル硼素化合物から選択される。適する有機アルミニウム化合物はトリアルキルアルミニウム化合物、たとえばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリ－ｎ－オクチルアルミニウム、エチルアルミニウムジクロライド、ジエ

チルアルミニウムクロライドおよびアルモキサンを包含する。アルモキサンは、典型的には水をアルキルアルミニウム化合物（たとえばトリメチルアルミニウム）に調節添加して作成しうるオリゴマー化合物として当業界で周知されている。この種の化合物は線状、環式またはその混合物とすることができる。市販入手しうるアルモキサンは一般に線状化合物と環式化合物との混合物であると思われる。環式アルモキサンは式［$R^{16}AlO$］$_s$により示すことができ、さらに線状アルモキサンは式R^{17}（$R^{16}AlO$）$_s$［ここでｓは約２～５０の数であり、R^{16}、R^{17}およびR^{18}はヒドロカルビル基、好ましくはC_1～C_6アルキル基、たとえばメチル、エチルもしくはブチル基を示す］により示すことができる。

【００１７】

適するヒドロカルビル硼素化合物の例は
ジメチルフェニルアンモニウムテトラ（フェニル）ボレート、
トリチルテトラ（フェニル）ボレート、トリフェニル硼素、
ジメチルフェニルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
ナトリウムテトラキス［（ビス－３，５－トリフルオロメチル）フェニル］ボレート、
H^+（OEt_2）［（ビス－３，５－トリフルオロメチル）フェニル］ボレート、
トリチルテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、および
トリス（ペンタフルオロフェニル）硼素である。

【００１８】

本発明による触媒の作成に際し、有機アルミニウム化合物およびヒドロカルビル硼素化合物から選択される活性化用化合物の使用量は簡単な試験により、たとえば少量のモノマーを重合させると共に生成触媒の活性を測定するため使用しうる小試験試料の作成により容易に決定される。一般に、使用量は式Ａの化合物におけるＦｅ、Ｃｏ、ＭｎもしくはＲｕ金属原子１個当たり１～２０，０００個の原子、好ましくは１～２０００個の原子を与えるのに充分な量であることが判明した。

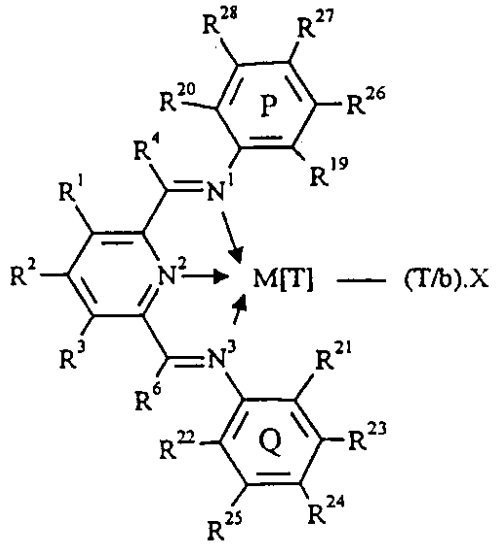
【００１９】

好適具体例において、触媒（１）は触媒（２）としての不均質触媒に支持され、たとえばマグネシウムハライド支持チーグラー・ナッタ触媒、フィリップス型（酸化クロム）支持触媒または支持メタロセン触媒である。支持触媒の形成は、たとえば本発明の遷移金属化合物を適する不活性希釈剤（たとえば揮発性炭化水素）中でアルモキサンにより処理し、この生成物で微粒子支持材料をスラリー化させ、揮発性希釈剤を蒸発させることにより達成しうる。支持材料の使用量は、たとえば遷移金属化合物に存在する金属１ｇ当たり１００，０００～１ｇの範囲で広く変化することができる。特に好適な支持体はチーグラー・ナッタ触媒である。

【００２０】

他面において本発明の化合物（１）は式Ｚ：

【化６】



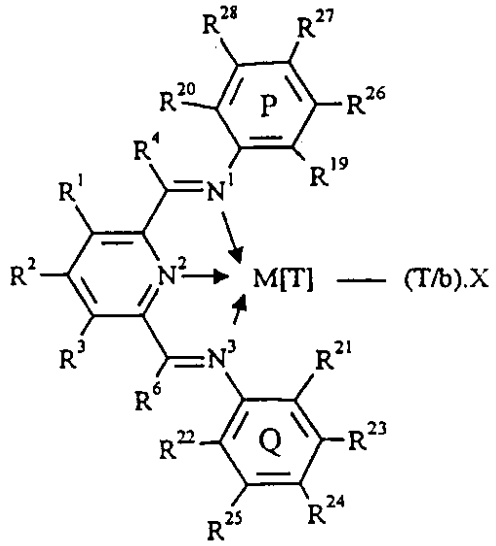
式Ｚ

［式中、ＭはＦｅ［ＩＩ］、Ｆｅ［ＩＩＩ］、Ｃｏ［Ｉ］、Ｃｏ［ＩＩ］、Ｃｏ［ＩＩＩ］、Ｍｎ［Ｉ］、Ｍｎ［ＩＩ］、Ｍｎ［ＩＩＩ］、Ｍｎ［ＩＶ］、Ｒｕ［ＩＩ］、Ｒｕ［ＩＩＩ］もしくはＲｕ［ＩＶ］であり；Ｘは遷移金属Ｍに共有もしくはイオン結合した原子もしくは基を示し；Ｔは遷移金属Ｍの酸化状態であると共にｂは原子もしくは基Ｘの原子価であり；Ｒ^{1}～Ｒ^{4}、Ｒ^{6}およびＲ^{19}～Ｒ^{28}は独立して水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルから選択され；Ｒ^{1}～Ｒ^{4}、Ｒ^{6}およびＲ^{19}～Ｒ^{28}の２個もしくはそれ以上がヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルであれば、前記２個もしくはそれ以上は結合して１個もしくはそれ以上の環式置換基を形成することができ、ただしＲ^{19}、Ｒ^{20}、Ｒ^{21}およびＲ^{22}の少なくとも１つは環系ＰおよびＱがいずれもポリ芳香族融合環系の部分を形成しなければヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルである］で示した骨格単位を含む。本発明のこの特定面において、環系ＰおよびＱのいずれもポリ芳香族環系の部分を形成しない場合は、Ｒ^{19}およびＲ^{20}の少なくとも一方およびＲ^{21}およびＲ^{22}の少なくとも一方をヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルから選択するのが好適であり、特に好ましくはＲ^{19}、Ｒ^{20}、Ｒ^{21}およびＲ^{22}のそれぞれをヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルから選択する。

【００２１】

他面において本発明の化合物（１）は式Ｚ：

【化７】



式Ｚ

［式中、ＭはＦｅ［ＩＩ］、Ｆｅ［ＩＩＩ］、Ｃｏ［Ｉ］、Ｃｏ［ＩＩ］、Ｃｏ［ＩＩＩ］、Ｍｎ［Ｉ］、Ｍｎ［ＩＩ］、Ｍｎ［ＩＩＩ］、Ｍｎ［ＩＶ］、Ｒｕ［ＩＩ］、Ｒｕ［ＩＩＩ］もしくはＲｕ［ＩＶ］であり；Ｘは遷移金属Ｍに共有もしくはイオン結合した原子もしくは基を示し；Ｔは遷移金属Ｍの酸化状態であると共にｂは原子もしくは基Ｘの原子価であり；$Ｒ^{1}$～$Ｒ^{4}$、$Ｒ^{6}$および$Ｒ^{19}$～$Ｒ^{28}$は独立して水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルから選択され；$Ｒ^{1}$～$Ｒ^{4}$、$Ｒ^{6}$および$Ｒ^{19}$～$Ｒ^{28}$の２個もしくはそれ以上がヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルであれば、前記２個もしくはそれ以上は結合して１個もしくはそれ以上の環式置換基を形成することができ、ただし$Ｒ^{19}$、$Ｒ^{20}$、$Ｒ^{21}$および$Ｒ^{22}$の少なくとも１つは環系ＰおよびＱがいずれもポリ芳香族融合環系の部分を形成しなければヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルである］で示した骨格単位を含む。

【００２２】

式Ｚにおける$Ｒ^{19}$、$Ｒ^{20}$、$Ｒ^{21}$および$Ｒ^{22}$に関する前記但し書きに従い、本発明の式ＢおよびＺに示した化合物における$Ｒ^{1}$～$Ｒ^{4}$、$Ｒ^{6}$および$Ｒ^{19}$～$Ｒ^{28}$は好ましくは独立して水素および$Ｃ_{1}$～$Ｃ_{8}$ヒドロカルビル、たとえばメチル、エチル、ｎ－プロピル、ｎ－ブチル、ｎ－ヘキシルおよびｎ－オクチルから選択される。式Ｂにおいて、$Ｒ^{5}$および$Ｒ^{7}$は好ましくは独立して置換もしくは未置換の非環式、複素環式もしくは芳香族基、たとえばフェニル、１－ナフチル、２－ナフチル、２－メチルフェニル、２－エチルフェニル、２，６－ジイソプロピルフェニル、２，３－ジイソプロピルフェニル、２，４－ジイソプロピルフェニル、２，６－ジ－ｎ－ブチルフェニル、２，６－ジメチルフェニル、２，３－ジメチルフェニル、２，４－ジメチルフェニル、２－ｔ－ブチルフェニル、２，６－ジフェニルフェニル、２，４，６－トリメチルフェニル、２，６－トリフルオロメチルフェニル、４－ブロモ－２，６－ジメチルフェニル、３，５－ジクロル－２，６－ジエチルフェニルおよび２，６－ビス（２，６－ジメチルフェニル）フェニル、シクロヘキシルおよびピリジニルから選択される。

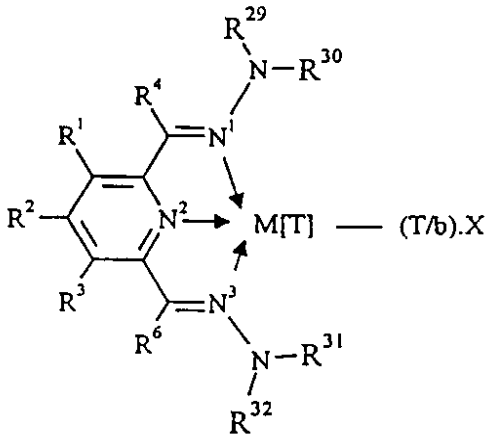
【００２３】

式Ｚにおける環系ＰおよびＱは好ましくは独立して２，６－ヒドロカルビルフェニルもしくは融合環ポリ芳香族、たとえば１－ナフチル、２－ナフチル、１－フェナンスレニルおよび８－キノリニルである。

【００２４】

さらに本発明の他面において、化合物（１）は式Ｔ：

【化８】



式Ｔ

［式中、ＭはＦｅ［ＩＩ］、Ｆｅ［ＩＩＩ］、Ｃｏ［Ｉ］、Ｃｏ［ＩＩ］、Ｃｏ［ＩＩＩ］、Ｍｎ［Ｉ］、Ｍｎ［ＩＩ］、Ｍｎ［ＩＩＩ］、Ｍｎ［ＩＶ］、Ｒｕ［ＩＩ］、Ｒｕ［ＩＩＩ］もしくはＲｕ［ＩＶ］であり；Ｘは遷移金属Ｍに共有もしくはイオン結合した原子もしくは基を示し；Ｔは遷移金属Ｍの酸化状態であると共にｂは原子もしくは基Ｘの原子価であり；R^{1}～R^{4}、R^{6}およびR^{29}～R^{32}は独立して水素、ハロゲン、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルから選択され；R^{1}～R^{4}、R^{6}およびR^{29}～R^{32}の２個もしくはそれ以上がヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビルもしくは置換ヘテロヒドロカルビルであれば、前記２個もしくはそれ以上は結合して１個もしくはそれ以上の環式置換基を形成することができる］
に示した骨格単位を含む。

【００２５】

本発明の式Ｂの化合物において、Ｍは好ましくはＦｅ［ＩＩ］である。本発明の式Ｚもしくは式Ｔの化合物において、Ｍは好ましくはＦｅ［ＩＩ］、Ｍｎ［ＩＩ］もしくはＣｏ［ＩＩ］である。

【００２６】

式Ｂ、ＺおよびＴの化合物における原子もしくは基Ｘの例はハライド（たとえばクロライド、ブロマイド；イオダイド）；ハイドライド；ヒドロカルビルオキシド（たとえばメトキシド、エトキシド、イソプロボキシド、フェノキシド）；カルボキシレート（たとえばホルメート、アセテート、ベンゾエート）；ヒドロカルビル（たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、デシル、フェニル、ベンジル）；置換ヒドロカルビル；ヘテロヒドロカルビル；トシレート；およびトリフレートである。好ましくはＸはハライド、ハイドライドおよびヒドロカルビルから選択される。クロライドが特に好適である。

【００２７】

本発明の特に好適な具体例は、（１）遷移金属化合物として式Ｂもしくは式Ｚもしくは式Ｔの化合物、（２）他の触媒（（１）の規定には好ましくは網羅されない）、および好ましくはさらに（３）オレフィン重合用触媒を活性化しうるルイス酸からなる活性化量の活性化剤化合物（好ましくは有機アルミニウム化合物もしくはヒドロカルビル硼素化合物）を含む重合触媒からなっている。触媒（２）がチーグラー・ナッタ触媒である場合は、成分（１）および（３）を（２）への添加に先立ち予備混合することが好ましい。

【００２８】

本発明の他面において、重合触媒系はさらに（４）中性ルイス塩基をも含む。

【００２９】

この本発明の面において、遷移金属化合物は好ましくは式Ｂ、ＺもしくはＴを有する。鉄

およびコバルト化合物が好適である。活性化剤化合物に関し好適なものは、本発明の触媒に関し上記したものと同じである。中性ルイス塩基はチーグラー・ナッタ触媒重合技術の分野にて周知されている。本発明に好適に使用される種類の中性ルイス塩基の例は不飽和炭化水素（たとえばアルケンもしくはアルキン）、第一、第二および第三アミン、アミド、ホスホルアミド、ホスフィン、ホスファイト、エーテル、チオエーテル、ニトリル、カルボニル化合物（たとえばエステル、ケトン、アルデヒド、一酸化炭素および二酸化炭素）、スルホキシド、スルホンおよびボロキシンである。１－オレフィンも中性ルイス塩基として作用しうるが、本発明の目的にはモノマーもしくはコモノマーの１－オレフィンと見なされ、中性ルイス塩基自身とは見なされない。しかしながら、内部オレフィン（たとえば２－ブテン）であるアルケン類およびシクロヘキセンは本発明にて中性ルイス塩基と見なされる。好適ルイス塩基は第三アミンおよび芳香族エステル、たとえばジメチルアニリン、ジエチルアニリン、トリブチルアミン、エチルベンゾエートおよびベンジルベンゾエートである。本発明のこの特定面において、触媒系の成分（１）、（２）、（３）および（４）は同時に或いは任意所望の順序で合することができる。しかしながら、成分（３）および（４）が互いに強力に相互作用してたとえば安定な化合物を一緒に形成する化合物であれば、成分（１）、（２）および（３）或いは成分（１）、（２）および（４）のいずれかを最終の規定成分を導入する前に初期工程にて合することが好ましい。好ましくは成分（３）を導入する前に成分（１）、（２）および（４）を互いに接触させる。この触媒系の作成に用いられる成分（１）、（２）および（３）の量は、好適には本発明の触媒に関し上記したと同様である。中性ルイス塩基（成分（４））の量は好ましくは１００：１～１：１０００の範囲、特に好ましくは１：１～１：２０の範囲の成分（１）＋（２）：成分（４）の比を与えるような量である。触媒系の成分（１）、（２）および（４）はたとえば単味材料として或いは適する希釈剤もしくは溶剤（たとえば液体炭化水素）における材料の懸濁物もしくは溶液として或いは各成分の少なくとも１種が揮発性であれば、この成分の蒸気を用いて、互いに合することができる。各成分は任意所望の温度で合することができる。室温における各成分の混合にて一般に充分である。たとえば１２０℃までの高温度への加熱を所望に応じ行って、たとえば一層良好な各成分の混合を達成することができる。各成分（１）、（２）および（４）の合体を不活性雰囲気（たとえば乾燥窒素）にて或いは減圧下に行うのが好適である。支持材料（下記参照）における触媒を使用することが望ましければ、これはたとえば成分（１）、（２）、（３）および（４）からなる触媒系を予備形成させると共に支持材料に好ましくはその溶液を含浸させることにより、或いは支持材料に１種もしくはそれ以上の成分を同時に或いは順次に導入して達成することができる。所望ならば、支持材料自身は中性ルイス塩基の性質を有することができ、成分（４）として或いはその代わりに用いることができる。中性ルイス塩基特性を有する支持材料の例はポリ（アミノスチレン）もしくはスチレンとアミノスチレン（すなわちビニルアニリン）とのコポリマーである。代案の好適具体例においては、成分（２）と（３）とを成分（１）の添加前に互いに混合する。これは、触媒（２）自身が支持体である場合に特に好適であり、従って触媒（１）および活性化剤（３）を別々に支持体に添加する。他の代案においては、触媒（２）と活性化剤（３）とを別々に触媒（１）に添加する。

【００３０】

次の化合物が窒素含有遷移金属錯体（１）の例である：

２，６－ジアセチルピリジンビス（２，６－ジイソプロピルアニル）$FeCl_2$

２，６－ジアセチルピリジン（２，６－ジイソプロピルアニル）$MnCl_2$

２，６－ジアセチルピリジン（２，６－ジイソプロピルアニル）$CoCl_2$

２，６－ジアセチルピリジンビス（２－ｔ－ブチルアニル）$FeCl_2$

２，６－ジアセチルピリジンビス（２，３－ジメチルアニル）$FeCl_2$

２，６－ジアセチルピリジンビス（２－メチルアニル）$FeCl_2$

２，６－ジアセチルピリジンビス（２，４－ジメチルアニル）$FeCl_2$

２，６－ジアセチルピリジンビス（２，６－ジメチルアニル）$FeCl_2$

２，６－ジアセチルピリジンビス（２，６－ジメチルアニル）ＦｅＣｌ$_2$
２，６－ジアルジミンピリジンビス（２，４，６－トリメチルアニル）ＦｅＣｌ$_2$
２，６－ジアルジミンピリジンビス（２，６－ジエチルアニル）ＦｅＣｌ$_2$
２，６－ジアルジミンピリジンビス（２，６－ジイソプロピルアニル）ＦｅＣｌ$_2$
２，６－ジアルジミンピリジンビス（１－ナフチル）ＦｅＣｌ$_2$および
２，６－ビス（１，１－ジフェニルヒドラゾン）ピリジン・ＦｅＣｌ$_2$

【００３１】

本発明は、さらに１－オレフィンの重合もしくは共重合方法をも提供し、この方法はモノマーオレフィンを重合条件下で（１）式Ｂ、ＴもしくはＺに基づく化合物、および（２）他の触媒からなる重合触媒と接触させることを特徴とする。他の触媒（２）は好ましくは上記規定（１）により網羅されない。好適方法において、触媒はさらにオレフィン重合用触媒を活性化しうるルイス酸からなる活性化量の活性化剤化合物、好ましくは有機アルミニウム化合物もしくはヒドロカルビル硼素化合物をも含む。本発明の方法は、得られたポリマーをフィルムまで吹込む追加工程をも含みうる。

【００３２】

触媒（１）および（２）を重合させるべきオレフィンと単一触媒系の形態にて接触させることができ、或いはこれらを別々に反応器に添加することもできる。

【００３３】

本発明の方法／触媒はエチレンを他の１－オレフィンと共重合させるのに特に有用である。系における唯一の触媒が本発明に規定された触媒（１）であるＧＢ９７１８７７５．１Ａ号に開示された触媒の１つの欠点は、これらが反応容器における所定レベルのコモノマーにつき比較的低レベルのコモノマー混入のみを有するコポリマーを生成する点である。本出願人は、本発明の触媒系が同レベルのコモノマー反応体につき顕著に高レベルのコモノマー混入を有するコポリマーを生成しうることを突き止めた。従って、エチレンと他の１－オレフィン（特に６個もしくはそれ以上の炭素原子を有する１－オレフィン）との好適共重合法において、得られるコポリマーにおける炭素１０００個当たりの短鎖分枝の程度（ＳＣＢ）は０より大かつ１８．１８Ｒ－０．１６（ここでＲは他の１－オレフィンの分圧とエチレンの分圧との比である）に等しく或いはそれより大である。好ましくはＳＣＢは１８．１８Ｒ－０．０５、より好ましくは１８．１８Ｒ－０．０４より大もしくはそれに等しい。他面において本発明は２．０、好ましくは３．０もしくはそれ以上のＳＣＢを有すると共に鉄濃度がコポリマー１，０００，０００部当たり０．０１～１０００重量部、好ましくは０．０１～１０重量ｐｐｍ、たとえば０．１１～０．０３重量ｐｐｍである窒素含有鉄錯体の残を含むエチレンと他の１－オレフィンとのコポリマーを提供する。

【００３４】

さらに本発明の方法は、短鎖分枝をコポリマーの分子量分布の特定部分に位置せしめることができる。すなわち他面において本発明は、前記他の１－オレフィンの単位が位置するエチレンと他の１－オレフィンとのコポリマーにおける分子量分布の部分を選択する方法をも提供し、この方法はモノマーオレフィンを重合条件下に（１）式Ｂ、ＴもしくはＺに基づく化合物、および（２）上記規定（１）により網羅されない他の触媒からなる重合触媒と接触させることを特徴とする。好ましくは１－オレフィンは６個もしくはそれ以上の炭素原子を有する。好適方法において、他の１－オレフィンの単位が位置するコポリマーの分子量分布の部分は最高分子量を有するコポリマーの５０重量％内に存在する。他面において本発明は、イオン濃度がコポリマーの１，０００，０００部当たり０．１～１０重量部である窒素含有鉄錯体の残渣を含むと共に短鎖分枝の少なくとも５０％、好ましくは少なくとも６０％、より好ましくは少なくとも７０％が最高分子量を有するコポリマーの５０重量％内に位置するエチレンと他の１－オレフィン（特に６個もしくはそれ以上の炭素原子を有する１－オレフィン）とのコポリマーをも提供する。一般に、短鎖分枝の少なくとも８０％が最高分子量を有するコポリマーの８０重量％内に位置することが好ましい。

【００３５】

共重合は、たとえば密度および環境応力亀裂耐性のようなポリマーの物理的性質の調節を可能にする。しかしながら、これは一般に減少したモジュラス（剛性）を有するポリマーをもたらす。静水圧荷重を支持する能力が重要であるパイプおよび成形製品につき並びにフィルム製造もしくは取り扱いに際し生じうる垂れ下がりおよび整列誤差の程度を減少させるフィルム用途にて、高モジュラス（または剛性）が必要である。不均質触媒がチーグラー・ナッタ触媒である本発明による触媒系の使用は、従来可能であったよりも高い所定コモノマー含有量のモジュラスを有するコポリマー、並びにたとえば上記したような物理的性質の良好なブレンドを製造することができる。

【００３６】

従って他面において本発明は、炭素１０００個当たりの短鎖分枝の程度（ＳＣＢ）が２．０～１０であると共にＭＰａ（Ｍ）におけるモジュラスとＳＣＢ（Ｂ）との関係が式Ｍ＝ｋ－６２．５Ｂ（ここでｋは８２０もしくはそれより大である）により規定されるエチレンと他の１－オレフィンとのコポリマーをも提供する。

【００３７】

２より大のＳＣＢを有する多くのコポリマーも知られているが、たとえば強靱フィルムにて望ましい高ＳＣＢと高モジュラスとの特定組み合わせは従来得られていなかった。ＳＣＢの好適範囲は２～８であるが、より好ましくはＳＣＢは２．５より大、特に好ましくは３．０より大である。モジュラスとＳＣＢとの間の関係は好ましくはｋが８３０もしくはそれより大、より好ましくは８４０もしくはそれより大、特に８５０もしくはそれより大となるようなものである。好適関係は式Ｍ＝ｋ－６５．５Ｂ（ここでｋは８５０もしくはそれ以上である）、より好ましくは式Ｍ＝ｋ－６７．５Ｂ（ここでｋは８７０もしくはそれ以上である）、特に好ましくは式Ｍ＝ｋ－７０．５Ｂ（ここでｋは９００もしくはそれ以上である）により規定される。他の好適関係は式Ｍ＝ｋ－６０Ｂ（ここでｋは８１５もしくはそれ以上である）、より好ましくは式Ｍ＝ｋ－５７．５Ｂ（ここでｋは８１０もしくはそれ以上である）、特に好ましくは式Ｍ＝ｋ－５５Ｂ（ここでｋは８０５もしくはそれ以上である）により規定される。図１にはＳＣＢに対するモジュラスのプロットが示され、これは本発明により達成しうるが公知コポリマーでは達成されない領域を示す。各点を本発明によるコポリマーだけでなく公知コポリマーについてもグラフに示す。本発明により網羅される領域は、対角線上またはその上方に位置し、さらにＳＣＢ／１０００Ｃ＝２．０と１０との間に存在する。

【００３８】

好適コモノマーは、たとえば１－ブテン、１－ヘキセン、４－メチルペンテン－１およびオクテンのような４～８個の炭素原子を有するオレフィンである。

【００３９】

上記コポリマーは一般に、最大衝撃性能のため高分子量を有することが好ましい。しかしながら、この種の物質の高粘度は、たとえばフィルム吹込みでの処理に際し諸問題（たとえば配合および処理の際の高ストレスおよびエネルギー消費、ポリマーの劣化、不均衡な機械方向および横方向の引裂強度、並びに貧弱なダウンゲージ性能）を発生しうる。これは強靱な薄い（１０～１５μｍ）フィルムを製造するのを困難もしくは不可能にしうる。従って、フィルム用途に適する生成物が高剪断（押し出し）粘度を低下させると共に他の所望の特徴を維持する分子量分布を有するよう確保する必要がある。この本発明の面におけるコポリマーは、他の市販入手しうる処理可能な強靱フィルム品質と匹敵しうるレオロジーを有する（図２）。図２にグラフで示した粘度－剪断速度の依存性は、ゼロ剪断粘度を計算すべく曲線を外挿するカロー方程式によりモデル化することができる。すなわち、例３２．５のコポリマーは式$\eta=(4.455\times10^{6})[1+1.776\chi^{0.1286}]^{(-0.070/0.1286)}$［ここでηは１８０℃における粘度であり、χは剪断速度である］により規定されるレオロジーを有する。例３２．５のコポリマーのゼロ剪断粘度は従って他の２種の市販級の中間である。この本発明の面によるコポリマーは、０．１ｘ10^{6}ＰｓとＸｘ10^{6}Ｐｓとの間のゼロ剪断粘度を有するのが好ましい。

【００４０】

本発明のポリマーおよびコポリマーは一般に粉末として作成され、その粒子寸法は直径０．１～１８ｍｍとすることができる。直径０．２～３０ｍｍを有するペレットも作成することができる。

【００４１】

本発明の方法にて使用される重合条件はたとえば溶液相、スラリー相もしくは気相とすることができる。所望ならば、触媒はオレフィンを高圧力／高温度のプロセス条件下で重合させるべく使用することができ、ここでポリマー材料は超臨界エチレンにおける溶融物として生成する。好ましくは、重合は気相流動床条件下で行われる。本発明の重合法にて使用するのに適するモノマーはたとえばエチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリロニトリル、酢酸ビニルおよびスチレンである。単独重合法に好適なモノマーはエチレンおよびプロピレンである。

【００４２】

スラリー相重合条件または気相重合条件が、高密度級ポリエチレンを製造するのに特に有用である。これらプロセスにおいて重合条件はバッチ式、連続式または半連続式とすることができる。スラリー相プロセスおよび気相プロセスにおいては、一般に触媒を重合帯域に微粒子固体の形態で供給する。触媒（１）（および（２）も式Ｂによる化合物である場合は触媒（２））の場合、この固体は窒素含有錯体と活性化剤とから形成される未希釈の固体触媒系とすることができ、或いは固体錯体の単独とすることもできる。後者の場合、活性化剤は重合帯域にたとえば溶液として固体錯体とは別途に或いは一緒に供給することができる。好ましくは、スラリー重合および気相重合で用いられる触媒系または触媒系の遷移金属錯体成分は支持材料に支持される。特に好ましくは、触媒系は重合帯域中へ導入する前に支持材料に支持される。適する支持材料はたとえばシリカ、アルミナ、ジルコニア、タルク、珪藻土またはマグネシアである。支持材料の含浸は慣用技術により、たとえば適する希釈剤もしくは溶剤における触媒成分の溶液もしくは懸濁物を形成させると共に支持材料をこれらでスラリー化させて行うことができる。触媒で含浸された支持材料を次いでたとえば濾過もしくは蒸発技術により希釈剤から分離することができる。

【００４３】

スラリー相重合プロセスにおいては、触媒または支持触媒の固体粒子を重合帯域に乾燥粉末として或いは重合希釈剤におけるスラリーとして供給する。好ましくは、これら粒子を重合帯域に重合希釈剤における懸濁物として供給する。重合帯域はたとえばオートクレーブまたは同様な反応容器または連続ループ反応器、たとえばフィリップス法によるポリエチレンの製造にて周知された種類とすることができる。本発明の重合法をスラリー条件下で行う場合、重合は好ましくは０℃より高い、特に好ましくは１５℃より高い温度にて行われる。重合温度は好ましくは、ポリマーが重合希釈剤の存在下で軟化もしくは焼結し始める温度より低く維持される。温度を後者の温度よりも高く上昇させれば、反応器の汚染が生じうる。これら規定温度範囲内における重合の調整は、生成ポリマーの平均分子量を抑制する有用な手段を与えうる。分子量を調節する他の有用な手段は、重合を連鎖移動剤として作用する水素ガスの存在下に行うことである。一般に、用いる水素の濃度が高いほど、生成ポリマーの平均分子量は低くなる。

【００４４】

ポリマーもしくはコポリマーの平均分子量を調節する手段としての水素ガスの使用は一般に本発明の重合法にも適用される。たとえば水素を用いて気相、スラリー相もしくは溶液相の重合条件により作成されたポリマーもしくはコポリマーの平均分子量を減少させることができる。所望の平均分子量を与えるべく用いられる水素ガスの量は簡単な「試行錯誤」重合試験により決定することができる。

【００４５】

本発明の重合法はポリマーおよびコポリマー（特にエチレンポリマー）を顕著に高い生産性（触媒系にて用いる遷移金属錯体を含有する窒素の単位重量当たりに生産されるポリマーもしくはコポリマーの量に基づく）を与える。このことは、極めて少量の触媒しか本発明の方法により産業プロセスで消費されないことを意味する。さらに、これは本発明の重

合法を、触媒分離工程を用いず、従って触媒またはその残渣をポリマー中に残さない（たとえば大抵の産業的スラリーおよび気相重合法にて生ずる）ポリマー回収条件下で操作する場合、生成ポリマーにおける触媒の量が極めて少となりうることをも意味する。本発明の触媒で行った実験が示すところでは、たとえばスラリー重合条件下でのエチレンの重合は遷移金属の濃度がたとえば１ｐｐｍもしくはそれ以下（「ｐｐｍ」はポリマーの１，０００，０００重量部当たりの遷移金属の重量部として規定される）となるよう生成ポリエチレンにより希釈された触媒を含有する微粒子ポリエチレン生成物を与えうる。すなわち本発明の方法により重合反応器内で製造されるポリエチレンはその遷移金属含有量がたとえば１～０．０００１ｐｐｍ、好ましくは１～０．００１ｐｐｍの範囲となるような程度まで、ポリエチレンで希釈された触媒を含有しうる。たとえばスラリー重合にて本発明による窒素含有Ｆｅ錯体からなる触媒を用いれば、Ｆｅ濃度がたとえばポリエチレン１，０００，０００重量部当たり１．０３～０．１１重量部のＦｅとなるポリエチレン粉末を得ることができる。

【００４６】

気相重合法を操作する方法は当業界で周知されている。この種の方法は一般に触媒の床、すなわち触媒を含有する標的ポリマー（すなわち重合法にて作成することが望ましいものと同じもしくは同様な物理的性質を有するポリマー）の床を撹拌し（たとえば撹拌、振動または流動化による）、次いでこれにモノマーの流れを少なくとも部分的に気相にて、モノマーの少なくとも１部が床内の触媒と接触して重合するような条件下で供給することを含む。床は一般に冷ガス（たとえば循環気体モノマー）および／または揮発性液体（たとえば液体を生成すべく凝縮されている揮発性不活性炭化水素もしくは気体モノマー）の添加により冷却される。気相プロセスにて形成されると共にそこから単離されたポリマーは重合帯域にて直接に固体を形成し、全くまたは実質的に液体を含まない。当業者には周知されているように、任意の液体を気相重合法の重合帯域に流入させる場合、液体の量は重合帯域の存在するポリマーの量と比べ少である。これは、ポリマーを溶剤に溶解させて生成させる「溶液相」プロセス、およびポリマーが液体希釈剤における懸濁物として生成する「スラリー相」プロセスとは相違する。

【００４７】

気相プロセスはバッチ式、半バッチ式、またはいわゆる「連続」条件の下で操作することができる。モノマーを重合触媒を含有する撹拌重合帯域に連続循環させるような条件下で操作することが好ましく、補充モノマーを重合モノマーを補充すべく供給し、さらに生成ポリマーを重合帯域からポリマーの生成速度に匹敵する速度で連続的または間歇的に抜き取り、新鮮触媒を重合帯域に添加して重合帯域から抜き取られた触媒を生成ポリマーで置換する。

【００４８】

本発明の気相重合法の好適具体例において、気相重合条件は好ましくは気相流動床重合条件である。

【００４９】

ポリエチレンおよびエチレンコポリマーを作成する気相流動床法を操作する方法は当業界で周知されている。このプロセスは、たとえば有孔分配プレートが装着された垂直円筒反応器で操作して、床を支持すると共に流入する流動化用ガス流を床に分配させることができる。床中に循環する流動化ガスは、重合熱を床から除去すると共に重合用モノマーを床に供給するよう作用する。かくして流動化ガスは一般に、或る程度の不活性ガス（たとえば窒素）と通常一緒に含みかつ必要に応じ分子量改変剤としての水素と一緒に含むモノマーで構成される。床の頂部から流出する流動化ガスを必要に応じ速度減少帯域（これは、より幅広な直径を有する反応器の円筒状部分としうる）を介して導入し、所望ならばサイクロンおよび／またはフィルタを用いて微細固体粒子をガス流から除去する。次いで熱ガスを熱交換器に導びいて重合熱の少なくとも１部を除去する。触媒は好ましくは連続的または定期間隔で床に供給される。プロセスの開始時点で床は流動化性ポリマーを含み、このポリマーは好ましくは標的ポリマーと同様である。ポリマーはモノマーの重合により床

内で連続生成される。好ましくは、ポリマーを床から連続的に或いは定期間隔で放出させて流動床を所望高さに維持する手段を設ける。このプロセスは一般に比較的低圧力（たとえば１０～５０バール）およびたとえば５０～１２０℃の温度にて操作される。床の温度を流動化ポリマーの焼結温度より低く維持して凝集の問題を回避する。

【００５０】

オレフィンを重合させるための気相流動床法においては、発熱重合反応により発生した熱を一般に上記した流動化ガス流により重合帯域（すなわち流動床）から除去する。床の頂部から流出する熱反応器ガスを１つもしくはそれ以上の熱交換器に導き、ここでガスを冷却する。補充ガスと一緒に冷却反応器ガスを次いで床の底部まで循環させる。本発明の気相流動床重合法においては揮発性液体を、液体が床内で蒸発することにより「蒸発の潜熱」作用により床から重合熱をさらに吸収するような条件下で、床に供給することにより、床をさらに冷却する（これによりプロセスの空時収率を向上させる）ことが望ましい。床からの熱循環ガスが熱交換器に流入する際、揮発性液体は凝縮しうる。本発明の１具体例においては、揮発性液体を循環ガスから分離すると共に別途に床中へ再導入する。たとえば、揮発性液体を分離すると共に床に噴霧することができる。本発明の他の具体例においては、揮発性液体を循環ガスと一緒に床へ循環させる。すなわち、揮発性液体は反応器から流出する流動化ガス流から凝縮しうると共に循環ガスと一緒に反応器へ循環させることができ、或いは循環ガスから分離して床中へ噴霧することもできる。

【００５１】

循環ガス流にて液体を凝縮させると共にガスと同伴液との混合物を床に戻す方法は、ＥＰ－Ａ－００８９６９１号およびＥＰ－Ａ－０２４１９４７号に記載されている。凝縮液を、本出願人の米国特許第５５４１２７０号（その教示を参考のため、本明細書に引用する）に記載されたプロセスにより、循環ガスとは別途に床に再導入することが好ましい。

【００５２】

気相重合条件下で本発明の触媒を使用する場合、触媒または触媒を形成させるべく用いられる成分の１種もしくはそれ以上をたとえば液状で不活性液体希釈剤における溶液として重合反応帯域に導入することができる。たとえば遷移金属成分、すなわち活性化剤成分またはこれら成分の両者を液体希釈剤に溶解もしくはスラリー化させて重合帯域に供給することができる。これら状況下に、各成分を含有する液体を微細液滴として重合帯域中へ噴霧することが好ましい。液滴直径は好ましくは１～１０００μｍの範囲である。ＥＰ－Ａ－０５９３０８３号（その教示を参考のため本明細書に引用する）は、重合触媒を気相重合に導入する方法を開示している。ＥＰ－Ａ－０５９３０８３号に開示された方法を好適には所望に応じ本発明の重合法に用いることができる。

【００５３】

以下、実施例により本発明を説明する。

【００５４】

実施例

例９

９．１：２，６－ジアセチルピリジンビス（２，４，６－トリメチルアニル）の作成

無水エタノール（２０ｍｌ）における２，６－ジアセチルピリジン（０．５４ｇ；３．３１ミリモル）の溶液に、２，４，６－トリメチルアニリン（１．２３ｇ；２．５当量）を添加した。２滴の酢酸（氷酢酸）を添加した後、溶液を１晩還流させた。室温まで冷却した後、生成物をエタノールから結晶化させた。生成物を濾過し、冷エタノールで洗浄し、減圧オーブン（５０℃）内で１晩乾燥させた。収率は理論値の６０％であった。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：８．５０、７．９５、６．９４（ｍ、７Ｈ、ＡｒＨ、ｐｙｒＨ）、２．３３（ｓ、６Ｈ、Ｎ＝ＣＣＨ$_{3}$）、２．２８（ｓ、６Ｈ、ＣＣＨ$_{3}$）、２．０５（ｓ、１２Ｈ、ＣＣＨ$_{3}$）。

質量スペクトル：ｍ／ｚ３９７［Ｍ］$^{+}$。

【００５５】

９．２：２，６－ジアセチルピリジンビス（２，４，６－トリメチルアニル）ＦｅＣｌ$_{2}$

の作成
$FeCl_2$（０．１５ｇ、１．１８ミリモル）を８０℃の熱ｎ－ブタノール（２０ｍｌ）に溶解させた。ｎ－ブタノールにおける２，６－ジアセチルピリジンビス（２，４，６－トリメチルアニリン（０．５ｇ：１．１８ミリモル）の懸濁物を８０℃にて滴下した。反応混合物は青色に変化した。８０℃にて１５分間にわたり撹拌した後、反応物を室温まで冷却させた。反応容積を数ｍｌまで減少させ、ジエチルエーテルを添加して生成物を青色粉末として沈殿させ、次いでこれを１０ｍｌのジエチルエーテルで３回洗浄した。収率は理論値の６４％であった。
質量スペクトル：ｍ／ｚ５２３［M］$^+$、４８８［M－Ｃｌ］$^+$、４５３［$M-Cl_2$］$^+$。

【００５６】
例２７（比較）
この例は、本発明における規定（１）により網羅された触媒のみを含有する触媒系を用いた重合を示す。

【００５７】
支持触媒の作成
２，６－ジアセチルピリジンビス（２，４，６－トリメチルアニル）$FeCl_2$を例９に記載したように作成した。予め流動窒素下で７００℃にて加熱されているシリカ（１．３８ｇＥＳ７０、クロスフィールド社により供給）をシュレンクチューブに入れ、トルエン（１０ｍｌ）を添加した。

【００５８】
トルエン（１０ｍｌ）における２，６－ジアセチルピリジンビス（２，４，６－トリメチルアニル）$FeCl_2$（０．０４１ｇ）の溶液に、メチルアルミノキサン（１３．２ｍｌ、トルエン中１．７８Ｍ、ウィトコ社により供給）を添加した。この混合物を４０℃で３０分間加熱して、できるだけ多量の鉄錯体を溶解させた。次いで溶液をシリカ／トルエンに移した。シリカ／ＭＡＯ／トルエン混合物を定期的に撹拌しながら４０℃に３分間維持した後、トルエンを減圧下に４０℃にて除去することにより自由流動性粉末を得た。固体の分析は１６．９％ｗ／ｗのＡｌおよび０．１４４％ｗ／ｗのＦｅを与えた。

【００５９】
重合試験
重合試験に使用した各試薬は次の通りである：水素グレード６．０（エア・プロダクツ社により供給）：エチレングレード３．５（エア・プロダクツ社により供給）：ナトリウム／窒素で蒸留したヘキセン（アルドリッチ社により供給）：乾燥ペンタン（アルドリッチ社により供給）：メチルアルミニウム（ヘキサン中２Ｍ、アルドリッチ社により供給）：およびトリイソブチルアルミニウム（ヘキサン中１Ｍ、アルドリッチ社により供給）。

【００６０】
３リットルの反応器を流動窒素下で少なくとも１時間にわたり７７～８５℃にて焼成した後、粉末塩化ナトリウム（３００ｇ、減圧下に予備乾燥、１６０℃、＞４時間）を添加した。塩化ナトリウムを気相重合用の流動化可能、撹拌可能な始動充填粉末として使用した。トリメチルアルミニウム（３ｍｌ、ヘキサン中２Ｍ）を反応器に添加し、窒素内に締め込んだ。アルキルアルミニウムを反応器における毒物につき１／２～１時間にわたり掃去した後、４ｘ４バールの窒素パージにより排気した。重合につき用いる気相組成物を反応器中へ導入すると共に７７℃まで予熱した後、触媒組成物を注入した。触媒（０．１８～０．２２ｇ）を窒素下で注入し、次いで温度を８０℃に調整した。重合の際のヘキセンおよび／または水素とエチレンとの比を、質量スペクトロメータにより気相組成を監視すると共に所望に応じバランスを調整して一定に保った。重合試験を１～２時間にわたり持続させた後、反応体を窒素で反応器からパージすると共に温度を＜３０℃まで低下させることにより停止させた。生成ポリマーを水洗して塩化ナトリウムを除去し、次いで酸性化メタノール（５０ｍｌ　ＨＣｌ／２．５リットルメタノール）および最終的に水／エタノール（４：１ｖ／ｖ）で洗浄した。ポリマーを減圧下に４０℃にて１６時間乾燥させた。重

合試験は全て８０℃の重合温度および８バールのエチレン圧力にて行った。重合条件を下表に示す。

【００６１】

【表１】

表１

例	他の助触媒 ミリモル	温度 ℃	エチレン barg	H_2 barg	ヘキセン barg	ＳＣＢ／１０００Ｃ
27.3	TMA#/6	80	8	0.5	0.2	0.1
27.7	-	80	8	-	0.86	1.6

#トルエンにおけるトリメチルアルミニウムの２M溶液（アルドリッチ社により供給）

【００６２】

これらの結果は、単一のＦｅ系触媒のみを使用する場合は比較的低レベルのコモノマー混入を示した。例２７．７における高レベルは、ずっと多量のヘキサンを添加することを必要とした。

【００６３】

例３２

３２．１：支持チーグラー触媒成分の作成

予め流動窒素下で５時間にわたり８００℃にて乾燥されているシリカ（２０ｋｇ、グレードＥＳ７０、クロスフィールド社により供給）をヘキサン（１１０リットル）にスラリー化させ、ヘキサメチルジシラザン（３０モル）（フルカ社により供給）を撹拌しながら５０℃にて添加した。乾燥ヘキサン（１２０リットル）を撹拌しながら添加し、固体を沈降させ、上澄液をデカントにより除去し、さらに乾燥ヘキサン（１３０リットル）を撹拌しながら添加した。ヘキサン洗浄をさらに３回反復した。ジブチルマグネシウム（３０モル）（ＦＭＣ社により供給）を添加すると共に１時間にわたり５０℃にて撹拌した。ｔ－ブチルクロライド（６０モル）を添加し、５０℃にて１時間撹拌した。このスラリーに、四塩化チタン（３モル）とチタンテトラ－ｎ－プロボキシド（３モル）との等モル混合物を撹拌しながら５０℃にて２時間かけて添加した後、乾燥ヘキサン（１３０リットル）で５回洗浄した。スラリーを流動する窒素流の下で乾燥させて固体シリカ支持チーグラー触媒成分を得た。

【００６４】

３２．２：チーグラー成分と例９の触媒とを含有する同時含浸による混合触媒の作成

トルエンにおける１０重量％溶液としてのメチルアルミノキサンの溶液（「ＭＡＯ」１０．２ミリモル）（ウィトコ社により供給）を、例９におけるように作成された２，６－ジアセチルピリジンビス（２，４，６－トリメチルアニル）$FeCl_2$（５ｍｌの乾燥トルエンにおける０．０７ミリモル）の懸濁物に添加し、混合物を５分間振とうした。この溶液を次いで２．０ｇの上記（例３２．１）で作成されたシリカ支持チーグラー触媒に添加し、混合物を２０℃にて２時間振とうさせ、次いで溶剤を減圧下に２０℃で除去して混合触媒を自由流動性粉末として得た。

【００６５】

３２．３～３２．４：チーグラー成分および例９の触媒を含有する順次の含浸による混合触媒の作成

シリカ支持チーグラー触媒（上記３２．１にて作成）をシュレンクチューブに入れ、トルエン（５０ｍｌ）を添加してスラリーを形成させた。メチルアルミノキサンＭＡＯ（トルエン中１．７８Ｍ、ウィトコ社により供給）をシュレンクチューブに添加し、得られたスラリーを間歇的に室温にて３０分間振とうした。上澄液を除去すると共に固体をトルエン（１０ｍｌ）で室温にて洗浄した。得られた固体の揮発性成分を次いで減圧下に２０℃で除去して、固体の自由流動性粉末を得た。

【００６６】

（２，６－ジアセチルピリジンビス（２，４，６－トリメチルアニル）鉄ジクロライド（上記例９に記載したように作成）をトルエン（１０ｍｌ）における上記粉末のスラリーに室温で１時間かけて添加した。この混合物を時々振とうし、次いで上澄液をデカントにより除去し、得られた固体を減圧下に２０℃にて乾燥させた。

【００６７】

この方法により２種の触媒を作成し、各触媒成分（「チーグラー」および「Ｆｅ」）、並びに使用したＭＡＯの量を下表に示す。

【００６８】

【表２】

触媒	チーグラー g	Ｆｅ ミリモル	ＭＡＯ ミリモル	チーグラー／ＭＡＯ 洗浄（トルエン）	チーグラー／ＭＡＯ／Ｆｅ 洗浄（ヘキサン）
32.3	2	0.070	10.45	1×10ml	2×5ml
32.4	2	0.073	3.56	1×10ml	2×5ml

【００６９】

３２．５～３２．１８：混合触媒を用いるエチレン／ヘキセン混合物の重合

ヘリカル撹拌器を装着した３リットルの反応器を７７～９５℃まで１時間かけて加熱すると共に、乾燥窒素を流過させた。次いで乾燥塩化ナトリウム（３００ｇ）をトリメチルアルミニウム（ＴＡＭ）溶液（ヘキサンにおける２モルＴＭＡの２ｍｌ）と共に添加し、反応器を８５℃にて０．５～１時間にわたり加熱した。反応器を窒素でパージし、５０℃まで冷却し、次いでＴＭＡ溶液（ヘキサンにおける２モルＴＭＡの３ｍｌ）を添加した。温度を７７℃まで上昇させると共に、水素（０．５バール）およびエチレン（８バール）を添加した後、１－ヘキセン（２．６ｍｌ）を添加した。反応を、反応器中への上記混合触媒３２．２、３２．３もしくは３２．４（０．１～０．３ｇ）の１種の注入により開始させた。温度を８０℃に維持すると共にエチレンを添加して一定圧力を維持した。気相を質量スペクトロメータにより監視すると共に、水素と１－ヘキセンとを必要に応じ添加して、これら各成分の一定気相濃度を維持した。重合を６０分間行った。ポリマーを水洗して塩化ナトリウムを除去し、次いで酸性化メタノール（５０ｍｌ　ＨＣｌ／２．５メタノール）および最終的に水／エタノール（４：１　ｖ／ｖ）て洗浄した。ポリマーを減圧下で４０℃にて１６時間にわたり乾燥させた。

【００７０】

反応の詳細を下表２に示す。

例３２．５～３２．１０、３２．１２、３２．１３、３２．１５～３２．１８につき、Ｒ＝０．０２５および１８．１８Ｒ－０．１６＝０．２９。

例３２．１１につき、Ｒ＝０．０５０および１８．１８Ｒ－０．１６＝０．７５。

例３２．１４につき、Ｒ＝０．０２１および１８．１８Ｒ－０．１６＝０．２２。

【００７１】
【表３】
表２

例	使用触媒	注入触媒 g	気相助触媒／ミリモル	温度 ℃	エチレン barg	H_2 barg	１－ヘキセン barg	ポリマー収量 g	ＳＣＢ／1000Ｃ
32.5	32.3	0.19	TMA#/20	80	8	0.08	0.2	68	5.7
32.6	32.3	0.19	TMA#/6	80	8	0.09	0.2	161	1.4
32.7	32.3	0.18	TMA#/20	80	8	0.5	0.2	55	3.7
32.8	32.3	0.18	TMA#/6	95	8	0.5	0.2	156	2.6
32.9	32.3	0.19	TEA*/6	80	8	0.5	0.2	143	0.4
32.10	32.3	0.18	TMA#/12	80	8	0.5	0.2	66	2.5
32.11	32.3	0.10	TMA#/6	80	8	0.5	0.4	59	6.6
32.12	32.3	0.19	TMA#/6	80	8	0.5	0.2	123	1.8
32.13	32.3	0.12	TMA#/6	65	8	0.28	0.2	84	
32.14	32.3	0.10	TMA#/6	80	14	0.17	0.3	185	
32.15	32.4	0.12	TMA#/6	80	8	0.5	0.2	82	
32.16	32.2	0.20	TMA#/6	80	8	0.5	0.2	111	2.3
32.17	32.2	0.21	TMA#/6	80	8	3	0.2	55	3.5
32.18	32.2	0.20	TMA#/6	80	8	0.06	0.2	76	3.2

#トルエンにおけるトリメチルアルミニウムの２M溶液（アルドリッチ社により供給）

*ヘキサンにおけるトリエチルアルミニウム１M溶液（アルドリッチ社により供給）

【００７２】
上表は、ずっと高レベルのコモノマー混入が本発明の混合触媒の使用により比較的低レベルのコモノマー濃度にて達成されることを明らかに示す（０．２バールのヘキセン分圧を有するが、僅か０．１／１０００ＣのＳＣＢを有する例２７．３と対比）。コモノマー混入は、コモノマーの高分子量部分に集中する。
【００７３】
例３２．５の生成物の物理的性質
モジュラス測定
モジュラス試験試料を、厚さ約２００mmまでムーアス液圧プレスにより圧縮成形した。額縁金型を、２５cm^2にアルミニウム箔のシートで切断して作成すると共に、この額縁を２枚のメリネックスのシートとアルミニウムシートと鋼板との間に挟んだ。３ｇのポリマーを額縁金型に均一配置し、次いでこれを組み立てると共にてプレス（２００℃まで予

熱）に移した。次いでプラテンを１０ｋｇ／ｃｍ^{2}の接触圧力まで閉鎖すると共に３分間にわたり保持し、次いで充分な圧力（２０トン）を５分間加えた。次いでプレスをプラテン中に流動する冷水で急速冷却し、圧力を２０トンに保持した。冷却の後に圧力を解除し、金型を解体し、バリをポリマーシートからトリミングした。モジュラス測定のため寸法１００ｍｍｘ５ｍｍの側部を平行にした試料を各シートから切除し、正確な寸法を精密に測定した。

【００７４】

各試料を、２ｍｍ／ｍｉｎの歪速度にて１００Ｎ荷重セルを用いるインストロンにて試験した。試料を底部の空気圧グリップおよび頂部の手動ネジグリップにより把持して、試料のゲージ長さ（未支持セクション）を２０ｍｍとなるようにした。１％割線モジュラスを、応力－歪み曲線の初期（１％歪み）線状セクションにわたり計算した。典型的には６個の試料を試験し、結果を平均した。

【００７５】

例３２．５の生成物は５２９ＭＰａの割線モジュラスを有することが判明した。これは５．７／１０００ＣのＳＣＢを有した。この数値を図１にプロットし（単一の点は対角線の上方に位置する）、各点は市販入手しうる本発明の範囲外のコポリマーに対応する。

【００７６】

例３２．５のポリマーは、ゲル透過クロマトグラフィーにより測定して広い分子量分布を有した。多分散性（Ｍｗ／Ｍｎ）は２８．５であった。

【００７７】

動的剪断レオメトリー測定

２ｇのポリマー試料（未配合の反応粉末を使用する場合は０．２％イルガノックス１０１０酸化防止剤を含有）を秤量し、直径２５ｍｍおよび厚さ２ｍｍの円盤の形態に成形された鋼材金型の周囲に均一分配させた。この金型を鋼板の間に挟持し、１９０℃まで予熱されたプレスに入れた。試料を最初に、低圧力（１０ｋｇ／ｃｍ^2）に３分間露呈させ、次いで高圧（２０トン）に５分間露呈させ、その後にプレスプラテンを冷水の供給により急速冷却させた。プラテンが室温に、達した後、圧力を解除すると共に試料を取り出した。レオメータに充填する前に過剰のポリマーバリを除去した。

【００７８】

試料レオロジーをレオメトリックスＲＤＳ２動的歪み制御レオメータにより１８０℃にて、５％歪み平行プレート配置（直径２５ｍｍのプレート）を用いて０．０１～１００ラド／ｓの周波数範囲にわたり測定した。

【００７９】

２種の市販ＨＤＰＥ靱性フィルム種類と比較した例３２．３の錯体粘度を示すプロットを図２に示す。これは、コポリマーが市販用途につき許容しうる流動学的性質を有することを示す。

【００８０】

例３２．５で生成されたポリマーのホルトロップ分析

２－ｎ－ブトキシエタノールとキシレンとイルガノックス１０１０Ｆａｔとの混合物（０．１５ｇ）を丸底フラスコ中に予備測定して入れた。フラクション１（下表３ａ参照）を坩堝に入れて１２０～１２２℃まで加熱した。ポリマーの試料（５ｇ）をライヒミル（１ｍｍメッシュ）により磨砕すると共に、予熱された溶剤混液に添加した。ポリマースラリーを６０ｒｐｍにて２０分間撹拌した後、混合物の液体成分をマイクロフィルターを介し排液し、冷却すると共にアセトン（５００ｍｌ）と混合して溶解ポリマーを沈殿させた。次いで、次の溶剤フラクションを坩堝に入れ、下表に示す全溶剤比につき手順を順次反復した。単離したポリマーを減圧下に６時間にわたり４０℃で乾燥した後に分析した。

【００８１】

【表４】

表３ａ

フラクション	非溶剤 ２－ｎ－ブトキシエタノール(ｍｌ)	溶剤 キシレン（ｍｌ）	合計（ｍｌ）
1	186	114	300
2	174	126	300
3	162	138	300
4	156	144	300
5	150	150	300
6	146	154	300
7	142	158	300
8	138	162	300
9	0	300	300
	1254	1446	2700

【００８２】
【表５】

表３ｂ

フラクション	Mw ($x10^3$)	Mn ($x10^3$)	Mw／Mn	ＳＣＢ／１０００Ｃ ＩＲ	ＳＣＢ／１０００Ｃ ^{1}HNMR
バルク	304	20	15	6.5	5.8
1	8.3	2.21	3.76	1.3	3.8
2	21.3	6.16	3.46	5.9	4.9
3	41.5	13.2	3.14	6.3	
4	79.1	31.6	2.5	9	6.8
5	121.4	32.2	3.77	7.8	
6	109.2	38.9	2.81	7.2	
7	132.1	46.2	2.86	6.3	
8	318	36.4	4.8		
9	582.3	127.6	4.56	3.3	

【００８３】
これらの結果は、マルチサイト触媒から誘導されると共に極めて早期の実験段階（従って非最適化）にある生成物につきコモノマーを生成物分子量に関しコポリマーのフラクションに優先的に混入しうることを示す。

【００８４】
例４１
この例は、メタロセン型触媒と本発明の鉄錯体に基づく触媒とを組み合わせてスラリー条件下にエチレンを重合させるための使用を示す。

【００８５】
４１．１：支持メタロセン触媒の作成
シリカ（クロスフィールド級ＥＳ７０、予め流動N_2にて５時間にわたり２００℃にて焼成）に、溶解ビス（ｎ－ブチルシクロペンタジエニル）$ZrCl_2$を含有するメチルアルミノキサン（ＭＡＯ）のトルエン溶液を添加した。使用量はシリカ１ｇ当たり２．５ミリモルのＭＡＯにすると共にシリカ１ｇ当たり０．０５ミリモルのメタロセンとした。得られたスラリーを緩和に少なくとも１時間にわたり撹拌した後、減圧下に乾燥させて自由流動性粉末を得た。

【００８６】
４１．２：混合メタロセン／Ｆｅ錯体触媒の作成
上記工程４１．１に記載したように作成した支持メタロセン触媒（２．５ｇ）をシュレンクチューブに入れ、ヘキサン（１０ｍｌ）における２，６－ジアセチルピリジンビス（２，４，６－トリメチルアニル）鉄ジクロライド（７３ｍｇ）のスラリーを室温にて添加した。この混合物を８０℃まで加熱すると共に、時々振とうしながら９０分間にわたり放置して充分混合した溶液を維持した。固体上方の上澄溶液には着色の証拠が存在しなかった。生成された触媒を減圧下に８０℃で乾燥させて乾燥自由流動性粉末を得た。

【００８７】
４１．３：エチレンの重合
１リットルの反応器を流動窒素下で１時間にわたり８０℃にて加熱した後、３０℃まで冷却した。トリイソブチルアルミニアム（ヘキサン中１Ｍの３ｍｌ）を反応器に添加した後、５００ｍｌのイソブタンを添加した。反応器を７７℃まで加熱すると共に、圧力を１２．９バールまで上昇させた。エチレンを２０．９バールの全圧力になるまで添加した。上記４１．２に記載したように作成した触媒（０．１００ｇ、ヘキサン中にスラリー化）を反応器中へ注入した。重合の際のエチレン圧力は約８バールであると推定された。重合を６０分間にわたり持続させた。９６ｇのポリマーが回収された。ＧＰＣによるポリマーの分析は、ＭｗおよびＭｎがそれぞれ４７１０００および３００００であることを示した。
【００８８】
比較試験４１．４
これは、工程４１．１に記載した支持メタロセン触媒のみを用いるエチレンの重合を示す。
【００８９】
１リットルの反応器を流動窒素下で１時間にわたり８０℃にて加熱した後、３０℃まで冷却した。トリイソブチルアルミニアム（ヘキサン中１Ｍの３ｍｌ）を反応器に添加し、次いで５００ｍｌのイソブタンを添加した。反応器を７５℃まで加熱すると共に、圧力を１２．７バールまで上昇させた。エチレンを２０．７バールの全圧力に達するまで添加した。上記工程４１．１で作成した支持メタロセン触媒（０．０９４ｇ、ヘキサン中にスラリー化）を反応器中へ注入した。重合の際のエチレン圧力は約８バールであると推定された。重合を６０分間にわたり持続させた。４９ｇのポリマーが回収された。ＧＰＣによるポリマーの分析はＭｗおよびＭｎがそれぞれ１４２０００および５３０００であることを示した。
【００９０】
例４２
この例は、フィリップス触媒と本発明の鉄錯体に基づく触媒との組合せ物を使用してスラリー条件下でエチレンを重合させるための使用を示す。
【００９１】
４２．１：フィリップス触媒の作成
シリカ上のＨＡ３０ＷＦＬフィリップスＣｒ触媒（グレース社により供給、流動空気中で５時間にわたり５５０℃にて活性化、２９５．１ｇ）をＭＡＯのトルエン溶液（ウィトコ社、５１５ｍｌｘ１．４７Ｍ、０．７６モル）を添加した。添加には３０分間を要し、その間にフラスコを緩徐に回動させて均一な被覆を確保し、オレンジ色Ｃｒ触媒はチョコレート褐色に変化した。スラリーを５０℃の水浴に１時間にわたり入れると共に、定期的に振とうして充分混合させた。次いで溶剤を減圧により５０℃にて触媒の流動化が停止するまで除去し、自由流動性のカーキ色－緑色粉末を得た。収量＝３４７．７ｇ。ＩＣＰによる分析：５．９６ｗ／ｗ％のＡｌおよび０．８５ｗ／ｗ％のＣｒ。
【００９２】
４２．２：混合フィリップス／２，６－ジアセチルピリジンビス（２，４，６－トリメチルアニル）$FeCl_2$触媒の作成
無水ヘキサン（１０ｍｌ）にスラリー化させた例４２．１のＭＡＯ処理フィリップス触媒（２．７ｇ）に、無水ヘキサン（１０ｍｌ）における例９．２からの２，６－ジアセチルピリジンビス（２，４，６－トリメチルアニル）鉄ジクロライドのスラリー（３６ｍｇ、6.9×10^{-2}ミリモル）を添加した。得られたスラリーを１０分間にわたり激しく振とうし、固体を沈降させると共に無色上澄液をデカントした。残留する固体を熱ヘキサン（２ｘ１５ｍｌ）で洗浄し、デカントし、次いで減圧下に５０℃にて固体の流動化が停止するまでポンプ乾燥させて緑色／褐色の自由流動性粉末を得た。鉄充填は０１４％ｗ／ｗであると計算された。
【００９３】

４２．３：エチレンの重合
１リットルの反応器を流動窒素下に１時間にわたり９０℃にて加熱した後、３０℃まで冷却した。トリイソブチルアルミニアム（３ｍｌｘヘキサン中１Ｍ）に続きイソブタン（５００ｍｌ）を反応器に添加した。反応器を密封すると共に８０℃まで上昇させ、圧力を１３．９バールまで上昇させた。エチレンを２６．９バールの全圧力に達するまで添加し、容器を再び密封すると共に７８℃まで冷却した。例４２．２の触媒（０．０９９ｇ、５ｍｌのヘキサンにスラリー化）を反応器中へ注入し、０．３バールだけ圧力を上昇させた。反応器圧力を試験に際し２７．２バールに制御し（エチレン圧力は約１３．０バールであると推定される）、温度を８０℃に調整した。重合を１２０分間にわたり持続させた。７６．１ｇのポリマーが回収された。ＧＰＣによるポリマーの分析は、ＭｗおよびＭｎがそれぞれ７２２０００および１５０００であることを示した（多分散性＝４８．０）。

【００９４】
例４５
この例は、チーグラー触媒と上記例９で作成した触媒とからなる他の混合触媒の作成を示す。この触媒を用いて作成されたポリマーをフィルムまで吹き込んだ。

【００９５】
活性化剤化合物による支持体の予備含浸
以下の操作は全て、特記しない限り窒素雰囲気下に行った。シリカ支持チーグラー触媒の試料をシュレンクチューブに入れ、トルエンを添加してスラリーを形成させた。メチルアルミノキサン、ＭＡＯ（トルエン中１．７８Ｍ、ウィトコ社により供給）をシュレンクチューブに添加し、得られたスラリーを間歇的に室温にて混合した。固体上方の上澄液を除去すると共に、固体をトルエンにより室温で洗浄した。得られた物質の揮発性成分を次いで減圧下に２０℃で除去して固体を自由流動性粉末として得た。４種の異なる支持体を作成し、これらを下表４に示す。

【００９６】
【表６】
表４

例	シリカ支持チーグラー ｇ	ＭＡＯ ミリモル	ＭＡＯ：Ｔｉ比	スラリーにおけるトルエン ｃｍ³	反応時間 ｍｉｎ	トルエン洗浄 ｃｍ³
45.1	20	104	25:1	50	30	100
45.2	50	261	25:1	125	30	125
45.3	80	418	25:1	100	60	100
45.4	80	167	******	300	30	200

【００９７】
触媒の支持
上記例９に記載したように作成した２，６－ジアセチルピリジンビス（２，４，６－トリメチルアニル）鉄ジクロライドを、トルエンにおける４種の固体支持体のそれぞれのスラリーに室温にて添加した。この混合物を時々振とうし、上澄溶液を除去し、支持触媒をトルエンで洗浄し、次いでヘキサンの混合物（ヘキサン４０～６０℃、アルドリッチ社により供給）で洗浄した。固体を減圧下に２０℃にて乾燥させた。下表５は、このように作成された４種の触媒につき製造の詳細を示す。

【００９８】

【表７】

表５

例	支持体 g	Ｆｅ ミリモル	ＭＡＯ：Ｆｅ 比	スラリーにおけるトルエン cm^3	反応時間 ｍｉｎ	トルエン洗浄 cm^3	ヘキサン洗浄 cm^3
45.1	26	0.70	150:1	100	45	0	100
45.2	30	0.70	100:1**	100	45	0	100
45.3	105	2.79	150:1	400	30	400	400
45.4	90	1.11	150:1	220	30	150	140

【００９９】

チーグラー成分と例９の触媒とを含有する同時含浸による混合触媒の作成

以下の操作は全て、特記しない限り窒素雰囲気下に行った。トルエンにおける１０重量％溶液としてのメチルアルミノキサンの溶液（ウィトコ社により供給）を例９におけるように作成された２，６－ジアセチルピリジンビス（２，４，６－トリメチルアニル）$FeCl_2$の懸濁物に添加し、混合物を振とうした。次いで、この溶液を上記（例３２．１）で作成されたシリカ支持チーグラー触媒に添加し、得られたスラリーを間歇的に室温にて混合した。得られた物質の揮発性成分を次いで減圧下に２０℃で除去して、混合触媒を自由流動性粉末として得た。作成した支持触媒を下表に示す。

【０１００】

【表８】

例	シリカ支持チーグラー g	ＭＡＯ ミリモル	Ｆｅ ミリモル	ＭＡＯ：Ｔｉ：Ｆｅ	スラリーにおけるトルエン cm^3	反応時間 ｍｉｎ
45.5	200	348	8.40	41:5:1	400	30
45.6	100	139	1.68	83:12:1	200	30

【０１０１】

重合

上記で作成した６種の触媒を用いてエチレンを重合させた。重合は直径１５ｃｍの連続流動床反応器にて行った。エチレンとｎ－ヘキセンと水素とＴＥＡ／ＴＭＡとを反応器に供給した。ポリエチレン粉末（約１０００ｇ）のシード床から出発し、触媒を反応器中へ注入すると共に、重合を床の質量を約３．５kgまで増加させるよう行った。重合および生成物抜き取りを、出発床を実質的に含まない生成物を得るよう持続した。行った各重合のプロセス条件を下表６に示す。

【０１０２】

【表９】

表６

例	アルミニウムアルキル	H_2 ［バール］	エチレン ［バール］	ヘキセン ［バール］	Ａｌ 残渣 ｐｐｍ	Ｔｉ 残渣 ｐｐｍ	Ｓｉ 残渣 ｐｐｍ
45.1	TEA	0.46	8	0.18	93	4.4	180
45.2a	TEA	0.23	4	0.09	94	4.9	160
45.2b	TEA	0.16	4	0.09	72	6	222
45.3	TEA	0.17	4	0.09	175	4.2	160
45.4	TEA	0.17	4	0.09	146	6.7	193
45.5a	TMA	0.26	4	0.20	208	6.2	152
45.5b	TMA	1.68	8	0.00	174	7.5	216
45.6	TEA	0.49	4	0.2	185	9.9	285

【０１０３】

上記重合につき得られたポリマーの性質を下表７に示すと共に、例４５．５ａおよび４５．５ｂの追加データを表８に示す。

【０１０４】

【表１０】

表７

例	HLMI	平均 HLMI	密度 kg/m^3	Mn	Mw	Mw/Mn	Bu/ 1000C
45.1	3.5	3.5	945	-	-	-	1.6
45.2a	5.2-4.2	4.5	952	15000	268000	18.4	0.7
45.2b	3.3-3.8	4	951	19000	278000	14.4	
45.3	2.98-3.7	3	951	19000	241000	12.4	
45.4	3.38-4	3.5	948	27000	245000	9.2	
45.5a	10.5	10.5	951	23000	165000	7.1	
45.5b	10.5	10.5	957	22000	234000	10.8	
45.6	11.5	11.5	950	26000	168000	6.4	

【０１０５】
【表１１】

表８

例	ＰＥ収率 ＫｇＰＥ／ｇ 触媒	平均粒子寸法 （μｍ）	微細物％ （＜１２５ μｍ）	スパン
45.5a	2.2	458	2.6	1.3
45.5b	1.6	350	8.2	1.6

【０１０６】
配合
表６におけるポリマーを次のように配合した：重合反応器から抽出された粉末を１０００ｐｐｍのプロセス酸化防止剤イルガホスＰＥＰＱと１０００ｐｐｍの長期間酸化防止剤イルガノックス１０１０と１０００ｐｐｍの中和剤（ステアリン酸カルシウム）とで安定化させた。粉末と添加剤との配合物を、４８の長さ／直径比を有する２個の直径５３ｍｍのスクリューが装着されたツインスクリュー押出器型ウェルナー５３にて配合した。スクリューに沿った温度プロフィルは２２０～２４０℃であった。
【０１０７】
フィルム吹込
次いで配合ポリマー４５．１～４５．４を、７０ｍｍのダイ直径と１ｍｍのダイ空隙部とを有するＡＸＯＮ　ＢＸ型押出器にて押し出した。スクリュー直径は１８ｍｍであり、Ｌ／Ｄ比は３０である。押出条件の詳細を下表９に示し、さらに各フィルム試料におけるゲルおよび魚眼含有量の測定値であるフィルム外観評価（ＦＡＲ）をも一緒に示す。
【０１０８】
【表１２】

表９

例	45.1	45.2a	45.2b	45.3	45.4
温度プロフィル（℃）	190-230	190-230	190-130	190-230	190-230
スクリュー速度（回転数／min）	154	148	196	170	150
溶融圧力（バール）	428	468	495	497	488
溶融温度（℃）	221	222	223	229	226
処理量(kg/hr)	1.5	1.9	2.0	2.2	2.0
取出速度(m/min)	2.1	2.5	3.0	2.5	2.5
吹込比	2:1	2:1	2-3:1	2:1	2:1
フロストライン(mm)	Min*	min	min	min	min
モーター負荷(Amp)	3.10	3.06	3.0	2.97	3.19
フィルム厚さ（μm）	12.32	22.30	18-26	25-32	22-26
ＦＡＲ	-40	-40	-20	-30	-20

*最小フロストラインは溶融物から固体フィルムへの変化がフィルムを吹込む空気リングからの最小距離にて生じたことを意味する。

【０１０９】

配合ポリマー４５．５ａ、４５．５ｂおよび４５．６を、７０ｍｍのダイ直径と０．８ｍｍのダイ空隙部とを有するコリン型押出器で押し出した。押出条件の詳細を下表１０に示し、さらにフィルム外観評価（ＦＡＲ）をも一緒に示す。

【０１１０】
【表１３】

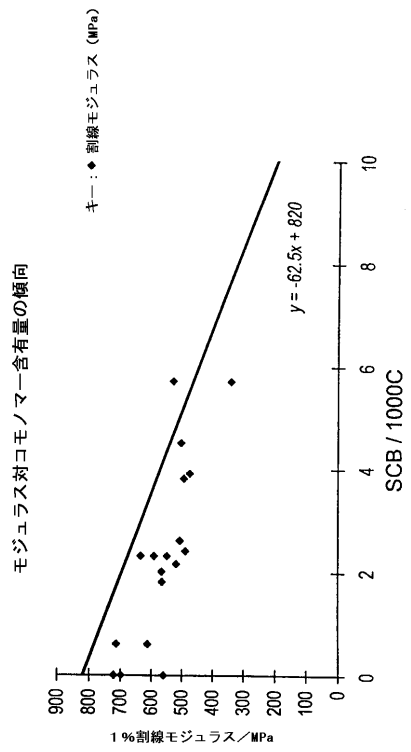
表１０

例	45.5a	45.5b	45.6
スクリュー速度（回転数／min）	38	38	37
溶融圧力（バール）	460	430	417
溶融温度（℃）	181	177	180
処理量(kg/hr)	9	9	9
取出速度(m/min)	14.4	14.4	14.2
吹込比	3:1	3:1	3:1
モーター負荷(Amp)	16.9	15.5	15.6
フィルム厚さ（μm）	17-22	16-20	14-22
ＦＡＲ	+20	+20	+20

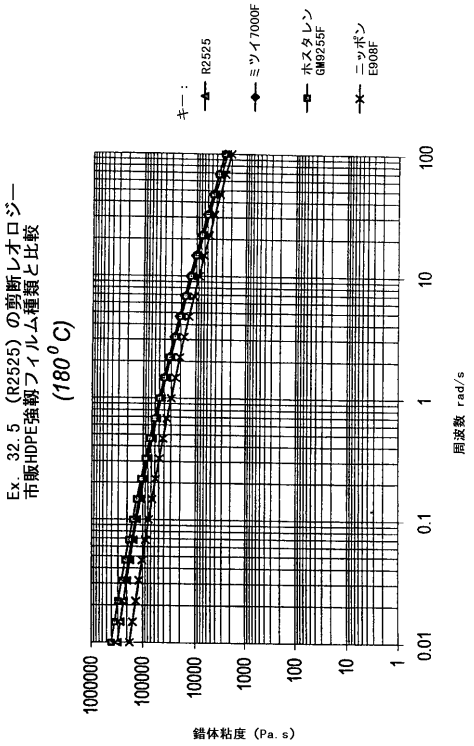
【０１１１】
これら結果は、マルチサイト触媒から得られると共に極めて初期の実験段階（および／従って非最適化）にある生成物につき光学的性質が驚異的に良好であることを示す。比較的良好なフィルム外観評価ＦＡＲは、予想外に低いゲルレベルがフィルムに存在することを示す。

【図面の簡単な説明】
【図１】　本発明におけるＳＣＢに対するモジュラスのプロット図である。
【図２】　例３２．５の錯体粘度のプロット図である。

【図１】


モジュラス対コモノマー含有量の傾向
キー：◆ 割線モジュラス（MPa）
y = -62.5x + 820
SCB / 1000C
１％割線モジュラス／MPa
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0
2
4
6
8
10

【図２】


Ex. 32.5 (R2525) の剪断レオロジー
市販HDPE強靭フィルム種類と比較
(180°C)
キー：
R2525
ミツイ7000F
ポスタレン GM9255F
ニッポン E908F
錯体粘度（Pa. s）
周波数 rad/s
1000000
100000
10000
1000
100
10
1
0.01
0.1
1
10
100

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 9806661.6
(32)優先日 平成10年3月27日(1998.3.27)
(33)優先権主張国 英国(GB)
(31)優先権主張番号 9809598.7
(32)優先日 平成10年5月7日(1998.5.7)
(33)優先権主張国 英国(GB)
(31)優先権主張番号 9814496.7
(32)優先日 平成10年7月3日(1998.7.3)
(33)優先権主張国 英国(GB)
(31)優先権主張番号 9820036.3
(32)優先日 平成10年9月16日(1998.9.16)
(33)優先権主張国 英国(GB)
(31)優先権主張番号 9823983.3
(32)優先日 平成10年11月2日(1998.11.2)
(33)優先権主張国 英国(GB)

前置審査

(72)発明者 キムバリー，ブライアン，スティーブン
イギリス国、ティーダブリュー１６ ７ジェイイー、ミドルセックス、サンバリーーオンーテムズ、チャップリン クレセント １２
(72)発明者 マドックス，ピーター，ジェームズ
イギリス国、ティーダブリュー１８ ４エヌビー、ミドルセックス、ステインズ、ローズフィールド ロード １２
(72)発明者 パーティントン，スティーブン，ロイ
イギリス国、ケイティー１２ １エヌエス、サリー、ウォルトン オン テムズ、アムブルサイド アベニュー １３

審査官 小出 直也

(56)参考文献 特表２０００－５１６２９５（ＪＰ，Ａ）
特表２０００－５１３３９９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F 4/60-4/70