

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6023069号
(P6023069)

(45) 発行日 平成28年11月9日(2016.11.9)

(24) 登録日 平成28年10月14日(2016.10.14)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 4/6592 (2006.01)

C O 8 F 4/6592

C O 8 F 10/00 (2006.01)

C O 8 F 10/00 5 1 0

請求項の数 14 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2013-539926 (P2013-539926)
 (86) (22) 出願日 平成23年11月14日(2011.11.14)
 (65) 公表番号 特表2014-501809 (P2014-501809A)
 (43) 公表日 平成26年1月23日(2014.1.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/060595
 (87) 国際公開番号 W02012/071205
 (87) 国際公開日 平成24年5月31日(2012.5.31)
 審査請求日 平成26年9月18日(2014.9.18)
 (31) 優先権主張番号 61/416,092
 (32) 優先日 平成22年11月22日(2010.11.22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 594066006
 アルベマール・コーポレーション
 アメリカ合衆国ルイジアナ州70801パ
 トンルージュ・フロリダストリート451
 (74) 代理人 110000741
 特許業務法人小田島特許事務所
 (72) 発明者 ルオ, ルービン
 アメリカ合衆国ルイジアナ州70810パ
 トンルージュ・ウイローズエンドドライブ
 12418

審査官 渡辺 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性剤組成物、その製造及び触媒中でのその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミノキサン、並びに

i) 有機アルミニウム化合物と接触する担体物質、及び

ii) 少なくとも2個の芳香族基を有し、該芳香族基の少なくとも2個が、その上にそれ
 ぞれ少なくとも1個の極性モノプロトン性(monoprotic)基を有する多官能
 性化合物、

を含む、オレフィンの触媒重合用の活性剤組成物。

【請求項2】

請求項1記載の組成物であって、

前記担体物質がシリカ、アルミナ又はシリカ-アルミナである；

前記有機アルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミ
 ニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、又はトリ(イソブチル)アルミニウムである；

前記多官能性化合物の極性モノプロトン性基が、ヒドロキシ基、チオール基又は第二級
 アミノ基である、

特徴の1つ以上を有する、組成物。

【請求項3】

請求項1記載の組成物であって、

前記有機アルミニウム化合物がトリメチルアルミニウムである；

前記担体物質がシリカである；

10

20

前記多官能性化合物の極性モノプロトン性基がヒドロキシ基である、特徴の1つ以上を有する、組成物。

【請求項4】

請求項1記載の組成物であって、

前記有機アルミニウム化合物が、式



式中、Alはアルミニウムであり；

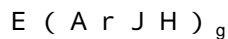
Rは、水素原子であるか、又は炭素原子を介してアルミニウムと結合している基であり；

Zは、水素以外の原子であるか、又は炭素以外の原子を介してアルミニウムと結合している基であり；かつ

fは2～3の数である、

で表され、及び/又は

前記多官能性化合物が、式



式中、Eは、有機質部分、原子又は結合であり；

Arは芳香族部分であり；

Jは、極性原子又は極性基であり；

Hは水素原子であり；かつ

gは2以上の整数である、

で表される、組成物。

【請求項5】

請求項1記載の組成物であって、前記アルミノキサンが、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、n-ブチルアルミノキサン、又はイソ-ブチルアルミノキサンである、組成物。

【請求項6】

請求項3又は5記載の組成物であって、

前記多官能性化合物が、4,4'-エチレンジフェノール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ(tert-ブチル)-フェノール)、又は1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ(tert-ブチル)-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンである、組成物。

【請求項7】

オレフィンの触媒重合用の活性剤組成物のための活性剤前駆体組成物の製造方法であって、不活性な無水環境において、活性剤前駆体組成物が生成されるように、

i) 有機アルミニウム化合物と接触する担体物質、及び

ii) 少なくとも2個の芳香族基を有し、該芳香族基の少なくとも2個が、その上にそれぞれ少なくとも1個の極性モノプロトン性基を有する多官能性化合物、を一緒にする工程を含む、方法。

【請求項8】

オレフィンの触媒重合用の活性剤組成物の製造方法であって、不活性な無水環境において、活性剤組成物が生成されるように、

i) 担体物質及び有機アルミニウム化合物を接触させることにより、有機アルミニウム処理した担体物質を形成する工程、

ii) 前記有機アルミニウム処理した担体物質を

a) 多官能性化合物と接触させて混合物を生成した後、前記混合物をアルミノキサンと接触させる工程；又は

b) アルミノキサンと接触させて混合物を生成した後、前記混合物を、多官能性化合物と接触させる工程；又は

c) 多官能性化合物の一部と接触させて第一の混合物を生成し、前記第一の混合物をアルミノキサンと接触させて第二の混合物を生成し、前記第二の混合物をさらなる多官能性

化合物と接触させる工程、のいずれかを含み、

前記多官能性化合物は、少なくとも2個の芳香族基を有し、該芳香族基の少なくとも2個が、その上にそれぞれ少なくとも1個の極性モノプロトン性基を有する、ことを特徴とする方法。

【請求項9】

請求項8記載の方法であって、前記有機アルミニウムで処理した担体物質を、前記多官能性化合物及びアルミノキサンと順次接触させる、ことを特徴とする方法。

【請求項10】

請求項8記載の方法であって、前記アルミノキサンがメチルアルミノキサンであり、及び/又は上記多官能性化合物が、4,4'-エチレンジフェノール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ(tert-ブチル)-フェノール)、又は1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ(tert-ブチル)-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンである、ことを特徴とする方法。

10

【請求項11】

請求項8又は9記載の方法であって、前記担体物質及び前記有機アルミニウム化合物を一緒にして第一の混合物を生成し；

前記多官能性化合物を前記第一の混合物と混合して第二の混合物を生成し；かつ

前記アルミノキサンを前記第二の混合物と混合する、ことを特徴とする方法。

【請求項12】

請求項1～6のいずれか1項記載の活性剤組成物と、遷移金属、ランタニド金属若しくはアクチニド金属の少なくとも1種の触媒化合物又は複合体との相互作用により生成される触媒組成物。

20

【請求項13】

触媒化合物又は複合体がメタロセンである、請求項12記載の触媒組成物。

【請求項14】

請求項12記載の触媒組成物の存在下に、少なくとも1種の重合可能なオレフィン性モノマーを重合して、ポリオレフィンポリマーを生成する工程を含む、オレフィン重合法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、新規な活性剤前駆体組成物、活性剤組成物、それらの製造、並びにオレフィン重合化のための触媒中でのそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

アルミノキサン(アルモキサンとも呼ばれる)として知られている、部分的に加水分解されたアルキルアルミニウム化合物は、オレフィンの重合化のためのメタロセンを活性化するのに有効である。メチルアルミノキサン(メチルアルモキサンとも呼ばれる)は、当該工業において、最適なアルミニウム共触媒になっている。これは、芳香族溶媒、通常はトルエン中、10～30重量%溶液の形態で市販されている。

【0003】

40

アルミノキサン又は修飾アルミノキサンの使用をベースとする、オレフィンの重合化のための触媒系の有効性を改善するために、相当の努力がなされてきた。これに関連し、WO 2009/029857は、メチルアルミノキサンをルイス塩基、例えば、テトラヒドロフランと、トルエン溶液中で反応させることによる、メチルアルミノキサンからのジメチルアルミニウムカチオンの生成を開示している。ルイス塩基により安定化したジアルキルアルミニウムカチオンは、非アルミノキサン原料からも誘導することができ、メタロセン触媒活性剤として使用される：例えば、Klossinら、WO 2000/011006、及びOrganometallics, 2000, 19, 4684-4686を参照されたい。メチルアルミノキサンがメタロセンと反応すると、メタロセン-ジアルキルアルミニウムカチオン、例えば $[Cp_2Zr(\mu-Me)_2AlMe_2]^+$ 又は $[Cp_2T$

50

$i(\mu - \text{Me})_2 \text{AlMe}_2]^+$ が形成される。これについては、メチルアルミノキサンによるジルコノセン触媒前駆体の活性化について開示している、Babushkin 及び Brintzinger, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 12869-12873、及び Sarzotti ら、J. Polymer Sci. A 2007, 45, 1677-1690 を参照されたい。また、メチルアルミノキサンによるチタノセン触媒前駆体の活性化について開示している、Bryliakov, Talsi 及び Bochmann, Organometallics, 2004, 23, 149-152 を参照されたい。

【0004】

シリカ担持メチルアルミノキサンは、現在、好ましい市販のメタロセン触媒活性剤である。しかし、シリカ担持メチルアルミノキサンは、少量のメタロセンしか活性化することができないので、このようなシステムにとって効率は比較的低い。低い効率は、メタロセン分子を効率的に活性化するために、大過剰のメチルアルミノキサンが必要であること（例えば、400:1 を超える Al:Zr の原子比）、及びノ又は標準的グレードのシリカに担持し得るメチルアルミノキサンが少量であること（例えば、<20% の Al）によって引き起こされると考えられる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

当該技術分野において、アルミノキサンの改良、特にその安定性及び活性化効率を増大させることが継続的に求められている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、効率の高い触媒系を提供する、新規な活性剤前駆体組成物及び活性剤組成物に関する。このような組成物は、通常は不活性な無水条件で安定であり、通常は固形である。これらの好ましい特徴に加え、本発明の組成物は、またオレフィンの重合における共触媒として用いる場合、標準的な担持アルミノキサンよりも有意に良好にも機能し得る。より具体的には、得られる、本発明の活性剤組成物は、メタロセンと相互作用して非常に活性な触媒系を提供する。例えば、市販の担持メチルアルミノキサンで活性化した系と同等、又は約60%上回る範囲で調節可能なアルミニウム負荷をもたらし、市販の担持メチルアルミノキサンで活性化した系と比較し、200~400%を超える生産性の上昇をもたらす。

【0007】

本発明の一実施態様は、

i) 有機アルミニウム化合物と接触する担体物質と、

ii) 多官能性化合物と、

を含有してなる活性剤前駆体組成物である。上記多官能性化合物は、少なくとも2個の芳香族基を有し、該芳香族基の少なくとも2個が、その表面にそれぞれ少なくとも1個の極性の一塩基性基を有する。

【0008】

本発明の他の実施態様は、アルミノキサンと、上述の活性剤前駆体組成物とを含む活性剤組成物である。

【0009】

本発明によれば、活性剤前駆体組成物、活性剤組成物及び触媒組成物の製造方法、ならびに触媒組成物、本発明の触媒組成物を利用する重合反応、それにより製造されたポリマーが提供される。

【0010】

これら、及び他の実施態様及び特徴は、以下の詳細な説明及び添付した請求項から、更に明らかであろう。

【発明を実施するための形態】

【0011】

だけでなく、活性化剤前駆体組成物および活性化剤組成物を形成するときに使用される構成成分、ならびに生成した活性化剤前駆体組成物および活性化剤組成物自体は、水分や酸素に対して反応しやすいため、例えばアルゴン、窒素、またはヘリウムのような不活性で水分と酸素の無い環境で取り扱うことが好ましい。

【0012】

本発明の活性化剤前駆体組成物および活性化剤組成物を形成する、および/または取り扱う場合の操作は、通常、不活性、無水の環境で行う。一般的に、不活性、無水の環境は、無水の液体炭化水素の溶剤で、好ましくは芳香族炭化水素である。好ましい脂肪族炭化水素として、必ずしも限定されるわけではないが、イソブタン、ブタン、ペンタン、ヘキサ

10

ン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、シクロヘプタン、オクタン、イソオクタンなどが挙げられる。芳香族炭化水素には、通常、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、1、2、4 - トリエチルベンゼン、1、3、5 - トリエチルベンゼン、アミルベンゼン、テトラヒドロナフタレンなどのうちの1つ以上が含まれる。溶剤の混合物も使用可能である。トルエンは、特に好ましい芳香族溶剤である。

【0013】

本発明の組成物

本発明の活性化剤前駆体組成物および活性化剤組成物を形成するにあたり、ここに記載した構成成分を用いる。構成成分は、本発明の活性化剤前駆体組成物または活性化剤組成物の一部を成す場合、活性化剤前駆体組成物または活性化剤組成物の一部を成す前と同じ形態をしていないことが理解されるべきであるが、本明細書において、組成物は、通常、未修飾の構成成分に関して記載する。例えば、有機アルミニウム化合物は、有機アルミニウム部分を形成し得、多官能性化合物は、少なくとも2つの芳香族基からなり、少なくとも2つの芳香族基の各々が少なくとも1つの極性基を有している、多官能基を生成し得る。

20

【0014】

活性化剤前駆体組成物

本発明の活性化剤前駆体組成物は、i) 有機アルミニウム化合物と接触している担体物質(ここでは、有機アルミニウム処理担体と呼ぶことがある)、および、ii) 少なくとも2つの芳香族基を有し、前記少なくとも2つの芳香族基各々が少なくとも1つの1塩基性の極性基を有する、多官能性化合物からなる。担体物質、有機アルミニウム化合物、および多官能性化合物は、以下に記載するとおりであるが、これらの構成成分は、活性化剤前駆体組成物の一部になる前と異なる形態あり得ることが理解されるべきである。本発明の活性化剤前駆体組成物は、以下に記載する方法で製造することができる。

30

【0015】

担体物質

担体物質は、有機または無機であることができる。本発明の実施に用いられる担体物質は、例えば滑石、粘土、シリカ、アルミナ、シリカ - アルミナ、塩化マグネシウム、またはそれらの混合物のような、任意の微粉碎された無機の固体担体、または、例えば球状、粒状、または微粉末状のポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンなどの粒子状樹脂の担体物質であっても良い。好ましい担体物質は、例えばハロゲン化マグネシウムなどの無機の粒状固体触媒の担体または担体物質、特に無機酸化物、ケイ酸アルミニウム、または例えばカオリナイト、アタパルジャイト、モンモリロナイト、イライト、ベントナイト、ハロイサイト、および類似の耐火粘土のような無機酸化物を含有する無機組成物である。さらに好ましい担体物質は、無機酸化物、特にシリカ、アルミナ、およびシリカ - アルミナである。担体物質として特に好ましいものは、粒状シリカ、特に多孔性粒状シリカである。単独で、またはシリカ、アルミナ、もしくはシリカ - アルミナと組み合わせて使用しても良い無機酸化物は、マグネシア、チタニア、ジルコニアなどである。

40

【0016】

担体物質は、水分を除去するため、場合により、完全にまたは好ましくは部分的に脱水しても良い。担体物質を 100 ~ 1000、好ましくは 100 ~ 約 600 で 1 ~ 約 100 時間、好ましくは約 3 ~ 約 24 時間、加熱することにより脱水する。その脱水処理は、真空中で、または例えば窒素のような乾燥した不活性ガスでパージしながら、行う。その代わりに、担体物質を化学的に脱水しても良い。化学的脱水は、例えばトリメチルアルミニウムのような脱水剤の存在下、水分と酸素の無い環境で、担体を例えばヘプタンのような不活性な低沸点溶媒中に懸濁させることによって達成される。

【0017】

有機アルミニウム化合物と組み合わせるため、担体は、有機アルミニウムと反応する極性基（官能基）を含有しているべきであり、該極性基は、一般に、例えばハロゲン、酸素、硫黄、リン、および窒素といったヘテロ原子のような電子の多いドナーサイトまたは、1つ以上のそれら原子、ならびに二重結合を含むサイトを有している。そのような極性基の例としては、限定されないが、-OH基、-NH基、-SH基、ヘテロ原子を含む大きな歪みの環（即ち、約 600 ~ 1000）の高温で焼成され、例えば四員環 -Si-O-Si-O- のような部分を生成する担体物質から得られた環）、カルボニル基、炭素-炭素の二重結合などが挙げられる。一般に、極性基は、有機アルミニウム化合物と反応させることにより、IUPACの標準シグマ結合を生成することができる基である。

【0018】

活性化剤前駆体組成物および/または活性化剤組成物の粒子径を制御するための鑄型として、担体物質を役立てることもでき、その粒子径は、また、触媒やポリマーの形態に影響を及ぼす。従って、担体物質を選定する際、担体物質の特定の粒子径がしばしば考慮される。例えばシリカのような好ましい担体は、一般に、粒子径が 0.1 ~ 600 ミクロン、好ましくは 0.3 ~ 100 ミクロン、表面積は 50 から 1000 m²/g、好ましくは 100 から 500 m²/g、そして細孔容積は、約 0.3 から 5.0 cc/g、好ましくは 0.5 から 3.5 cc/g である。また、細孔径が約 50 から約 500 オングストロームの担体を使用するのも望ましい。

【0019】

有機アルミニウム化合物

本明細書において、「有機アルミニウム化合物」という用語は、式 $Z_3 \cdot f AlR_f$ で示される化合物のことを言い、

Al はアルミニウム、

R は、水素原子、または炭素原子を介してアルミニウムと結合している基（通常、ヒドロカルビル基）、

Z は非炭素原子を介してアルミニウムと結合している原子または基、および

f は、2 から 3 の数値である。

【0020】

有機アルミニウム化合物は、f 値が 2 もしくは 3 である単一の化合物または有機アルミニウム化合物の混合物であることができる。任意の 2 つ以上の有機アルミニウム化合物の混合物を、本発明を実施するにあたり、互いに任意の相対比率で使用するすることができる。例えば、ある有機アルミニウム化合物の f 値が 2 でもう一方の有機アルミニウム化合物の f 値が 3 である、有機アルミニウム化合物の混合物を使用することができる。AlR₃ と AlRZ₂ を混合することにより、AlR₂Z を生成させ、そこでそれが混合物中に存在することとなることは公知である。このことをもう 1 つ別の表現で表すと、f 値は 2 から 3 の間で分数であっても良いということである。そのような混合物は、本発明において、使用に適しているとされる。例えば、1 当量のメチルアルミニウムジクロライドを 1 当量のトリメチルアルミニウムと混合すると、スクランプリングが発生し、生成した化合物の混合物の大部分は、ジメチルアルミニウムクロライドである。

【0021】

通常、好ましくは、f 値が 3（即ち AlR₃）である有機アルミニウム化合物が少なくとも一部使用され、f 値が 2 である有機アルミニウム化合物は好ましくは約 0.1 mol

10

20

30

40

50

%以上使用される。f 値が3である有機アルミニウム化合物の範囲は、好ましくは約1 mol%～約99 mol%、さらに好ましくは約25 mol%から約99 mol%、さらに好ましくは約50 mol%から約99 mol%、さらに好ましくは約75 mol%から約99 mol%である。好ましくは、1つ以上のf 値が3である有機アルミニウム化合物が使用される、さらに好ましくは、1つのf 値が3である有機アルミニウム化合物が使用される。

【0022】

式 $Z_3 - f AlR_f$ における各Rは、独立して水素原子またはヒドロカルビル基である。好ましくは、少なくとも1つのRがヒドロカルビル基である。有機アルミニウム化合物中で2つまたは3つのヒドロカルビル基が存在するときは、ヒドロカルビル基は同一であっても、または異なっても良い。有機アルミニウム化合物中の全てのヒドロカルビル基が同一であることが、通常は好ましい。有機アルミニウム化合物中の好ましいヒドロカルビル基は、1から約20個の炭素原子を有し、さらに好ましいヒドロカルビル基は、1から約6個の炭素原子を有して、これらのヒドロカルビル基は、アルキル基であるのが好ましい。

【0023】

式 $Z_3 - f AlR_f$ において、Zは、非炭素原子を介してアルミニウムと結合している原子または基である。式 $Z_3 - f AlR_f$ における好ましいZの部分は、限定されないが、ハロゲン原子、ヒドロカルビルオキシおよびハロヒドロカルビルオキシ基、ヒドロカルビルチオおよびハロヒドロカルビルチオ基、およびジヒドロカルビルアミド基が挙げられる。Zがハロゲン原子の場合、それは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子であり、好ましくは、ハロゲン原子は、塩素原子またはフッ素原子であり、さらに好ましくは、ハロゲン原子は、フッ素原子である。Zがヒドロカルビルオキシ、ハロヒドロカルビルオキシ、ヒドロカルビルチオ、およびハロヒドロカルビルチオ基の場合、それらは、1から約20個の炭素原子、好ましくは1から約8個の炭素原子を有し、好ましくは、アルコキシまたはアリアルオキシ基である。Zがハロヒドロカルビルオキシ基またはハロヒドロカルビルチオ基である場合、それは、1つのハロゲン原子から過ハロゲン化までを含み、過ハロゲン化が好ましく、ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、またはヨウ素であり、好ましくは、塩素またはフッ素、さらに好ましくはフッ素であることができる。好ましいヒドロカルビルオキシ基およびハロヒドロカルビルオキシ基としては、メトキシ、フェノキシ、およびペンタフルオロフェニル基が挙げられる。好ましいヒドロカルビルチオ基およびハロヒドロカルビルチオ基としては、メチルチオ、フェニルチオ、およびペンタフルオロフェニル基が挙げられる。Zがジヒドロカルビルアミド基の場合、それらのヒドロカルビル基は、1から約20個の炭素原子を有し、好ましくは1から約12個の炭素原子を有し、ヒドロカルビル基は好ましくはアルキル基またはアリアル基、さらに好ましくはアルキル基である。好ましいジヒドロカルビルアミド基は、ジメチルアミドである。

【0024】

本発明の実施において使用できる、f 値が3である好ましい有機アルミニウム化合物としては、限定されないが、アルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムハイドライド、トリメチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、トリエチルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルメチルアルミニウム、ジ-n-プロピルアルミニウムハイドライド、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルエチルアルミニウム、トリ-tert-ブチルアルミニウム、トリ-3-メチルブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリシクロペンチルアルミニウム、ジ-n-ヘキシルアルミニウムハイドライド、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリイソヘキシルアルミニウム、ビス(3-メチルペンチル)アルミニウムハイドライド、トリス(3-メチルペンチル)アルミニウム、トリス(4-メチルペンチル)アルミニウム、トリス(2-メチルヘキシル)アルミニウム、トリス(3-メチルヘキシル)アルミニウム、トリス(2-エチルヘキシル)アルミニウム、ジシクロヘ

10

20

30

40

50

キシルアルミニウムハイドライド、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリス（メチルシクロヘキシル）アルミニウム、ジヘプチルアルミニウムハイドライド、トリヘプチルアルミニウム、ジ - n - オクチルアルミニウムハイドライド、トリ - n - オクチルアルミニウム、トリ - n - デシルアルミニウム、トリドデシルアルミニウム、トリス（テトラデシル）アルミニウム、トリス（ヘキサデシル）アルミニウム、トリス（オクタデシル）アルミニウム、ジフェニルアルミニウムハイドライド、トリフェニルアルミニウム、ジトリルアルミニウムハイドライド、トリトリルアルミニウム、トリス（3、5 - ジメチルフェニル）アルミニウム、トリス（2、4 - ジイソプロピルフェニル）アルミニウム、トリス（ビフェニル）アルミニウム、ジフェニル（メチル）アルミニウムハイドライド、ジメチル（フェニル）アルミニウム、エチル - メチルフェニルアルミニウム、トリ - - ナフチルアルミニウム、およびトリ - - ナフチルアルミニウム、ならびに、前記化合物の2つ以上の混合物が挙げられる。

【0025】

本発明の実施において使用できる、f 値が3未満、および、Zがハロゲン原子である、好ましい有機アルミニウム化合物としては、限定されないが、メチルアルミニウムジフルオライド、ジメチルアルミニウムフルオライド、エチルアルミニウムジフルオライド、ジエチルアルミニウムフルオライド、イソプロピルアルミニウムジフルオライド、ジイソプロピルアルミニウムフルオライド、n - ブチルアルミニウムジフルオライド、イソブチルアルミニウムジフルオライド、ジイソブチルアルミニウムフルオライド、ジペンチルアルミニウムフルオライド、シクロヘキシルアルミニウムジフルオライド、ジヘプチルアルミニウムフルオライド、ジシクロオクチルアルミニウムフルオライド、ノニルアルミニウムジフルオライド、デシルアルミニウムジフルオライド、ジウンデシルアルミニウムフルオライド、フェニルアルミニウムジフルオライド、ジフェニルアルミニウムフルオライド、トリルアルミニウムジフルオライド、ジトリルアルミニウムフルオライド、メチルアルミニウムジクロライド、ジメチルアルミニウムクロライド、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、ジイソプロピルアルミニウムクロライド、ジ - n - ブチルアルミニウムクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ペンチルアルミニウムジクロライド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロライド、ヘプチルアルミニウムジクロライド、シクロオクチルアルミニウムクロライド、ジノニルアルミニウムクロライド、ジデシルアルミニウムクロライド、ウンデシルアルミニウムクロライド、フェニルアルミニウムジクロライド、ジフェニルアルミニウムクロライド、トリルアルミニウムジクロライド、ジトリルアルミニウムクロライド、メチルアルミニウムジブロマイド、ジメチルアルミニウムブロマイド、エチルアルミニウムジブロマイド、ジエチルアルミニウムブロマイド、イソプロピルアルミニウムジブロマイド、イソブチルアルミニウムジブロマイド、ジイソブチルアルミニウムブロマイド、ペンチルアルミニウムブロマイド、シクロヘキシルアルミニウムブロマイド、ヘプチルアルミニウムジブロマイド、シクロオクチルアルミニウムブロマイド、ジノニルアルミニウムブロマイド、デシルアルミニウムジブロマイド、ウンデシルアルミニウムブロマイド、フェニルアルミニウムジブロマイド、ジフェニルアルミニウムブロマイド、トリルアルミニウムジブロマイド、ジトリルアルミニウムブロマイドなど、また、前記化合物の2つ以上の混合物が挙げられる。

【0026】

本発明の実施において使用できる、f 値が3未満、および、Zがヒドロカルビルオキシまたはハロヒドロカルビルオキシ基である、好ましい有機アルミニウム化合物としては、限定されないが、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムフェノキシド、ジメチルアルミニウムペンタフルオロフェノキシド、ジエチルアルミニウムトリフルオロメトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウムペンタフルオロフェノキシド、イソプロピルアルミニウムジエトキシド、イソプロピルアルミニウムジフェノキシド、イソプロピルアルミニウムジペンタフルオロフェノキシド、ジイソプロピルアルミニウムメトキシド、ジイソプロピルアルミニウムトリルオキシド、ジイソプロピルアルミニウムトリフルオロメトキシド、ジイソブチルアルミニウムプロボキシド、ジイ

10

20

30

40

50

ソブチルアルミニウムトリクロロメトキシド、ジイソブチルアルミニウムシクロペントキシド、ジペンチルアルミニウムエトキシド、ジペンチルアルミニウムトリルオキシド、ジペンチルアルミニウムペンタフルオロフェノキシド、ジヘプチルアルミニウムメトキシド、ジヘプチルアルミニウムシクロヘキソキシド、ジヘプチルアルミニウムトリフルオロメトキシド、ジシクロオクチルアルミニウムメトキシド、ジシクロオクチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロオクチルアルミニウムペンタフルオロフェノキシド、ジウンデシルアルミニウムトリルオキシド、ジウンデシルアルミニウムトリフルオロメトキシド、ジフェニルアルミニウムメトキシド、ジフェニルアルミニウムフェノキシド、ジフェニルアルミニウムペンタフルオロフェノキシド、ジトリルアルミニウムメトキシド、ジトリルアルミニウムフェノキシド、およびジトリルアルミニウムペンタフルオロフェノキシド、ならびに、前記化合物の2つ以上の混合物が挙げられる。

10

【0027】

本発明の実施において使用できる、 f 値が3未満、および、 Z がヒドロカルビルチオまたはハロヒドロカルビルチオ基である、好ましい有機アルミニウム化合物としては、限定されないが、ジメチルアルミニウムチオメトキシド、ジメチルアルミニウムチオフェノキシド、ジメチルアルミニウムペンタフルオロチオフェノキシド、ジエチルアルミニウムトリフルオロチオメトキシド、ジエチルアルミニウムチオフェノキシド、ジエチルアルミニウムペンタフルオロチオフェノキシド、イソプロピルアルミニウムジチオエトキシド、イソプロピルアルミニウムジチオフェノキシド、イソプロピルアルミニウムジペンタフルオロチオフェノキシド、ジイソプロピルアルミニウムチオメトキシド、ジイソプロピルアルミニウムチオトリルオキシド、ジイソプロピルアルミニウムトリフルオロチオメトキシド、ジイソブチルアルミニウムチオプロポキシド、ジイソブチルアルミニウムトリクロロチオメトキシド、ジイソブチルアルミニウムチオシクロペントキシド、ジペンチルアルミニウムチオエトキシド、ジペンチルアルミニウムチオトリルオキシド、ジペンチルアルミニウムペンタフルオロチオフェノキシド、ジヘプチルアルミニウムチオメトキシド、ジヘプチルアルミニウムチオシクロヘキソキシド、ジヘプチルアルミニウムトリフルオロチオメトキシド、ジシクロオクチルアルミニウムチオメトキシド、ジシクロオクチルアルミニウムチオフェノキシド、ジシクロオクチルアルミニウムペンタフルオロチオフェノキシド、ジウンデシルアルミニウムチオトリルオキシド、ジウンデシルアルミニウムトリフルオロチオメトキシド、ジフェニルアルミニウムチオメトキシド、ジフェニルアルミニウムチオフェノキシド、ジフェニルアルミニウムペンタフルオロチオフェノキシド、ジトリルアルミニウムチオメトキシド、ジトリルアルミニウムチオフェノキシド、およびジトリルアルミニウムペンタフルオロチオフェノキシド、ならびに、前記化合物の2つ以上の混合物が挙げられる。

20

30

【0028】

本発明の実施において使用できる、 f 値が3未満、および、 Z がジヒドロカルビルアミド基である、好ましい有機アルミニウム化合物としては、限定されないが、ジメチルアルミニウムジメチルアミド、ジメチルアルミニウムジフェニルアミド、ジエチルアルミニウムジメチルアミド、イソプロピルアルミニウムビス(ジエチルアミド)、ジイソプロピルアルミニウムジ- n -プロピルアミド、ジイソブチルアルミニウムジフェニルアミド、ジペンチルアルミニウムジシクロヘキシルアミド、ジヘプチルアルミニウムジトリルアミド、ジシクロオクチルアルミニウムジメチルアミド、ジウンデシルアルミニウムジフェニルアミド、ジフェニルアルミニウムジメチルアミド、およびジトリルアルミニウムジフェニルアミド、また、前記化合物の2つ以上の混合物が挙げられる。

40

【0029】

好ましい有機アルミニウム化合物は、 f 値が3であるものであり、トリメチルアルミニウム、トリ- n -プロピルアルミニウム、トリ- n -ブチルアルミニウム、トリ(イソブチル)アルミニウム、およびこれらの2つ以上の混合物が挙げられる。さらに好ましいのは、トリメチルアルミニウムおよびトリ(イソブチル)アルミニウムであり、最も好ましいのは、トリメチルアルミニウムである。

50

【0030】

多官能性化合物

多官能性化合物は、少なくとも2つの芳香族基を有し、少なくとも2つの芳香族基の各々が少なくとも1つの1塩基性の極性基を有している。芳香族基は、単素環式または複素環式、単環式または多環式であることができる。1塩基性の極性基は、立体障害がある必要は無いが、1塩基性の極性基に対して立体障害となる基を含め、ヒドロカルビル基は芳香族環上に存在しうる。少なくとも1つの1塩基性の極性基を分子中に持たない、少なくとも2つの芳香族基が存在する限り、1塩基性の極性基を持たない芳香族基は、多官能性化合物中に存在しうる。ここで使用する「複素環式」という用語は、1つ以上のヘテロ原子（例えば、酸素、硫黄、および/または窒素）、好ましくは1から4個のヘテロ原子、さらに好ましくは1から2個のヘテロ原子が存在する芳香族基のことを言う。芳香族環は、多環式であっても良く、縮合環（例えばナフチレンをベースにした部分）または部分的に水素化された環（例えばテトラヒドロナフチレンをベースにした部分）のどちらか一方である。

10

【0031】

いくつかの実施態様において、単環式芳香族基は、6個以上の炭素原子、好ましくは6個から約24個の炭素原子、そしてさらに好ましくは6個から約15個の炭素原子を有する。他の実施態様において、芳香族基は、5個以上の非水素原子を有する複素環式芳香族部分であり、芳香族環を構成する原子のうちの1つ以上が、例えば、窒素、酸素、または硫黄のような炭素以外の元素である。芳香族環が単素環式の場合、多官能性化合物は、一般に分子中に12から約60個の炭素原子を有し、好ましくは約13から約52個の炭素原子、さらに好ましくは約13から約30個の炭素原子を有する。

20

【0032】

本発明のある実施態様において、多官能性化合物は、式 $E(ArJH)_g$ により表され、ここで、

Eは、有機成分、原子、または結合であり、

Arは、芳香族部分であり、

Jは、極性原子または極性基であり、

Hは、水素原子であり、

gは、2以上の整数であり、そして

各々のArJHは、同一であっても、または異なっても良い。

30

【0033】

多官能性化合物において、各々少なくとも1つの1塩基性の極性基を持つ少なくとも2つの芳香族基は、有機部分、原子、または結合によって連結することができる。これらの芳香族基が有機部分によって連結される場合、有機部分は1から約20個の炭素原子、好ましくは1から約12個の炭素原子を有し、脂肪族または芳香族部分であることができる。1つ以上のヘテロ原子が、有機成分中に存在し得、一般的にそれらは、窒素、酸素、または硫黄である。1塩基性の極性基を有する芳香族基を連結する好ましい有機部分として、限定されないが、メチン、メチレン、エチレン、プロピリデン、イソプロピリデン、ブチリデン、ペンチリデン、ヘキシリデン、例えばシクロヘキシリデンのような置換または非置換の飽和脂環式部分、置換または非置換のフェニレン、ベンジル部分（例えば $C_6Me_3(CH_2-)_3$ ）、およびベンゼン、ナフチレン、アントラセン、ピリジンなどから誘導される。その他の置換または非置換の芳香族部分が挙げられる。好ましい有機部分には、芳香族部分およびメチレン基が含まれる。1塩基性の極性基を有する芳香族基が原子によって連結される場合、その原子は炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素、または硫黄であり、好ましくは窒素原子または酸素原子である。多官能性化合物が上記の式で表される実施態様において、1塩基性の極性基を有する芳香族基を連結する有機部分、結合、または原子は、Eによって表される。

40

【0034】

50

少なくとも1つの1塩基性の極性基を有する芳香族基として、好ましい単素環式芳香族部分には、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピリジン、ピラジン、フラン、ピロール、オキサジアゾール、チアゾール、チオフェン、インドール、キノリンなどが含まれる。

【0035】

1塩基性の極性基を有する少なくとも1つの芳香族基として、好ましい複素環式芳香族部分には、ピリジン、ピリダジン、イミダゾール、ピリミジン、ピラゾール、トリアゾール、ピラジン、キノリン、イソキノリン、テトラゾール、フラン、チオフェン、イソキサゾール、チアゾール、オキサゾール、イソチアゾール、ピロール、インドール、ベンツイミダゾール、ベンゾフラン、シンノリン、インダゾール、インドリジン、フタラジン、トリアジン、イソインドール、プリン、オキサジアゾール、チアジアゾール、フラザン、ベンゾフラザン、ベンゾチオフェン、ベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、キナゾリン、キノキサリン、ナフチリジン、ジヒドロキノリン、テトラヒドロキノリン、ジヒドロイソキノリン、テトラヒドロイソキノリン、ベンゾフラン、フロピリジン、ピロロピリミジン、およびアザインドールに基づく構造を有する、置換または非置換の芳香族部分が含まれる。

【0036】

単環式芳香族部分が好ましく、好ましい単環式芳香族部分には、ベンゼン環に基づく部分が含まれる。単素環式芳香族部分も好ましい。

【0037】

上記の式中、 A_r は、1塩基性の極性基を有する芳香族基の芳香族環に対応する芳香族の部分を示している。換言すれば、ある実施態様において、 $A_r J H$ は、少なくとも1つの1塩基性の極性基を有する芳香族基を表している。

【0038】

多官能性化合物において、1塩基性の極性基は、ヒドロキシ基、チオール基、または2級アミノ基であり、好ましくはヒドロキシ基または、2級アミノ基であり、さらに好ましくは、ヒドロキシ基である。1塩基性の極性基が、2級アミノ基($-NR'$)である場合、 R' は、1から約20個の炭素原子、好ましくは1から約8個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、 R' は、好ましくは、アルキル基である。類似して、上記の式が多官能性化合物を表す実施態様において、 J は、 $-O$ 、 $-S$ 、または $-NR'$ 、好ましくは $-O$ または $-NR'$ 、さらに好ましくは $-O$ を含む極性原子または極性基であり、 $-NR'$ において、 R' は、1から約20個の炭素原子、好ましくは1から約8個の炭素原子を含むヒドロカルビル基であり、 R' は、好ましくはアルキル基である。上記の式において、多官能性化合物中の1塩基性の極性基は、 JH で表される。これらの実施態様において、 JH は立体障害を受ける必要はないが、アルキル基が、1塩基性の極性基に対して立体障害を起こすアルキル基も含め、芳香族基中で存在しうる。

【0039】

芳香族ポリオールは、好ましいタイプの多官能性化合物である。1塩基性の極性基は、立体障害を受ける必要はないが、アルキル基が、1塩基性の極性基に対して立体障害を起こすアルキル基も含め、芳香族基中で存在しうる。

【0040】

多官能性化合物において、少なくとも2つの芳香族基が、各々少なくとも1つの1塩基性の極性基を有して存在する。少なくとも1つの1塩基性の極性基を持つ芳香族基の数は、好ましくは2から約6で、さらに好ましくは、2から約4であり、少なくとも1つの1塩基性の極性基を持つ芳香族基を2から約3含有する多官能性化合物が特に好ましい。少なくとも1つの1塩基性の極性基を持つ芳香族基を6を超えて含有することは、本発明の範囲内である。

【0041】

多官能性化合物が上記の式で表される実施態様において、 g の値は、2から約6が好ましく、さらに好ましくは、2から約4で、2から約3が特に好ましい。6を超える g の値

10

20

30

40

50

もあり得る。g 値が 2 の場合、E は、原子と原子をつなぐ結合である。例えば、多官能性化合物が 4、4' - ジフェノールの場合、E は、2 つの芳香族環の間をつなぐ結合である。

【0042】

本発明を実施するときに好ましい多官能性化合物であって、芳香族基が単素環式である化合物としては、2, 2' - ジフェノール、4, 4' - ジフェノール、3, 4' - ジフェノール、2, 2' - メチレンビス(フェノール)、4, 4' - メチレンビス(フェノール)、4, 4' - エチレンジフェノール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) - 4 - メチルフェノール、6, 6' - メチレンビス(2 - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール)、6, 6' - (1 - エチリデン)ビス(2, 4 - ジ(tert - ブチル) - フェノール)、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ(tert - ブチル) - フェノール)(Ethanox (登録商標)4702抗酸化剤、Albemarle Corporation)、4, 4' - イソプロピリレンジフェノール(ビスフェノール A)、1, 3, 5 - トリメチル 2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ(tert - ブチル) - 4 - ヒドロキシベンジル)ベンゼン(Ethanox(登録商標)330抗酸化剤、Albemarle Corporation)、1, 1, 2, 2 - テトラキス(p - ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1' - ビ - 2 - ナフトール、1, 3, 5 - トリ(6 - ヒドロキシ - 2 - ナフチル) - ベンゼン、1 - [2, 6 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)フェニル]フェノール、4' - n - ブチルアミノ - 4 - ビフェニロール、2, 2' - ビフェニルジ(メチルアミン)、2, 4' - ビフェニルジ(メチルアミン)、1, 1' - ビナフチル - 2, 2' - ジ(メチルアミン)、4, 4' - ジ(イソプロピルアミノ) - ターフェニル、p, p' - ジ(エチルアミノ)クアテルフェニル、ピフェニル - 4, 4' - ジチオールなどが挙げられる。好ましい多官能性化合物には、4, 4' - エチレンジフェノール、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ(tert - ブチル) - フェノール)、および 1, 3, 5 - トリメチル 2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ(tert - ブチル) - 4 - ヒドロキシベンジル)ベンゼンが含まれる。

【0043】

本発明を実施するときに好ましい多官能性化合物であって、少なくとも 1 つの芳香族基がヘテロ芳香族である化合物としては、2, 6 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ピリジン、3, 5 - ビス(4 - ヒドロキシ - ベンジル)ピリジン、6, 6' - ジヒドロキシ - 2, 2' - ジピリジル、6, 6' - ジヒドロキシ - 2, 2' : 6' , 2' - テルピリジン、2 - エチルアミノ - 5 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - チオール - 5 - (2 - ヒドロキシフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、5 - (4 - メチルアミノフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール 2 - チオール、2 - ヒドロキシ - 4 - (4 - ヒドロキシフェニル) - チアゾール、5, 5' - ジヒドロキシ - 2, 2' - ビチオフエンなどが挙げられる。

【0044】

通常、担体物質は、少なくとも 1 つの有機アルミニウム化合物残基(または有機アルミニウム部分)が A1 - R 部分を含み、それがさらに次の多官能性化合物と反応できるように、有機アルミニウム化合物と接触させる。

【0045】

有機アルミニウム化合物、担体物質、および多官能性化合物を接触させることにより、活性化剤前駆体組成物は、有機アルミニウム化合物から生成した部分、担体物質、および多官能性化合物から生成した部分から構成され得、多官能性化合物から生成した部分は、少なくとも 2 つの芳香族基が、各々少なくとも 1 つの 1 塩基性の極性基を持つ多官能性化合物である。

【0046】

多官能性化合物(多官能基)から生成した部分は、少なくとも 2 つの芳香族環の各々が少なくとも 1 つの 1 塩基性の極性基を持つ、少なくとも 2 つの芳香族環を有する。芳香族基は、単素環式または複素環式、単環式または多環式である。一般に、多官能基は、12 から約 60 個の炭素原子、好ましくは 13 から約 52 個の炭素原子、さらに好ましくは 1

10

20

30

40

50

3 から約 30 個の炭素原子を有する。極性成分は立体障害を受ける必要は無いが、アルキル基が、極性成分に対して立体障害を起こすアルキル基も含め、芳香族環上で存在しうる。多官能基を記述するもう 1 つの方法は、式 $E(ArJ)_g$ で表され、ここで、

E は、有機成分、原子、または結合であり、

Ar は、芳香族部分であり、

J は、極性原子または極性基であり、

g は、2 以上の整数であり、そして

各 ArJ は、同一であっても、または異なっても良い。

E、Ar、J、g、および各々に対する好適なものは、多官能性化合物に関する以下の記載のとおりである。上記の多官能性化合物と同様に、極性成分(J)は立体障害を受ける必要は無いが、アルキル基が、極性成分に対して立体障害を起こすアルキル基も含め、芳香族基中で存在しうる。E は、原子と原子をつなぐ結合であり得る。例えば、多官能基が 4, 4'-ジフェノキシの場合、E は、2 つの芳香族環をつなぐ結合である。

【0047】

本発明を実施するときに好ましい多官能性化合物または部分としては、2, 2'-ジフェノキシ、4, 4'-ジフェノキシ、3, 4'-ジフェノキシ、2, 2'-メチレンビス(フェノキシ)、4, 4'-メチレンビス(フェノキシ)、4, 4'-エチレンジフェノキシ、2-(5-メチルフェノキシ-2-オキシ)-4-メチルフェノキシ、6, 6'-メチレンビス(2-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ(tert-ブチル)フェノキシ)、6, 6'-(1-エチリデン)ビス(2, 4-ジ(tert-ブチル)フェノキシ)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ(tert-ブチル)フェノキシ)、4, 4'-イソプロピリレンジフェノキシ、1, 3, 5-トリメチル 2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ(tert-ブチル)-4-オキシベンジル)ベンゼン、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-オキシフェニル)エタン、1, 1'-ビ-2-ナフトキシ、1, 3, 5-tri(6-オキシ-2-ナフチル)ベンゼン、4'-n-ブチルアミノ-4-ピフェニルオキシ、2, 2'-ビフェニルジ(メチルアミノ)、2, 4'-ビフェニルジ(メチルアミノ)、1, 1'-ピナフチル-2, 2'-ジ(メチルアミノ)、4, 4'-ジ(イソプロピルアミノ)-terフェニル、p, p'-ジ(エチルアミノ)クアテルフェニル、ピフェニル-4, 4'-ジチオ、2, 6-ビス(4-フェノキシ)ピリジン、3, 5-ビス(4-ベンジルオキシ)ピリジン、6, 6'-ジオキシ-2, 2'-ジピリジル、6, 6''-ジオキシ-2, 2', 6':2''-テルピリジン、5-(2-フェノキシ)-1, 3, 4-オキサジアゾリル-2-エチルアミノ、5-(2-フェノキシ)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-チオ、5-(4-メチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-チオ、4-(4-オキシフェニル)-チアゾリル-2-オキシ、2, 2'-ビチオフェニル-5, 5'-ジオキシなどが挙げられる。好ましい多官能基には、4, 4'-エチレンジフェノキシ、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ(tert-ブチル)フェノキシ)、および 1, 3, 5-トリメチル 2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ(tert-ブチル)-4-ベンジルオキシ)ベンゼンが含まれる。

【0048】

本明細書に記載する多官能基または多官能性成分のオキシ、アミノ、またはチオという用語は、式 $E(ArJ)_g$ において J が O、N(R')、または S である実施例のことを言い、その実施例では、多官能性化合物中の -OH、-N(R')H、または -SH 基と有機アルミニウム化合物の Al-R 部分が反応して、新規の O-Al、N(R')-Al、または S-Al 結合が生成し、1 塩基性の極性基の水素イオンが H-R の形で抜けていく。有機アルミニウム化合物で処理した担体物質と多官能性化合物を反応させることにより、多官能性化合物の大多数にある少なくとも 1 つの 1 塩基性の極性基は、少なくとも 1 つの有機アルミニウム処理担体の少なくとも 1 つの Al-R 基と反応し、シグマ結合を介して、担体-有機アルミニウム部分-多官能性化合物部分という連結を形成す

10

20

30

40

50

ることが期待されると考えるべきである。多官能性化合物にある全ての1塩基性の極性基がA1-R成分と反応する必要は無い。

【0049】

活性化剤組成物

本発明の活性化剤組成物は、アルミノキサンおよび活性化剤前駆体組成物を含有してなり、前記前駆体組成物は、i)有機アルミニウム化合物と接触している担体物質、およびii)少なくとも2つの芳香族基を有する多官能性化合物であって、前記芳香族基の少なくとも2つは各々少なくとも1つの1塩基性の極性基を持つ化合物からなる。活性化剤組成物を得るための、担体物質、有機アルミニウム化合物、および多官能性化合物については、上記に記載したとおりである。アルミノキサンについては、以下に記載するとおりである。これらの構成成分は、本発明の活性化剤組成物の一部になる前の形態と同一の形態でなくても良いと理解されるべきである。本発明の活性化剤組成物は、以下に記載する方法により、製造することができる。

10

【0050】

アルミノキサン

アルミノキサンは、本発明における活性化剤組成物の構成成分である。一般に、アルミノキサンは、例えばアルキルアルミニウム化合物のようなアルミニウム化合物を水で加水分解することにより得ることができる。例えば、直接的に水添加する方法、例えば水分含有溶剤のような水分含有物質と接触させる、もしくは例えば水に濡れたもしくは水に浸した多孔性触媒担体のような固体基質と接触させる方法、または水和塩を添加する方法があり、得られる生成物は、添加した水分量に依存するが、アルミノキサンのオリゴマーの二量体もしくは複合体混合物である。アルミノキサンを生成するもう一つ別の方法として、アルキルアルミニウム化合物を例えばカルボニル基、カルボキシル基および/またはヒドロキシル基のような1つ以上の酸素含有官能基を有する有機化合物と反応させる方法があり、そのような化合物の例には、 PhCOMe 、 PhCOOH 、 PhCOOMe 、および Ph_3COH などが含まれる。本発明を実施するときに使用できるアルミノキサンには、上記記載のいずれかの方法で生成させたアルキル-アルミニウム由来のアルミノキサンを1つ以上の例えばハロゲン含有化合物のような試薬でさらに処理したもの、例えばトリフルオロトルエンで処理したアルミノキサン、およびジメチルアルミニウムフルオライドで処理したアルミノキサンが含まれ、それらは国際公開第2007/131010A2号、国際公開第2007/005364A2号、および国際公開第2005/066191A1号の公報に記載されている。

20

30

【0051】

本発明を実施するときに使用できるアルミノキサンの非限定的な例として、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、n-プロピルアルミノキサン、n-ブチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、n-ヘキシルアルミノキサン、n-オクチルアルミノキサン、デシルアルミノキサン、ドデシルアルミノキサン、テトラデシルアルミノキサン、ヘキサデシルアルミノキサン、オクタデシルアルミノキサン、フェニルアルミノキサン、およびトリルアルミノキサンなどが挙げられる。アルミノキサン混合物も使用することができる。

40

【0052】

好ましいアルミノキサンは、ヒドロカルビル基が飽和しているアルミノキサンで、特に好ましいのは、ヒドロカルビル基が1から約20個の炭素原子を有するアルミノキサンである。飽和ヒドロカルビル基が1から約6個の炭素原子を有するアルミノキサンがさらに好ましい。さらに好ましいのは、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、n-ブチルアルミノキサン、およびイソブチルアルミノキサンである。非常に好ましいのは、メチルアルミノキサンおよびエチルアルミノキサンである。最も好ましいアルミノキサンは、メチルアルミノキサンである。

【0053】

市販品で入手できるアルミノキサンの大半には、遊離のまたはLewis塩基で抽出可

50

能なアルミニウムトリアルキルが含まれる。例えば、Albemarle Corporationのメチルアルミノキサン₃の30%トルエン溶液には、通常、テトラヒドロフランで抽出可能な、15mol%のトリメチルアルミニウムが含まれる。遊離の、抽出可能なトリアルキルアルミニウム化合物を含むアルミノキサンは、好ましく、推奨される。また、有機アルミニウム化合物が関係するモル比の計算を行うときは、遊離の、抽出可能なトリアルキルアルミニウム化合物の量は、f値が3の有機アルミニウム化合物の量として含有させるべきである。

【0054】

有機アルミニウム化合物、担体物質、多官能性化合物、およびアルミノキサンを接触させることにより、活性化剤組成物は、有機アルミニウム化合物から生成する部分、担体物質、および多官能性化合物から生成する部分から構成されることになり、その部分は、少なくとも2つの芳香族基を有する多官能基であって、前記芳香族基の少なくとも2つは各々少なくとも1つの1塩基性の極性基を持つ多官能基である。多官能基およびそれらについて好ましいものは、上述したとおりである。

10

【0055】

好ましい活性化剤組成物は、トリメチルアルミニウムから生成した有機アルミニウム部分（ジメチルアルミニウム部分を一部または完全に生成すると予測される）、シリカ、メチルアルミノキサン、および多官能基を含有してなる。

【0056】

活性化剤組成物において、アルミノキサン由来のアルミニウムが活性化剤組成物と結合し、そして活性化剤組成物の一部となって、すでに存在している有機アルミニウム化合物由来のアルミニウムとしばしば区別できなくなる。

20

【0057】

触媒組成物

本発明の触媒組成物は、本発明の活性化剤組成物と少なくとも1つの、遷移金属の触媒化合物または錯体、または少なくとも1つのランタニドまたはアクチニド系列の金属の触媒化合物との相互作用により形成される。活性化剤組成物は、上述のとおりであり、触媒化合物および錯体は今記載したとおりである。活性化剤組成物および触媒化合物または錯体は、それらが活性化剤組成物の一部になる前の形態と同一の形態ではないことが理解されるべきである。通常、触媒化合物または錯体は、活性化剤組成物との相互作用により除去される不安定な基を含む。メタロセンベースの触媒化合物から生成される触媒組成物が、好ましい触媒組成物である。

30

【0058】

上述のように、担体物質もまた、活性化剤前駆体組成物および/または活性化剤組成物の粒子径を制御するための鑄型として役に立つ。活性化剤組成物の粒子径は、次いで、本発明の活性化剤組成物により生成される触媒組成物の形態に影響を与える。

【0059】

活性化剤前駆体組成物の生成

活性化剤前駆体組成物および活性化剤組成物の生成は、一般に容易で、活性化剤前駆体組成物または活性化剤組成物中に存在する生成副産物のいずれも、活性化剤前駆体組成物から生成した活性化剤組成物の性状、または活性化剤組成物から生成した触媒組成物の性状に悪影響を与えているようには見えない。

40

【0060】

活性化剤前駆体組成物または活性化剤組成物を調製するときは、温度は周囲温度であることができ、反応混合物は、所望により加熱することができる。反応混合物を加熱する典型的な温度は、約20 から約130、そして好ましくは約40 から約70 である。還流条件下で反応混合物を加熱することも好ましい。

【0061】

上述のように、本発明は、活性化剤前駆体組成物を生成する方法に関する。これらの方法は、不活性、無水の環境で、

50

i) 有機アルミニウム化合物と接触している担体物質、および、
ii) 少なくとも2つの芳香族基を有する多官能性化合物であって、前記芳香族基の少なくとも2つは各々少なくとも1つの1塩基性の極性基を持つ多官能性化合物を組み合わせることからなる。

【0062】

本発明の活性化剤前駆体組成物を生成するには、担体物質と有機アルミニウム化合物を接触させ、有機アルミニウム処理担体を生成させ、次いで多官能性化合物をそれに添加する。

【0063】

構成成分を接触させる順番は、活性化剤前駆体組成物の構造にある程度の影響を与える。少なくともいくつかの場合において、構成成分を接触させる順番がこれらの活性化剤前駆体組成物から最終的に生成される触媒の形態に影響を与え、それによって、触媒による重合反応中の反応器汚れに影響を与える。

【0064】

上記の方法により生成される活性化剤前駆体組成物は、本発明の活性化剤前駆体組成物である。

【0065】

活性化剤前駆体組成物を生成する方法において、有機アルミニウム化合物は、担体物質と接触させた結果として、望ましくは有機アルミニウム部分を生成しており、その部分は、それから多官能性化合物の分子上にある1塩基性の極性基を介して多官能性化合物と相互作用する。通常、この相互作用は、多官能性化合物の1塩基性の極性基から水素イオンが移動することを通じて、生成した炭化水素の脱離によって発生し、RがHまたは有機アルミニウム成分のアルミニウム原子に結合している(ヒドロカルビル基の)炭素原子に結合しているC-H結合であるとき、H₂を生成し、その結果、有機アルミニウム成分と多官能性化合物との間で化学結合ができる。

【0066】

(有機アルミニウム化合物の)R基の一部が1塩基性の極性基の少なくとも一部または、その他の極性基またはサイト、担体物質の表面に存在する、集合的にいえば表面極性基と反応できるように、十分な量の有機アルミニウム化合物を備えるべきである。A1-R基の表面極性基に対するモル比は、一般に約0.8:1以上であり、好ましくは約0.9:1以上である。好ましくは、R基の表面極性基に対するモル比は約1:1以上である。R基の表面極性基に対する好ましいモル比は、約1.01:1から約3:1、さらに好ましくは約1.1:1から約2:1である。従って、担体表面にある1塩基性の極性基の量を定量することが推奨される。そのような担体表面にある1塩基性の極性基の定量方法には、国際公開第2008/036594号公報の実施例4.2-1に記載されている、トリアルキルアルミニウム化合物またはグリニャール試薬(Grignard reagent)によるNM R滴定が含まれる。

【0067】

多官能性化合物の芳香族環が、1以上の1塩基性の極性基を持つ場合においては、1個の1塩基性の極性基のみが反応すると予測されるので、1塩基性の極性基のモル数よりはむしろ1塩基性の極性基を持つ多官能性化合物の芳香族環のモル数を用いることが推奨される。多官能性化合物中で1塩基性の極性基を持つ芳香族環のモル数に対する有機アルミニウム化合物中のR基のモル比は、約0.5:1以上、好ましくは約0.9:1以上が推奨される。さらに好ましいのは、モル比が約1:1以上である。約1:1のモル比にすると、多官能性化合物および有機アルミニウム化合物から単量体化合物が生成されると予測される。好ましくは、多官能性化合物中で1塩基性の極性基を持つ芳香族環に対する有機アルミニウム化合物中のR基のモル比は、約1.01:1から約3:1、さらに好ましくは、約1.1:1から約2:1である。

【0068】

有機アルミニウム化合物に関しては、有機アルミニウム化合物が関係するモル比の計算

を行うときは、アルミノキサン中に存在する、遊離の、抽出可能なトリアルキルアルミニウム化合物の量は、 f 値が 3 の有機アルミニウム化合物の量として含有させるべきである全体として、有機アルミニウム化合物の R 基の、極性基の全体量（多官能性化合物中の 1 塩基性の極性基を持つ芳香族環、および担体物質の表面極性基を含む）に対するモル比は約 0.8 : 1 以上、好ましくは約 0.9 : 1 以上、好ましくは 1 : 1 以上、さらに好ましくは約 1.01 : 1 から約 3 : 1、その上さらに好ましくは約 1.1 : 1 から約 2.1 である。また、有機アルミニウム化合物の R 基の全モル量は、極性基に対して 3 : 1 より大きくなり得るが、これはあまり好ましくない。わずかに過剰の有機アルミニウム化合物（すなわち、Al : 全極性基の比率 > 1 : 1）が使用され得るが、それにより、時々担体と多官能性化合物の間の結合が有機アルミニウム化合物 - 由来の架橋（- Al（R）- または - Al（Z）- の架橋）を通じて切断される。そして、完成触媒の形態不良や、しばしば固体物質が得にくいという結果をもたらす。

10

【0069】

活性化剤前駆体組成物を生成する方法において、担体物質は、一般にその方法で使用する有機アルミニウム化合物および多官能性化合物の全体量に対して、相対量として約 5 重量% から約 70 重量% 含まれる。担体の前処理条件および特定の多官能性化合物に依存するが、担体物質の範囲は、活性化剤前駆体組成物の約 5 重量% から約 70 重量% である。低温（100 から約 600）で焼成された担体物質については、担体は通常、活性化剤前駆体組成物中に、多官能性化合物中の 1 塩基性の極性基を持つ芳香族環のモル数当たり約 5 重量% から約 40 重量% 存在する。高温（約 600 から 1000）で焼成された担体物質については、担体は通常、活性化剤前駆体組成物中に、多官能性化合物中の 1 塩基性の極性基を持つ芳香族環のモル数当たり約 20 重量% から約 70 重量% 存在する。

20

【0070】

異なる多官能性化合物を使用するとその分子量は相当量異なることを考慮して、担体は、活性化剤前駆体の全重量に対して約 1 から 80 重量%、さらに好ましくは 5 から 60 重量%、そして最も好ましくは 10 から 50 重量% とすることができる。典型的な Al 含量は、活性化剤の前駆体の全重量に対して 1 から 30 重量%、さらに好ましくは 3 から 20 重量%、そして最も好ましくは 4 から 10 重量% である。従って、多官能性化合物は、1 から 70 重量%、好ましくは 4 から 40 重量%、そしてさらに好ましくは 8 から 25 重量% とすることができる。

30

【0071】

相対量の有機アルミニウム化合物、それらの R 基、多官能基、1 塩基性の極性基を持つ芳香族環、多官能性化合物中の芳香族環にある 1 塩基性の極性基、および担体物質については、同一のモル比が本発明の組成物に適用される。たとえば、ここでも相互作用の前に組成物を生成する構成成分について正しく考察することを再び記憶に留めるならば、それは多官能基の極性基のモル数である。（たとえば、有機アルミニウム化合物の R 基の少なくとも一部は反応し、もはや有機アルミニウム化合物の一部にはならない。）

【0072】

活性化剤組成物の生成

本発明は、さらに、活性化剤組成物を生成する方法に関する。これらの方法は、不活性、無水の環境で、

40

i) 担体物質と有機アルミニウム化合物を接触させることにより、有機アルミニウム処理担体を生成し、

ii) 前記有機アルミニウム処理担体を、

a) 多官能性化合物と接触させ、混合物を生成し、そして前記混合物をアルミノキサンと接触させる、または

b) アルミノキサンと接触させ、混合物を生成し、そして前記混合物を多官能性化合物と接触させる、または、

c) 多官能性化合物の一部と接触させ、第一の混合物を生成し、そして前記第一の混合物をアルミノキサンと接触させ、第二の混合物を生成し、及び

50

そして前記第二の混合物を多官能性化合物と接触させることを含んで成り、ここで、前記多官能性化合物は、少なくとも2つの芳香族基を有する多官能性化合物であって、前記芳香族基の少なくとも2つは各々少なくとも1つの1塩基性の極性基を持ち、こうして活性化剤組成物を生成する。

【0073】

もう1つ別の実施態様において、活性化剤組成物を生成する方法は、不活性、無水の環境で、

i) 担体物質と有機アルミニウム化合物を接触させることにより、有機アルミニウム処理担体を生成し、及び

ii) 前記有機アルミニウム処理担体を、順次、

(a) 多官能性化合物、およびそれに続いてアルミノキサンに接触させる、または

(b) アルミノキサン、およびそれに続いて多官能性化合物に接触させる、

ことを含んで成り、

ここで、前記多官能性化合物は、少なくとも2つの芳香族基を有する多官能性化合物であって、前記芳香族基の少なくとも2つは各々少なくとも1つの1塩基性の極性基を持ち、こうして活性化剤組成物を生成する。

【0074】

いくつかの実施態様において、活性化剤組成物は、活性化剤前駆体組成物とアルミノキサンを組み合わせて製作される。活性化剤組成物がこうして製作されるとき、活性化剤組成物の形態は、活性化剤前駆体組成物の粒子径によって影響を受ける。活性化剤前駆体組成物をアルミノキサンと組み合わせる前に、活性化剤前駆体組成物を単離する必要は無い。活性化剤組成物が活性化剤前駆体組成物からは製作されない場合、活性化剤組成物の粒子径は、担体物質の粒子径によって、または有機アルミニウム化合物の量を変化させることによって、影響を受ける可能性がある。さらに、アルミノキサンの量は、活性化剤組成物から製作された触媒組成物の活性に影響を与える。活性化剤組成物中のアルミノキサン量が減少するにつれ、触媒組成物の活性は、減少する。

【0075】

本発明の活性化剤組成物を生成するため、活性化剤組成物の構成成分は、数個の順番のいずれかで組み合わせることができる。アルミノキサンは、活性化剤前駆体組成物を生成させるための上記の手順のいずれに対しても最後の構成成分として添加することができる。アルミノキサン中に存在する遊離のトリアルキルアルミニウム化合物は、本発明の活性化剤組成物から製作される触媒の形態や生産性の両方に影響を与える可能性がある。従って、アルミノキサン中の遊離のトリアルキルアルミニウムの含有量を増やすため、有機アルミニウム化合物の一部を、アルミノキサンに添加することができる。または、アルミノキサン中の遊離のトリアルキルアルミニウムの含有量は、物理的な方法（例えば減圧除去）または化学的な方法（例えばアルコール処理）によって減少させることができる。

【0076】

1つの好ましい添加手順においては、担体物質と有機アルミニウム化合物が組み合わせられ、(有機アルミニウム処理担体を生成し、)次いで多官能性化合物と有機アルミニウム処理担体を組み合わせ、それから得られた混合物をアルミノキサンと組み合わせる。この手順において、多官能性化合物は有機アルミニウム処理担体に添加することができ、有機アルミニウム処理担体は、多官能性化合物に添加することができる。または、両方とも反応ゾーンに同時に供給することができる。

【0077】

もう1つの好ましい添加手順において、担体物質と有機アルミニウム化合物が組み合わせられ、(有機アルミニウム処理担体を生成し、)次いでアルミノキサンと有機アルミニウム処理担体を組み合わせ、それから得られた混合物を多官能性化合物と組み合わせる。この手順において、多官能性化合物を、有機アルミニウム処理担体とアルミノキサンから生成した混合物に添加することができるか、有機アルミニウム処理担体とアルミノキサンから生成した混合物を、多官能性化合物に添加することができる。

【0078】

理論に制約されることなく、上記の2つの添加手順は、相当量の多官能性化合物部分が担体に結合し、同時にアルミノキサンにも結合することを可能にし、多官能基で修飾されたアルミノキサンが、担体に結合するか、もしくは担体と共沈して触媒の粒子径分布や得られたポリオレフィン樹脂の形態を制御し、そして重合反応器の汚れを最小化または防護するのを確実にする。

【0079】

また、他の添加手順からも利点を得られる。例えば、有機アルミニウム処理担体を生成し、これをアルミノキサンの一部、それから多官能性化合物と組合せ、次いで、もう1つ別のアルミノキサンの一部と組み合わせる、そして、有機アルミニウム処理担体を生成し、これを一部の多官能性化合物、それから、アルミノキサンと組合せ、次いで、もう1つ別の多官能性化合物の一部を組み合わせる手順である。それらの方法のいずれの点においても、不活性溶媒を含有させることができるが、好ましくは、最初に含有させる。

【0080】

上記の方法で生成した活性化剤組成物は、本発明の活性化剤組成物である。

【0081】

活性化剤組成物を生成する方法において、アルミノキサンは、活性化剤前駆体と接触することで、活性化剤組成物の全重量に対して約5から80重量%、好ましくは10から60重量%、さらに好ましくは15から50重量%の質量を与えることができる。これに対するもう1つの見方として、アルミノキサンの導入により、活性化剤前駆体組成物の各構成成分はその分減らされることになる。担体物質は、活性化剤組成物が活性化剤前駆体組成物およびアルミノキサンから生成されない場合、前記方法に含まれる有機アルミニウム化合物、多官能性化合物、およびアルミノキサンの全重量に対して、その約0.2重量%から約75重量%に減少する。有機アルミニウム化合物とアルミノキサンの両方に由来する全アルミニウムは、使用するアルミノキサン量に依存するが、7重量%から35重量%、好ましくは12重量%から30重量%、さらに好ましくは15から25重量%である。多官能性化合物は、1塩基性の極性基の数gおよび多官能性化合物の分子量に依存するが、活性化剤組成物中で約0.02重量%から65重量%、好ましくは.8重量%から38重量%、さらに好ましくは2から24重量%に減少する。

【0082】

本発明の活性化剤組成物において、担体物質は、通常、組成物に対して約1重量%から約30重量%であり、多官能性化合物の分子量および使用しているアルミノキサン量に依存するが、活性化剤組成物は、通常、約1重量%から約60重量%のアルミニウムを含有する。

【0083】

有機アルミニウム化合物の量に関しては、それらのR基、多官能基、1塩基性の極性基を持つ芳香族基、多官能性化合物の芳香族環にある1塩基性の極性基、および表面極性基は、活性化剤前駆体組成物および方法の場合と同様である。活性化剤前駆体組成物に関する上記記載のように、同じモル比が本発明の活性化剤組成物に適用される。例えば、相互作用の前に組成物を生成する構成成分について正しく考察することを再び記憶に留めるならば、それは多官能基の極性基のモル数である。(すなわち、有機アルミニウム化合物のR基の少なくとも一部は反応し、もはや有機アルミニウム化合物の一部にはならない。)

【0084】

触媒組成物生成のためのプロセスおよび構成成分

活性化剤前駆体組成物および活性化剤組成物の生成および取り扱いに関して上で述べたように、触媒の構成成分、ならびに生成した触媒組成物は、水分や酸素に対して反応しやすいため、例えばアルゴン、窒素、またはヘリウムのような不活性で水分と酸素の無い環境で取り扱うのが好ましい。

【0085】

触媒組成物は、本発明の活性化剤組成物と、遷移金属、ランタニド金属またはアクチニ

ド金属の触媒化合物または錯体を不活性溶媒中で組み合わせることにより生成される。通常、活性化剤組成物と触媒化合物または錯体は、不活性溶媒中で組み合わせられ、攪拌される。その反応は、加熱も冷却も必要としない。通常、活性化剤組成物中のアルミニウムの遷移金属に対するモル比は、約 $10 : 1$ から約 $10^5 : 1$ 、好ましくは約 $10 : 1$ から約 $1000 : 1$ 、さらに好ましくは約 $50 : 1$ から約 $300 : 1$ である。

【0086】

触媒組成物を生成するときに使用される構成成分には、不活性溶剤、本発明の活性化剤組成物、および遷移金属、ランタニド金属またはアクチニド金属の触媒化合物または錯体が含まれる。不活性溶剤については、活性化剤前駆体組成物および活性化剤組成物を生成するための上記記載のとおりである。活性化剤組成物についても上記に記載したとおりである。遷移金属ランタニド金属またはアクチニド金属の触媒化合物および錯体については、以下に記載する。

10

【0087】

本発明の活性化剤組成物は、助触媒として非常に有効で、公知となっている任意の遷移金属触媒化合物（その遷移金属は、周期表の3族から10族の遷移金属である）、ならびに公知となっているランタニドまたはアクチニド系列の金属の任意の触媒化合物と共に使用することができる。ここで言う周期表は、1985年2月4日発行の Chemical & Engineering News の27頁に示されているものである。周期表の3族から10族は、以前はⅢB族からⅤⅢB族として知られていたものである。好ましい触媒化合物は、また、d-ブロック金属およびf-ブロック金属の化合物として記述されることもある。例えば、Moeller, et al. Chemistry, Second Edition, Academic Press, copyright 1984 の225頁に示されている周期表を参照のこと。金属成分に関してはFe、Co、Ni、Pd、およびVの化合物が好ましく、さらに好ましいのは、4族から6族の金属の化合物（ⅣB族からⅤⅢB族で、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、およびW）、そして最も好ましいのは、4族（ⅣB族）金属、特にチタン、ジルコニウム、またはハフニウムである。

20

【0088】

従って、本発明で使用される遷移金属触媒化合物は、任意のチーグラ-ナッタ（Ziegler-Natta）触媒化合物、任意のメタロセン、任意の幾何拘束型（constrained geometry）化合物、任意の後周期遷移金属錯体、または任意のその他遷移金属化合物もしくは錯体であって、文献に報告のある、または、さもなくば適切に活性化すれば有効な触媒であるとして一般に公知であるもののうちの1つ以上であり得、例えばメタロセンとチーグラ-ナッタ（Ziegler-Natta）オレフィン重合触媒化合物の混合物のような、少なくとも2つの異なる種類の遷移金属化合物または錯体の混合物も含まれる。

30

【0089】

本発明で使用される触媒組成物の遷移金属成分として使用することのできる3、4、5、および6族（ⅢB、ⅣB、ⅤB、およびⅤⅢB族）金属の遷移金属化合物としては、例えばスカンジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、セリウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、トリウムおよびチーグラ-ナッタ（Ziegler-Natta）タイプのオレフィン重合触媒としてしばしば言及されるウランのような金属の化合物が挙げられる。このタイプの好ましい化合物は、式 $MX_n(OR)_m$ で表すことができ、Mは、例えばバナジル、ジルコニル、またはウラニルのような1つまたは2つの酸素原子を含む遷移金属原子または遷移金属原子の陽イオンを示し、Xはハロゲン原子を示し、ORは例えばアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アリール基、またはアラルキル基のような約18個までの炭素原子、好ましくは約8個までの炭素原子、さらに好ましくは約4個までの炭素原子のアルキル基を有するヒドロカルビルオキシ基を示し、そしてnとmは、それらのうち1つが（両方では無く）ゼロである場合を除き、正の整数を示し、そしてn+mは遷移金属の原子価状態を示す。使用できる遷移金属化合物のいくつかの実例として、例えば、二臭化チタン、三臭化チタン、四臭化チタン、二塩化チタン、三塩化チタン、四塩化チタン、三フッ化チタン、四フッ化チ

40

50

40

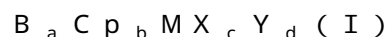
よく知られたチーグラー・ナッタ (Ziegler-Natta) 触媒化合物の好ましい遷移金属化合物は、アルコキシド、ハロゲン化物、およびハロゲン化物 / アルコキシドの混合化合物を含む 4 族 (I V B 族) 金属である。さらに好ましいのは、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、および $TiCl_3$ であり、 $TiCl_4$ が最も好ましい。そのような、さらに好ましい化合物は、溶解度を促進するため、キレートの形で使用することができる。このタイプの好ましいキレート触媒は、公知で文献に報告されている。

【0091】

オレフィン重合触媒化合物のもう 1 つの広い部類にメタロセンがあり、それは、本発明の新規な高性能触媒を生成する際に本発明の活性化剤組成物と一緒に使用することができ、ここで用いられている、「メタロセン」という用語は、少なくとも 1 つのシクロペンタジエニル部分を含有する金属誘導体を包含する。好ましいメタロセンは、当技術分野で公知であり、3、4、5、6 族 (I I I B、I V B、V B、および V I B 族)、ランタニドおよびアクチニド金属のメタロセンで、例えば、米国特許第 2,864,843 号公報、同第 2,983,740 号公報、同第 4,665,046 号公報、同第 4,874,880 号公報、同第 4,892,851 号公報、同第 4,931,417 号公報、同第 4,952,713 号公報、同第 5,017,714 号公報、同第 5,026,798 号公報、同第 5,036,034 号公報、同第 5,064,802 号公報、同第 5,081,231 号公報、同第 5,145,819 号公報、同第 5,162,278 号公報、同第 5,245,019 号公報、同第 5,268,495 号公報、同第 5,276,208 号公報、同第 5,304,523 号公報、同第 5,324,800 号公報、同第 5,329,031 号公報、同第 5,329,033 号公報、同第 5,330,948 号公報、同第 5,347,025 号公報、及び同第 5,347,026 号公報に記載されているメタロセンで、そのようなメタロセンに関する教示内容は、引用により、本明細書に組み込まれる。

【0092】

本明細書におけるメタロセン構造は、広く解釈されるべきであり、1、2、3 もしくは 4 の Cp 環または置換された Cp 環を有する構造が含まれる。従って、本発明に使用される好ましいメタロセは、式 (I) によって表すことができる。



ここで、Cp は、各出現において独立して、一般に 5 から約 24 個の炭素原子を有するシクロペンタジエニル部分を含む基であり、B は架橋基または、2 つの Cp 基を結合し、または例えばアルキルアミノシリルアルキル、シリルアミド、アルコキシ、シロキシ、アミノシリルアルキル、または類似の単座配位ヘテロ原子の電子供与基のような、代わりに代替配位基を持つアンサ基であり、M は、d - ブロック金属または f - ブロック金属の原子であり、各 X および各 Y は、独立して、d - ブロック金属または f - ブロック金属の原子に結合している基であり、a は 0 または 1 であり、b は、1 から 3 (好ましくは 2) までの整数であり、c は、少なくとも 2 であり、d は 0 または 1 である。b、c、および d の合計は、安定化合物を生成するのに十分な値であり、しばしば、それは、d - ブロック金属または f - ブロック金属の原子の配位数である。

【0093】

Cp は、独立して、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルまたは金属と結合することができる関連の基、またはヒドロカルビル - 、ハロ - 、ハロヒドロカルビル、ヒドロカルビルメタロイド - 、および / またはそれらのハロヒドロカルビルメタロイド - 置換誘導体である。一般に Cp は、75 個までの非水素原子を含有する。B は、それが仮に存在する場合、通常は、シリルレン (- Si R₂ -)、ベンゾ (C₆H₄<)、置換されたベンゾ、メチレン (- CH₂ -)、置換されたメチレン、エチレン (- CH₂CH₂ -)、または置換されたエチレン架橋である。M は、好ましくは 4 族から 6 族の金属原子、そして最も好ましくは 4 族 (I V B 族) の金属原子で、特別に好ましいのはハフニウム、そしてさらに特別好ましいのはジルコニウムである。X は、2 価の置換基、例えばアルキリデン基、シクロメタル化ヒドロカルビル基、または他の任意の 2 価キレート配位子であり、その配位子の 2 つの座は M に単結合し、M を成員として含む環式成分を生成す

る。各 X、および仮に存在しているならば Y は、各出現において独立して、ハロゲン原子、ヒドロカルビル基（アルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アリール、アラルキルなど）、ヒドロカルビルオキシ、（アルコキシ、アリールオキシなど）シロキシ、アミノまたは置換されたアミノ、ハイドライド、アシルオキシ、トリフレート、および安定メタロセンを生成する類似の 1 価の基である。b、c、および d の合計は、整数で、しばしば 3 から 5 である。M が、4 族（I V B 族）金属またはアクチニド金属で、b が 2 のとき、c と d の合計は 2 で、c は少なくとも 1 である。M が 3 族（I I I B 族）またはランタニド金属で、b が 2 のとき、c は、1 で d はゼロである。M が 5 族（V B 族）金属で b が 2 のとき、c と d の合計は 3 で、c は少なくとも 2 である。

【0094】

10

式（I）の化合物に類似しており、1 つ以上の C p 基が、例えばボラベンゼンまたは置換されたボラベンゼン、アザボロールまたは置換されたアザボロール、およびその他の各種等電子な C p 類縁体のような、C p と等電子な、不飽和で環式の荷電基によって置換されている化合物も本発明において有益である。例えば、Krishnamurti et al. の米国特許第 5,554,775 号公報と同第 5,756,611 号公報を参照のこと。

【0095】

1 つの好ましいメタロセンの基においては、b が 2 であり、すなわち、2 つのシクロペンタジエニル部分を含有する基が分子中に存在し、これら 2 つの基は同一またはお互いに異なっている場合もある。

【0096】

20

発明を実施するときに使用される有益なメタロセンのもう 1 つ別の部分集合基は、1998 年 7 月 30 日に発行された国際公開第 98/32776 号公報に記載されたタイプのメタロセンである。これらのメタロセンは、メタロセン中の 1 つ以上のシクロペンタジエニル基が、N、O、S、または P 原子を介して、または炭素と炭素の二重結合によって付属している 1 つ以上の多原子基によって置換されている点に特徴がある。シクロペンタジエニル環にある、そのような置換基の例としては、-OR、-SR、-NR₂、-CH=、-CR=、および -PR₂ があり、ここで R は、同一または異なっている場合もある、また、置換または非置換の C₁-C₁₆ ヒドロカルビル基、トリ C₁-C₈ ヒドロカルビルシリル基、トリ C₁-C₈ ヒドロカルビルオキシシリル基、混合 C₁-C₈ ヒドロカルビル基および C₁-C₈ ヒドロカルビルオキシシリル基、トリ C₁-C₈ ヒドロカルビルゲルミル基、トリ C₁-C₈ ヒドロカルビルオキシゲルミル基、または混合 C₁-C₈ ヒドロカルビル基および C₁-C₈ ヒドロカルビルオキシゲルミル基が挙げられる。

30

【0097】

本発明が適用できるメタロセンの実施例としては、例えばビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、
 ビス（シクロペンタジエニル）二塩化ジルコニウム、
 ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムモノメチルモノクロライド、
 ビス（シクロペンタジエニル）二塩化チタン、
 ビス（シクロペンタジエニル）チタンジフルオライド、
 シクロペンタジエニルジルコニウムトリ-（2-エチルヘキサノエート）、
 ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウム水素クロライド、
 ビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジクロライド、
 ラセミ体およびメソ体のジメチルシラニレン-ビス（メチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジクロライド、
 ラセミ体ジメチルシラニレン-ビス（インデニル）ハフニウムジクロライド、
 ラセミ体エチレン-ビス（インデニル）二塩化ジルコニウム、
 （⁵-インデニル）三塩化ハフニウム、
 （⁵-C₅Me₅）三塩化ハフニウム、
 ラセミ体ジメチルシラニレン-ビス（インデニル）トリウムジクロライド、
 ラセミ体ジメチルシラニレン-ビス（4,7-ジメチル 1-インデニル）二塩化ジルコニ

40

50

ウム、

ラセミ体ジメチルシラニレン - ビス (インデニル) 二塩化ウラン、

ラセミ体ジメチルシラニレン - ビス (2, 3, 5 - トリメチル 1 - シクロペンタジエニル) 二塩化ジルコニウム、

ラセミ体ジメチルシラニレン (3 - メチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロライド、

ラセミ体ジメチルシラニレン - ビス (1 - (2 - メチル - 4 - エチル) インデニル) 二塩化ジルコニウム、

ラセミ体ジメチルシラニレン - ビス (2 - メチル - 4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 1 - インデニル) 二塩化ジルコニウム、

ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) トリウムジクロライド、

ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) 二塩化ウラン、

(tert - ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル) シラン二塩化チタン、

(tert - ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル) シラン二塩化クロム、

(tert - ブチルアミド) ジメチル (- ⁵ - シクロペンタジエニル) シラン二塩化チタン、

(tert - ブチルアミド) ジメチル (テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル) シランメチルチタンプロマイド、

(tert - ブチルアミド) (テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル) - 1, 2 - エタンジイル二塩化ウラン、

(tert - ブチルアミド) (テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル) - 1, 2 - エタンジイル二塩化チタン、

(メチルアミド) (テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル) - 1, 2 - エタンジイル二塩化セリウム、

(メチルアミド) (テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル) - 1, 2 - エタンジイル二塩化チタン、

(エチルアミド) (テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル) メチレン二塩化チタン、

(tert - ブチルアミド) ジベンジル (テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル) - シランベンジル塩化バナジウム、

(ベンジルアミド) ジメチル (インデニル) シラン二塩化チタン、

(フェニルフォスフィド) ジメチル (テトラメチル - ⁵ - シクロペンタジエニル) シランベンジルチタンクロライド、

ラセミ体 - ジメチルシリルビス (2 - メチル - 1 - インデニル) ジルコニウムジメチル、

ラセミ体 - エチレンビス (1 - インデニル) ジルコニウムジメチル、

ビス (メチルシクロペンタジエニル) チタンジメチル、

ビス (メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、

ビス (n - ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、

ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、

ビス (ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、

ビス (メチル - n - ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、

ビス (n - プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、

ビス (2 - プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、

ビス (メチルエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、

ビス (インデニル) ジルコニウムジメチル、

ビス (メチルインデニル) ジルコニウムジメチル、

ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジメチル、

ジメチルシリレンビス (2 - メチルインデニル) ジルコニウムジメチル、

10

20

30

40

50

ジメチルシリレンビス(2-エチルインデニル)ジルコニウムジメチル、
 ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジメチル、
 1,2-エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、
 1,2-エチレンビス(メチルインデニル)ジルコニウムジメチル、
 2,2-プロピリデンビス(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、
 ジメチルシリレンビス(6-フェニルインデニル)ジルコニウムジメチル、
 ビス(メチルインデニル)ジルコニウムベンジルメチル、
 エチレンビス[2-(tert-ブチルジメチルシロキシ)-1-インデニル]ジルコニウムジメチル、
 ジメチルシリレンビス(インデニル)クロロジルコニウムメチル、
 5-(シクロペンタジエニル)-5-(9-フルオレニル)1-ヘキセンジルコニウムジメチル、
 ジメチルシリレンビス(2-メチルインデニル)ハフニウムジメチル、
 ジメチルシリレンビス(2-エチルインデニル)ハフニウムジメチル、
 ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ハフニウムジメチル、
 2,2-プロピリデンビス(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジメチル、
 ビス(9-フルオレニル)(メチル)(ビニル)シランジルコニウムジメチル、
 ビス(9-フルオレニル)(メチル)(2-プロペニル)シランジルコニウムジメチル、
 ビス(9-フルオレニル)(メチル)(3-ブテニル)シランジルコニウムジメチル、
 ビス(9-フルオレニル)(メチル)(5-ヘキセニル)シランジルコニウムジメチル、
 ビス(9-フルオレニル)(メチル)(7-オクテニル)シランジルコニウムジメチル、
 (シクロペンタジエニル)(1-アリルインデニル)ジルコニウムジメチル、
 ビス(1-アリルインデニル)ジルコニウムジメチル、
 (9-(2-プロペニル)フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、
 (9-(2-プロペニル)フルオレニル)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、
 ビス(9-(2-プロペニル)フルオレニル)ジルコニウムジメチル、
 (9-(2-シクロペンタニル)フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、
 ビス(9-(2-シクロペンタニル)(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、
 5-(2-メチルシクロペンタジエニル)-5(9-フルオレニル)-1-ヘキセンジルコニウムジメチル、
 1-(9-フルオレニル)-1-(シクロペンタジエニル)-1-(3-ブテニル)-1-(メチル)メタンジルコニウムジメチル、
 5-(フルオレニル)-5-(シクロペンタジエニル)-1-ヘキセンハフニウムジメチル、
 (9-フルオレニル)(1-アリルインデニル)ジメチルシランジルコニウムジメチル、
 1-(2,7-ジ(メチルビニル)(9-フルオレニル)-1-(シクロペンタジエニル)-1,1-ジメチルメタンジルコニウムジメチル、
 1-(2,7-ジ(1-シクロヘキセニル)(9-フルオレニル))-1-(シクロペンタジエニル)-1,1-メタンジルコニウムジメチル、
 5-(シクロペンタジエニル)-5-(9-フルオレニル)-1-ヘキセンチタンジメチル、
 5-(シクロペンタジエニル)-5-(9-フルオレニル)1-ヘキセンチタンジメチル、
 ビス(9-フルオレニル)(メチル)(ビニル)シランチタンジメチル、
 ビス(9-フルオレニル)(メチル)(2-プロペニル)シランチタンジメチル、

10

20

30

40

50

ビス(9-フルオレニル)(メチル)(3-ブテニル)シランチタンジメチル、
 ビス(9-フルオレニル)(メチル)(5-ヘキセニル)シランチタンジメチル、
 ビス(9-フルオレニル)(メチル)(7-オクテニル)シランチタンジメチル、
 (シクロペンタジエニル)(1-アリルインデニル)チタンジメチル、
 ビス(1-アリルインデニル)チタンジメチル、
 (9-(2-プロペニル)フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル

、
 (9-(2-プロペニル)フルオレニル)(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル、

ビス(9-(2-プロペニル)フルオレニル)ハフニウムジメチル、

(9-(2-シクロペンタニル)フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル、

ビス(9-(2-シクロペンタニル)(フルオレニル)ハフニウムジメチル、

5-(2-メチルシクロペンタジエニル)-5(9-フルオレニル)-1-ヘキセンハフニウムジメチル、

5-(フルオレニル)-5-(シクロペンタジエニル)-1-オクテンハフニウムジメチル、

(9-フルオレニル)(1-アリルインデニル)ジメチルシランハフニウムジメチル、

(tert-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)シランチタン(1,3-ペンタジエン)、

(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジフェニルメタンジルコニウムジメチル、

(シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジフェニルメタンハフニウムジメチル、

ジメチルシラニレン-ビス(インデニル)トリウムジメチル、

ジメチルシラニレン-ビス(4,7-ジメチル1-インデニル)ジルコニウムジメチル、

ジメチルシラニレン-ビス(インデニル)ウランジメチル、

ジメチルシラニレン-ビス(2-メチル-4-エチル-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、

ジメチルシラニレン-ビス(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジメチル、

(tert-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル-⁵-シクロペンタジエニル)シランチタンジメチル、

(tert-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル-⁵-シクロペンタジエニル)シランクロムジメチル、

(tert-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル-⁵-シクロペンタジエニル)シランチタンジメチル、

(フェニルフォスフィド)ジメチル(テトラメチル-⁵-シクロペンタジエニル)シランチタンジメチル、および

[ジメチルシランジイルビス(インデニル)]スカンジウムメチルのような化合物が含まれる。

多くの場合、上記で言及したようなメタロセンは、ラセミ体混合物として存在するが、純粋な鏡像異性の形態または一定の鏡像異性の形態が多く存在する混合物も使用することができる。

【0098】

本発明の新規な触媒を生成するときに本発明の活性化剤組成物と共に使用することのできる、他の有機金属の触媒化合物は、例えば米国特許第5,516,739号(Barborak et al.)、同第5,561,216号(Barborak et al.)、同第5,866,663号(Brookhart et al.)、同第5,880,241号(Brookhart et al.)、および同第6,114,483号(Coughlin et al.)に記載されている後周期遷移金属触媒である。本明細書において、そのような触媒は、時々、集合的に「Brookhart-タイプの後周期遷移金属

10

20

30

40

50

触媒化合物または錯体」と呼ぶことがある。

【 0 0 9 9 】

本発明を実施するときに使用される、その他の遷移金属触媒化合物および錯体触媒には、例えば Johnson et al. の国際公開第 9 6 / 2 3 0 1 0 号公報に記載されているように、ジイミンおよびビスオキサゾリン配位子を含む、カトフルオロ (catfluoro) ニッケル、パラジウム、鉄、およびコバルト錯体、例えば欧州特許第 3 8 1 , 4 9 5 号公報に記載されているような、選択された 2 座のリン含有配位子を含有する、パラジウムおよびニッケル触媒、例えば Johnson et al. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414、Brown et al. の国際公開第 9 7 / 1 7 3 8 0 号公報に記載されているような、カトフルオロ (catfluoro) - ジイミンベースのニッケルおよびパラジウム錯体、例えば Johnson et al. 米国特許第 5 , 7 1 4 , 5 5 6 号公報に記載されているような、ニッケル錯体、例えば Schmidt et al. J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 1443、および Brookhart et al. Macromolecules, 1995, 28, 5378 に記載されているような、コバルト (I I I) シクロペンタジエニル触媒系、例えば Klabunde の米国特許第 4 , 7 1 6 , 2 0 5 号公報、同第 4 , 9 0 6 , 7 5 4 号公報、同第 5 , 0 3 0 , 6 0 6 号公報、および同第 5 , 1 7 5 , 3 2 6 号公報に記載されているような、アンフルオロ (anfluoro) リン、ニッケル (I I) に対する酸素供与配位子、例えば国際公開第 9 8 / 4 0 3 7 4 号公報に記載されているような、2 座配位子が配位した 8 から 1 0 族 (V I I I B 族) 遷移金属錯体、例えば米国特許第 5 , 6 3 7 , 6 6 0 号公報に記載されているような、ピリジンまたはキノリン成分を含む、2 座配位子が配位した遷移金属錯体、例えば米国特許第 6 , 0 2 0 , 4 9 3 号公報に記載されているように、キノリオキシまたはピリジノキシ置換の 4 族 (I V B 族) 遷移金属トリハライド、例えば Starzewski et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1987, 26, 63、および米国特許第 4 , 6 9 1 , 0 3 6 号公報に記載されているような、ニッケル錯体およびビス (イリド) ニッケル錯体、例えば国際公開第 9 7 / 0 2 2 9 8 号公報に記載されているような、ニッケル (0) 化合物と組み合わせた中性の N、O、P、または S 供与配位子および酸、例えば Fink et al. 米国特許第 4 , 7 2 4 , 2 7 3 号公報に記載されているような、アミノビス (イミノ) ホスホランニッケル触媒が含まれる。

【 0 1 0 0 】

各種の遷移金属化合物の追加実施例として使用できる、非限定の代表例としては、以下のものが含まれる。

2 , 6 - ビス - [1 - (1 - メチルフェニルイミノ) エチル] ピリジン鉄 [I I] クロライド、

2 , 6 - ビス [1 - (1 - エチルフェニルイミノ) エチル] ピリジン鉄 [I I] クロライド、

2 , 6 - ビス [1 - (1 - イソプロピルフェニルイミノ) エチル] ピリジン鉄 [I I] クロライド、

2 , 6 - ビス (1 - (2 - メチルフェニルイミノ) エチル) ピリジン鉄 (I I) クロライド、

N , N ' - ジ (トリメチルシリル) ベンズアミジナート銅 (I I) 、

Mashima Shokubai 1999, vol.41, p.58 に記載されている、3 座の S c h i f f ベースのコバルトおよび鉄錯体、

米国特許第 5 , 8 8 0 , 3 2 3 号公報に記載されているタイプのニッケル化合物、ニッケル (I I) アセチルアセトネート、

ビス (アセトニトリル) ジクロロパラジウム (I I) 、

ビス (アセトニトリル) ビス (テトラフルオロボレート) パラジウム (I I) 、

(2 , 2 ' - ビピリジン) ジクロロパラジウム (I I) 、

ビス (シクロオクタジエニル) ニッケル (0) 、

パラジウム (I I) アセチルアセトネート、

Matsui et al. Chemistry Letters 2000, pp.554-555 に記載されているタイプのビス (サリラルジミナート) 錯体、

コバルト - ジオクトエート、

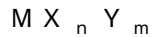
コバルトセン、

(シクロペンタジエニル)(トリフェニルフォスフィーノ)コバルト(II) - ジイオダイド、および

公開特許公報第09-272709号に記載されているタイプのニッケル化合物。

【0101】

本発明の触媒組成物を生成するとき使用される、好ましい遷移金属化合物は、次式で表すことができる遷移金属化合物である。



ここで、Mは、ランタニド系列およびアクチニド系列を含む、4族から8族(IVB族からVIII族)の遷移金属で、好ましくは周期表の4族から6族(IVB族からVIB族)で、Yは、独立して、ハロゲン化物または擬ハロゲン化物で、nは、Mの原子価、そしてmは、0からn-1の整数である。擬ハロゲン化物の中で好ましいものは、アルコキシドまたはオキシハライド基である。擬ハロゲン化物は、技術用語であるが、アンフルオロ(anfluoro)部分のことを言い、非ハロゲン化物である、塩様の陰イオンである。好ましい擬ハロゲン化物基の非限定的な例としては、オキシハライド基、ヒドロカルビルオキシ基(例えばアルコキシ、アリアルオキシ、シクロアルコキシ、アリアルアルコキシなどの-OR基)、アミド基(-NR₂)、ヒドロカルビルチオ基(-SR基)などが挙げられる。上記の式で、Mが4族(IVB族)金属である化合物が最も好ましい。好ましい遷移金属化合物の非限定的な例としては、例えばチタンジブロマイド、チタントリブロマイド、四臭化チタン、二塩化チタン、三塩化チタン、四塩化チタン、三フッ化チタン、四フッ化チタン、二ヨウ化チタン、四ヨウ化チタン、二臭化ジルコニウム、三臭化ジルコニウム、四臭化ジルコニウム、二塩化ジルコニウム、三塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、四フッ化ジルコニウム、四ヨウ化ジルコニウム、四フッ化ハフニウム、四塩化ハフニウム、四臭化ハフニウム、四ヨウ化ハフニウム、三塩化ハフニウム、三臭化ハフニウム、三ヨウ化ハフニウム、ハフニウム - オキシクロライド、二塩化バナジウム、三塩化バナジウム、四塩化バナジウム、三フッ化バナジウム、四フッ化バナジウム、五フッ化バナジウム、三ヨウ化バナジウム、バナジウム - オキシトリクロライド、バナジウム - オキシトリプロマイド、五臭化ニオブ、五塩化ニオブ、五フッ化ニオブ、五臭化タンタル、五塩化タンタル、五フッ化タンタル、臭化第一クロム、臭化第二クロム、塩化第一クロム、塩化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム、二臭化モリブデン、三臭化モリブデン、四臭化モリブデン、二塩化モリブデン、三塩化モリブデン、四塩化モリブデン、五塩化モリブデン、六フッ化モリブデン、三塩化ランタン、フッ化第一セリウム、塩化第一セリウム、臭化第一セリウム、ヨウ化第一セリウム、フッ化第二セリウム、三塩化ウラン、四塩化ウラン、三臭化ウラン、四臭化ウラン、四塩化トリウム、四臭化トリウムなどのような、遷移金属ハライドおよびオキシハライドが挙げられる。遷移金属の好ましいアルコキシドおよび混合ハライド/アルコキシドには、Ti(OC₂H₅)₄、Ti(OC₂H₅)₃Cl、Ti(OC₂H₅)Cl₃、Ti(O-is-o-C₃H₇)Cl₃、Ti(OC₄H₉)₃Cl、Ti(OC₃H₇)₂Cl₂、Ti(O-is-o-C₃H₇)₂Cl₂、Ti(OC₁₇H₁₈)₂Br₂、Zr(OC₂H₅)₄、Zr(OC₄H₉)₄、Zr(OC₅H₁₁)₄、ZrCl₃(OC₂H₅)、ZrCl(OC₄H₉)₃、Hf(OC₄H₉)₄、Hf(OC₄H₉)₃Cl、VO(OC₂H₅)₃、Cr(O-is-o-C₄H₉)₃、およびMo(OC₂H₅)₃などが含まれる。他の使用できる遷移金属化合物には、例えばTi(NMe₂)₄、Zr(NMe₂)₄、Ti(NEt₂)₄、Zr(NEt₂)₄、およびTi(NBu₂)₄のようなアミド、例えばチタンオキサレート、コバルトアセテートアセテート、クロムアセテート、ニッケルホルメート、タリウムオキサレートおよびウランホルメートのようなカルボン酸塩が含まれる。さらに好ましい遷移金属化合物には、ハライド、オキシハライド、アルコキシド、および4族から6族(IVB族からVIB族)金属の混合ハライド - アルコキシド、およびさらに具体的には4族と5族(IVB族とVB族)の金属の混合ハライド - アルコ

10

20

30

40

50

キシドが含まれる。特に好ましい遷移金属化合物には、3価または4価の4族(IVB族)金属ハライド、中でも特にクロライド、およびバナジウム-オキシハライド、中でも特にバナジウム-オキストリクロライドが含まれる。

【0102】

本発明のポリマーの重合

本発明の触媒組成物は、オレフィンポリマーおよび特にエチレンポリマー、プロピレンポリマー、エチレン/ α -オレフィンコポリマー、スチレンポリマーおよびコポリマーなどを製造するのに役に立つ。本発明に従って重合を行うとき、触媒構成成分は、溶液状または固体状である。触媒組成物が溶液状のとき、溶媒は、適用できるのであれば、大過剰の液体のオレフィンモノマーとする。しかしながら、一般には補助的な不活性溶剤、通常、例えば、ヘプタン、イソオクタン、デカン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、または液体パラフィン系炭化水素および/または液体芳香族炭化水素の混合物のような、液体のパラフィン系炭化水素または芳香族炭化水素の溶剤を使用する。

【0103】

ポリマーは、本発明に従って、一般に、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、スチレンのような1-オレフィン(α -オレフィンとしても知られている)を単独重合することにより、または、2つ以上の共重合可能なモノマー(その内少なくとも1つが通常1-オレフィンであるモノマー)を共重合させることにより製造できる。そのようなコポリマーを生成するときに使用されるその他のモノマーは、1つ以上の異なる1-オレフィンおよび/またはジオレフィンおよび/またはアセチレン系モノマーである。本発明の触媒組成物の存在下、重合できるオレフィンには、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、および1-オクタデセンのような2から20個の炭素原子を有する α -オレフィンが含まれる。通常、例えば1-オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレンモノマーのような、使用される炭化水素モノマーは、1分子当たり約10個までの炭素原子を含む。本プロセスで使用される、好ましい1-オレフィンモノマーとして、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、および1-オクテンが挙げられる。エチレン、またはプロピレン、またはエチレンを重合させるとき、および少なくとも1つのC₃からC₈の1-オレフィンをエチレンで共重合させるときは、本発明の触媒組成物を使用するのが特に好ましい。エチレンとプロピレンからターポリマーを生成するときに使用する代表的なジオレフィンモノマーには、ブタジエン、ヘキサジエン、ノルボルナジエン、および類似の共重合可能なジエン系炭化水素が含まれる。1-ヘプチンおよび1-オクチンは、使用することができる、好ましいアセチレン系モノマーの代表例である。

【0104】

ホモポリマーを生成するときにしばしば使用されるモノマーは、1-アルケンである。その他の多くの場合において、コポリマーを生成するときは、例えばエチレンと少なくとも1つのエチレンと共重合可能なモノマーというような、1-アルケンの混合物が使用される。

【0105】

エチレン重合、またはエチレンと3から10個の炭素原子を有する α -オレフィンとの共重合は気相または液相(すなわち、例えばトルエンまたはヘプタンのような溶媒中)のいずれかで行われる。重合は、従来の温度(すなわち、0°から120°)と圧力(すなわち、大気圧から50 kg/cm²)で、分子量制御などの従来の手順を用いて行われる。

【0106】

本発明の不均一触媒は、スラリープロセスまたは気相プロセスとして実施される重合において使用することができる。これに関連し、「スラリー」の用語は、1つ以上の助溶剤(すなわち、液体の脂肪族または芳香族炭化水素など)からなる適切な液体の反応媒体中で、粒子状触媒が懸濁(スラリー)または分散した状態で使用され、または過剰量の液体

10

20

30

40

50

モノマーがバルク中で重合することを意味する。一般的に言えば、これらの重合は、1つ以上の温度（約0から約160）、および大気圧、減圧、または過圧下という圧力の条件で行われる。本発明の触媒をスラリーまたは分散の状態で含有する液体の反応媒体中で行う、好ましい重合は、約40から約110の温度で実施される。そのようなプロセス向けの代表的な液体希釈剤には、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、および類似の物質が含まれる。一般に、気相重合を行うときは、過圧が使用され、反応は、約50から約160の温度で行われる。これらの気相重合は、製品粒子と未反応ガスを分離できるように適応させた圧力容器の中、攪拌型または流動床の触媒層内で実施することができる。触媒粒子を望ましい重合反応温度に維持するため、温度調節したエチレン、コモノマー、水素および例えば窒素のような不活性ガスの希釈剤を導入し、または再循環することができる。水分、酸素およびその他の不純物の補集剤として、例えばトリエチルアルミニウムのようなアルキルアルミニウムを添加しても良い。そのような場合では、例えばトルエンまたはキシレンのような、無水の液体炭化水素溶媒の溶液として、アルキルアルミニウムが好ましく用いられる。そのような溶液の濃度は、約 5×10^{-5} モル濃度が、使用するのに便利である。しかし、所望により、それ以上またはそれ以下の濃度も使用することができる。ポリマー製品は、反応器中の製品比率を一定に維持する速度で、連続的または半連続的に抜き出される。

10

【0107】

一般に、本発明に従って実施される重合および共重合は、触媒的に有効な量の本発明の新規触媒組成物を使用して行われ、その量は、例えば、行われる重合のタイプ、使用する重合条件、使用される反応設備のタイプといった要因によって変化する。多くの場合において、本発明で使用する触媒量は、重合するモノマーの重量に基づき、約0.000001から約0.01重量%の遷移金属、ランタニド金属、またはアクチニド金属を与えるような量である。

20

【0108】

本発明の活性化剤組成物を使用して生成する触媒組成物の形態は、これらの触媒を用いて生成するポリマーの形態に影響を及ぼす。粒子径範囲が狭いと、著しく反応器汚れを減少させ、引き続いて洗浄や保守を目的とした反応器の停止回数を最小化することが明らかになっている。以下の実施例において、樹脂の形態が、重合反応器の汚れの程度によって表示されている。

30

【0109】

通常の方法で重合し、触媒が失活した後、ポリマー製品は、重合反応器から適切な手段により回収することができる。液体媒体中に懸濁または分散させた触媒で重合プロセスを行った場合、通常、製品は物理的な分離技術（例えば、デカンテーションなど）により、回収することができる。回収されたポリマーは、通常、1つ以上の適度に揮発性のある溶剤で洗浄され、残留している重合溶剤またはその他の不純物が除かれた後、通常は、加熱の有無は問わずに、減圧下で乾燥される。気相の重合プロセスを行った場合、気相から抜き出された製品は、通常、窒素パージにより残留モノマーは残っていないので、その後失活したり、触媒を抜き出したりすることなく、使用することができる。

40

【0110】

本発明に従って、ポリマーを調製する場合、単峰性または多峰性のポリマータイプを調製するための条件が使用される。例えば、エチレン重合に関する成長および停止の異なる速度定数を持つ、2つ以上の異なるメタロセンから生成した本発明の触媒混合物を、多峰性タイプの広い分子量分布を持つポリマーを調製するときを使用することができる。上で言及したように、触媒の形態は、反応器汚れの程度によって証明されるように、生成ポリマーの形態に影響を与える。

【0111】

本発明によって作製されたポリマーは、製品に成形される。

【0112】

ここで記載した前述の操作は、適切な無水の物質を用いて、通常の不活性雰囲気で行わ

50

れる。

【0113】

以下の実施例は、説明の目的で提示されるものであり、発明の範囲を限定することを課する意図は無い。

【実施例】

【0114】

これらの実施例の全ての実験は、窒素ドライボックスと連結した、Schlenkガラス器具及び真空ラインを用い、不活性雰囲気下で実施した。溶媒を、H-156（活性アルミナ）、Selexsorb（登録商標）COS、Selexsorb（登録商標）CD（BASF Catalystの製品）、3又は4 モレキュラーシーブ、銅担持アルミナ等の選択的吸着剤を充填した市販のカラムに通過させ、水分、酸素、及び極性不純物を除去した。アルミノキサンは、Albemarle Corporationにより製造された貯蔵液から得た。元素分析は、ICPにより測定した。粒径は、レーザー光反射を用いる粒径アナライザーにより測定した。

実施例 1

【0115】

活性剤の調製

窒素雰囲気のドライボックス中、シリカゲル（0.50 g、200 で4時間が焼したもの、W.R. Grace 952；平均粒径35 µm）を、トリメチルアルミニウム（TMA、0.12 g、Albemarle Corporationの製品）を含むトルエン（2 g）中でスラリー化した。混合物を室温で30分間攪拌した。この混合物に、メチルアルミノキサン（MAO、4.58 g、30%トルエン溶液、Albemarle Corporationの製品）を加え；この混合物を室温で10分間攪拌した後、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス（3, 5 - ジ（tert - ブチル） - 4 - ヒドロキシベンジル）ベンゼン（1.0 g、Ethanox（登録商標）330抗酸化剤、Albemarle Corporation）を、攪拌しながら上記混合物に加えた。Ethanox（登録商標）330抗酸化剤の添加が完了したら、油浴中、この混合物を70 で2時間加熱した。冷却した後、混合物を室温まで冷却し、混合物をろ過し、5 gのトルエンで2回洗浄した。

【0116】

触媒の調製

次いで、水分を含んだ固体を5 gのトルエン中で再スラリー化し、rac - 1, 2 - ビス[インデニル] - エチレン - ジルコニウム二塩化物（45 mg）を加え、混合物を室温で4時間攪拌した。次いで、混合物をろ過した。フィルター上の固体をトルエン（5 g）で2回、イソヘキサン（5 g）で1回洗浄し、1時間減圧乾燥した。薄いオレンジ色の固体粉末（2.01 g）を得た。このオレンジ色の粉末の元素分析：Al 27.1%；Zr 0.396%。触媒の粒径分布は3 ~ 120 µmであった。

実施例 2

【0117】

活性剤の調製

シリカゲルが、20 µmの平均粒径を有する（Fuji P - 10）ことを除き、材料は実施例1に記載されたものと同じであった。わずかに異なる添加順序を使用した：シリカゲルを、トリエチルアルミニウムを含むトルエン中でスラリー化したが、Ethanox（登録商標）330抗酸化剤を次に加え、次いでMAOを加えた。4種全ての成分を含む混合物を油浴中、70 で2時間加熱し、室温まで冷却し、ろ過し、5 gのトルエンで2回洗浄した。

【0118】

触媒の調製

触媒の調製は、実施例1に記載の通りに実施した。得られたオレンジ色の粉末は、Al 25%；Zr 0.41%の元素分析値を有していた。触媒の粒径分布は6 ~ 70 µm

であった。

実施例 3

【0119】

活性剤の調製

N₂ 雰囲気ドライボックス中、シリカゲル(15 g、140 ℃で2時間焼したもの、P-10、富士シリシア化学株式会社製)をイソヘキサン(97 g)中でスラリー化した。攪拌しながら、きれいなトリメチルアルミニウム(TMA、2.206 g、Albemarle Corporationの製品)をシリカゲルにゆっくりと加えた。混合物を室温で30分間攪拌した。この混合物に、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(Ethanox(登録商標)330抗酸化剤、39.140 g、20%トルエン溶液、Albemarle Corporationの製品)を加えた。この混合物を室温で1時間攪拌した後、メチルアルミノキサン(MAO、38.431 g、30%トルエン溶液、Albemarle Corporationの製品)を、攪拌しながら混合物に加えた。MAOの添加が完了したら、混合物をオートクレーブ中、120 ℃で4時間加熱した後、活性剤スラリーを室温まで冷却した。

10

【0120】

触媒の調製

上記活性剤スラリー(24.770 g、15.21%)を、rac-二塩化ジルコニウムビス(テトラヒドロインデニル)エチレン(75 mg)と混合し、混合物を室温で2時間攪拌した。次いで、淡黄色固体をろ過した。フィルター上の固体をトルエン(10 g)で2回、イソヘキサン(10 g)で1回洗浄し、1時間減圧乾燥した。淡黄色の固体粉末(3.85 g)が得られ、Al 17.6%; Zr 0.36%のICPによる元素分析値を有していた。触媒の粒径分布は6~70 μmであった。

20

実施例 4 (比較例)

【0121】

活性剤の調製

多官能性化合物を使用しなかった。唯一の有機アルミニウム化合物は、メチルアルミノキサン中に偶然に存在する少量のトリメチルアルミニウムであった。N₂ 雰囲気ドライボックス中、シリカゲル(5 g、200 ℃で4時間焼したもの、W.R. Grace 952; 平均粒径35 μm)及びトルエン(25 g)を、機械的攪拌子及び熱電温度計を備えた300 mLの三ツ口丸底フラスコに入れ、スラリーを生成させた。このスラリーに、MAO(10.22 g、30%トルエン溶液、Al = 13.6%、Albemarle Corporationの製品)をゆっくりと加えた。MAOを加えた後、混合物を室温で30分間攪拌し、次いで油浴中、70 ℃で2時間加熱した。次いで、混合物をろ過し、トルエン(25 g)で2回洗浄し、湿潤ケーキを生成した。

30

【0122】

触媒の調製

上記湿潤ケーキ固体にトルエン(25 g)を加え、スラリーを生成した。次いで、攪拌装置のスイッチを入れ、上記スラリーにrac-1,2-ビス[インデニル]-エチレン-ジルコニウム二塩化物(0.150 g)を加えた。混合物を室温で4時間攪拌した。得られた固体をろ過して分離し、トルエン(10 g)で2回、イソヘキサン(10 g)で1回洗浄し、2時間減圧乾燥した。得られた固体を元素分析した: Al = 16.9%; Zr = 0.41%。多官能性化合物がない場合、シリカは、約17%のMAOのみをサポートすることができた。触媒の粒径分布は6~60 μmであった。

40

実施例 5 (比較例)

【0123】

活性剤の調製

担体物質を使用しなかった。唯一の有機アルミニウム化合物は、メチルアルミノキサン中に偶然に存在する少量のトリメチルアルミニウムであった。ドライボックス中、MAO

50

のトルエン溶液（50 g、10%、Al = 4.55%；84 mmol Al；Albemarle）を、攪拌子と一緒に8オンスのボトルに入れた。ボトル中の溶液を攪拌しながら、室温で、Ethanox（登録商標）330抗酸化剤（6.25 g、8 mmol；Albemarle）をMAO溶液にゆっくりと加えた。次いで、ボトルにイソヘキサン（50 g）を加え、混合物を室温で1時間攪拌した。白色のスラリーが形成され、これを一晩攪拌した。白色のスラリーをろ過し、イソヘキサン（各10 g）で3回洗浄し、減圧乾燥した。生成されたものは固体の13 gであり、それは塊状のガラス状物質であった。

【0124】

触媒の調製

上で生成された、塊状のガラス状固体の固体活性剤物質の一部（5 g）及びトルエン（20 g）を4オンスのボトルに入れた。固形活性剤物質に、イソヘキサン（20 g）中にスラリー化されているrac-1,2-ビス[インデニル]-エチレン-ジルコニウム二塩化物（0.10 g）を加えた。混合物を2時間振盪し、ろ過し、イソヘキサン（各10 g）で3回洗浄し、減圧乾燥し、黄色の固体（5 g）を得た。黄色の固体は、Al 23.3%；Zr 0.43%の分析値を有していた。触媒の粒径分布は0.3~2000 µmであった。

実施例6（比較例）

【0125】

活性剤の調製

担体物質を最初に有機アルミニウム化合物と接触させなかった。本実施例では、アルミノキサンと多官能性化合物を同時に加えた。N₂雰囲気ドライボックス中、シリカゲル（5 g、140 °Cで2時間焼したもの、P-10、富士シリシア化学株式会社製）を、フラスコに入れた100 mLのトルエン中でスラリー化した。このスラリーに、あらかじめ40 mLのトルエンに溶解したMAO（2.561 g、30%）をゆっくりと加えた。滴下ロート（addition funnel）に、MAO（10.249 g、30%）及び100 mLのトルエンを加えた。別のロートに、Ethanox（登録商標）330抗酸化剤（13.046 g、20%溶液）及び100 mLのトルエンを加えた。MAO/シリカスラリーを含むフラスコに、両方の溶液の添加を同時に開始し、両方の溶液が同様の速度で導入されるように、添加速度を調整した。添加は50分で完了した。混合物を室温で1時間攪拌した。フラスコは、わずかにピンク色のゲルで満たされており、溶液の粘度は著しく増大していた。固体を沈殿させることは非常に困難であり、この固体をろ過し、乾燥することも困難であった。ろ過速度は非常に遅かった。ろ過し、トルエン及びイソヘキサンで洗浄した後、わずかにピンク色の固体を室温で5時間減圧乾燥した。分析結果は、Al = 16.6%（溶媒補正後）、トルエン = 39.89%及びイソヘキサン = 1.66%であることを示した。粒子は、塊状であり、相当量の>5 mm（又は5000 µm）の球形粒子を示した。この生成物は、粒径分布が良好でなく、ガラス質の困難な取り扱いのために、触媒を調製することができなかった。

実施例7（比較例）

【0126】

活性剤の調製

担体物質を最初に有機アルミニウム化合物と接触させなかった。本実施例では、アルミノキサンと多官能性化合物を同時に加えた。N₂雰囲気ドライボックス中、シリカゲル（5 g、140 °Cで2時間焼したもの、P-10、富士シリシア化学株式会社製）を、50 mLのトルエン中でスラリー化した。このスラリーに、MAO溶液（12.908 g、30%）をゆっくりと加えた。混合物を室温で30分間攪拌した後、Ethanox（登録商標）330抗酸化剤（13.048 g、20%）をゆっくりと加えた。Ethanox（登録商標）330抗酸化剤の添加の間に、スラリーは徐々にピンク色になった。スラリーを室温で1時間攪拌した。次いで、温度を120 °Cにした。温度が約85 °Cに達したら、ピンク色のゲルの形成が開始し、スラリーは更に粘性が高くなった。スラリーを120 °Cで2時間加熱した後、スラリーは薄いピンク色になった。ゲルの形成が原因で調製

は停止した。このゲル（E t h a n o x（登録商標）330抗酸化剤とM A Oとの反応生成物）は大量のトルエンを含んでいることが見出され、その後に、室温減圧乾燥によって除去することは困難であった。更に、固形ゲル様生成物は、相当量の5 mm（又は500 μ m）超の非球状粒子を示す、分説することが困難な、強固に結合した塊を形成する傾向があった。このゲルは、粒径分布が良好でなく、ガラス質の困難な取り扱いのために、触媒を調製することができなかった。

実施例 8

【0127】

重合

実施例 1～5 に従って調製した触媒を、1 - ヘキセンを用いたエチレンの重合に用いた。重合は4 Lの反応装置中で実施した。乾燥した4 Lの反応装置を、低圧窒素流下、80 に加熱した。反応装置をイソブタンで加圧し、3回排出して窒素を除去した。反応装置に1000 mLのイソブタンを入れた後、反応装置の攪拌装置を800 rpmに設定した。温度が安定した後、320 psi（ 2.21×10^6 Pa）になるまで反応装置に、エチレンを入れた。次いで、モノマーとして、40 mLの乾燥1 - ヘキセン、次いで500 mLのイソブタンを入れた。次いで、捕捉材としてイソヘキサン又はヘキサン中の10%トリ（イソブチル）アルミニウム（TIBA）2 mLを入れた。上記実施例のいずれか1つで調製された一定量の固体触媒（表1）を、グローブボックス中、2 mLのヘキサン中でスラリー化し、反応装置中に注入し、次いで別に500 mLのイソブタンを注入した。反応圧を320 psiに維持し、反応を80 で60分間実施した後、イソブタンを排出させることにより、反応を停止した。ポリマーを乾燥し、重さを測定した。

【0128】

樹脂の形態は、反応装置のポリマーも付着程度の測定により示される。反応装置の付着程度は、以下に示す0～5の6つのスケールに分けられる：

- 5 = 反応装置の壁及び攪拌子を、形成された物質が覆う、
- 4 = 2 mmを超える粒径の樹脂が70%以下、
- 3 = 2 mmを超える粒径の樹脂が40%以下、
- 2 = 2 mmを超える粒径の樹脂が20%以下、
- 1 = 2 mmを超える粒径の樹脂が10%以下、及び
- 0 = 2 mmを超える粒径の樹脂が1%以下。

【0129】

触媒の調整に使用した材料を表1にまとめる。重合の結果を表2にまとめる。最大のふるいサイズとして2 mmを備えた一式のふるい装置を、樹脂粒子分布を測定するために使用した。反応装置の付着の程度を表2に示す。各実施における触媒の重合生産性を計算し、表2に示す。

【表 1】

表 1

本発明の実施例	調整物中のシリ カ	調整物中の E t h a n o x（登 録商標） 3 3 0 抗酸化剤	最初に有機アル ミニウム化合物 とシリカを最初 に接触させるか	触媒の P S D ¹
1	あり	あり	あり	3 ～ 1 2 0 μ m
1	あり	あり	あり	3 ～ 1 2 0 μ m
2	あり	あり	あり	6 ～ 7 0 μ m
3	あり	あり	あり	6 ～ 6 0 μ m
比較例	調整物中のシリ カ	調整物中の E t h a n o x（登 録商標） 3 3 0 抗酸化剤	最初に有機アル ミニウム化合物 とシリカを最初 に接触させるか	触媒の粒径分布 ¹
4	あり	なし	なし	6 ～ 6 0 μ m
4	あり	なし	なし	6 ～ 6 0 μ m
5	なし	あり	利用不可能	0 . 3 ～ 2 0 0 0 μ m
6	あり	あり	なし	相当量が > 5 0 0 0 μ m
7	あり	あり	なし	相当量が > 5 0 0 0 μ m

¹ P S D = 粒径分布

【表 2】

表 2

触媒調製実 施例	A 1 の量	触媒量	触媒生産性	反応装置の 付着
1	2 7 %	約 4 0 m g	16,800g ポリマー／触媒 1g／時	2
1	2 7 %	約 2 0 m g	22,000～24,000g ポリマー／触媒 1g／時	1
2	2 5 %	約 2 0 m g	20,000～23,000g ポリマー／触媒 1g／時	0
3	1 8 %	約 1 0 m g	24,400～24,900g ポリマー／触媒 1g／時	0
触媒調製比 較例	A 1 の量	触媒量	触媒生産性	反応装置の 付着
4	1 7 %	約 4 0 m g	5,600g ポリマー／触媒 1g／時	0
4	1 7 %	約 2 0 m g	7,000g ポリマー／触媒 1g／時	0
5	2 3 %	約 4 0 m g	10,000～12,000g ポリマー／触媒 1g／時	5
6	1 7 %	塊の入っている粒子のため、触媒を調整できない		
7	1 7 % ¹	塊の入っている粒子のため、触媒を調整できない		

¹実施例 6 に基いて推定

【 0 1 3 0 】

本発明の実施例（ 1 ～ 3 ）に従って調整された触媒についての重合結果は、触媒の粒径分布（ P S D ）及び反応装置の付着程度について実施例 1 ～ 3 において見られるように（担体物質、多官能性化合物、有機アルミニウム化合物、及びアルミノキサン）、本発明の活性剤組成物の 4 つの成分の添加の順番の効果を示す。比較例（ 4 ～ 7 ）に従って調整された触媒についての重合結果は、担体物質又は多官能性化合物等の本発明の活性組成物の成分が存在しないと、良くない触媒性能又は重要な反応装置付着をもたらすことを示す。

【 0 1 3 1 】

本明細書又は請求の範囲のいずれにおいても、単数形又は複数形で言及されていても、化学名又は化学式により言及される成分は、化学名又は化学的タイプにより言及される他の物質（例えば、別の成分、溶媒等）と接触する前に存在するように特定される。化学的变化、変換及び／又は反応は、あったとしても、このような変化、変換等の得られる混合物又は溶液において何が起こるか、及び／又は本明細書の開示に従って称される状況下で

共に特定の成分をもたらす自然な結果が何であるかは問題でない。従って、上記成分は、所望の操作を実施し、又は所望の組成物を生成することと関連し、一緒にもたらされる原料として特定される。

【0132】

本明細書で用いられる場合、「同時に」は全く同じ時間に供給が開始しなければならないこと、又は同じ期間で停止しなければならないことを意味するものではない。むしろ、この用語は、実質的に全体の供給期間において、指定の供給が維持されているという意味で使用されている。また、これらの同時供給は好ましくは連続同時供給であるが、供給におけるわずかな中断は、重大な混乱を起こさないように中断の期間が十分に小さいことを条件として、許容できることを理解すべきである。従って、本明細書で用いられる場合、「同時に」という用語は、単に言及される小さい逸脱を包含するものと理解すべきである。

10

【0133】

本発明は、本明細書に示される材料及び／又は方法を含み、それらからなり、又は基本的にそれらからなる。

【0134】

本明細書で用いられる場合、本発明の組成物中、又は本発明の方法において使用される原料の量を修飾する「約」という用語は、例えば、濃縮物を製造するために、又は実際の溶液を用いるために用いられる一般的な測定法及び液体取り扱い法、これらの方法における不注意による誤り、又は上記組成物を製造するために、又は上記方法を実施するために使用される原料の製造、供給源又は純度の相違を通して起こり得る数量の変動を意味する。「約」という用語は、特定の初期混合物から得られる組成物に対する様々な平衡条件によって異なる量も包含する。「約」という用語によって修飾されるかどうかにかかわらず、本出願の請求項は上記量の均等物を含む。

20

【0135】

本明細書において用いられる場合、明確に示される場合を除き、冠詞「1つの」（a又はan）は、明細書又は請求項を冠詞が言及する単一の要素に限定されることを意味せず、また限定されるとして解釈すべきでない。むしろ、本明細書で用いられる場合、明確に示される場合を除き、冠詞「1つの」（a又はan）は1つ以上のこのような要素に及ぶことを意味する。

30

【0136】

本明細書のあらゆる部分において参照されている、ありとあらゆる特許又は他の出版物又は公表された文書は、本明細書において十分に説明されたかのように、全体が参照によって本明細書に組み込まれる。

【0137】

本発明は、その実施において相当の変形を受け入れることができる。従って、上記説明は、本発明を上記に示された特定の例示に限定することを目的とせず、また、これを限定するものと解釈されるものではない。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 0 8 - 2 5 3 5 2 1 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 5 3 5 2 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 F 4、 6 - 2 4 6