(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2005-510590
(P2005-510590A)
(43)公表日　平成17年4月21日(2005.4.21)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C08F 4/02	C08F 4/02		4J015
C08F 4/642	C08F 4/642		4J128
C08F 10/00	C08F 10/00	510	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 33 頁）

(21)出願番号　特願2003-547470 (P2003-547470)
(86)(22)出願日　平成14年11月22日 (2002.11.22)
(85)翻訳文提出日　平成16年5月21日 (2004.5.21)
(86)国際出願番号　PCT/EP2002/013326
(87)国際公開番号　WO2003/046022
(87)国際公開日　平成15年6月5日 (2003.6.5)
(31)優先権主張番号　01204693.4
(32)優先日　平成13年11月27日 (2001.11.27)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)
(81)指定国　EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), JP, US

(71)出願人　502303902
バセル　ポリオレフィン　ジーエムビーエイチ
BASELL POLYOLEFINE GMBH
ドイツ、５０３８９　ヴェッセリング、ブリューラー　ストラッセ　６０
Bruhler Strasse 60, 50389 Wesseling, Germany
(74)代理人　100065248
弁理士　野河　信太郎
(72)発明者　ガリンバーチ，マウリツィオ
イタリア、アイ－２０１３３　ミラノ、ヴィア　パンノニア、６

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリマー組成物の処理の方法

(57)【要約】
少なくともジエンの部分が多孔性α-オレフィンポリマー上に含浸されていることを特徴とする、多孔性α-オレフィンポリマー上に担持された遷移金属触媒成分を含む触媒系の存在下に、エチレン、α-オレフィンCH_2=CHL(式中、Lは、1～10の炭素原子をもつアルキル、シクロアルキルまたはアリール基である)および非共役ジエンを重合させる工程を含む、ヘテロ相弾性ポリマーの製造の方法。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくともジエンの部分が多孔性α-オレフィンポリマー上に含浸されていることを特徴とする、多孔性α-オレフィンポリマー上に担持された遷移金属触媒成分を含む触媒系の存在下に、エチレン、α-オレフィンCH_2=CHL (式中、Lは、1～10の炭素原子をもつアルキル、シクロアルキルまたはアリール基である)および非共役ジエンを重合させる重合工程を含む弾性ポリマー組成物の製造の方法。
【請求項２】
多孔性α-オレフィンポリマーが、0.45 cc/gより多い多孔容量(水銀吸収により測定)を有する、請求項1に記載の方法。
【請求項３】
次の工程：
a) いずれかの順序で非共役ジエンおよび遷移金属化合物ベースの触媒系を用いて多孔性α-オレフィンポリマーを含浸し；そして
b) 工程a)で得られた担持触媒の存在下に、エチレン、式CH_2=CHL (式中、Lは、1～10の炭素原子をもつアルキル、シクロアルキルまたはアリール基である)のα-オレフィンおよび任意の非共役ジエンを重合する
を含む請求項1または2に記載の方法。
【請求項４】
工程a)が、次の副工程：
a1) 非共役ジエンを用いて多孔性α-オレフィンポリマーをまず含浸し；そして次いで
a2) 遷移金属化合物ベースの触媒系を用いて、工程a1)で得られた多孔性α-オレフィンポリマーを含浸する
を含む請求項3に記載の方法。
【請求項５】
重合工程が、気相において行われる請求項1～4のいずれか１項に記載の方法。
【請求項６】
重合工程が、流動床反応器において行われる請求項5に記載の方法。
【請求項７】
多孔性α-オレフィンポリマーが、製造される全ポリマーの10重量%～70重量%の間に含まれる量で用いられる請求項1～6のいずれか１項に記載の方法。
【請求項８】
多孔性α-オレフィンポリマーが、プロピレンのホモポリマーまたはコポリマーである請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。
【請求項９】
多孔性プロピレンホモポリマーが、次の特性：
- 1200 MPa未満の曲げ弾性率(方法 ASTM D-5023)；
- 昇温溶出温度分析(TREF)において、25℃～97℃の温度範囲で溶出されるフラクションが、溶出される全ポリマーの20%より多い；
- 90 J/g未満の融解エンタルピー；
- 0.45 cc/gより多い多孔容量；
を有する請求項8に記載の方法。
【請求項１０】
工程b)で製造される弾性ターポリマーが、20重量%～90重量%のエチレン由来単位；10重量%～80重量%のα-オレフィン由来単位および0.5重量%～20重量%の非共役ジエンを含む請求項1～9のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１１】
触媒系が、任意に1つ以上の電子供与化合物を含んでいてもよい金属-π結合を含まないTiの化合物(チーグラー/ナッタ)およびMgハロゲン化物、Vの化合物またはメタロセン化合物を含む、請求項1～10のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１２】
触媒系が：
A) Mgハロゲン化物、好ましくは活性$MgCl_2$上に担持された式$TiCl_4$、$TiCl_3$または$Ti(OT^1)_fT^2{}_{g-f}$（T^1は、15までの炭素原子を含む炭化水素基または-COT^3基（T^3は、15までの炭素原子を含む炭化水素基である）であり、T^2はハロゲンであり、fは1～4の範囲であり、gはチタンの原子価である）の化合物；
B) 内部電子供与体；
C) アルミニウム-アルキル化合物(Al-アルキル)；および任意の
D) 1つ以上の外部電子供与体
を含む請求項11に記載の方法。

【請求項１３】
触媒系が：
A) 式VCl_3、VCl_4、$VOCl_3$、ハロゲン化バナジル、$VO(Ac)_3$、$V(Acac)_3$または$VO(OT^4)_3$（式中、T^4はC_1～C_{10}アルキル基であり、Acはアセテート基であり、Acacはアセトアセテート基である）の化合物；および
B) アルミニウム-アルキル化合物(Al-アルキル)
を含む請求項11に記載の方法。

【請求項１４】
触媒系が：
(A) 次の式(I)
$(Cp)(ZR^1{}_m)_n(A)_rMX_p$ (I)
（式中、$(ZR^1{}_m)_n$は、CpおよびAを架橋する二価の基であり；Zは、C、Si、Ge、NまたはPであり、R^1基は互いに同一または異なって、水素、または線状もしくは分岐状で飽和もしくは不飽和のC_1～C_{20}アルキル、C_3～C_{20}シクロアルキル、C_6～C_{20}アリール、C_7～C_{20}アルキルアリールまたはC_7～C_{20}アリールアルキル基であるか、あるいは2つのR^1は脂肪族または芳香族のC_4～C_7環を形成することができ；
Cpは、任意に1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい、4～6の炭素原子を含む1つ以上の置換もしくは非置換の飽和、不飽和または芳香族の環に任意に縮合されていてもよい置換または非置換のシクロペンタジエニル基であり；
Aは0、S、NR^2、PR^2（式中、R^2は水素、線状もしくは分岐状で飽和もしくは不飽和のC_1～C_{20}アルキル、C_3～C_{20}シクロアルキル、C_6～C_{20}アリール、C_7～C_{20}アルキルアリールまたはC_7～C_{20}アリールアルキルである）であるか、またはAはCpと同じ意味を有し；
Mは、元素周期表(IUPAC版)の4、5族またはランタニドもしくはアクチニド族に属する遷移金属であり；
置換基Xは互いに同一または異なって、水素、ハロゲン、R^3、OR^3、$OCOR^3$、SR^3、$NR^3{}_2$および$PR^3{}_2$（式中、R^3は、任意に1つ以上のSiまたはGe原子を含有していてもよい、線状もしくは分岐状で飽和もしくは不飽和のC_1～C_{20}アルキル、C_3～C_{20}シクロアルキル、C_6～C_{20}アリール、C_7～C_{20}アルキルアリールまたはC_7～C_{20}アリールアルキル基である）からなる群より選択されるモノアニオン性σ配位子であり；好ましくは、置換基Xが同一であり；
mは1または2であり、より具体的にはZがNまたはPである場合に1であり、ZがC、SiまたはGeである場合に2であり；
nは0～4の範囲の整数であり；
rは0、1または2であり；好ましくは0または1であり；rが0または2である場合にnは0であり；
pは、金属Mの酸化状態マイナスr+1に等しい整数であり；これは1～4の範囲である）
に属する化合物；および
(B) 1つ以上のアルモキサンまたはアルキルメタロセンカチオンを形成し得る化合物
を含む請求項11に記載の方法。

【請求項１５】
次の特性：

- 1200 MPa未満の曲げ弾性率(方法 ASTM D-5023)；
- 昇温溶出温度分析(TREF)において、25℃～97℃の温度範囲で溶出されるフラクションが、溶出される全ポリマーの20%より多い；
- 90 J/g未満の融解エンタルピー；
- 0.45 cc/gより多い多孔容量；
を有するプロピレンホモポリマーを10重量%～70重量%；ならびに
- 20重量%～90重量%のエチレン由来単位；
- 10重量%～80重量%のプロピレン由来単位；および
- 0.5重量%～20重量%の非共役ジエン由来単位
を含むエチレン、プロピレンおよび非共役ジエンターポリマーを30重量%～90重量%含むヘテロ相弾性ポリマー組成物。

【請求項１６】

- 非共役ジエン含浸多孔性α-オレフィンポリマー；
- 遷移金属触媒成分；および
- 適切な助触媒
を含有する固体触媒系。

【請求項１７】

140～240℃の間の温度において、請求項1～14の方法により得られた物質を架橋剤、および適切であればその補助剤に接触させることを含む、熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、多孔性ポリオレフィン上に担持された遷移金属成分ベースの触媒系の存在下に、エチレン、α-オレフィンおよび非共役ジエンを重合する工程を含む、弾性ポリマー組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

製造されている最も一般的なポリオレフィンは、エチレンおよびプロピレンのコポリマー(EPM)ならびにエチレン、プロピレンおよびジエンのターポリマー(EPDM)である。通常、EPDMエラストマーは、有機過酸化物、フェノール樹脂または硫黄のような硬化剤を用いて硬化し得る。

最も流通しているEPDM製造において、高分子量EPDMエラストマーの製造に通常用いられている触媒は、有機アルミニウム化合物とともに、VCl_4、$VOCl_3$、$VO(Ac)_3$、$V(Acac)_3$または$VO(OR)_3$ (式中、Rはアルキル基である)のような溶解性バナジウム触媒である。

【０００３】

メタロセン化合物はEPDMの製造用に用いられており、例えばKaminskyら、J. Poly. Sc.、第23巻、2151～2164 (1985)は、低分子量EPDMエラストマーを製造するのにメタロセンメチルアルミノキサン(MAO)触媒系の使用を開示している。このような触媒は、長い反応時間を要し、かつ低い収率が得られ、したがって工業的なEPDM製造には実用的でない。

MAOのようなアルミノキサンにより活性化されたメタロセン触媒の使用を特徴とするEPDMの製造のためのその他の重合方法は、米国特許第4,871,705号、第5,001,205号、第5,229,478号および第5,442,020号、欧州特許第347,129号、ならびに国際公開95/16716号に記載されている。特に、欧州特許第593 083号は、液滴の形態で反応器に導入される架橋メタロセン触媒を用いてEPDMを製造するための気相重合方法が記載されている。

【０００４】

EPDMターポリマーは、異なる結晶化度のような異なる特性を有する他のポリマーとのブレンドのための成分としてしばしば用いられる。特に、これらはいわゆるTPVポリマーを得るためにアイソタクチックポリプロピレンとブレンドされる。

【０００５】

上記のブレンドを得る一つの方法は、2つの異なるポリマーを、それらを重合した後に混合して目的の特性の組を達成することによる。このような方法は、非常に費用がかかり、時間を消費し、反応器ブレンドを得ることのほうがより望ましい。

【０００６】

直接重合によるブレンドは、当該技術で公知である。EPDMは、連続した反応器を用いて、各反応器中で異なる特性をもつポリマーを得ることにより、溶解性バナジウムベース触媒を使用してブレンドすることができる。

【０００７】

国際公開第99/45046号は、メタロセン触媒の存在下に、一つの反応器中でEPDMターポリマーを製造し、第二の反応器中で、第一の反応器で製造されたポリマーの存在下にプロピレンを重合する、反応器ブレンドの製造方法に関する。

メタロセン触媒を用いることによりEPDMを得ることの欠点は、ジエンの存在が触媒の活性を低下させることである。さらに非共役ジエンは、しばしば、特に気相方法において、重合鎖中のランダム化が乏しい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明の目的は、高収率であり、非共役ジエンのランダムな組み込みがある、EPDMポリマーを含む弾性ポリマー組成物の製造方法である。これは、本発明に従って、多孔性α-オレフィンポリマー上へのジエンモノマーの含浸により達成することができる。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

したがって本発明は、少なくともジエンの部分が多孔性α-オレフィンポリマー上に含浸されていることを特徴とする、多孔性α-オレフィンポリマー上に担持された遷移金属触媒成分を含む触媒系の存在下に、エチレン、式CH_2=CHL（式中、Lは炭素原子1～20のアルキル、シクロアルキルまたはアリール基である）のα-オレフィンおよび非共役ジエンを重合させる重合工程を含む弾性ポリマー組成物の製造の方法を提供する。本発明の実施形態によると、用いる全ジエンの少なくとも10%または少なくとも20%または少なくとも50%が、多孔性α-オレフィンポリマー上に含浸される。

【００１０】

本実施形態によると、本発明の方法は、次の工程：

a) いずれかの順序で非共役ジエンおよび遷移金属化合物ベースの触媒系を用いて多孔性α-オレフィンポリマーを含浸し；そして次いで

b) 工程a)で得られた担持触媒の存在下に、エチレン、式CH_2=CHL（式中、Lは、1～10の炭素原子をもつアルキル、シクロアルキルまたはアリール基である）のα-オレフィンおよび任意の非共役ジエンを重合する

を含む。

【００１１】

他の実施形態によると、含浸工程a)は：

a1) 非共役ジエンを用いて多孔性α-オレフィンポリマーをまず含浸し；そして

a2) 遷移金属化合物ベースの触媒を用いて、工程a1)で得られた物質を含浸する

ことにより行われる。

【００１２】

重合工程は、不活性の炭化水素溶媒の存在下もしくは非存在下での液相において、または気相において行うことができる。存在する場合に、炭化水素溶媒は、トルエンのような芳香族、またはプロパン、ヘキサン、ヘプタン、イソブタンもしくはシクロヘキサンのような脂肪族のいずれでもあり得る。重合工程b)が気相において行われる場合、流動床反応器において適切に行われる。

【００１３】

重合温度は、通常、-100℃～+200℃の間、適切には10℃～+90℃の間に含まれる。重合

圧力は、通常、0.5～100バールの間に含まれる。

【００１４】

多孔性α-オレフィンポリマーは、エチレンまたは式CH_2=CHL（式中、Lは、1～20の炭素原子をもつアルキル、シクロアルキルまたはアリール基である）のオレフィンを重合することにより得られるポリマーである。α-オレフィンポリマーの例は：ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、プロピレンのコポリマーおよびエチレンのコポリマーである。これは、本方法において製造される全ポリマーの5重量%～70重量%の間、好ましくは10重量%～50重量%の間、より好ましくは25重量%～50重量%の間に含まれる量で一般的に用いられる。該α-オレフィンポリマーは、0.45 cc/gより多い多孔容量(水銀吸収により測定)を有する；好ましくは0.5 cc/gより多く；より好ましくは0.55 cc/gより多い。適切な実施形態においては、上記の多孔性α-オレフィンポリマーは、プロピレンもしくはエチレンのホモポリマーまたはコポリマーである。

【００１５】

多孔性プロピレンポリマーの特に適切な2つのクラスは、国際公開0146272号および国際公開02/22732号に従って得られたものであり、国際公開0146272号に記載の触媒を、国際公開02/22732号に記載の方法とともに用いた場合に、特に良好な結果が得られる。国際公開0146272号に従って得られるポリマーは、いわゆるステレオブロック、すなわち主にアイソタクチックであるが、無視できない量のプロピレン単位の非アイソタクチックの列を含むポリマーフラクションの高い含量を有する。TREF（昇温溶出温度(Temperature Rising Elution Temperature)）のような通常の分画技術においては、これらのフラクションは、よりアイソタクチックなフラクションに必要な温度未満の温度で溶出される。国際公開02/22732号に記載の方法に従って得られたポリマーは、向上された多孔率(porosity)を示す。

【００１６】

工程a)において支持体として用いられる適切なプロピレンホモポリマーは、次の特性：

- 1200 MPa未満の曲げ弾性率(方法 ASTM D-5023)；好ましくは1000 MPa未満であり、より好ましくは900 MPa未満である、
- 昇温溶出温度分析(Temperature Rising Elution Temperature analysis、TREF)において、25℃～97℃の温度範囲で溶出されるフラクションが、溶出される全ポリマーの20%より多く、好ましくは30%より多く、より好ましくは40%より多い；
- 90 J/g未満の融解エンタルピー；好ましくは80 J/g未満であり；より好ましくは70 J/g未満である；
- 0.45 cc/gより多い多孔容量(水銀吸収により測定)；好ましくは0.5 cc/gより多い；より好ましくは0.55 cc/gより多い

を有する。

【００１７】

このクラスのポリマーの使用は、ジエンおよび遷移金属触媒成分より良好な含浸をおこし、これがジエンの存在下での触媒系の活性の増加および汚れの減少に導く。さらにこのポリマーを用いると、ポリマーマトリックスとターポリマーの間の相溶性が増大する。

【００１８】

好ましくは、工程b)において製造される弾性ターポリマーが、20重量%～90重量%、より好ましくは30重量%～85重量%、さらにより好ましくは35重量%～70重量%のエチレン由来単位を含有する。

【００１９】

適切な実施形態においては、式CH_2=CHLのα-オレフィン成分は、C_1～C_{20} α-オレフィンからなる群より選択される。このようなα-オレフィンの説明となる限定しない例は、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンおよび1-ドデセンである。好ましいα-オレフィンは、プロピレンである。弾性ポリマーは、通常、10重量%～80重量%、より好ましくは20重量%～65重量%のCH_2=CHL由来単位、好ましくはプロピレン由来単位を含有する。

【００２０】
重合工程の前に、少なくとも部分が多孔性α-オレフィンポリマー上に含浸される、ターポリマーの非共役ジエン成分は、6～20の炭素原子を有する、直鎖状、分岐鎖状または環状の炭化水素ジエンであることが可能である。適切な非共役ジエンの例は：
- 1,4-ヘキサジエンおよび1,6-オクタジエンのような直鎖状非環式ジエン；
- 5-メチル-1,4-ヘキサジエン、3,7-ジメチル-1,6-オクタジエン、3,7-ジメチル-1,7-オクタジエン、ならびにジヒドロミリセン(dihydro myricene)およびジヒドロオシネン(dihydroocinene)の混合異性体のような分岐鎖状非環式ジエン；
- 1,3-シクロペンタジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,5-シクロオクタジエンおよび1,5-シクロドデカジエンのような単環脂環式ジエン；
- テトラヒドロインデン、メチル テトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ-(2,2,1)-ヘプタ-2, 5-ジエンのような多環脂環式の縮環および架橋環ジエン；ならびに
- 5-メチレン-2-ノルボルネン (MNB)、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-(4-シクロペンテニル)-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネンおよびノルボルナジエンのようなアルケニル、アルキリデン、シクロアルケニルおよびシクロアルキリデン ノルボルネン
である。
【００２１】
好ましいジエンは、1,4-ヘキサジエン(HD)、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)、5-ビニリデン-2-ノルボルネン(VNB)、5-メチレン-2-ノルボルネン(MNB)およびジシクロペンタジエン(DCPD)である。特に好ましいジエンは、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)および1,4-ヘキサジエン(HD)である。
【００２２】
非共役ジエンは、通常、ターポリマー中に0.5重量%～約20重量%の量で組み込まれる；好ましくは1重量%～15重量%であり、より好ましくは2重量%～10重量%である。所望であれば、全ジエンの組み込みが上記の限度内で、1つ以上のジエンを同時に、例えばHDおよびENBを組み込むことができる。
【００２３】
ジエンは、種々の方法を用いて多孔性ポリマーに含浸させることができる。例えば、攪拌下にプロペンのような溶媒中のジエンの溶液と多孔性ポリマーを接触させることができる。次いで、例えば溶液をフラッシュすることにより、溶媒を除去する。
【００２４】
遷移金属触媒成分の限定しない例は、Mgハロゲン化物上に担持された金属-π結合を含まないチタンの化合物、バナジウムの化合物およびメタロセン化合物である。
実施形態において、本発明の方法において用いられる触媒系は：
A) Mgハロゲン化物、好ましくは活性$MgCl_2$上に担持された式$TiCl_4$、$TiCl_3$または$Ti(OT^1)_fT^2_{g-f}$ (T^1は、15までの炭素原子を含む炭化水素基または-COT^3基 (T^3は、15までの炭素原子を含む炭化水素基である)であり、T^2はハロゲンであり、fは1～4の範囲であり、gはチタンの原子価である)の化合物；
B) 内部電子供与体；
C) アルミニウム-アルキル化合物(Al-アルキル)；および任意の
D) 1つ以上の外部電子供与体
を含む。
【００２５】
アルミニウム-アルキル化合物の限定しない例は、式$H_jAlR^{17}_{3-j}$または$H_jAl_2R^{17}_{6-j}$ (式中、R^{17}置換基は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、任意にケイ素もしくはゲルマニウム原子を含有していてもよいC_1～C_{20}-アルキル、C_3～C_{20}-シクロアルキル、C_6～C_{20}-アリール、C_7～C_{20}-アルキルアリールまたはC_7～C_{20}-アリールアルキルであるが、但し少なくとも1つのR^{17}はハロゲンとは異なり、そしてjは、非整数でもある0～1の範囲

である)の化合物である。これらの化合物の例は、$Al(Me)_3$、$Al(Et)_3$、$AlH(Et)_2$、$Al(iBu)_3$、$AlH(iBu)_2$、$Al(iHex)_3$、$Al(iOct)_3$、$AlH(iOct)_2$、$Al(C_6H_5)_3$、$Al(CH_2\text{-}CH(Me)CH(Me)_2)_3$、$Al(CH_2C_6H_5)_3$、$Al(CH_2CMe_3)_3$、$Al(CH_2SiMe_3)_3$、$Al(Me)_2iBu$、$Al(Me)_2Et$、$AlMe(Et)_2$、$AlMe(iBu)_2$、$Al(Me)_2iBu$、$Al(Me)_2Cl$、$Al(Et)_2Cl$、$AlEtCl_2$および$Al_2(Et)_3Cl_3$ (式中、Me = メチル、Et = エチル、iBu = イソブチル、iHex = イソヘキシル、iOct = 2,4,4-トリメチル-ペンチルである)である。上記のAl-アルキル化合物は、単独またはそれらの混合物のいずれでも用いることができる。上記のアルミニウム化合物の中でも、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリイソブチルアルミニウム(TIBAL)およびトリス(2,4,4-トリメチル-ペンチル)アルミニウム(TIOA)が好ましい。

【００２６】

内部電子供与化合物は、エーテル、エステル、アミン、ケトンなどから選択することができる。限定しない例は、欧州特許A 45977号(この開示は本明細書に参照として組み込まれる)に記載されたもののような、フタル酸およびマレイン酸エステルならびにエーテルのような、アルキルエステル、シクロアルキルおよびポリカルボン酸のアリールである。

外部供与体は、内部供与体と同じまたは異なることが可能である。外部供与体の特に好ましいクラスは、式$R^{1a}{}_cR^{2a}{}_dSi(OR^{3a})_e$ (式中、R^{1a}、R^{2a}およびR^{3a}は互いに同一または異なって、C_1～C_{20}アルキル基であり、cおよびdは0～2の範囲であって、c+dは1または2に等しく、そしてeは2または3であって、c+d+e = 4である)のアルキルまたはアルコキシシランを含む。欧州特許出願A-361494号に記載されたもののようなジエーテル化合物を用いる場合、触媒の立体特異性は充分に高く、外部供与体の存在が必要でないほどである。

これらの種類の触媒の例は、例えば米国特許第4,399,054号および米国特許第5,221,651号に開示されており、これらの開示は本明細書に参照として組み込まれる。

【００２７】

その他の実施形態においては、本発明の方法において用いられる触媒系は：

A) 式VCl_3、VCl_4、$VOCl_3$、$VO(Ac)_3$、$V(Acac)_3$または$VO(OT^4)_3$ (式中、T^4はC_1～C_{10}アルキル基であり、Acはアセテート基であり、Acacはアセトアセテート基である)の化合物；および

B) アルミニウム-アルキル化合物(Al-アルキル)

を含む。

アルミニウムアルキル化合物は、上記で開示のアルミニウム化合物である。好ましいバナジウム化合物は、ハロゲン原子、好ましくは塩素を含有するアルミニウムアルキル化合物とともに用いる$V(Acac)_3$である。

【００２８】

さらなる実施形態においては、本発明の方法において用いられる触媒系は：

(A) 次の式(I)

$(Cp)(ZR^1{}_m)_n(A)_rMX_p$ (I)

(式中、$(ZR^1{}_m)_n$は、CpおよびAを架橋する二価の基であり；Zは、C、Si、Ge、NまたはPであり、R^1基は互いに同一または異なって、水素、または線状もしくは分岐状で飽和もしくは不飽和のC_1～C_{20}アルキル、C_3～C_{20}シクロアルキル、C_6～C_{20}アリール、C_7～C_{20}アルキルアリールまたはC_7～C_{20}アリールアルキル基であるか、あるいは2つのR^1は脂肪族または芳香族のC_4～C_7環を形成することができ；

Cpは、任意に1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい、4～6の炭素原子を含む1つ以上の置換もしくは非置換で飽和、不飽和または芳香族の環と任意に縮合されていてもよい置換または非置換のシクロペンタジエニル基であり；

Aは0、S、NR^2、PR^2 (式中、R^2は水素、線状もしくは分岐状で飽和もしくは不飽和のC_1～C_{20}アルキル、C_3～C_{20}シクロアルキル、C_6～C_{20}アリール、C_7～C_{20}アルキルアリールまたはC_7～C_{20}アリールアルキルである)であるか、またはAはCpと同じ意味を有し；

Mは、元素周期表(IUPAC版)の4、5族またはランタニドもしくはアクチニド族に属する遷移金属であり；

置換基Xは互いに同一または異なって、水素、ハロゲン、R^3、OR^3、$OCOR^3$、SR^3、$NR^3{}_2$およ

びPR^3_2 (式中、R^3は、任意に1つ以上のSiまたはGe原子を含有していてもよい、線状もしくは分岐状で飽和もしくは不飽和のC_1～C_{20}アルキル、C_3～C_{20}シクロアルキル、C_6～C_{20}アリール、C_7～C_{20}アルキルアリールまたはC_7～C_{20}アリールアルキル基である)からなる群より選択されるモノアニオン性σ配位子であり；好ましくは、置換基Xが同一であり；
mは1または2であり、より具体的にはZがNまたはPである場合に1であり、ZがC、SiまたはGeである場合に2であり；
nは0～4の範囲の整数であり；
rは0、1または2であり；好ましくは0または1であり；rが0または2である場合にnは0であり；
pは、金属Mの酸化状態マイナスr+1に等しい整数であり；これは1～4の範囲である)
に属するメタロセン化合物；および
(B) アルモキサンまたはアルキルメタロセンカチオンを形成し得る化合物
を含む。

【００２９】

式(I)のメタロセン化合物においては、二価の架橋$(ZR^1_m)_n$は、好ましくはCR^1_2、$(CR^1_2)_2$、$(CR^1_2)_3$、SiR^1_2、GeR^1_2、NR^1およびPR^1 (R^1は上記で報告した意味をもつ)からなる群より選択され； より好ましくは、該二価の架橋は$Si(CH_3)_2$、$SiPh_2$、CH_2、$(CH_2)_2$、$(CH_2)_3$または$C(CH_3)_2$である。

【００３０】

上記の金属Mにπ-結合された配位子Cpは、好ましくはシクロペンタジエニル、モノ-、ジ-、トリ-およびテトラ-メチル シクロペンタジエニル；4-^{t}ブチル-シクロペンタジエニル；4-アダマンチル-シクロペンタジエニル；インデニル；モノ-、ジ-、トリ-およびテトラ-メチル インデニル；2-メチル インデニル、3-^{t}ブチル-インデニル、4-フェニル インデニル、4,5 ベンゾ インデニル；3-トリメチルシリル-インデニル；4,5,6,7-テトラヒドロインデニル；フルオレニル；5,10-ジヒドロインデノ[1,2-b]インドール-10-イル；N-メチル-またはN-フェニル-5,10-ジヒドロインデノ [1,2-b]インドール-10-イル；5,6-ジヒドロインデノ[2,1-b]インドール-6-イル；N-メチル-またはN-フェニル-5,6-ジヒドロインデノ[2,1-b]インドール-6-イル；アザペンタレン-4-イル；チアペンタレン-4-イル；アザペンタレン-6-イル；チアペンタレン-6-イル；モノ-、ジ-およびトリ-メチル-アザペンタレン-4-イル、2,5-ジメチル-シクロペンタ[1,2-b:4,3-b']-ジチオフェンからなる群より選択される。

【００３１】

A基は、O、S、$N(R^2)$であり、好ましくは、R^2がメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、フェニル、p-n-ブチル-フェニル、ベンジル、シクロヘキシルおよびシクロドデシルであり；より好ましくはR^2がt-ブチルであり；好ましくはAが$N(R^2)$であるか、またはCpと同じ意味をもつ。

【００３２】

金属Mは、好ましくはTi、ZrまたはHfであり、より好ましくはZrである。

置換基Xは、好ましくは同じであり、より好ましくは置換基Xは、-Cl、-Br、-Me、-Et、-n-Bu、-sec-Bu、-Ph、-Bz、$-CH_2SiMe_3$、-OEt、-OPr、-OBu、-OBzおよび$-NMe_2$からなる群より選択される。

変数mは、好ましくは1または2である。

変数nは、好ましくは1～2の範囲であり、n＞1である場合、原子Zは互いに同一または異なって、CH_2-O、CH_2-SおよびCH_2-$Si(CH_3)_2$の二価の架橋のようなものであり得る。

変数pは、好ましくは2である。

【００３３】

式(I)に属する化合物の限定しない例は、次の化合物のracおよびmeso形(存在する場合)：
ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド；
ビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド；

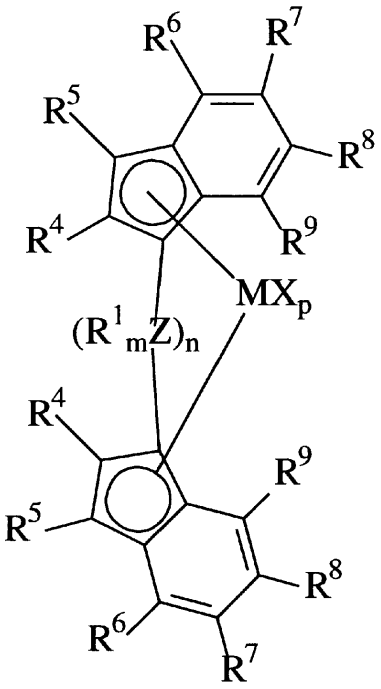
ビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド；
ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド；
(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロライド；
(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド；
(シクロペンタジエニル)(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド；
(フルオレニル)(インデニル)ジルコニウムジクロライド；
ジメチルシランジイルビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、
【００３４】
ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライド、
ジメチルシランジイルビス(4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、
ジメチルシランジイルビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、
ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-t-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、
ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロライド、
ジメチルシランジイルビス(2,4-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、
ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、
【００３５】
ジメチルシランジイルビス(2,4,7-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、
ジメチルシランジイルビス(2,4,6-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、
ジメチルシランジイルビス(2,5,6-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、
メチル(フェニル)シランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)-ジルコニウムジクロライド,
メチル(フェニル)シランジイルビス(2-メチル-4-イソプロピルインデニル)-ジルコニウムジクロライド,
1,2-エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、
1,2-エチレンビス(4,7-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、
1,2-エチレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライド、
1,4-ブタンジイルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライド、
1,2-エチレンビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロライド、
1,4-ブタンジイルビス(2-メチル-4-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロライド、
【００３６】
1,4-ブタンジイルビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、
1,2-エチレンビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、
[4-(η^5-シクロペンタジエニル)-4,6,6-トリメチル(η^5-4,5-テトラヒドロ-ペンタレン)]ジメチルジルコニウム、
[4-(η^5-3'-トリメチルシリルシクロペンタジエニル)-4,6,6-トリメチル(η^5-4,5-テトラヒドロペンタレン)]ジメチルジルコニウム、
(tert-ブチルアミド)(テトラメチル-η^5-シクロペンタジエニル)-1,2-エタン-ジメチルチタニウム、
(メチルアミド)(テトラメチル-η^5-シクロペンタジエニル)ジメチルシリル-ジメチルチタニウム、
(メチルアミド)(テトラメチル-η^5-シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル-ジメチルチタニウム、
(tertブチルアミド)-(2,4-ジメチル2,4-ペンタジエン-1-イル)ジメチルシリル-ジメチルチタニウム、

【００３７】
ビス(1,3-ジ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、
メチレン(3-メチル-シクロペンタジエニル)-7-(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル-[1,2-b:4,3-b'] ジチオフェン)ジルコニウムジクロライド；
メチレン(3-イソプロピル-シクロペンタジエニル)-7-(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル-[1,2-b:4,3-b'] ジチオフェン)ジルコニウムジクロライド；
メチレン(2,4-ジメチル-シクロペンタジエニル)-7-(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル-[1,2-b:4,3-b'] ジチオフェン)ジルコニウムジクロライド；
メチレン(2,3,5-トリメチル-シクロペンタジエニル)-7-(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル-[1,2-b:4,3-b'] ジチオフェン)ジルコニウムジクロライド；
メチレン-1-(インデニル)-7-(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル-[1,2-b:4,3-b']ジチオフェン)ジルコニウムジクロライド；
メチレン-1-(インデニル)-7-(2,5-ジトリメチルシリルシクロペンタジエニル-[1,2-b:4,3-b']ジチオフェン)ジルコニウムジクロライド；
メチレン-1-(3-イソプロピル-インデニル)-7-(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル-[1,2-b:4,3-b']ジチオフェン)ジルコニウムジクロライド；
メチレン-1-(2-メチル-インデニル)-7-(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル-[1,2-b:4,3-b']ジチオフェン)ジルコニウムジクロライド；
【００３８】
メチレン-1-(テトラヒドロインデニル)-7-(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル-[1,2-b:4,3-b']ジチオフェン)ジルコニウムジクロライド；
メチレン(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)-7-(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル-[1,2-b:4,3-b']ジオキサゾール)ジルコニウムジクロライド；
メチレン(2,3,5-トリメチル-シクロペンタジエニル)-7-(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル-[1,2-b:4,3-b'] ジオキサゾール)ジルコニウムジクロライド；
メチレン-1-(インデニル)-7-(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル-[1,2-b:4,3-b']ジオキサゾール)ジルコニウムジクロライド；
【００３９】
イソプロピリデン(3-メチル-シクロペンタジエニル)-7-(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル-[1,2-b:4,3-b']ジチオフェン)ジルコニウムジクロライド；
イソプロピリデン(2,4-ジメチル-シクロペンタジエニル)-7-(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル-[1,2-b:4,3-b']ジチオフェン)ジルコニウムジクロライド；
イソプロピリデン(2,4-ジエチル-シクロペンタジエニル)-7-(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル-[1,2-b:4,3-b']ジチオフェン)ジルコニウムジクロライド；
イソプロピリデン(2,3,5-トリメチル-シクロペンタジエニル)-7-(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル-[1,2-b:4,3-b']ジチオフェン)ジルコニウムジクロライド；
イソプロピリデン-1-(インデニル)-7-(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル-[1,2-b:4,3-b']ジチオフェン)ジルコニウムジクロライド；
【００４０】
イソプロピリデン-1-(2-メチル-インデニル)-7-(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル-[1,2-b:4,3-b']ジチオフェン)ジルコニウムジクロライド；
ジメチルシランジイル-1-(2-メチル-インデニル)-7-(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル-[1,2-b:4,3-b']ジチオフェン)ハフニウムジクロライド；
ジメチルシランジイル(3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、
ジメチルシランジイル(3-イソプロピル-シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、
ジメチルシランジイル(3-メチル-シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、
ジメチルシランジイル(3-エチル-シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジルコニウム

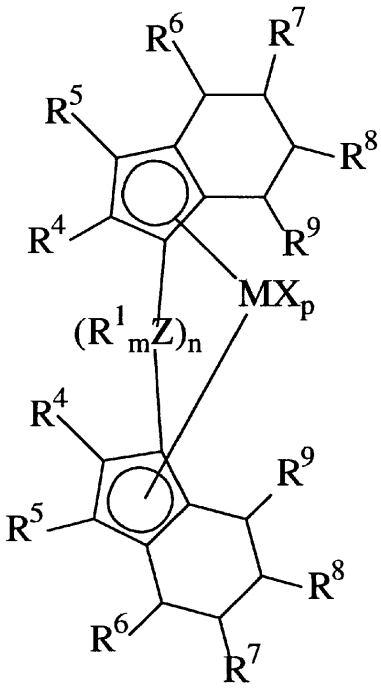
ジクロライド、
【００４１】
1-2-エタン(3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、
1-2-エタン(3-イソプロピル-シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、
1-2-エタン(3-メチル-シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、
1-2-エタン(3-エチル-シクロペンタジエニル)(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、
ジメチルシランジイルビス-6-(3-メチルシクロペンタジエニル-[1,2-b]-チオフェン)ジクロライド；
ジメチルシランジイルビス-6-(4-メチルシクロペンタジエニル-[1,2-b]-チオフェン)ジルコニウムジクロライド；
ジメチルシランジイルビス-6-(4-イソプロピルシクロペンタジエニル-[1,2-b]-チオフェン)ジルコニウムジクロライド；
ジメチルシランジイルビス-6-(4-ter-ブチルシクロペンタジエニル-[1,2-b]-チオフェン)ジルコニウムジクロライド；
【００４２】
ジメチルシランジイルビス-6-(3-イソプロピルシクロペンタジエニル-[1,2-b]-チオフェン)ジルコニウムジクロライド；
ジメチルシランジイルビス-6-(3-フェニルシクロペンタジエニル-[1,2-b]-チオフェン)ジルコニウムジクロライド；
ジメチルシランジイルビス-6-(2,5-ジメチル-3-フェニルシクロペンタジエニル-[1,2-b]-チオフェン)ジルコニウム ジメチル；
ジメチルシランジイルビス-6-[2,5-ジメチル-3-(2-メチルフェニル)シクロペンタジエニル-[1,2-b]-チオフェン]ジルコニウムジクロライド；
ジメチルシランジイルビス-6-[2,5-ジメチル-3-(2,4,6-トリメチルフェニル)シクロペンタジエニル-[1,2-b]-チオフェン]ジルコニウムジクロライド；
ジメチルシランジイルビス-6-[2,5-ジメチル-3-メシチレンシクロペンタジエニル-[1,2-b]-チオフェン]ジルコニウムジクロライド；
【００４３】
ジメチルシランジイルビス-6-(2,4,5-トリメチル-3-フェニルシクロペンタジエニル-[1,2-b]-チオフェン)ジルコニウムジクロライド；
ジメチルシランジイルビス-6-(2,5-ジエチル-3-フェニルシクロペンタジエニル-[1,2-b]-チオフェン)ジルコニウムジクロライド；
ジメチルシランジイルビス-6-(2,5-ジイソプロピル-3-フェニルシクロペンタジエニル-[1,2-b]-チオフェン)ジルコニウムジクロライド；
ジメチルシランジイルビス-6-(2,5-ジter-ブチル-3-フェニルシクロペンタジエニル-[1,2-b]-チオフェン)ジルコニウムジクロライド；
ジメチルシランジイルビス-6-(2,5-ジトリメチルシリル-3-フェニルシクロペンタジエニル-[1,2-b]-チオフェン)ジルコニウムジクロライド；
ジメチルシランジイルビス-6-(3-メチルシクロペンタジエニル-[1,2-b]-シロール)ジルコニウムジクロライド；
ジメチルシランジイルビス-6-(3-イソプロピルシクロペンタジエニル-[1,2-b]-シロール)ジルコニウムジクロライド；
【００４４】
ジメチルシランジイルビス-6-(3-フェニルシクロペンタジエニル-[1,2-b]-シロール)ジルコニウムジクロライド；
ジメチルシランジイルビス-6-(2,5-ジメチル-3-フェニルシクロペンタジエニル-[1,2-b]-

シロール)ジルコニウムジクロライド；
ジメチルシランジイルビス-6-[2,5-ジメチル-3-(2-メチルフェニル)シクロペンタジエニル-[1,2-b]-シロール]ジルコニウムジクロライド；
ジメチルシランジイルビス-6-[2,5-ジメチル-3-(2,4,6-トリメチルフェニル)シクロペンタジエニル-[1,2-b]-シロール]ジルコニウムジクロライド；
ジメチルシランジイルビス-6-[2,5-ジメチル-3-メシチレンシクロペンタジエニル-[1,2-b]-シロール]ジルコニウムジクロライド；
【００４５】
ジメチルシランジイルビス-6-(2,4,5-トリメチル-3-フェニルシクロペンタジエニル-[1,2-b]-シロール)ジルコニウムジクロライド；
[ジメチルシリル(tert-ブチルアミド)][(N-メチル-1,2-ジヒドロシクロペンタ[2,1-b]インドール-2-イル)]チタニウムジクロライド；
[ジメチルシリル(tert-ブチルアミド)][(6-メチル-N-メチル-1,2-ジヒドロシクロペンタ[2,1-b]インドール-2-イル)]チタニウムジクロライド；
[ジメチルシリル(tert-ブチルアミド)][(6-メトキシ-N-メチル-1,2-ジヒドロシクロペンタ[2,1-b]インドール-2-イル)]チタニウムジクロライド；
[ジメチルシリル(tert-ブチルアミド)][(N-エチル-1,2-ジヒドロシクロペンタ[2,1-b]インドール-2-イル)]チタニウムジクロライド；
【００４６】
[ジメチルシリル(tert-ブチルアミド)][(N-フェニル-1,2-ジヒドロシクロペンタ[2,1-b]インドール2-イル)]チタニウムジクロライド；
[ジメチルシリル(tert-ブチルアミド)][(6-メチル-N-フェニル-1,2-ジヒドロシクロペンタ[2,1-b]インドール2-イル)]チタニウムジクロライド；
[ジメチルシリル(tert-ブチルアミド)][(6-メトキシ-N-フェニル-1,2-ジヒドロシクロペンタ[2,1-b]インドール2-イル)]チタニウムジクロライド；
[ジメチルシリル(tert-ブチルアミド)][(N-メチル-3,4-ジメチル-1,2-ジヒドロシクロペンタ[2,1-b]インドール-2-イル)]チタニウムジクロライド；
[ジメチルシリル(tert-ブチルアミド)][(N-エチル-3,4-ジメチル-1,2-ジヒドロシクロペンタ[2,1-b]インドール-2-イル)]チタニウムジクロライド；
[ジメチルシリル(tert-ブチルアミド)][(N-フェニル-3,4-ジメチル-1,2-ジヒドロシクロペンタ[2,1-b]インドール-2-イル)]チタニウムジクロライド；
とともに対応するジメチル、ヒドロクロロおよびジヒドロ化合物である。
【００４７】
AがN(R^2)である場合、本発明の触媒複合体での使用のためのメタロセン複合体 (A)の適切なクラスは、欧州特許A-0 416 815号、欧州特許A-0 420 436号、欧州特許A-0 671 404号、欧州特許A-0 643 066号および国際公開A-91/04257号に記載されたような公知の立体拘束触媒(constrained geometry catalysts)を含む。
A基がCpと同じ意味を有する場合、これは、好ましくは、国際公開98/22486号、国際公開99/58539号、国際公開99/24446号、米国特許5,556,928号、国際公開96/22995号、欧州特許485822号、欧州特許485820号、米国特許5,324,800号および欧州特許A-0 129 368号に記載のメタロセン複合体のような、置換または非置換のシクロペンタジエニル、インデニル、テトラヒドロインデニル (2,5-ジメチル-シクロペンタ[1,2-b:4,3-b']-ジチオフェン)である。
【００４８】
メタロセン化合物の特に好ましいクラスは、次の式(IIa)または(IIb)をもつ：
【００４９】

【化１】



(IIa)



(IIb)

【００５０】

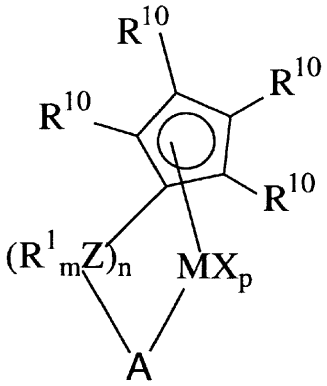
(式中、M、X、Z、R^1、m、nおよびpは、上記で説明されており；
R^4、R^5、R^6、R^7、R^8およびR^9は互いに同一または異なって、水素、元素周期表の13～17族に属するヘテロ原子を任意に含有していてもよい線状もしくは分岐状で飽和もしくは不飽和のC_1～C_{20}-アルキル、C_3～C_{20}-シクロアルキル、C_6～C_{20}-アリール、C_7～C_{20}-アルキルアリール、C_7～C_{20}-アリールアルキル基からなる群より選択されるか；または2つの隣接した基は、置換基を有し得るO、S、N、PまたはSi原子を任意に含有していてもよいC_4～C_7環を形成し得る；
好ましくは：
R^4は水素、メチル、フェニル イソプロピルであり；
R^5は水素、tertブチル、イソプロピルであり；
R^6は水素、メチル、フェニルであるか、またはR^7と縮合ベンゼン環を形成し；
R^7は水素であるか、またはR^6と縮合ベンゼン環を形成する)。

【００５１】

AがCpと異なる場合、メタロセン化合物のその他の好ましいクラスは、式(III)

【００５２】

【化２】



(III)

【００５３】

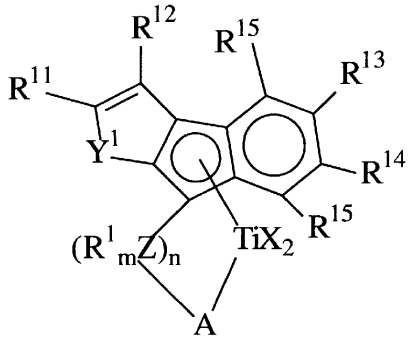
[式中：
M、X、Z、R^1、m、nおよびpは上記で説明されており、
Aは0、S、NR^2、PR^2 (式中、R^2は上記に報告した意味を有する)であり；
互いに同一または異なるR^{10}基は、水素、元素周期表の13～17族に属するヘテロ原子を任意に含有していてもよい線状もしくは分岐状で飽和もしくは不飽和のC_1～C_{20}-アルキル、C_3～C_{20}-シクロアルキル、C_6～C_{20}-アリール、C_7～C_{20}-アルキルアリール、C_7～C_{20}-アリールアルキル基からなる群より選択されるか；または2つの隣接した基は、置換基を有し得る0、S、N、PまたはSi原子を任意に含有していてもよいC_4～C_7環を形成し得る；
好ましくは：
Mはチタンであり；$(R^1{}_mZ)_n$基は、ジメチルシリル、ジフェニルシリル、ジエチルシリル、ジ-n-プロピルシリル、ジ-イソプロピルシリル、ジ-n-ブチル-シリル、ジ-t-ブチル-シリル、ジ-n-ヘキシルシリル、エチルメチルシリル、n-ヘキシルメチルシリル、シクロペンタメチレンシリル、シクロテトラメチレンシリル、シクロトリメチレンシリル、メチレン、ジメチルメチレンおよびジエチルメチレンからなる群より選択され；より好ましくは、ジメチルシリル、ジフェニルシリルまたはジメチルメチレンであり；
AはNR^2である]
を有する。

【００５４】

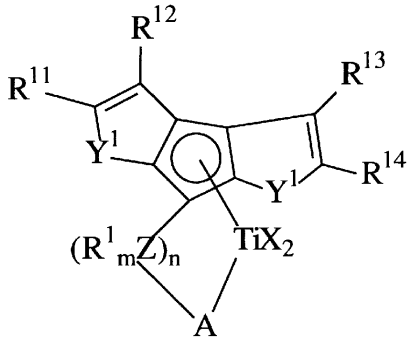
式(III)に属するメタロセン化合物の好ましいサブクラスは、式(IVa)および(IVb)を有する：

【００５５】

【化３】



(IVa)



(IVb)

【００５６】

[式中、M、X、Z、R^1、m、nおよびpは上記で説明されており；Tiはチタンであり；Aは0、S、NR^2、PR^2 (式中、R^2は上記に報告した意味を持つ)であり；
R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{14}およびR^{15}基は、水素、元素周期表の13～17族に属するヘテロ原子を任意に含有していてもよい線状もしくは分岐状で飽和もしくは不飽和のC_1～C_{20}-アルキル、C_3～C_{20}-シクロアルキル、C_6～C_{20}-アリール、C_7～C_{20}-アルキルアリール、C_7～C_{20}-アリールアルキル基からなる群より選択されるか；または2つの隣接した基は、置換基を有し得る0、S、N、PまたはSi原子を任意に含有していてもよいC_4～C_7環を形成し得る；
Y^1は、NR^{16}、酸素(O)、PR^{16}または硫黄(S) (式中、R^{16}基は、線状もしくは分岐状で飽和もしくは不飽和のC_1～C_{20}-アルキル、C_6～C_{20}-アリールおよびC_7～C_{20}-アリールアルキル基である)からなる群より選択される原子である]。

【００５７】

成分(B)として用いられるアルモキサンは、水と、式$H_jAlR^{17}{}_{3-j}$または$H_jAl_2R^{17}{}_{6-j}$ (式中、置換基R^{17}は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、ケイ素もしくはゲルマニウム原子を任意に含有していてもよいC_1～C_{20}-アルキル、C_3～C_{20}-シクロアルキル、C_6～C_{20}-アリール、C_7～C_{20}-アルキルアリールまたはC_7～C_{20}-アリールアルキルであるが、但し少なくとも1つのR^{17}はハロゲンとは異なり、そしてjは、非整数でもある0～1の範囲である)の有機アルミニウム化合物とを反応させることにより得ることができる。この反応において、Al/水のモル比は、1:1と100:1の間に含まれることが好ましい。

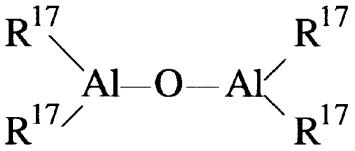
アルミニウムおよびメタロセンの金属との間のモル比は、約10:1と約20000:1の間、より好ましくは約100:1と約5000:1の間に含まれる。

【００５８】

本発明の触媒に用いられるアルモキサンは：

【００５９】

【化４】



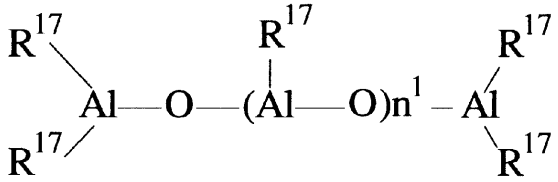
【００６０】

(式中、置換基R^{17}は同一または異なって、上記で説明される)
のタイプの少なくとも1つの基を含有する線状、分岐状または環状の化合物であると考えられる。

特に、式：

【００６１】

【化５】

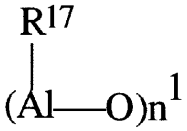


【００６２】

(式中、n^1は0または1～40の整数であり、置換基R^{17}は上記で説明される)
のアルモキサンを線状化合物の場合に用いることができるか、または式：

【００６３】

【化６】



【００６４】
(式中、n^1は2～40の整数であり、置換基R^{17}は上記で説明される)
のアルモキサンを環状化合物の場合に用いることができる。
【００６５】
本発明による使用のために適切なアルモキサンの例は、メチルアルモキサン(MAO)、テトラ-(イソブチル)アルモキサン(TIBAO)、テトラ-(2,4,4-トリメチル-ペンチル)アルモキサン(TIOAO)、テトラ-(2,3-ジメチルブチル)アルモキサン(TDMBAO)およびテトラ-(2,3,3-トリメチルブチル)アルモキサン(TTMBAO)である。
【００６６】
特に興味深い助触媒は、アルキルおよびアリール基が特定の分岐パターンを有する、国際公開99/21899号および国際公開01/21674号に記載されたものである。
上記PCT出願によるアルミニウム化合物の限定しない例は：
トリス(2,3,3-トリメチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-ヘキシル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-ヘプチル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-エチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-エチル-ヘキシル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-エチル-ヘプチル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-プロピル-ヘキシル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3-メチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3-メチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジエチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2-プロピル-3-メチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-イソプロピル-3-メチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-イソブチル-3-メチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2,3,3-トリメチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2,3,3-トリメチル-ヘキシル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3,3-ジメチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3,3-ジメチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2-イソプロピル-3,3-ジメチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-トリメチルシリル-プロピル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-フェニル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3-フェニル-ブチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-3-フェニル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-フェニル-プロピル)アルミニウム、トリス[2-(4-フルオロ-フェニル)-プロピル]アルミニウム、トリス[2-(4-クロロ-フェニル)-プロピル]アルミニウム、トリス[2-(3-イソプロピル-フェニル)-プロピル]アルミニウム、トリス(2-フェニル-ブチル)アルミニウム、トリス(3-メチル-2-フェニル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-フェニル-ペンチル)アルミニウム、トリス[2-(ペンタフルオロフェニル)-プロピル]アルミニウム、トリス[2,2-ジフェニル-エチル]アルミニウムおよびトリス[2-フェニル-2-メチル-プロピル]アルミニウム、ならびにヒドロカルビル基の1つが水素原子で置換された対応する化合物、およびヒドロカルビル基の1つまたは2つがイソブチル基で置換されたもの
である。
【００６７】
上記のアルミニウム化合物の中でも、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリイソブチルアルミニウム(TIBAL)、トリス(2,4,4-トリメチル-ペンチル)アルミニウム(TIOA)、トリス(2,3-ジメチルブチル)アルミニウム(TDMBA)およびトリス(2,3,3-トリメチルブチル)アルミニウム(TTMBA)が好ましい。
【００６８】
成分(B)として用い得る、アルキルメタロセンカチオンを形成し得る化合物の限定しない例は、2つの化合物の反応を起源とする活性触媒種を安定化することができ、オレフィ

ン性モノマーにより除去され得るほど充分に変化しやすい、式D^+E^-（式中、D^+は、プロトンを供与し、式(I)のメタロセンの置換基Xと不可逆的に反応することができるブレンステッド酸であり、そしてE^-は、互換性アニオンである)の化合物である。好ましくは、アニオンE^-は、1つ以上のホウ素原子を含む。より好ましくは、アニオンE^-は、式$BAr_4^{(-)}$（式中、同一または異なっていてもよい置換基Arは、フェニル、ペンタフルオロフェニルまたはビス(トリフルオロメチル)フェニルのようなアリール基である)のアニオンである。これらの化合物の特に好ましい例であるテトラキス-ペンタフルオロフェニル ボレートは、国際公開91/02012号に記載されている。

さらに、式BAr_3の化合物も好適に用いることができる。このタイプの化合物は、例えば国際公開92/00333号に記載されている。

【００６９】

アルキルメタロセンカチオンを形成し得る化合物のその他の例は、式BAr_3P（式中、Pは置換または非置換のピロール基であり、Bはホウ素原子である)の化合物である。これらの化合物は、国際公開01/62764号に記載される。

ホウ素原子を含有する全ての化合物は、ホウ素とメタロセンの金属との間のモル比が約1:1と約10:1の間に含まれ；好ましくは1:1と2.1；より好ましくは約1:1で用い得る。

【００７０】

式D^+E^-の化合物の限定しない例は：

トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ボレート、
トリブチルアンモニウムテトラ(フェニル)ボレート、
トリメチルアンモニウムテトラ(トリル)ボレート、
トリブチルアンモニウムテトラ(トリル)ボレート、
トリブチ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、
トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、
トリプロピルアンモニウムテトラ(ジメチルフェニル)ボレート、
トリブチルアンモニウムテトラ(トリフルオロメチルフェニル)ボレート、
トリブチルアンモニウムテトラ(4-フルオロフェニル)ボレート、
N,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ボレート、
N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ボレート、
N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、
ジ(プロピル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
ジ(シクロヘキシル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
トリフェニルホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、
トリエチルホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、
ジフェニルホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、
トリ(メチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、
トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、
トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、
トリフェニルカルベニウムテトラキス(フェニル)アルミネート、
フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、
トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、
N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート
である。

【００７１】

用い得るさらなる化合物は、式RM'-O-M'R（Rはアルキルまたはアリール基であり、そしてM'は元素周期表(新IUPAC版)の13族の元素から選択される)のものである。このタイプの化合物は、例えば国際特許出願99/40129号に記載されている。

【００７２】
本発明の触媒系は、当該技術で公知の種々の方法で多孔性α-オレフィンポリマーに担持され得る。例えば、プロパンのような溶媒中の、任意にジエンを含有していてもよい多孔性ポリマーの懸濁液に触媒系の溶液または懸濁液を攪拌下に注入することができ、次いで例えばフラッシュにより溶媒を除去する。触媒系を担持するための特に適切な方法は国際公開01/44319号に記載されており、ここで該方法は：
(a) 溶解性触媒成分を含む触媒溶液を製造し；
(b) 接触容器(contacting vessel)中に：
(i) 粒子形態の多孔性支持体材料、および
(ii) 導入された多孔性支持体材料の全多孔容量を超えない容量の触媒溶液
を導入し；
(c) 接触容器から工程(b)で得られた材料を排出し、そして溶媒が蒸発するような条件下で不活性気流中にそれを懸濁し；そして
(d) 接触容器中に、再導入される材料の全多孔容量を超えない容量のさらなる触媒溶液とともに、工程(c)で得られた材料の少なくとも部分を再導入する
工程を含む。
【００７３】
支持体粒子に付着する(deposited)触媒成分の量を最大にするために、工程(d)で得られる物質を工程(c)および(d)のさらなるサイクルに付すことができる。担持された触媒は、乾燥工程(c)の後に適切に回収し得る。
【００７４】
本発明の方法は、国際公開96/11218号および国際公開96/2583号による多工程方法の最後の工程として用いることもできる。この方式において、多孔性α-オレフィンポリマーは最初の反応器で製造され、次いで含浸工程の後に、エチレン、α-オレフィンおよびジエンを重合することができる。
【００７５】
本発明のその他の目的は、次の特性：
- 1200 MPa未満、好ましくは1000 Mpa未満、より好ましくは900 Mpa未満の曲げ弾性率(方法 ASTM D-5023)；
- 昇温溶出温度分析(TREF)において、25℃～97℃の温度範囲で溶出されるフラクションが、溶出される全ポリマーの20%より多い、好ましくは30%より多い、より好ましくは40%より多い；そして
- 90 J/g未満、好ましくは80 J/g未満、より好ましくは70 J/g未満の融解エンタルピー；
- 0.45 cc/gより多い、好ましくは0.5 cc/gより多い、より好ましくは0.55 cc/gより多い多孔容量(水銀吸収により測定)；
を有するプロピレンホモポリマーを10重量%～70重量%、好ましくは15重量%～50重量%の間、より好ましくは25重量%～50重量%の間；ならびに
- 20重量%～90重量%のエチレン由来単位、より好ましくは30重量%～85重量%のエチレン、さらにより好ましくは35重量%～80重量%；
- 10重量%～80重量%、より好ましくは20重量%～65重量%のプロピレン由来単位；および
- 0.5重量%～20重量%、好ましくは1重量%～15重量%、そして最も好ましくは2重量%～10重量%の非共役ジエン；
を含むエチレン、プロピレンおよび非共役ジエンターポリマーを30重量%～90重量%、好ましくは85重量%～50重量%の間、より好ましくは75重量%～50重量%
含むヘテロ相弾性ポリマー組成物である。
【００７６】
本発明のさらなる目的は：
- 非共役ジエン含浸多孔性α-オレフィンポリマー；
- 遷移金属触媒成分；および

- 適切な助触媒
を含有する固体触媒系である。
【００７７】
好ましくは、多孔性α-オレフィンポリマーは次の特性：
- 1200 MPa未満、好ましくは1000 Mpa未満、より好ましくは900 Mpa未満の曲げ弾性率(方法 ASTM D-5023)；
- 昇温溶出温度分析(TREF)において、25℃～97℃の温度範囲で溶出されるフラクションが、溶出される全ポリマーの20%より多い、好ましくは30%より多い、より好ましくは40%より多い；そして
- 90 J/g未満、好ましくは80 J/g未満、より好ましくは70 J/g未満の融解エンタルピー；
- 0.45 cc/gより多い、好ましくは0.5 cc/gより多い、より好ましくは0.55 cc/gより多い多孔容量(水銀吸収により測定)；
を有すると考えられる。
【００７８】
本発明の方法により得られたポリマーとともに、最適なゴム状弾性および良好な弾性－機械的特性のバランスを有する熱可塑性エラストマー製品を、動的加硫(dynamic vulcanization)の後に得ることができる。
したがって、本発明のさらなる目的は、140～240℃の間の温度において、上記の方法により得られた物質を架橋剤および適切であればその補助剤(coadjuvants)に接触させることを含む、熱可塑性エラストマー組成物の製造の方法である。
【００７９】
当該技術において公知の種々の架橋技術の中でも、好ましい技術は動的加硫である。この技術に従って作業する場合に、140～240℃の間の温度において、好ましくは結晶相の融点より高い温度で、本発明の組成物を架橋剤および適切であればその補助剤の存在下に、混練またはその他のせん断力に付す。本発明の組成物は、架橋剤の添加前か、または加硫の開始時もしくは終了時のいずれかに、その硬度の調節のためにエキステンダー油に含浸することができる。
用いられるエキステンダー油は、種々のタイプ、例えば芳香性、ナフテン性、または好ましくはパラフィン性のものであり得る。これは、1:5と5:1の間、好ましくは1:2と2:1の間のエキステンダー油と成分Bとの間の重量比が得られるような量で用いられる。
【００８０】
用い得る架橋剤としては、有機過酸化物、フェノール樹脂および硫黄のような、当該技術において通常知られているものである。架橋剤の選択は、最終製品の特性に影響する。例えばフェノール樹脂を用いることにより、公知のTPVを得ることができる。
架橋のための補助剤としては、液状1,2-ポリブタジエンまたはトリアリルシアヌレートタイプの化合物を用い得る。
【００８１】
これらを動的加硫に付す前に、本発明の組成物に、熱安定剤、抗酸化剤、無機充填剤または当該技術において慣習的に用いられるいずれの他のタイプの剤のような種々の添加剤を添加することができる。
【００８２】
実施例
一般的な手順
本発明の多孔性ポリマーの特性に関する、実施例中に示すデータは、以下に示す方法に従って測定した。
MILフローインデックス： ASTM-D 1238
固有粘度 (I.V.)： 135℃においてテトラヒドロナフタレン(THN)中で測定。
キシレンに溶解性のフラクション：
ポリマー2 gを、135℃において攪拌下にキシレン250 mlに溶解した。20分後に溶液をさ

らに攪拌下に放置して25℃まで冷却した。30分後に、沈殿物質をろ紙を通過させてろ去し、溶液を窒素気流中で蒸発させ、そして一定の重量に到達するまで残渣を80℃で真空下に乾燥させた。このようにして、室温においてキシレンに溶解性のポリマーのパーセンテージを算出した。

【００８３】

多孔率（水銀）：

既知の量のサンプルを膨張計中の既知の量の水銀に含浸し、そして水銀の圧力を徐々に水圧で増加させることにより測定。孔の中への水銀の導入圧力は、その直径の関数である。

測定を、ポロシメーター「ポロシメーター2000シリーズ」(C. Erba)を用いて行った。全多孔率を、水銀の減少容量および用いた圧力の値から算出した。

ボイドのパーセンテージとして表される多孔率は、加圧下での水銀の吸収によって測定される。吸収された水銀の容量は、孔の容量に相当する。この測定のために、水銀のリザーバーおよび高真空ポンプ(1.10^{-2}ミリバール)に接続した、較正済み膨張計(直径3 mm) CD3 (Carlo Erba)を用いる。秤量した量のサンプル(約0.5 g)を、膨張計内に置く。次いで、装置を高真空下(＜0.1 mmHg)に置き、これらの条件で10分間保持する。次いで、膨張計を水銀リザーバーに接続し、水銀を、10 cmの高さで膨張計にマークしたレベルに達するまで、そこにゆっくりと流し込む。膨張計を真空ポンプに接続するバルブを閉め、次いで窒素で装置を加圧する(2.5 Kg/cm^2)。圧力の影響の下で、水銀が孔に浸透し、材料の多孔率に従ってレベルが低下する。水銀が安定するレベルを膨張計で測定すると直ちに、孔の容量を等式V = R2π ΔH (式中、Rは膨張計の半径であり、ΔHは膨張計での水銀の初期と最終のレベルの差(cm)である)から算出する。膨張計、膨張計＋水銀、膨張計＋水銀＋サンプルを秤量することにより、孔の浸透前のサンプルの見かけ容量V_1の値が算出される。サンプルの容量は：

$V_1 = [P_1-(P_2-P)] / D$

(ここで、Pはサンプルの重量(g)であり、P_1は膨張計＋水銀の重量(g)であり、P_2は膨張計＋水銀＋サンプルの重量(g)であり、Dは水銀の密度(= 13,546 g/cm、25℃)により得られる。パーセンテージ多孔率は、式：

$X = (100V)/V_1$

により得られる。

【００８４】

嵩密度：　DIN-53194。

モルフォロジー：　ASTM-D-1921-63。

曲げ弾性率：　ASTM D-5023。

圧縮永久歪み：　ASTM D395　22時間/70°C。

ショアー硬度A：　ASTM D2240。

モジュラス100、psi：　ASTM D412。

引張強さ：　ASTM D412。

伸び率：　ASTM D412。

残留伸び：　ASTM D412。

昇温溶出分別(Temperature Rising Elution Fractionation、TREF)法：

欧州特許658 577号に記載のようにして行う。

【００８５】

ポリプロピレンマトリックスAの製造

固体チタン触媒成分を、欧州特許A-395 083号の実施例2に従って製造した。この固体0.011 gを用いて、予め70℃において窒素を1時間、次いでプロピレンを流した、電磁駆動攪拌機および恒温システムを備えた4Lのオートクレーブ内でプロピレンの重合を行った。室温において、攪拌せずにプロピレンの流れの下、反応器にヘキサン15 ml中の固体成分の懸濁物、トリエチルアルミニウム1.14 gおよびジシクロペンチルジメトキシシラン(供与体D) 114 mgからなる触媒系を導入し、この系を重合試験におけるその使用の直前に製造

する。

【００８６】

次いでオートクレーブを閉じ、水素3Lを導入する。撹拌下に、プロピレン1.3 Kgを投入して温度を5分間で70℃にし、この値を2時間保持した。試験の終わりに、撹拌を停止し、未反応のプロピレンを排出した。オートクレーブを室温に冷却後、ポリマーを回収し、次いでオーブン中で窒素気流下に70℃で3時間乾燥させる。418 gの球状の粒子。ポリマーの性質を表1に報告する。

【００８７】

ポリプロピレンマトリックスBの製造

固体チタン触媒成分を、欧州特許A-395 083号の実施例2に従って製造した。重合反応器を70℃に加熱し、ゆっくりとしたアルゴン気流で1時間パージし、次いでその圧力を70℃においてアルゴンで100 psi-gに上昇させ、次いで反応器を排出させた。この手順をさらに4回繰り返した。次いで反応器を30℃に冷却した。別に、アルゴンでパージした補助漏斗に、次のもの；ヘキサン75 mL、ヘキサン中のトリエチルアルミニウム(TEAL) 1.5 M溶液 4.47 mL (0.764 g 6.70 mmol)、ジシクロペンチル ジメトキシ シラン(供与体D)約0.340 mmol (TEAL/D 約20：1) を記載した順番で導入し、そして5分間放置させた。この混合物35 mLをフラスコに添加した。次いで、先に製造した触媒成分0.0129をフラスコに添加し、5分間の間撹拌することにより混合した。このようにして得られた触媒複合体を、アルゴンパージ下に、室温において重合反応器に導入した。次いで、残存のヘキサン/TEAL/シラン溶液を補助漏斗からフラスコに排出し、フラスコを撹拌し、反応器内に排出して注入バルブを閉じた。重合反応器に、撹拌しながら液状プロピレン2.2 LおよびH_2をゆっくりと投入した。次いで、反応器を70℃に加熱し、この温度と圧力を2時間一定に保持した。約2時間後に撹拌を停止し、残存のプロピレンをゆっくりと排出した。反応器を80℃に加熱し、10分間アルゴンでパージし、次いで室温に冷却して開けた。ポリマーを回収し、80℃において真空オーブンで1時間乾燥させた。

ポリマーの性質を表1に報告する。

【００８８】

ポリプロピレンマトリックスCの製造

ジシクロペンチル ジメトキシ シランの代わりに、外部供与体としてブチルメチルジメトキシ シラン(BuMeMS)を用いた以外は、ポリマーマトリックスBの製造方法に従った。

ポリマーの性質を表1に報告する。

【００８９】

ポリプロピレンマトリックスDの製造

ジシクロペンチル ジメトキシ シランの代わりに、外部供与体としてオクチルメチルジメトキシ シラン(OctMeMS)を用いた以外は、ポリマーマトリックスBの製造方法に従った。

ポリマーの性質を表1に報告する。

【００９０】

実施例1～4

表2に記載したタイプおよび量のポリプロピレンマトリックスを、いずれの撹拌なしに室温においてプロパン雰囲気下(圧力1バール)に、4Lの容量の反応器に投入し、次いで撹拌下に室温においてプロパン250 gを添加した(約10バールの圧力を達成した)。その後、撹拌下に室温において10分間で5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) 4.4 gをわずかな窒素超過圧力により添加し、次いでプロパンを撹拌下にフラッシュした。

【００９１】

次いで、撹拌下に室温においてプロパン250 gをさらに添加し、温度を40℃にした。そのようにしている間に、室温において、rac-エチレンビス(テトラヒドロインデニル)$ZrCl_2$ (rac EBTHIZrCl_2)、メチル アルモキサン(MAO)およびAl(イソオクチル)$_3$ (TIOA)をトルエン10 mlに溶解することにより触媒溶液を製造した(表2に報告する量で)。10分後、触媒溶液を、わずかな窒素超過圧力により反応器に注入した。反応器中の懸濁物を40℃におい

て10分間攪拌した。次いで反応器を排出した。そこにプロパンを添加して30℃における6 bar-gの圧力を達成した。50/50エチレン/プロピレン混合物を反応器に供給し、5分間で、圧力を20 bar-gおよび温度を60℃にした。重合の全ての経過において、温度を一定の60℃に保ち、60/40の重量/重量比のエチレン/プロピレンを連続的に供給することにより、圧力も同様に一定の20 bar-gに保持した。重合中に、表1に報告する量のENBを含有するペンタン溶液16 mlを連続的に滴下した。

【００９２】

モノマーを素早くガス抜きすることにより、重合を停止した。ポリマーをメタノール800 mlに投入し、ろ過した。

ろ過したポリマーを、ポリマーに対して約200 ppmとなるように添加したIrganoz 1020を含有するメタノール800 mlに再び投入した。

次いでメタノールを、60℃において減圧下に窒素気流で蒸発させた。

重合データおよび得られたポリマーの性質のデータを表2に報告する。

【００９３】

加硫

実施例1～4で得られたポリマーを、可塑性の相が溶融し、そしてトルクが安定するまでポリマーを混合することにより、ブラベンダーミキサー中で加硫した。そのときに硬化系を添加し、混合を4分間継続した。物質を180℃において100 RPMで混合し、硬化中に温度を約200℃に上昇させた。硬化ポリマーの組成を表3に報告する。加硫ポリマーの特性を表4に報告する。

【００９４】

【表１】

PP マトリックス	H_2 モル%	I.V. (dl/g)	XSRT %	嵩密度 g/cc	曲げ弾性率 Mpa	融解エンタルピー J/g	融点	多孔容量 cc/g	平均半径 μm	TREF 25～97°C %
A	n.a.	1.49	3.5	0.36	n.a.	n.a.	n.a.	0.54	8.7	n.a.
B	0.15	2.12	3.35	0.29	1500	89	164.8	0.67	15	8.0
C	0.10	1.53	9.24	0.31	920	87	159.9	0.58	14	41.0
D	0.10	1.48	n.a.	0.30	830	106	159.8	0.66	15	40.3

【００９５】

【表２】

実施例	PP マトリックス (g)	EBTHI mg	MAO mmol	TIAO mmol	Al/Zr	ジエン g	時間 分	活性 Kg/g触媒	ENB % wt	Et 重量%	スプリットゴム % wt	I.V. tot (dl/g)
1	A (175)	14	1.09	5.47	200	7.9	120	23.7	2.0	65	62	2.8
2	B (150)	14	1.09	5.47	200	9.7	55	22.5	2.5	61	68	2.0
3	C (150)	8	0.63	3.13	200	6.6	160	30.6	2.0	64	62	2.1
4	D (150)	8	0.63	3.13	200	8.36	110	37.5	2.3	61	68	2.0

【００９６】

n.a. = 利用不可

【００９７】

【表３】

実施例	1	2	3	4
ポリマー	161	149	161	149
パラフィン性油 Flexon 876	80	80	80	80
タルク	20	20	20	20
ZnO	5	5	5	5
樹脂 SP 1055	4	4	4	4

【００９８】

単位は、重量部で表す。

【００９９】

【表４】

実施例	PP	EPDM中のC2	EPDM中のＥＮＢ	100%残留伸び室温	圧縮永久歪み22時間/70°C	硬度	50%モジュラス	100%モジュラス	200%モジュラス	極限伸び	引張強さ
	重量%	重量%	重量%	%	%	ショアーA	MPa	MPa	MPa	%	MPa
1	38	65	2.0	20	61	82	2.9	3.6	4.5	490	6.7
2	32	61	2.5	19	75	76	2.7	3.4	4.4	310	4.9
3	33	61	2.3	12	49	73	2.3	3.0	4.1	440	6.9
4	38	64	2.0	14	53	81	3.1	3.8	5.1	445	9.7

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/13326

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F10/06 C08L23/16 C08F4/02 C08F2/34 C08L23/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 37698 A (SCHNEIDER JUERGEN M ;BAYER AG (DE); DAUBEN MICHAEL (DE); NENTWIG W) 29 July 1999 (1999-07-29) page 3, line 18 - line 25 page 4, line 8 -page 7, line 6 page 9, line 16 - line 31; claims; examples	1-17
X	WO 00 00517 A (GALIMBERTI MAURIZIO ;BARUZZI GIOVANNI (IT); MONTELL TECHNOLOGY COM) 6 January 2000 (2000-01-06) page 6, line 3 -page 7, line 9; claims 1,10-16; examples	15,16
X	WO 00 11057 A (NEWS JEAN ;COVEZZI MASSIMO (IT); GOVONI GABRIELE (IT); MONTECH USA) 2 March 2000 (2000-03-02) claim 6	15,16

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C. [X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 April 2003	06/05/2003

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Kaumann, E

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/13326

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 02583 A (MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV) 1 February 1996 (1996-02-01) cited in the application page 5, line 15 -page 7, line 12 page 10, line 1 - line 8 page 19, line 11 - line 18; claims; examples	1-17
A	WO 96 11218 A (MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV) 18 April 1996 (1996-04-18) cited in the application page 4, line 12 -page 6, line 24 page 8, line 11 - line 24 page 11, line 12 - line 18; claims; examples	1-17
A	WO 99 45046 A (ABDOU SABET SABET ;ROSENBAUM BARRY M (US); ADVANCED ELASTOMER SYST) 10 September 1999 (1999-09-10) cited in the application claims	17
A	EP 1 065 220 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 3 January 2001 (2001-01-03) claims; examples	1-14
A	EP 0 395 083 A (HIMONT INC) 31 October 1990 (1990-10-31) cited in the application the whole document	1-17

2

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/13326

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9937698	A	29-07-1999	DE	19801859 A1	22-07-1999
			AU	2164799 A	09-08-1999
			CA	2318142 A1	29-07-1999
			WO	9937698 A1	29-07-1999
			EP	1049731 A1	08-11-2000
			JP	2002501096 T	15-01-2002
			US	6399720 B1	04-06-2002
WO 0000517	A	06-01-2000	CA	2301618 A1	06-01-2000
			CN	1275133 T	29-11-2000
			WO	0000517 A1	06-01-2000
			EP	1015500 A1	05-07-2000
			JP	2002519447 T	02-07-2002
WO 0011057	A	02-03-2000	IT	MI981906 A1	21-02-2000
			AU	5510099 A	14-03-2000
			BG	104423 A	31-08-2001
			BR	9915467 A	06-11-2001
			CA	2305691 A1	02-03-2000
			CN	1275139 T	29-11-2000
			WO	0011057 A1	02-03-2000
			EP	1023348 A1	02-08-2000
			HU	0004403 A2	28-04-2001
			JP	2002523536 T	30-07-2002
			NO	20001999 A	17-04-2000
			PL	340010 A1	15-01-2001
			SK	7282000 A3	07-11-2000
			TR	200001043 T1	21-03-2001
			US	6355731 B1	12-03-2002
			ZA	200001621 A	27-10-2000
WO 9602583	A	01-02-1996	IT	1273660 B	09-07-1997
			AT	179724 T	15-05-1999
			AU	693239 B2	25-06-1998
			AU	3113295 A	16-02-1996
			BG	63015 B1	31-01-2001
			BG	100515 A	31-01-1997
			BR	9506342 A	05-08-1997
			CN	1134712 A ,B	30-10-1996
			CZ	9601135 A3	16-10-1996
			DE	69509488 D1	10-06-1999
			DE	69509488 T2	04-11-1999
			DK	720629 T3	01-11-1999
			WO	9602583 A1	01-02-1996
			EP	0720629 A1	10-07-1996
			ES	2132695 T3	16-08-1999
			FI	961268 A	02-05-1996
			HU	74779 A2	28-02-1997
			IL	114638 A	31-12-1999
			JP	9503250 T	31-03-1997
			NO	961108 A	10-05-1996
			PL	313587 A1	08-07-1996
			RU	2176252 C2	27-11-2001
			SK	49396 A3	05-03-1997
			TR	960075 A2	21-06-1996
			TW	424099 B	01-03-2001
			US	5589549 A	31-12-1996
			ZA	9505987 A	18-06-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/13326

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9611218 A	18-04-1996	IT 1270125 B	28-04-1997
		AT 200499 T	15-04-2001
		AU 694276 B2	16-07-1998
		AU 3803395 A	02-05-1996
		BG 100674 A	31-03-1997
		BR 9506402 A	09-09-1997
		CA 2178077 A1	18-04-1996
		CN 1139934 A ,B	08-01-1997
		CZ 9601994 A3	11-12-1996
		DE 69520662 D1	17-05-2001
		DE 69520662 T2	18-10-2001
		DK 742801 T3	21-05-2001
		WO 9611218 A1	18-04-1996
		EP 0742801 A1	20-11-1996
		ES 2156948 T3	01-08-2001
		FI 962329 A	04-06-1996
		GR 3035745 T3	31-07-2001
		HU 75175 A2	28-04-1997
		IL 115515 A	26-07-2000
		JP 9506391 T	24-06-1997
		NO 962298 A	04-06-1996
		PL 314853 A1	30-09-1996
		PT 742801 T	30-08-2001
		RU 2171265 C2	27-07-2001
		SK 87296 A3	09-04-1997
		TR 960285 A2	21-06-1996
		US 5648422 A	15-07-1997
		US 6028140 A	22-02-2000
		ZA 9508316 A	26-04-1996
WO 9945046 A	10-09-1999	AU 2801899 A	20-09-1999
		AU 2888499 A	20-09-1999
		AU 746440 B2	02-05-2002
		AU 2889399 A	20-09-1999
		AU 742900 B2	17-01-2002
		AU 2894299 A	20-09-1999
		AU 741842 B2	13-12-2001
		AU 3067899 A	20-09-1999
		BR 9907754 A	17-10-2000
		BR 9907924 A	28-11-2000
		BR 9908423 A	31-10-2000
		BR 9909216 A	28-11-2000
		CA 2318246 A1	10-09-1999
		CA 2319067 A1	10-09-1999
		CA 2319778 A1	10-09-1999
		CA 2322263 A1	10-09-1999
		CN 1291204 T	11-04-2001
		CN 1292003 T	18-04-2001
		CN 1292007 T	18-04-2001
		CN 1291999 T	18-04-2001
		DE 69902362 D1	05-09-2002
		DE 69902362 T2	19-12-2002
		EP 1060198 A1	20-12-2000
		EP 1060202 A1	20-12-2000
		EP 1062256 A1	27-12-2000
		EP 1064311 A1	03-01-2001
		EP 1062254 A1	27-12-2000
		ES 2181408 T3	16-02-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/13326

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9945046	A		JP	2002505352 T	19-02-2002
			JP	2002505353 T	19-02-2002
			JP	2002505354 T	19-02-2002
			JP	2002505357 T	19-02-2002
			PL	342705 A1	02-07-2001
			WO	9945049 A1	10-09-1999
			WO	9945046 A1	10-09-1999
			WO	9945040 A1	10-09-1999
			WO	9945041 A1	10-09-1999
			WO	9945042 A1	10-09-1999
			US	6319998 B1	20-11-2001
			US	6262202 B1	17-07-2001
			US	6291609 B1	18-09-2001
			US	6218488 B1	17-04-2001
			US	6388016 B1	14-05-2002
			US	2002007025 A1	17-01-2002
EP 1065220	A	03-01-2001	US	6255412 B1	03-07-2001
			BR	0002908 A	31-10-2000
			CN	1279244 A	10-01-2001
			EP	1065220 A1	03-01-2001
			JP	2001040020 A	13-02-2001
EP 0395083	A	31-10-1990	IT	1230134 B	14-10-1991
			AT	160150 T	15-11-1997
			AU	636142 B2	22-04-1993
			AU	5456990 A	01-11-1990
			BR	9001991 A	13-08-1991
			CA	2015685 A1	28-10-1990
			CN	1047302 A ,B	28-11-1990
			CZ	9900469 A3	17-01-2001
			DD	298935 A5	19-03-1992
			DE	69031693 D1	18-12-1997
			DE	69031693 T2	14-05-1998
			EP	1251141 A2	23-10-2002
			EP	0395083 A2	31-10-1990
			EP	0789037 A2	13-08-1997
			ES	2110399 T3	16-02-1998
			FI	103124 B1	30-04-1999
			FI	970960 A	06-03-1997
			HK	1004605 A1	27-11-1998
			HU	62609 A2	28-05-1993
			IL	94154 A	25-01-1994
			JP	3016816 B2	06-03-2000
			JP	3062805 A	18-03-1991
			JP	3193360 B2	30-07-2001
			JP	2000080121 A	21-03-2000
			KR	177803 B1	15-05-1999
			MX	20477 A	01-12-1993
			NO	901912 A ,B,	29-10-1990
			PL	284968 A1	13-01-1992
			PL	165373 B1	30-12-1994
			PL	165028 B1	30-11-1994
			PT	93923 A ,B	20-11-1990
			SK	74798 A3	14-02-2000
			SK	210990 A3	11-01-1999
			RU	2045537 C1	10-10-1995
			US	5221651 A	22-06-1993

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/13326

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0395083 A		YU 82990 A1	31-10-1991
		ZA 9003063 A	30-01-1991

フロントページの続き

(72)発明者　フェラーロ，アンジェロ
イタリア、アイ－４０１２５　ボローニャ、ヴィア　エス．ステファノ、３４
(72)発明者　バルッツィ，ジョバンニ
イタリア、アイ－４４１００　フェラーラ、ヴィア　マリオ　アッツィ　３７
(72)発明者　ファスコ，オフェリア
イタリア、アイ－４４１００　フェラーラ、ヴィア　ムリネット、６３

Ｆターム(参考)　4J015 EA00
4J128 AA01 AB01 AC10 AC28 AC34 AC35 AC38 AD02 AD06 AD13
BA01B BB01B BC12B BC15B BC16B BC19B BC25B CA16A CB27A CB42A
CB53A CB62A DA01 DA02 DA03 DA04 DA06 DB10A EB02 EB04
EB05 EB07 EB08 EB09 EB16 EB17 EB18 EC05 FA04 GA18