

【公報種別】 特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
【部門区分】 第 3 部門第 3 区分
【発行日】 令和 6 年 7 月 26 日(2024.7.26)

【国際公開番号】 WO2022/018290
【公表番号】 特表 2023-535704(P2023-535704A)
【公表日】 令和 5 年 8 月 21 日(2023.8.21)
【年通号数】 公開公報(特許)2023-156
【出願番号】 特願 2023-504159(P2023-504159)
【国際特許分類】

10

C 0 8 F 4/6592(2006.01)
C 0 8 F 4/02(2006.01)
C 0 8 F 10/02(2006.01)
C 0 7 F 17/00(2006.01)
C 0 7 F 19/00(2006.01)
C 0 7 F 7/00(2006.01)
C 0 7 F 7/08(2006.01)

【F I】

C 0 8 F 4/6592
C 0 8 F 4/02
C 0 8 F 10/02
C 0 7 F 17/00
C 0 7 F 19/00
C 0 7 F 7/00 A
C 0 7 F 7/08 S

20

【手続補正書】
【提出日】 令和 6 年 7 月 17 日(2024.7.17)
【手続補正 1】
【補正対象書類名】 特許請求の範囲
【補正対象項目名】 全文
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項 1】

30

多峰性エチレンポリマーを調製する方法であって、

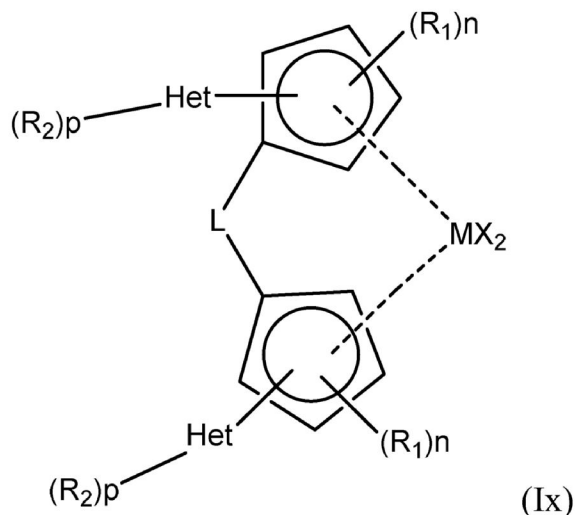
(I) 下記の、ラセミ体のメタロセン触媒の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも 1 つの C₄~10 アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第 1 のポリエチレン成分を形成する第 1 段階の工程と、ここで、前記ラセミ体のメタロセン触媒が、

(i) 下記の式(Ix)の錯体

40

50

【化 1】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

20

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R₁は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖のC₁~₁₀アルキル基又は直鎖のC₁~₁₀アルコキシであり、

各nは0~3であり；

各R₂は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びC₁~₁₀アルキル基、C₁~₁₀アルコキシ基、又は-Si(R)₃基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個のC₁~₆アルキル基によって置換されていてもよい、C₁~₁₀アルキル基又はフェニル基であり；及び、

30

各pは、0~3である；

(ii) 第13族元素の化合物を含む助触媒；及び、

(iii) 任意的に、支持体

を含む、

(I I) 前記工程(I)の生成物の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つのC₄~₁₀アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第2の成分を形成する第2段階の工程と

を含む、前記方法。

【請求項 2】

前記第1のポリエチレン成分が前記エチレンポリマーの30~70重量%を形成し；及び前記第2の成分が前記エチレンポリマーの30~70重量%を形成し；

40

ここで、前記多峰性エチレンポリマーが、900~980kg/m³の密度、0.01~50g/10分のMFR₂を有する、請求項1に記載の方法。

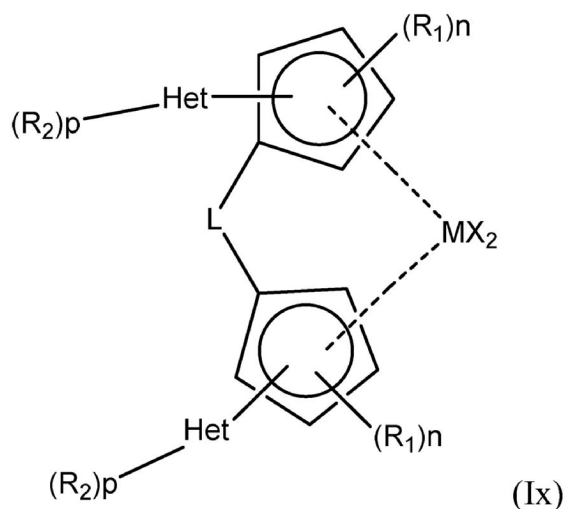
【請求項 3】

多峰性ポリエチレンポリマーを調製する方法であって、

(I) 固体支持体を、第13族元素の化合物と下記の式(Ix)の、ラセミ体のメタロセン錯体とを含む助触媒の溶液と接触させて、支持された触媒を形成すること

50

【化 2】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり；

20

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R₁は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖のC₁~10アルキル基又は直鎖のC₁~10アルコキシであり、

各nは0~3であり；

各R₂は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びC₁~10アルキル基、C₁~10アルコキシ基、又は-Si(R)₃基であり；

各Rは、1~3個のC₁~6アルキル基によって置換されていてもよい、C₁~10アルキル又はフェニル基であり；及び、

各pは、0~3である；

30

(I I) 前記支持された触媒の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つのC₄~10アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第1のポリエチレン成分を形成する第1段階の工程と、

(I I I) 前記工程(I)の生成物の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つのC₄~10アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第2のポリエチレン成分を形成する第2段階の工程と

を含む、前記方法。

【請求項 4】

多峰性ポリエチレンポリマーを調製する方法であって、

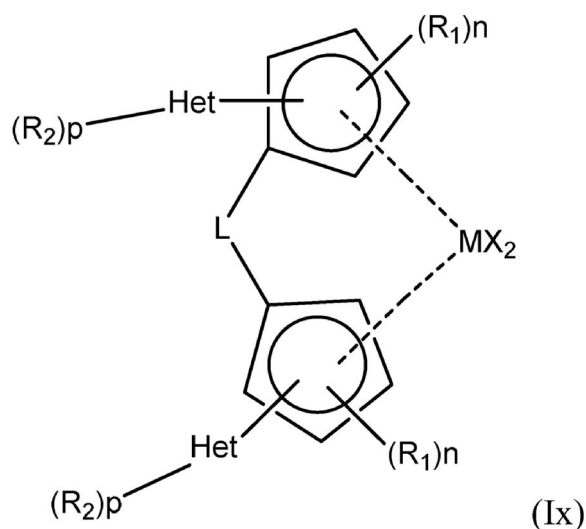
(I) 固体支持体を、第13族元素の化合物を含む助触媒の溶液と接触させて、助触媒を含浸された支持体を形成すること；

40

(I I) 前記助触媒を含浸された支持体を、下記の式(Ix)の、ラセミ体のメタロセン錯体と接触させて、支持された触媒を形成すること

50

【化 3】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

20

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R₁は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖のC₁~₁₀アルキル基又は直鎖のC₁~₁₀アルコキシであり、

各nは0~3であり；

各R₂は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びC₁~₁₀アルキル基、C₁~₁₀アルコキシ基、又は-Si(R)₃基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個のC₁~₆アルキル基によって置換されていてもよい、C₁~₁₀アルキル基又はフェニル基であり；及び、

30

各pは、0~3である；

(I I I) 前記支持された触媒の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つのC₄~₁₀アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第1のポリエチレン成分を形成する第1段階の工程と、

(I V) 前記工程(I)の生成物の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つのC₄~₁₀アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第2のポリエチレン成分を形成する第2段階の工程と

を含む、前記方法。

【請求項 5】

前記助触媒がアルミノキサンである、請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

40

【請求項 6】

前記支持体がシリカである、請求項1~5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 7】

式(Ix)の前記錯体がC₂対称性である、請求項1~6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 8】

各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁~₆-アルキル、C₁~₆-アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基である、請求項1~7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 9】

Lが、-R'₂C-、-R'₂C-CR'₂-、-R'₂Si-、-R'₂Si-SiR'₂-、-R'₂Ge-であり、ここで、各R'は独立して、水素原子、又は元素周期表の第14~第16族の1以上のヘテロ原子若し

50

くはフッ素原子を含んでいてもよい $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり、又は任意的に、2つの R' 基が一緒になって環を形成してもよくここで、各 R' は独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル、 $C_5 \sim C_6$ -シクロアルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル-O- $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、ベンジル又はフェニル基である、請求項1～8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

R_1 が、直鎖の $C_1 \sim C_6$ -アルキル基である、請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

前記第1の重合化段階が、予備重合工程によって先行される、請求項1～10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

少なくとも1つのモノマーが、前記第1段階又は前記第2段階に存在する、請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

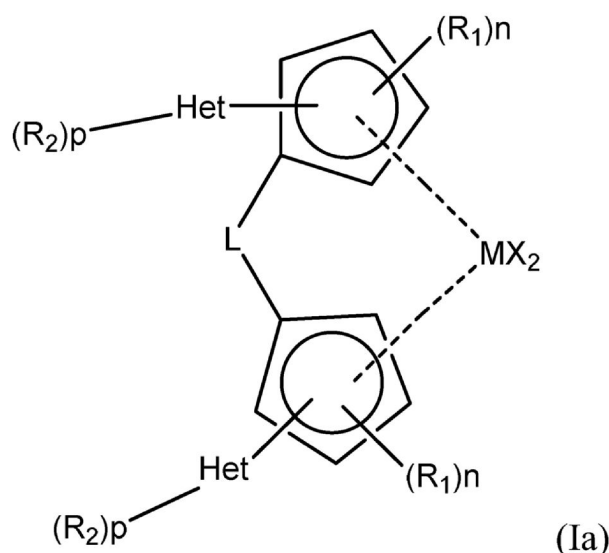
前記多峰性ポリエチレンポリマーが、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、又はそれらの混合物である、請求項1～12のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

前記第1段階がスラリー相で行われ、及び前記第2段階が気相で行われる、請求項1～13のいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

前記錯体が下記の式(Ia)のものである、請求項1～14のいずれか1項に記載の方法。



ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

Lは、 $(R_d R_e)Si$ 基、 $(R_d R_e)Ge$ 又は $(R_d R_e)C$ であり；

R_d は、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_5 \sim C_{10}$ -シクロアルキル、ベンジル又はフェニルであり；

R_e は、 $C_2 \sim C_{10}$ -アルケニル基であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、又は直鎖の $C_1 \sim C_{10}$ -アルコキシであり；

各nは0～3であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルコキシ基、又は $-Si(R)_3$ 基であり；

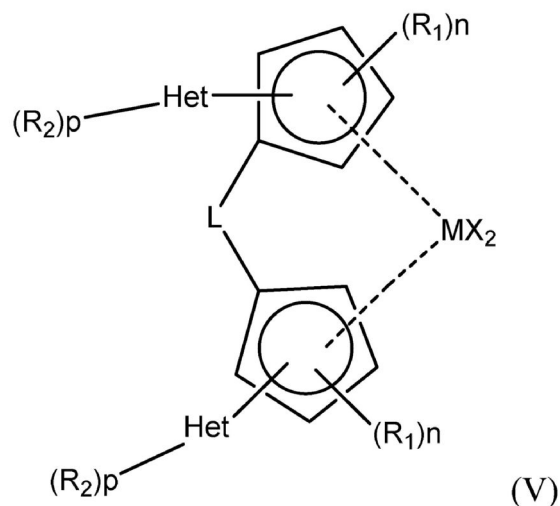
各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1～3個の $C_1 \sim C_6$ -アルキル基

によって置換されていてもよい、 $C_1 \sim 10$ アルキル又はフェニル基であり；及び、
各 p は、 $0 \sim 3$ である。

【請求項 16】

前記錯体が下記の式(V)のものである、請求項1～14のいずれか1項に記載の方法。

【化5】



ここで、各 X は独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim 6$ -アルキル、 $C_1 \sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

各 Het は独立して、 O 又は S から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

L は、 $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 R' は独立して、 $1 \sim 10$ 個の炭素原子を有するアルコキシで置換された $C_1 \sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1 \sim 10$ アルキルであり；

M は、 Ti 、 Zr 又は Hf であり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_1 \sim 6$ アルキル基又は直鎖の $C_1 \sim 6$ アルコキシ基であり；

各 n は $1 \sim 2$ であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1 \sim 6$ アルキル基、 $C_1 \sim 6$ アルコキシ基、又は $-Si(R)_3$ 基であり；

各 R は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $1 \sim 3$ 個の $C_1 \sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1 \sim 10$ アルキル基又はフェニル基であり；及び、

各 p は $0 \sim 1$ である。

【請求項 17】

前記錯体が下記の式(VI)のものである、請求項1～14のいずれか1項に記載の方法

10

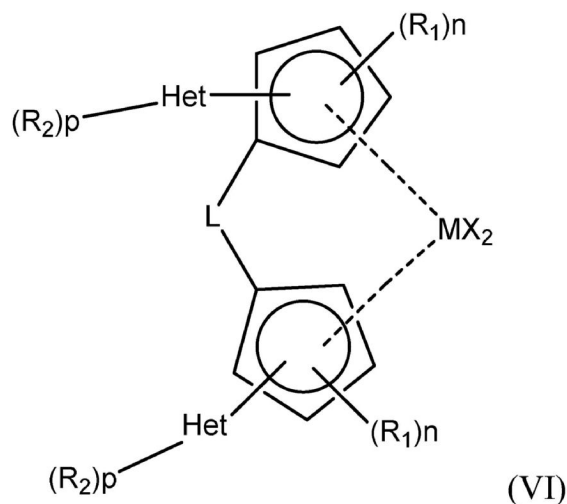
20

30

40

50

【化 6】



10

20

30

40

50

ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

各Hetは独立して、O又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

Lは、 $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 R' は独立して、 $C_1\sim 10$ アルキル、 $C_3\sim 8$ シクロアルキル、又は $C_2\sim 10$ アルケニルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_1\sim 6$ アルキル基であり；

各nは1～2であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $-Si(R)_3$ 基であり；

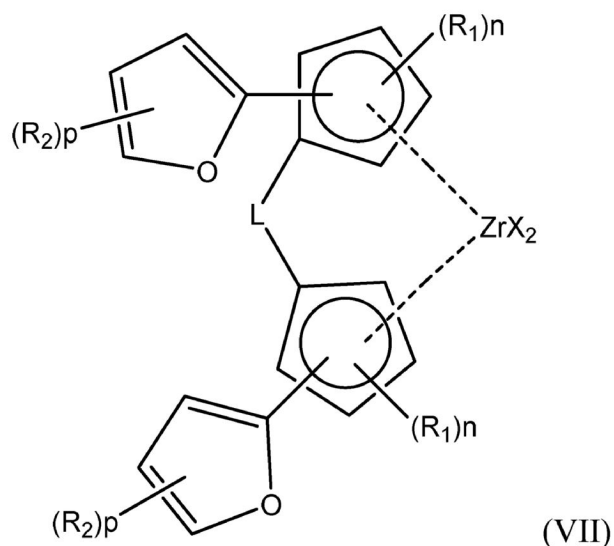
各Rは、1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 10$ アルキル又はフェニル基であり；及び、

各pは0～1である。

【請求項 18】

前記錯体が下記の式(VII)のものである、請求項1～14のいずれか1項に記載の方法

【化 7】



ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

Lは、 $-R'_2Si-$ 、であり、ここで、各 R' は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_1\sim 6$ アルキル基であり；

各nは0～3であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 6$ アルキル基、又は $-Si(R)_3$ 基であり；

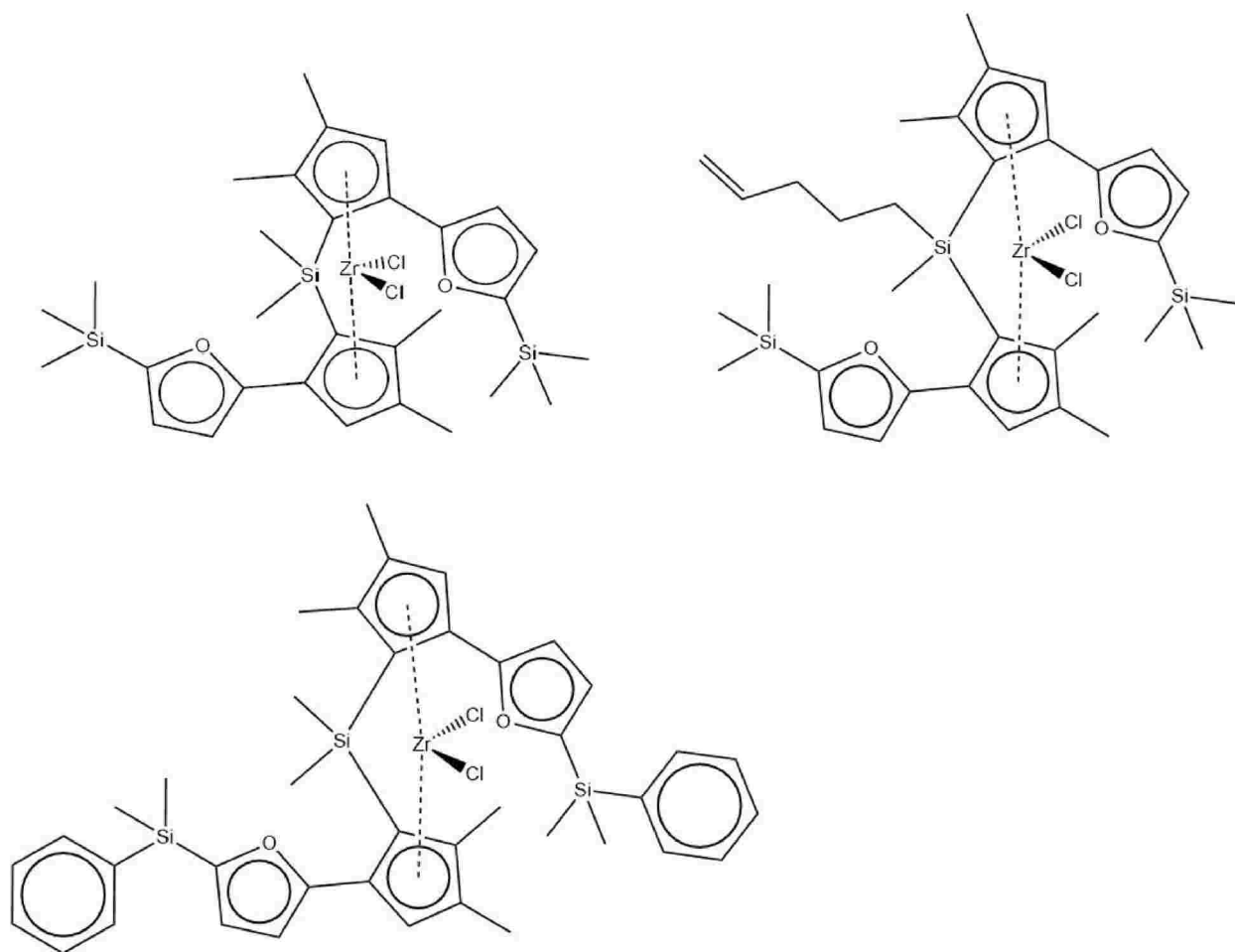
各Rは、1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 10$ アルキル又はフェニル基であり；及び、

各pは0～3である。

【請求項19】

前記錯体が下記のものである、請求項1～18のいずれか1項に記載の方法。

【化8】



【請求項20】

前記第1段階がスラリー相で行われ、及び前記第2段階が気相で行われ、並びに前記気相における前記触媒の活性が前記スラリー相のものよりも高い、請求項1～19のいずれか1項に記載の方法。

【請求項21】

スラリー相工程及び気相工程を含む方法において、多峰性ポリエチレンポリマーを調製する為の、請求項1に記載された式(Ix)のメタロセン触媒の使用方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定のメタロセン触媒を用いて多峰性ポリエチレンポリマーを調製する方法に関する。本発明はまた、或る新規なメタロセン錯体及びそれから作られた触媒に関する。特に、本発明のプロセスで使用する触媒は、一段階（one-step）又は二段階（two-step）の調製プロセスにおいて調製されることができるものである。

10

【背景技術】

【0002】

多峰性ポリマーの調製に使用される多段重合化において、異なるポリマー成分が各反応器で連続的に製造される典型的には、最初の反応器において低分子量のポリマー画分が調製され、そして、後続の反応器において高分子量のポリマー成分が製造される。組成制御はまた、モノマー含有量、分岐、モノマー種類等に適用されることができる。

【0003】

同じ触媒系が典型的に重合化の全段階において使用されるので、異なる条件（物理的及び化学的）を有する複数の反応器の使用により、使用される触媒系に対する厳しい要求が生じる。該触媒は典型的には、第1段階から第2段階へ移動し、従って、反応の全段階で機能する必要がある。該触媒は、多段プロセスの全期間にわたって安定である必要がある。該触媒は、なかんずく、スラリー重合と気相重合によって提供される異なる条件下で操作される必要がある。

20

【0004】

該触媒は、低分子量並びに高分子量のポリマーを製造することができるものでなければならない。該触媒は、エチレンホモ重合化及び／又は低モノマー濃度での重合化、並びに高モノマー濃度での重合化において十分に機能しなければならない（A. R. Albuni a, F. Prades and D. Jeremic, Ed., Multimodal Polymers with Supported Catalysts, Springer 2019, ISBN 978-3-030-03474-0を参照）。

30

【0005】

典型的には、チーグラ－・ナッタ（Ziegler-Natta）触媒は多段系において使用されてきており、非常に良い結果を得ているが、これらの触媒は非常に特異的なポリマーアーキテクチャを生成することができない。一方、シングルサイト触媒、例えばメタロセン、は、非常に制御されたポリマー構造を生成することが可能である。しかしながら、必要とされる特性、すなわち、

－該触媒は、異なる反応条件下で平均滞留時間の数時間にわたって重合化する必要がある為に、良好な動力学的安定性を有しなければならない；

－該触媒は、低分子量を有するポリマーと高分子量を有するポリマーとを別々の反応器で製造できるものでなければならない；

40

－該触媒は、全ての反応器において高い触媒活性を有していなければならない
を有するメタロセン触媒を見つけることは困難である為に、シングルサイト触媒の利点を多段プロセスに組み合わせることは非常に困難であった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

それ故に、本発明者等は、例えば、

－高分子量；

－高いモノマー取り込み；

－良好な触媒活性；及び、

50

ー（分子量調整剤としての水素によって促進される）カスケードで、低分子量成分及び高分子量成分を生成することが可能な能力を有する多峰性ポリマーを提供することが出来る多段重合化の為のメタロセン触媒を探索した。

【0007】

気相における触媒の活性がスラリー相に相対的に高い場合、すなわち気相活性／スラリー相活性の比が高い場合、例えば1.8以上、であることが特に好ましい。それ故に、該気相における触媒の活性がスラリー相よりも高い場合に、例えば気相活性／スラリー相活性の比が1.8～10、特に2～8、より好ましくは2.2～6、であることが非常に好ましい。

【0008】

驚くべきことに、複素環置換基、例えばフラニル部分、を有する或る架橋ビス-シクロペンタジエニル型錯体が、特に支持体に担持されている場合に、必要とされる機能を提供することが今判った。

【0009】

特に、本発明の錯体は、極めて良好なモノマー取り込み能力と組み合わせた高度な分子量能力を有する高い活性を示す。H₂が重合化中に添加されると、良好な触媒活性、ポリマー形態及び他の主要なポリマー特性を維持しながら、M_wを制御することが可能である。スラリー相においてより安定したキネティックプロファイルを示し、気相において同等又はそれよりも高い活性を示し、及びスラリー相に対する気相の活性比がはるかに高い故に、Borstarの多段プロセス設定においてこれらの本発明の触媒の能力が非常に有利である。

【0010】

本明細書において使用されるメタロセン触媒の幾つかは既知である。米国特許USP6326493号は、或るフラニル含有メタロセン触媒を記載しているが、これらは多峰性ポリエチレンポリマーの製造の為に使用されていない。この文献は、多数のメタロセン触媒を開示しているが、単峰性ポリプロピレンの形成のみが例示されている。

【0011】

特開2016-183334号公報は、2つの多峰性ポリエチレン樹脂である（C）及び（G）を含む多峰性ポリエチレンベース樹脂が記載されている。該多峰性ポリエチレンは、多段階のプロセスにおいて調製される。

【課題を解決するための手段】

【0012】

従って、1つの観点から見ると、本発明は、多峰性エチレンポリマーを調製する方法であって、下記の、ラセミ体のメタロセン触媒の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つのC₄～₁₀アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第1のポリエチレン成分（例えば、低分子量の成分）を形成する第1段階の工程と、ここで、該ラセミ体のメタロセン触媒が、

（i）下記の式(Ix)の錯体

10

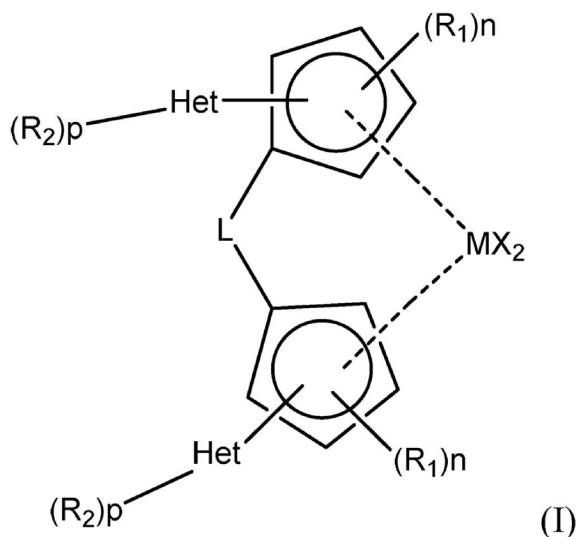
20

30

40

50

【化 1】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

20

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1～3個の $C_1\sim_6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim_{10}$ アルキル基、 $C_1\sim_{10}$ アルコキシ、ベンジル、ベンジルオキシ、フェニル基、又は1～3個の $C_1\sim_6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニルオキシ基であり；及び／又は、

2つの隣接基 R^1 基は、それらが結合している原子と一緒にあって、更なる環を形成して、例えば、Cp環と一緒にインデニル環を形成し、該更なる環は4つの基 R_3 によって置換されていてもよく；

30

各 R_3 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1～3個の $C_1\sim_6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim_{10}$ アルキル基、 $C_1\sim_{10}$ アルコキシ基、又はフェニル基であり；

各nは0～3であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim_{10}$ アルキル基、 $C_1\sim_{10}$ アルコキシ基、又は $-\text{Si}(\text{R})_3$ 基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1～3個の $C_1\sim_6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim_{10}$ アルキル又はフェニル基であり；及び、

各pは0～3であり；

(ii) 第13族元素の化合物を含む助触媒；及び、

40

(iii) 任意的に、支持体

を含む；

(11) 該工程(I)の生成物の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つの $C_4\sim_{10}$ アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第2のポリエチレン成分（例えば、高分子量の成分）を形成する第2段階の工程と

を含む、上記の方法を提供する。

【0013】

他の観点から見ると、本発明は、多峰性ポリエチレンポリマーを調製する方法であって、

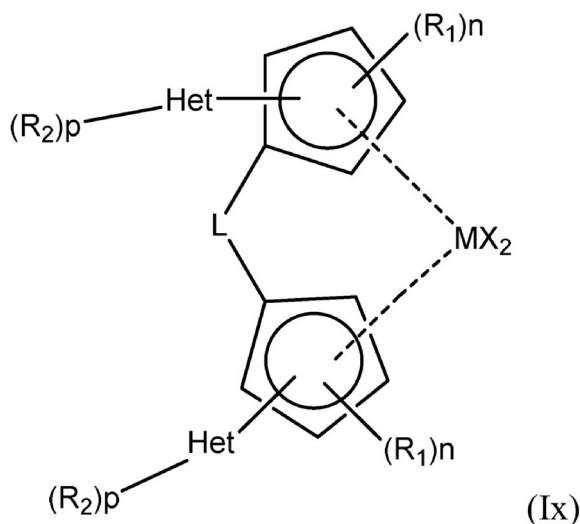
(1) 下記の、ラセミ体のメタロセン触媒の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも

50

1つの $C_4 \sim 10$ アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第1のポリエチレン成分（例えば、低分子量の成分）を形成する第1段階の工程と、ここで、該ラセミ体のメタロセン触媒が、

(i) 下記の式(Ix)の錯体

【化2】



10

20

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_1 \sim 10$ アルキル基又は直鎖の $C_1 \sim 10$ アルコキシ基であり；

各nは0～3であり；

30

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1 \sim 10$ アルキル基、 $C_1 \sim 10$ アルコキシ基、又は $-Si(R)_3$ 基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1～3個の $C_1 \sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1 \sim 10$ アルキル又はフェニル基であり；及び、

各pは、0～3である；

(ii) 第13族元素の化合物を含む助触媒；及び、

(iii) 任意的に、支持体を含む、

(II) 該工程(I)の生成物の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つの $C_4 \sim 10$ アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第2のポリエチレン成分(例えば、高分子量の成分)を形成する第2段階の工程と

40

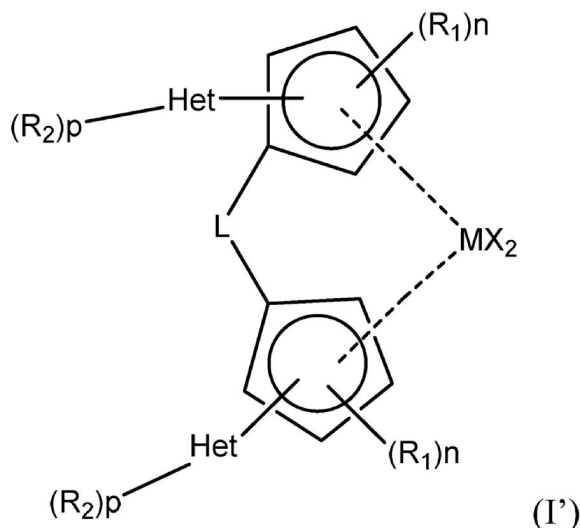
を含む、上記の方法を提供する。

【0014】

或るメタロセン錯体は新規なものであり、本発明の更なる観点を形成する。他の観点から見ると、本発明は、下記の式(I')のメタロセン錯体を提供する。

50

【化 3】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり；

20

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

各R₁は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1～3個のC₁～₆アルキル基によって置換されていてもよい、C₁～₁₀アルキル基、C₁～₁₀アルコキシ、ベンジル、ベンジルオキシ、フェニル基、又は1～3個のC₁～₆アルキル基によって置換されていてもよいフェニルオキシ基であり；及び／又は、

2つの隣接基R¹基は、それらが結合している原子と一緒にあって、更なる環を形成して、例えば、Cp環と一緒にインデニル環を形成し、該更なる環は4つの基R₃によって置換されていてもよく；

30

各R₃は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1～3個のC₁～₆アルキル基によって置換されていてもよい、C₁～₁₀アルキル基、C₁～₁₀アルコキシ基、又はフェニル基であり；

各nは0～3であり；

各R₂は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び-Si(RaRbRc)基であり；

Raは、1～3個のC₁～₆アルキル基によって置換されていてもよい、C₁～₁₀アルキル又はフェニル基であり；

Rbは、1～3個のC₁～₆アルキル基によって置換されていてもよい、C₁～₁₀アルキル又はフェニル基であり；

Rcは、1～3個のC₁～₆アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；及び、

40

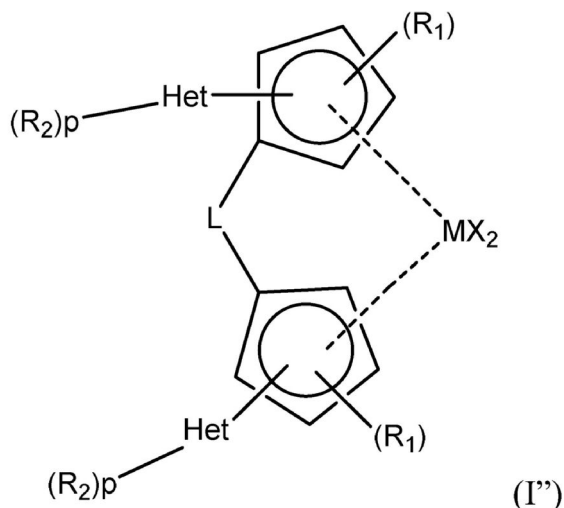
各pは1～3である。

【0015】

他の観点から見ると、本発明は、下記の式(I'')のメタロセン錯体を提供する。

50

【化 4】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり；

20

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R₁は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び分岐のC₃~₁₀アルキル基であり；

各R₂は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びC₁~₁₀アルキル基、C₁~₁₀アルコキシ基、又は-Si(R)₃基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個のC₁~₆アルキル基によって置換されていてもよい、C₁~₁₀アルキル基又はフェニル基であり；及び、

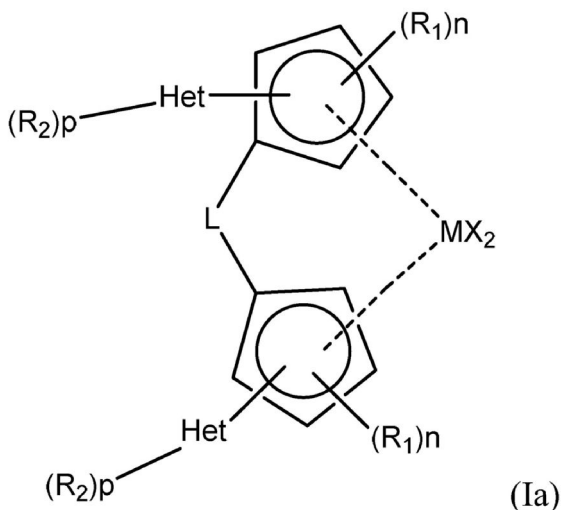
各pは、0~3である。

【0016】

30

他の観点から見ると、本発明は、式(Ia)のラセミ体のメタロセン錯体を提供する。

【化 5】



40

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

50

Lは、(RdRe)Si基、(RdRe)Ge又は(RdRe)Cであり；

Rdは、C₁~10アルキル基、C₅~10-シクロアルキル、ベンジル又はフェニルであり；

Reは、C₂~10アルケニル基であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R₁は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖のC₁~10アルキル基、又は直鎖のC₁~10アルコキシであり；

各nは0~3であり；

各R₂は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びC₁~10アルキル基、C₁~10アルコキシ基、又は-Si(R)₃基であり；

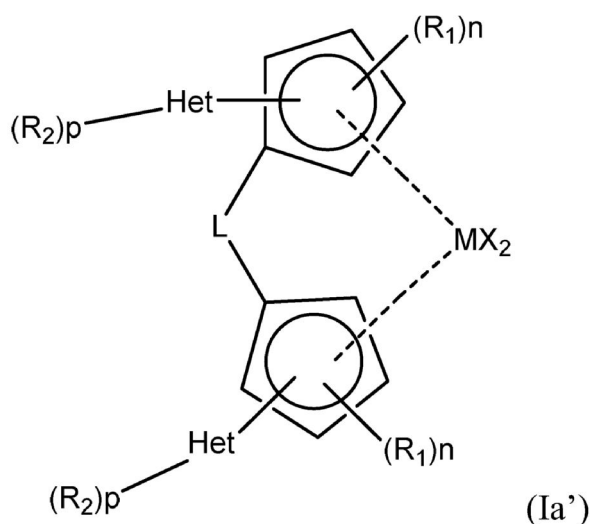
各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個のC₁~6アルキル基によって置換されていてもよい、C₁~10アルキル又はフェニル基であり；及び、

各pは、0~3である。

【0017】

他の観点から見ると、本発明は、下記の式(Ia')のメタロセン錯体を提供する。

【化6】



ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

Lは、(RdRe)Si基であり；

Rdは、C₁~10アルキル基であり；

Reは、C₂~10アルケニル基であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R₁は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個のC₁~6アルキル基によって置換されていてもよい、C₁~10アルキル基、C₁~10アルコキシ、ベンジル、ベンジロキシ、フェニル基、又は1~3個のC₁~6アルキル基によって置換されていてもよいフェニロキシ基であり；及び／又は、

2つの隣接基R¹基は、それらが結合している原子と一緒に、更なる環を形成して、例えば、Cp環と一緒にインデニル環を形成し、該更なる環は4つの基R₃によって置換されていてもよく；

各R₃は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びC₁~10アルキル基、C₁~10アルコキシ基、又は1~3個のC₁~6アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；

各nは0~3であり；

各R₂は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びC₁~10アルキル基、C₁~

10 アルコキシ基、又は-Si(R)₃基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1～3個のC₁～₆アルキル基によって置換されていてもよい、C₁～₁₀アルキル又はフェニル基であり；及び、

各pは、0～3である。

【0018】

他の観点から見ると、本発明は、スラリー相工程及び気相工程を含むプロセスにおいて、多峰性エチレンポリマーを調製する為の、本明細書において上記されたメタロセン触媒の使用方法を提供する。

【0019】

定義

10

【0020】

発明の詳細な説明の全体を通して、下記の定義が使用される。

【0021】

語「分子量」は、本明細書において、特に言及されない限り、重量平均分子量M_wを云う為に使用される。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明は、多峰性ポリエチレンポリマーを調製する方法、及び或る新規なメタロセン錯体、及びそれから作られた触媒に関する。

【0023】

20

メタロセン錯体

本発明の方法において使用されるメタロセン触媒錯体は、対称又は非対称のいずれかでありうる。「非対称」は、該メタロセンを形成する2つのリガンドが異なることを単に意味し、すなわち、各リガンドは化学的に異なる1セットの置換基を持つ。語「対称的」は、該メタロセン錯体中の2つのリガンドが同じであること、すなわち、それらは同じ置換パターンを有することを意味する。

【0024】

本発明のメタロセン触媒錯体は、メソ若しくはラセミ又はそれらの混合物でありうる。しかしながら、本発明のメタロセン触媒錯体は、それらのアンチ配置にあるキラルな、ラセミの架橋されたビスシクロペンタジエニルメタロセン錯体であることが好ましい。該メタロセン錯体は、C₂対称性又はC₁対称性でありうる。該メタロセン錯体がC₁対称性である場合、それらは、リガンドの周辺ではなく、金属中心のすぐ近くでC₂対称性を維持する故に、疑似C₂対称性を依然として維持する。それら化学の性質により、該錯体の合成の間に、メソ形とラセミ体とのエナンチオマー対（C₂対称性錯体の場合）又はアンチエナンチオマーとシンエナンチオマーとの対（C₁対称性複合体の場合）の両方が形成される。本発明の目的の為に、ラセミ体のアンチ形は、2つのリガンドがシクロペンタジエニル-金属-シクロペンタジエニル面に関して反対方向に位置していることを意味し、一方、ラセミ体のシン形は、2つのリガンドがシクロペンタジエニル-金属-シクロペンタジエニル面に関して同じ方向に位置していることを意味する。

30

【0025】

本明細書における式は、特に断らない限り、シス配置とアンチ配置との両方をカバーすることが意図されている。好ましいメタロセン触媒錯体は、アンチ配置にあるか、又はラセミである。

40

【0026】

本発明のメタロセン触媒は、ラセミ異性体に加えて、幾つかのメソ異性体又はシン異性体を含みうる。該メタロセン錯体の合成の性質上、これらは混合物として製造されうる。そのような混合物には、最大60モル%のメソ異性体、従って最小40モル%のrac異性体が存在しうる。

【0027】

しかしながら、ラセミ異性体の含有量が、該錯体の全体としての重量に対して、50モ

50

ル1%以上、例えば60モル%以上、特に70モル%以上、理想的には90モル%以上、であることが好ましい。

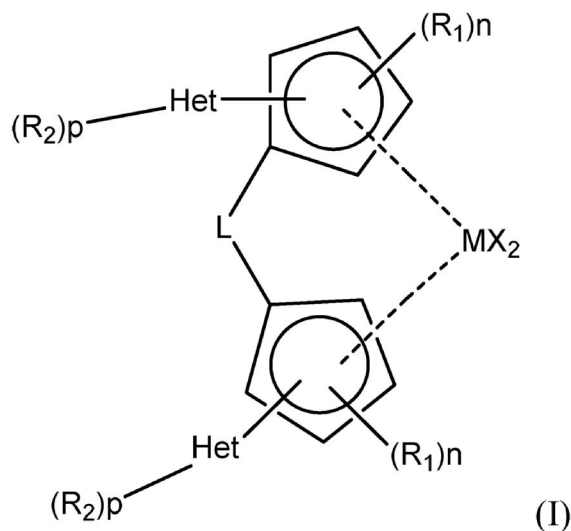
【0028】

本発明のメタロセン触媒錯体は好ましくは、ラセミ-アンチ異性体を含む。それ故に、理想的には、該メタロセン触媒錯体の少なくとも95モル%、例えば少なくとも98モル%、特に少なくとも99モル%、がラセミ-アンチ異性体形である。

【0029】

本発明のメタロセン触媒錯体において、下記の優先順位が適用される。本発明の錯体は、下記の式(I)の構造を有しうる。

【化7】



ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R₁は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1～3個のC₁～₆アルキル基によって置換されていてもよい、C₁～₁₀アルキル基、C₁～₁₀アルコキシ、ベンジル、ベンジルオキシ、フェニル基、又は1～3個のC₁～₆アルキル基によって置換されていてもよいフェニルオキシ基であり；及び／又は、

2つの隣接基R¹基は、それらが結合している原子と一緒にあって、更なる環を形成して、例えば、Cp環と一緒にインデニル環を形成し、該更なる環は4つの基R₃によって置換されていてもよく；

各R₃は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びC₁～₁₀アルキル基、C₁～₁₀アルコキシ基、又は1～3個のC₁～₆アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；

各nは0～3であり；

各R₂は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びC₁～₁₀アルキル基、C₁～₁₀アルコキシ基、又は-Si(R)₃基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1～3個のC₁～₆アルキル基によって置換されていてもよい、C₁～₁₀アルキル又はフェニル基であり；及び、

各pは、0～3である。

【0030】

下記の好ましい選択肢が、本明細書における全ての一般式に適用される。

【0031】

Mは好ましくは、Zr又はHf、より好ましくはZr、である。

【0032】

各Xは独立して、シグマドナーリガンドである、従って、各Xは、同じであってもよく又は異なってもよく、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、直鎖又は分岐の、環状又は非環状のC₁~20-アルキル、又はC₁~20-アルコキシ基、C₆~20-アリール基、C₇~20-アルキルアリール基、又はC₇~20-アリールアルキル基である。

【0033】

1つの実施態様において、X基は、トリヒドロカルビルシリル、C₁~10-アルコキシ、C₁~10アルコキシ-C₁~10-アルキル、又はアミド基でありうる。

10

【0034】

語「ハロゲン」は、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基及びヨード基、好ましくはクロロ基、を包含する。

【0035】

関心のあるアミド基は、-NH₂、-NHC₁~6アルキル、又は-N(C₁~6アルキル)₂である。

【0036】

より好ましくは、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁~6-アルキル、C₁~6-アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基である。

【0037】

なおよび好ましくは、各Xは独立して、ハロゲン原子、直鎖又は分岐のC₁~4-アルキル又はC₁~4-アルコキシ基、フェニル基又はベンジル基である。

20

【0038】

より好ましくは、各Xは独立して、塩素原子、ベンジル、シクロヘキシル、又はメチル基である。

【0039】

好ましくは、両方のX基が同じである。

【0040】

両方のX基の為に最も好ましい選択肢は、2つの塩素原子、2つのメチル基又は2つのベンジル基である。

30

【0041】

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく架橋である。2つのリガンド間には1~2個の骨格連結性原子があり、例えば、リガンド-C-リガンド（1つの骨格原子）又はリガンド-Si-Si-リガンド（2つの骨格原子）のような構造である。

【0042】

架橋性原子は、他の基を有していてもよい。例えば、好適な架橋性リガンドLは、-R'₂C-、-R'₂C-CR'₂-、-R'₂Si-、-R'₂Si-SiR'₂-、-R'₂Ge-から選択され、ここで、各R'は独立して、水素原子、又は元素周期表の第14~第16族の1以上のヘテロ原子若しくはフッ素原子を含んでいてもよいC₁~C₂₀-ヒドロカルビル基であり、又は任意的に、2つのR'基が一緒になって環を形成してもよい。1つの実施態様において、R'は、1~10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された1~10個の炭素原子を有するアルキルでありうる。

40

【0043】

語「周期表の第14~第16族に属するヘテロ原子」は例えば、Si、N、O又はSを包含する。

【0044】

好ましくは、Lは、-R'₂Si-、エチレン又はメチレンである。

【0045】

式-R'₂Si-において、各R'は独立して、好ましくは、C₁~C₂₀-ヒドロカルビル基である。それ故に語「C₁~20-ヒドロカルビル基」は、C₁~20-アルキル、C₂~20-アルケニ

50

ル、 $C_2 \sim 20$ -アルキニル、 $C_3 \sim 20$ -シクロアルキル、 $C_3 \sim 20$ -シクロアルケニル、 $C_6 \sim 20$ -アリール基、 $C_7 \sim 20$ -アルキルアリール基、又は $C_7 \sim 20$ -アリールアルキル基、又は勿論、これらの基の組み合わせ、例えば、アルキルによって置換されたシクロアルキル、を包含する。特に断らない限り、好ましい $C_1 \sim 20$ -ヒドロカルビル基は、 $C_1 \sim 20$ -アルキル、 $C_2 \sim 20$ -アルケニル、 $C_4 \sim 20$ -シクロアルキル、 $C_5 \sim 20$ -シクロアルキル-アルキル基、 $C_7 \sim 20$ -アルキルアリール基、 $C_7 \sim 20$ -アリールアルキル基、又は $C_6 \sim 20$ -アリール基である。

【0046】

1つの実施態様において、式- R'_2Si -は、シラシクロアルカンジイル、例えば、シラシクロブタン、シラシクロペンタン又は9-シラフルオレンを表す。

10

【0047】

1つの実施態様において、Lは $(R_dRe)Si$ であり、及び R_d は、 $C_1 \sim 10$ アルキル基、 $C_5 \sim 10$ -シクロアルキル、ベンジル又はフェニルであり、及び Re は $C_2 \sim 10$ アルケニルであり、例えば、Lは $(R_dRe)Si$ であり、及び R_d は、 $C_1 \sim 4$ アルキル基、シクロヘキシル、ベンジル又はフェニルであり、及び Re は $C_4 \sim 8$ アルケニルである。誤解を避ける為に、 $(R_dRe)Si$ 基において、 R_d 基及び Re 基は、Si原子原子に結合する。

【0048】

1つの実施態様において、各 R' は異なる。1つの R' が、 $C_1 \sim 10$ アルキル基、例えば $C_1 \sim 4$ アルキル基、特にメチル、である場合に、1つの R' は $C_6 \sim 10$ アルケニル基、例えば $C_4 \sim 8$ アルケニル基、であることが好ましい。二重結合が、Si架橋から離れたアルケニル基の末端に位置することが好ましい。最も好ましくは、該架橋は、 $=Si(CH_3)(-CH_2CH_2CH_2CH=CH_2)$ である。

20

【0049】

好ましくは、両方の R' 基は同じである。 R' が $C_1 \sim C_{10}$ -ヒドロカルビル、又は1~10個の炭素原子を有するアルコキシによって置換された1~10個の炭素原子を有するアルキルが好ましい。好ましい R' 基は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、tert-ブチル、イソブチル、 $C_2 \sim 10$ アルケニル、 $C_3 \sim 8$ -シクロアルキル、シクロヘキシルメチル、フェニル、又はベンジルであり、より好ましくは、各 R' は独立して、 $C_6 \sim C_{10}$ -アルキル、 $C_2 \sim 10$ アルケニル、 $C_5 \sim 6$ -シクロアルキル基又はフェニル基であり、最も好ましくは、両方の R' がメチルであり、又は1方がメチルであり且つ他方がシクロヘキシルである。最も好ましくは、該架橋は $-Si(CH_3)_2-$ である。

30

【0050】

複数のHet基は、同じであってもよく又は異なってもよく、好ましくは同じである。Het基は、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基である。Nが環中に存在する場合、該環の構造に依存して、Het基は、H、又は $C_1 \sim 6$ アルキル基を有する。

【0051】

好ましくは、Het基は単環式である。好ましくは、Het基は複素芳香環である。好ましくは、Het基は、単環式の複素芳香族基である。好ましくは、Het基は、5員若しくは6員の複素芳香環、又は又はヘテロ環構造である。

40

【0052】

好ましいHet基は、フラニル、テトラヒドロフラニル、チオフェニル、ピリジル、ピペリジニル、又はピロールを包含する。

【0053】

Het環にヘテロ原子が1つあることが好ましい。そのヘテロ原子がO又はS、好ましくはO、であることが好ましい。Hetがフラニルであることが最も好ましい。Het基からシクロペンタジエニル環への連結が、ヘテロ原子に隣接する炭素上にあることが好ましい。Cp基からHet環への連結が、リンカーLに隣接する炭素上にあることが好ましい。

【0054】

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個の $C_1 \sim 6$ アルキル

50

基によって置換されていてもよい、 $C_1 \sim 10$ アルキル基、 $C_1 \sim 10$ アルコキシ、ベンジル、ベンジルオキシ(すなわち、OBz)、 $C_6 \sim 10$ アリール、 $C_6 \sim 10$ アリール、フェニル基、又は、1~3個の $C_1 \sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいO-Ph基であり；

及び／又は

2つの隣接基 R_1 基は、それらが結合している原子と一緒にあって、更なる環を形成して、例えば、Cp環と一緒にインデニル環を形成し、該更なる環は4つの基 R_3 によって置換されていてもよい。

【0055】

しかしながら、縮合環が存在せず、リガンドが2つのシクロペンタジエニル環を含むことが好ましい。

【0056】

各 R_1 は好ましくは、1~3個の $C_1 \sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1 \sim 6$ アルキル基、 $C_1 \sim 6$ アルコキシ、ベンジル、フェニル基である。

【0057】

より好ましくは、 R_1 は、 $C_1 \sim 6$ アルキル基、例えば、メチル、エチル又はtert-ブチル基、である。

【0058】

1つの実施態様において、 R_1 は、直鎖の $C_1 \sim 6$ アルキル基である。

【0059】

添え字「n」は好ましくは、1又は2であり、すなわち、該環が置換されていることが好ましい。nが2である場合、 R_1 はメチルであることが好ましい。nが1である場合、 R_1 はt-Buであることが好ましい。

【0060】

n=2の場合、 R_1 基は好ましくは、隣接している。n=2の場合、 R_1 基は好ましくは、架橋Lと次の炭素原子に隣接する炭素原子に結合している。

【0061】

n=1の場合、 R_1 基は好ましくは、リンカーL又はHet基と隣接しない。

【0062】

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1 \sim 10$ -アルキル基、 $C_1 \sim 10$ -アルコキシ基、又は-Si(R)₃基である。 R_2 が-Si(R)₃基であることが好ましい。

【0063】

各Rは独立して、1~3個の $C_1 \sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1 \sim 6$ アルキル基又はフェニル基である。従って、各R基が同じであってもよく又は異なってもよい。

【0064】

R基は好ましくは、フェニル、又は $C_1 \sim 4$ アルキル、特にメチル又はフェニル、である。1つの実施態様において、一方のRはフェニルであり、他方のR基は $C_1 \sim 4$ アルキル、例えばメチル、である。他の実施態様において、全てのR基が $C_1 \sim 4$ アルキル基である。-SiPhMe₂又はSiMe₃を使用することが好ましい。

【0065】

pが0又は1であることが好ましく、より好ましくはp=1である。

【0066】

pが0以外の場合、 R_2 の置換基は好ましくは、ヘテロ原子に隣接する炭素原子上にある。 R_2 基が、Cp環への連結として同じ炭素原子に結合していないことが好ましい。Het基がフラニルである場合、Het環がO(酸素原子)に隣接する2つの炭素原子を介してCp環及びHet基(存在する場合)に連結されていることが好ましい。

【0067】

本発明において使用する錯体は好ましくは、下記の式(II)のものである。

10

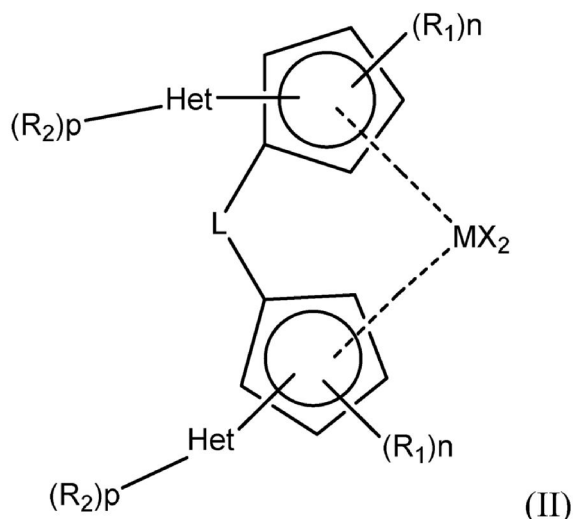
20

30

40

50

【化 8】



10

ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

20

Lは、 $-R'_2C-$ 、又は $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 R' は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 10$ アルキル基、 $C_1\sim 10$ アルコキシ、ベンジル、ベンジロキシ、フェニル基、又は1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニロキシ基であり；及び／又は、

2つの隣接基 R^1 基は、それらが結合している原子と一緒に、更なる環を形成して、例えば、Cp環と一緒にインデニル環を形成し、該更なる環は4つの基 R_3 によって置換されていてもよく；

30

各 R_3 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、又は1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基であり；

各nは0～3であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 10$ アルキル基、 $C_1\sim 10$ アルコキシ基、又は $-Si(R)_3$ 基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 10$ アルキル又はフェニル基であり；及び、

各pは、0～3である。

40

【0068】

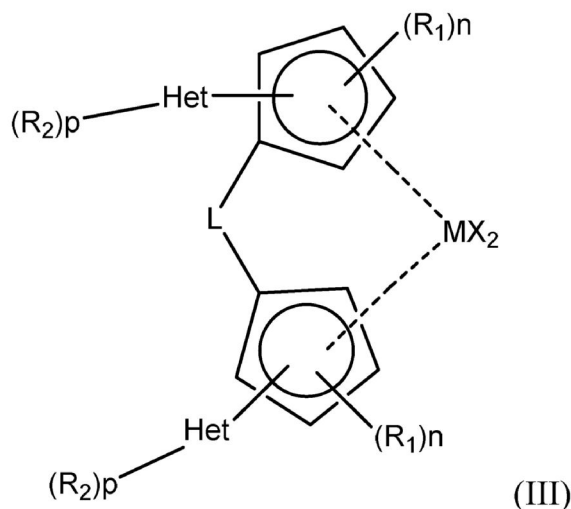
理想的には、式(II)において R_1 は、直鎖の $C_1\sim 6$ アルキル基である。

【0069】

本発明において使用する錯体は好ましくは、下記の式(III)のものである。

50

【化 9】



10

20

30

40

50

ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

Lは、 $-R'_2C-$ 、又は $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 R' は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 10$ アルキル基、 $C_1\sim 10$ アルコキシ、ベンジル、ベンジルオキシ、フェニル基、又は1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニルオキシ基であり；

各nは0～3であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、又は $-Si(R)_3$ 基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 6$ アルキル又はフェニル基であり；及び、

各pは、0～3である。

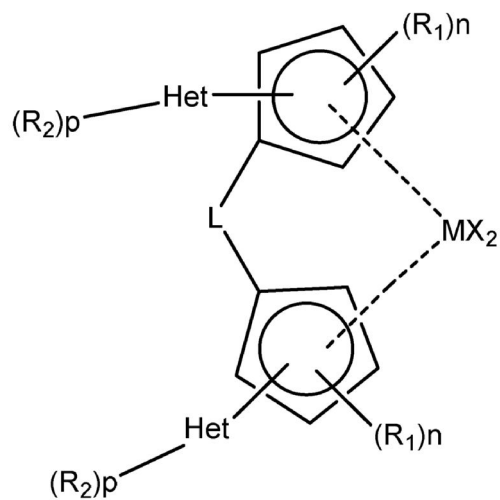
【0070】

理想的には、式(III)において、 R_1 は、直鎖の $C_1\sim 6$ アルキル基である。

【0071】

本発明において使用する錯体は好ましくは、下記の式(IV)のものである。

【化 1 0】



(IV)

10

ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式の複素芳香族基であり；

20

Lは、 $-R'_2C-$ 、又は $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 R' は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 6$ アルキル基、又は $C_1\sim 6$ アルコキシ基であり；

各nは0～3であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、又は $-Si(R)_3$ 基であり；

各Rは独立して、1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 6$ アルキル又はフェニル基であり；及び、

30

各pは、0～3である。

【0 0 7 2】

理想的には、式(IV)において、 R_1 は、直鎖の $C_1\sim 6$ アルキル基である。

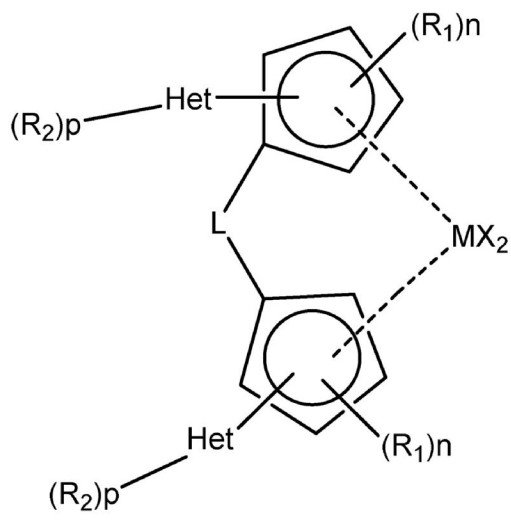
【0 0 7 3】

本発明において使用する錯体は好ましくは、下記の式(V)のものである。

40

50

【化 1 1】



10

ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

各Hetは独立して、O又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

20

Lは、 $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 R' は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 6$ アルキル基、又は $C_1\sim 6$ アルコキシ基であり；

各nは、1～2であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、又は $-Si(R)_3$ 基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 10$ アルキル基又はフェニル基であり；及び、

30

各pは0～1である。

【0 0 7 4】

理想的には、式(V)において、 R_1 は、直鎖の $C_1\sim 6$ アルキル基である。

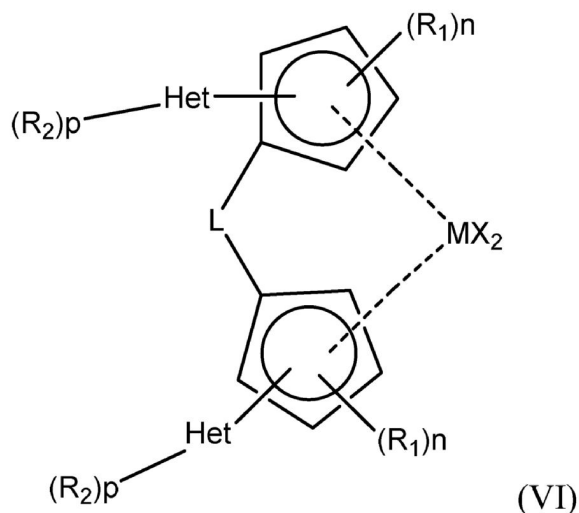
【0 0 7 5】

本発明において使用する錯体は好ましくは、下記の式(VI)のものである。

40

50

【化 1 2】



10

20

30

40

50

ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

各Hetは独立して、O又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

Lは、 $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 R' は独立して、 $C_1\sim 10$ アルキル、 $C_3\sim 8$ シクロアルキル、又は $C_2\sim 10$ アルケニルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 6$ アルキル基であり；

各nは、1～2であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $-Si(R)_3$ 基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 10$ アルキル基又はフェニル基であり；及び、各pは0～1である。

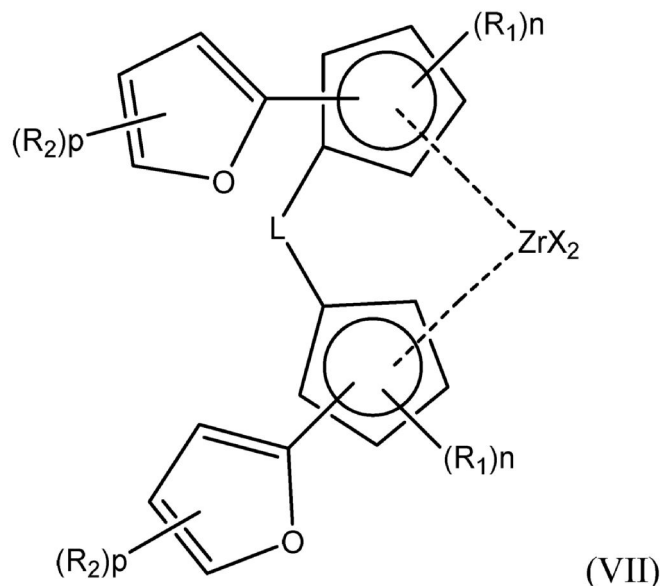
【0076】

理想的には、式(VI)において、 R_1 は、直鎖の $C_1\sim 6$ アルキル基である。

【0077】

本発明において使用する錯体は好ましくは、下記の式(VII)のものである。

【化 1 3】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

20

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり、例えば、 $-R'_2Si-$ 、でありここで、各 R' は独立して、1~10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 6$ アルキル基であり；

各nは0~3であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 6$ アルキル基、又は $-Si(R)_3$ 基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 10$ アルキル基又はフェニル基であり；及び、

30

各pは、0~3である。

【0078】

理想的には、式(VII)において、 R_1 は、直鎖の $C_1\sim 6$ アルキル基である。

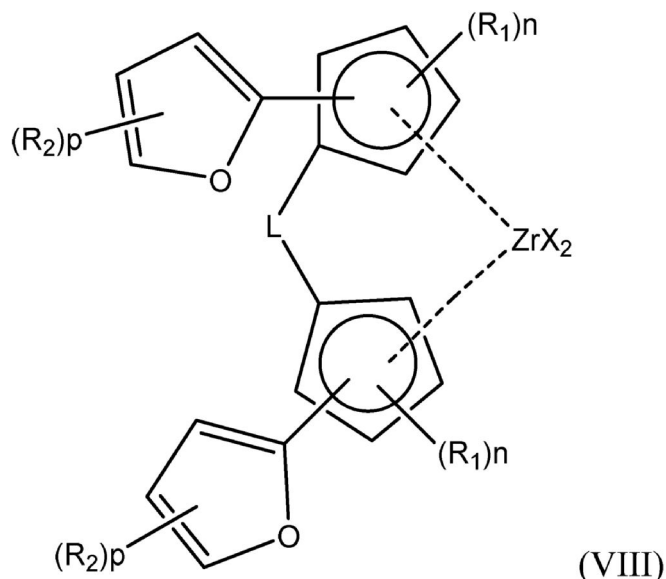
【0079】

本発明において使用する錯体は好ましくは、下記の式(VIII)のものである。

40

50

【化 1 4】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

20

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり、例えば、 $-R'_2Si-$ 、であり、ここで、各 R' は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 6$ アルキル基であり；
各nは、1～2であり；

R_2 は、 $-Si(R)_3$ アルキル基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 10$ アルキル基又はフェニル基であり；

30

各pは1である。

【0080】

理想的には、式(VIII)において、 R_1 は、直鎖の $C_1\sim 6$ アルキル基である。

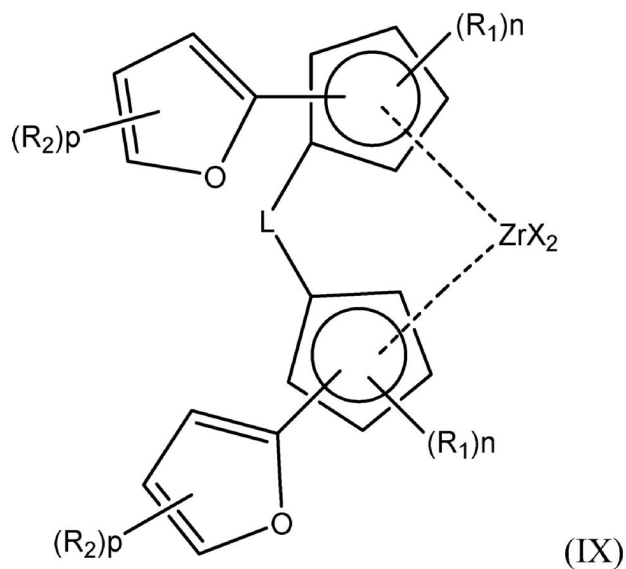
【0081】

本発明において使用する錯体は好ましくは、下記の式(IX)、例えば下記の式(IX')、のものである。

40

50

【化 1 5】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

20

Lは、 Me_2Si- 又は $(Me)C_{2\sim 10}$ -アルケニルSiであり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 6$ アルキル基、例えばメチル又はt-Buであり；

各nは、1～2であり；

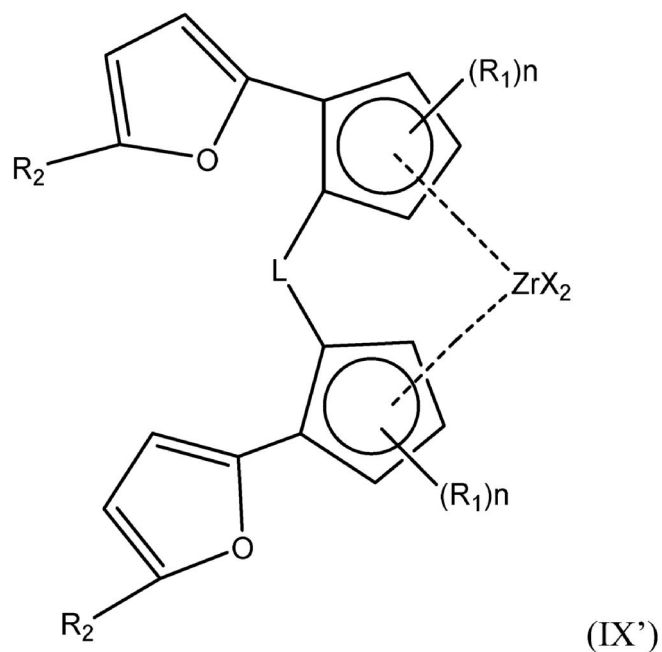
R_2 は、 $-Si(R)_3$ アルキル基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 6$ アルキル基又はフェニル基であり；

各pは1である；

【化 1 6】

30



40

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水

50

素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

Lは、 Me_2Si -又は $(Me)C_2\sim 10$ -アルケニルSiであり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 6$ アルキル基、例えばメチル又はt-Buであり；

各nは、1～2であり；

R_2 は、 $-Si(R)_3$ アルキル基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 6$ アルキル基又はフェニル基である。

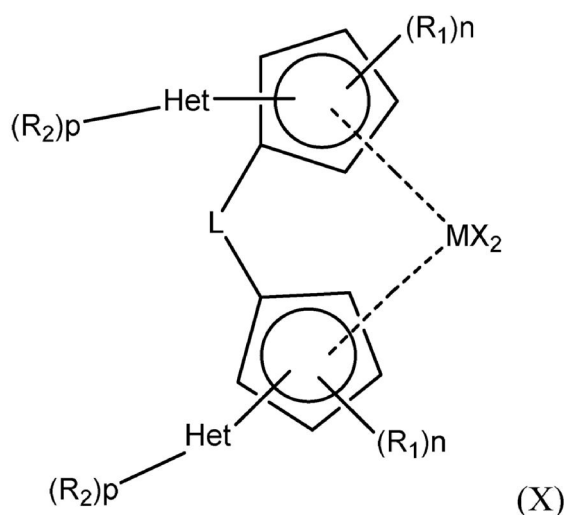
【0082】

理想的には、式(XI又はXI')において、Rは、直鎖の $C_1\sim 6$ アルキル基である。

【0083】

或る錯体は、前述されているように新規である。好ましい新規な錯体は、下記の式(X)、例えば下記の式(X')、のものである。

【化17】



ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり、例えば $-R'_2Si-$ 、であり、ここで、各 R' は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 10$ アルキル基であり；

各nは、1～3であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $-Si(RaRbRc)$ 基であり；

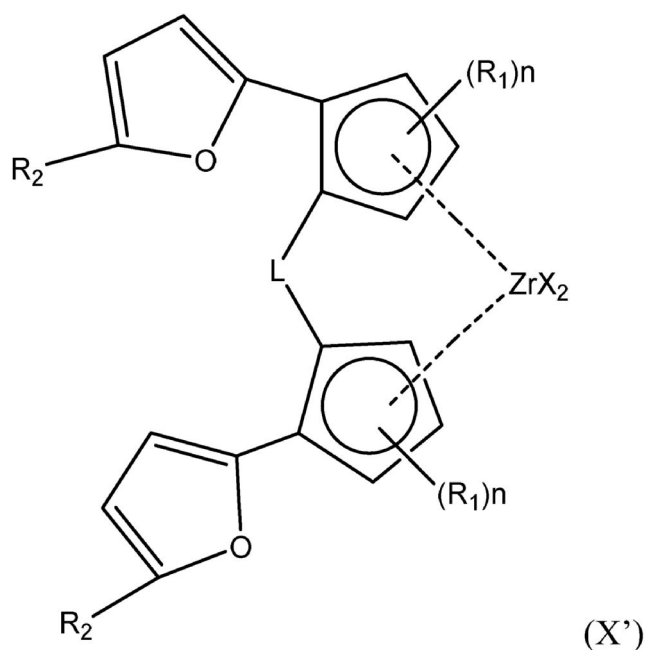
Ra は、 $C_1\sim 6$ アルキルであり；

Rb は、 $C_1\sim 6$ アルキルであり；

Rc は、1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、フェニル基であり；及び、

各pは1～3である；

【化 1 8】



10

20

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり、例えば $-R'_2Si-$ 、であり、ここで、各 R' は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 10$ アルキル基であり；

30

各nは、1～3であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $-Si(RaRbRc)$ 基であり；

Raは、 $C_1\sim 6$ アルキルであり；

Rbは、 $C_1\sim 6$ アルキルであり；

Rcは、1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよいフェニル基である。

【0084】

理想的には、式(X又はX')におけるRは、直鎖の $C_1\sim 6$ アルキル基である。

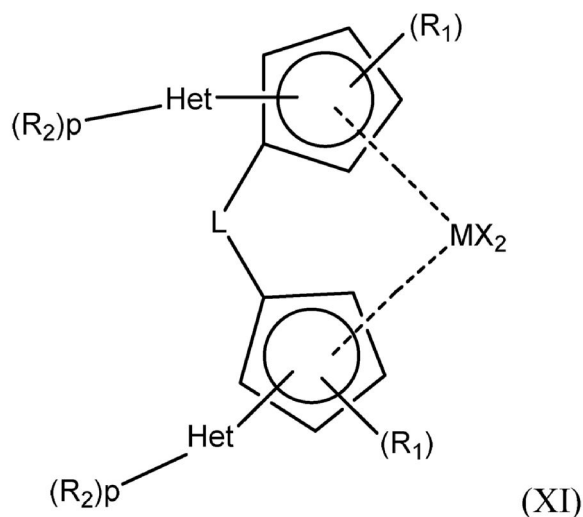
【0085】

より好ましい新規な錯体は、下記の式(XI)、例えば下記の式(XI')、のものである。

40

50

【化 1 9】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

20

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり、例えば $-R'_2Si-$ 、であり、ここで、各 R' は独立して、1~10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式の複素芳香族基であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び分岐の $C_3\sim 10$ アルキル基であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $-Si(R)_3$ 基であり；

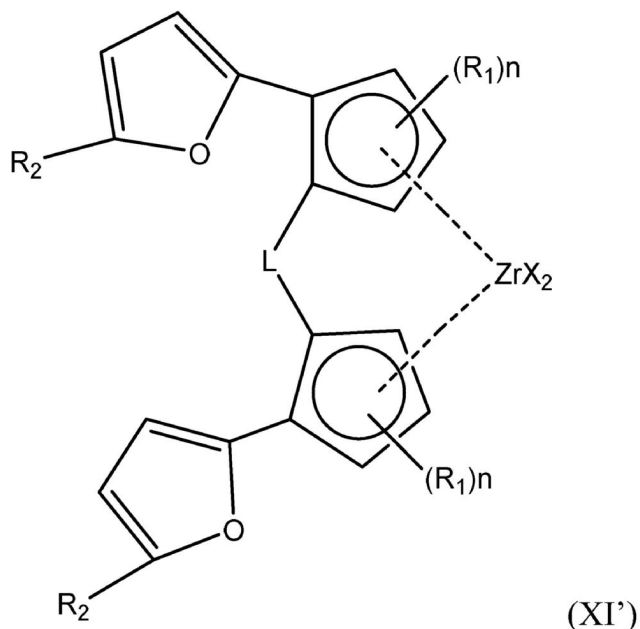
30

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 10$ アルキル基又はフェニル基であり；及び、各pは1である；

40

50

【化 2 0】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

20

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり、例えば $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 R' は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された、 $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び分岐の $C_3\sim 10$ アルキル基であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $-Si(R)_3$ 基であり；

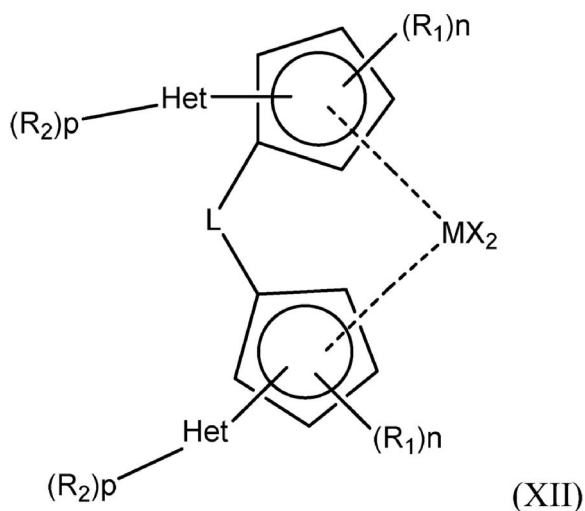
各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 10$ アルキル基又はフェニル基である。

30

【0086】

更により好ましい新規な錯体は、下記の式(XII)、例えば下記の式(XII')、のものである。

【化 2 1】



40

50

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式の複素芳香族基であり；

Lは、 $(R_dRe)Si$ 基であり；

R_d は、 $C_1\sim 10$ アルキル基であり；

Re は、 $C_2\sim 10$ アルケニル基であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 10$ アルキル基であり；

10

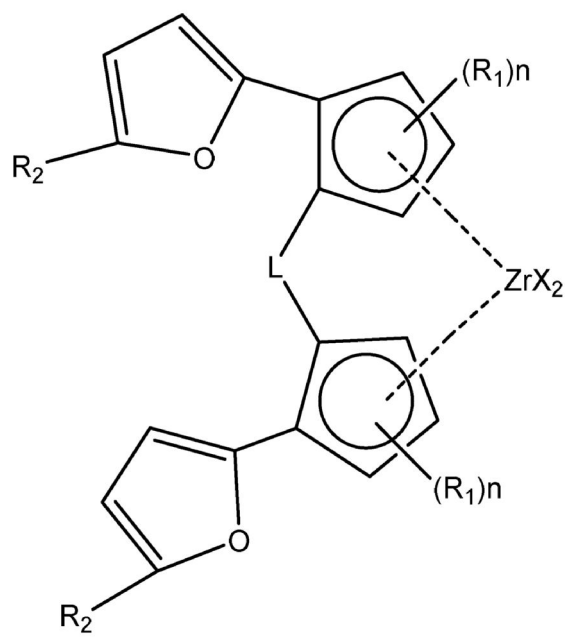
各nは、1～3であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $-Si(R)_3$ 基であり；

各Rは、1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 10$ アルキル又はフェニル基であり；及び、

各pは、0～3である；

【化22】



20

30

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

Lは、 $(R_dRe)Si$ 基であり；

40

R_d は、 $C_1\sim 10$ アルキル基であり；

Re は、 $C_2\sim 10$ アルケニル基であり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 10$ アルキル基であり；

各nは、1～3であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $-Si(R)_3$ 基であり；

各Rは、1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 10$ アルキル基又はフェニル基である。

【0087】

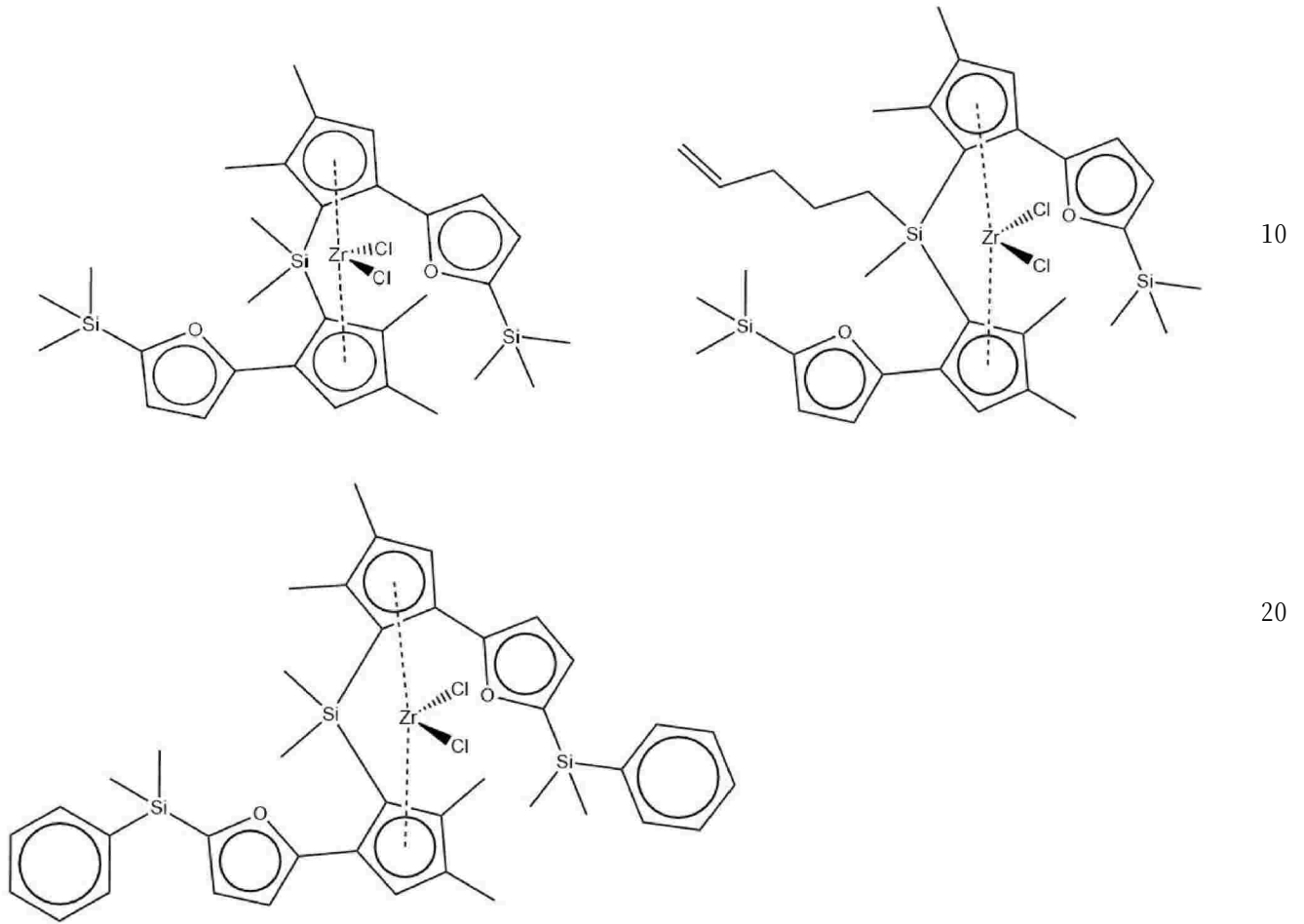
理想的には、式(XII又はXII')において、Rは、直鎖の $C_1\sim 6$ アルキル基である。

50

【 0 0 8 8 】

特に好ましい錯体は、下記のものである。

【 化 2 3 】



【 0 0 8 9 】

助触媒

30

活性化触媒種を形成する為に、通常、当技術分野において周知である助触媒を使用する必要が通常ある。

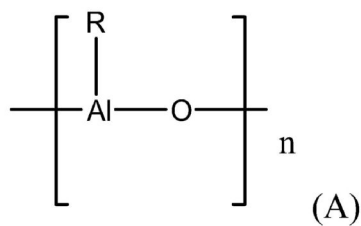
【 0 0 9 0 】

本発明に従うと、第13族元素を含有する助触媒、例えば、ホウ素含有助触媒又はAl含有助触媒、が必要とされる。アルミノキサン助触媒を上記で定義されたメタロセン触媒錯体と組み合わせることが最も好ましい。

【 0 0 9 1 】

該アルミノキサン助触媒は、下記の式(A)のものでありうる：

【 化 2 4 】



ここで、nは6～20であり、及びRは下記の意味を有する。

【 0 0 9 2 】

アルミノキサンは、有機アルミニウム化合物の部分的加水分解、例えば式 AlR_3 、 AlR_2Y 及び $Al_2R_3Y_3$ の部分的加水分解、で形成され、ここで、Rは例えば、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_5$ -アルキル若しくは $C_3 \sim C_{10}$ -シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{12}$ -アリーラルアルキル若しくはアルキルアリアル、及び／又はフェニル若しくはナフチルであり得、及びここで、Yは、水素原子、ハロゲン、好ましくは塩素原子若しくは臭素原子、又は $C_1 \sim C_{10}$ -アルコキシ、好ましくはメトキシ若しくはエトキシ、でありうる。結果として生じる酸素含有アルミノキサンは一般的に、純粋な化合物でなく、しかし、式(A)のオリゴマーの混合物である。

【0093】

好ましいアルミノキサンは、メチルアルミノキサン(MAO)である。助触媒として、本発明に従って使用される該アルミノキサンは、それらの製造の様式の為に、純粋な化合物ではない故に、本明細書の下記においてアルミノキサン溶液のモル濃度は、それらのアルミニウム含有量に基づく。

【0094】

ホウ素含有助触媒がまた、アルミノキサン助触媒と任意的に組み合わせられて使用される。関心のあるホウ素含有助触媒は、下記の式(B)のものを包含する。

【化25】



(B)

ここで、Yは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び水素原子、1～約20個の炭素原子を有するアルキル基、6～約15個の炭素原子を有するアリアル基、アルキルアリアル、アリアルアルキル、ハロアルキル若しくはハロアリアルであり、ここで、該アルキルラジカルのそれぞれが1～10個の炭素原子を有し、且つ該アリアルラジカルのそれぞれが6～20個の炭素原子を有する、又はフッ素原子、塩素原子、臭素原子若しくはヨード原子を有する。Yについての好ましい例は、フッ素原子、トリフルオロメチル、芳香族フッ素化基(aromatic fluorinated group)、例えば、p-フルオロフェニル、3,5-ジフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、3,4,5-トリフルオロフェニル及び3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニルである。好ましい選択肢は、トリフルオロボラン、トリス(4-フルオロフェニル)ボラン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボラン、トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)ボラン、トリス(ペンタ-フルオロフェニル)ボラン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボラン及び／又はトリス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ボランである。

【0095】

トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランが特に好ましい。

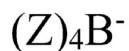
【0096】

しかしながら、ボレート、すなわち、ボレートを含有する化合物、が使用されることが好ましい。

【0097】

これらの化合物は一般的に、下記の式(C)のアニオンを含む：

【化26】



(C)

ここで、Zは、置換されていてもよいフェニル誘導体であり、ここで、該置換基はハロ-C1～6-アルキル又はハロ基である。好ましい選択肢は、フルオロ又はトリフルオロメチルである。より好ましくは、該フェニル基が、フッ素化されている。

【0098】

そのようなイオン性助触媒は好ましくは、弱く配位するアニオン(weakly-coordinating anion)、例えば、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート又はテトラキス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、である。

【0099】

好適なカチオン性対イオンは、トリフェニルカルベニウムを包含し、又はプロトン化されたアミン若しくはアニリンの誘導体、例えば、メチルアンモニウム、アニリニウム、ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、N-メチルアニリニウム、ジフェニルアンモニウム、N,N-ジメチルアニリニウム、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリ-n-ブチルアンモニウム、メチルジフェニルアンモニウム、ピリジニウム、p-ブプロモ-N,N-ジメチルアニリニウム、若しくはp-ニトロ-N,N-ジメチルアニリニウムである。

10

【0100】

本発明に従って使用されうる好ましいイオン性化合物は、下記を包含する：

トリブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、

トリブチルアンモニウムテトラキス(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キス(4-フルオロフェニル)ボレート、

N,N-ジメチル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、

N,N-ジメチルベンジ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、

20

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(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、又は、

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。

【0101】

好ましくは、下記が与えられる：

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、

N,N-ジメチル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、又は、

30

N,N-ジメチルベンジ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。

【0102】

それ故に、好ましいボレートは、トリチル、すなわちトリフェニルカルベニウムイオン、を含む。従って、 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{PhF}_5)_4$ 及びそれらの類似体の使用が特に好まれる。

【0103】

助触媒の適切な量は、当業者に周知であろう。

【0104】

好ましくは、助触媒の量は、定義されたモル比未満に達するように選択される。

【0105】

該メタロセンの金属イオンM（好ましくは、ジルコニウム）に対するホウ素(B)の供給量のモル比 ボロン/Mは、0.1：1～10：1モル/モル、好ましくは0.3：1～7：1、特に0.3：1～5：1モル/モル、の範囲にある。

40

【0106】

さらにより好ましくは、該メタロセンの金属イオン(M)（好ましくは、ジルコニウム）に対するホウ素(B)の供給量のモル比 ボロン/Mは、0.3：1～3：1である。

【0107】

該メタロセンの金属イオン(M)（好ましくは、ジルコニウム）に対する該アルミノキサンからのアルミニウムのモル比 Al/Mが、1：1～2000：1モル/モル、好ましくは10：1～1000：1、より好ましくは50：1～600：1モル/モル、の範囲にある。

50

【0108】

触媒系

【0109】

上記された該メタロセン錯体は、上記された適切な助触媒の組み合わせと一緒に使用される。

【0110】

国際公開第03/051934号パンフレットのプロトコールに従って、本発明の触媒系を固体であるが非担持の形態で使用する事が可能である。本発明の触媒系は好ましくは、固体担持された形態において使用される。使用される粒子状支持体材料は好ましくは、シリカ、無機多孔質支持体、例えば、シリカ、アルミナ、又は混合された酸化物(mixed oxide)、例えばシリカーアルミナ、であり、特にシリカ、である。

10

【0111】

シリカ支持体の使用が好ましい。

【0112】

特に好ましくは、例えば、国際公開第94/14856号パンフレット、国際公開第95/12622号パンフレット、国際公開第2006/097497号パンフレット及びヨーロッパ特許出願第EP18282666号明細書に記載されている方法に類似した方法を使用して、該錯体が粒子状支持体の孔内に付与されうよう該支持体は多孔質材料である。

【0113】

該支持体、例えばシリカ支持体、の平均粒子サイズが、10~100 μm でありうる。

20

【0114】

該支持体、例えばシリカ支持体、の平均孔サイズは10~100nmの範囲であってもよく、及び、孔体積が1~3 mL/gの範囲であってもよい。

【0115】

適切な支持体物質の例は、例えば、PQコーポレーション(PQ Corporation)によって製造及び販売されているES757、グレース(Grace)又はサンスペラ(SUNSPERA)によって製造及び販売されているSylopol 948である。

【0116】

AGCサイテック(AGC Si-Tech Co)によって製造されたDM-L-303シリカが、シラノール基含有量を最適化する為に、触媒調製において使用される前に任意に焼成される。

30

【0117】

該触媒は、支持体、例えばシリカ、の1グラム当たり5~500 μmol 、例えば10~100 μmol 、の遷移金属と、支持体、例えばシリカ、の1グラム当たり3~15 mmol のAlとを含みうる。

【0118】

一段階の触媒調製

本発明において使用する触媒を調製する為に、メタロセン錯体、助触媒及び支持体と一緒にされる必要がある。好ましい実施態様において、これら全ての成分と一緒にする方法は、単一の工程において行われる。

40

【0119】

それ故に、メタロセン錯体及び1以上の助触媒が溶媒中で、通常不活性雰囲気下で、予備コンタクトの接触時間を単に数分から数日で、-20~75 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは10~60 $^{\circ}\text{C}$ 、の温度で溶液が調製されることが好ましい。好ましい溶媒は、炭化水素、例えばトルエン及びキシレン、である。

【0120】

次に、該得られた溶液が、支持体、例えばシリカ支持体、に添加される。

【0121】

好ましくは、含浸された溶液の総体積が乾燥支持体の孔体積に近い(例えば、直下から直上の範囲)「乾燥混合法」(dry mixing)又は「孔充填法」(pore filling)又

50

は「単純湿潤法」(incipient wetness) 含浸法が使用される。

【0122】

乾燥支持体への液体添加の終了時に、混合物が泥又は懸濁物を表すように、該含浸された液体体積が該支持体の孔体積を十分に上回ることがありうる。これはあまり好ましくない。

【0123】

含浸液の添加前に、該支持体を適当な炭化水素系溶媒中に初期懸濁することがまた可能であるが、やはり、これはあまり好ましくない。

【0124】

次に、該結果として得られた粗触媒が穏やかに混合され、そして乾燥前に放置されうる。必要であれば、洗い工程が使用されることができる。

【0125】

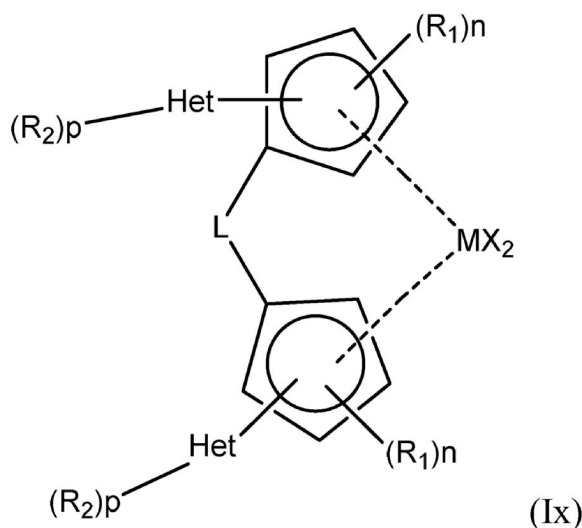
メタロセン錯体及び助触媒の溶液は好ましくは、該支持体に滴下される。接触工程は、 $-20\sim 60^{\circ}\text{C}$ の温度、理想的には $10\sim 30^{\circ}\text{C}$ の温度、で行われる。この工程はしばしば発熱する。

【0126】

従って、1つの観点から見ると、本発明は、多峰性エチレンポリマーを調製する方法であって、

(I) 固体支持体を、第13族元素の化合物と式(Ix)の、ラセミ体のメタロセン錯体とを含む助触媒の溶液と接触させて、支持された触媒を形成すること

【化27】



ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R₁は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖のC₁~10アルキル基又は直鎖のC₁~10アルコキシであり、

各nは0~3であり；

各R₂は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びC₁~10アルキル基、C₁~10アルコキシ基、又は-Si(R)₃基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個のC₁~6アルキル基によって置換されていてもよい、C₁~10アルキル基又はフェニル基であり；及び、

各pは0～3であり；

(I I) 該支持された触媒の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つのC₄～10アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第1のポリエチレン成分(例えば、低分子量の成分)を形成する第1段階の工程と、

(I I I) 該工程(I)の生成物の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つのC₄～10アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第2のポリエチレン成分(例えば、高分子量の成分)を形成する第2段階の工程と

を含む、上記の方法を提供する。

【0127】

該支持された触媒がこの一段階方法で調製される場合に、本発明者等は或る驚くべき技術的効果が観察されることを見出した。 10

・好ましいフリル置換されたメタロセン触媒の活性が、従来の非架橋ビス-Cpメタロセン触媒(同じ様式で調製される)、例えばビス(1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドに基づく非架橋ビス-Cpメタロセン触媒、と比較して、スラリー相において最大2倍、及び気相において最大5倍である。

・本発明の触媒の気相における活性が高い。

・好ましいフリル置換されたメタロセン触媒のモノマー応答は、従来の非架橋ビス-Cpメタロセン触媒(触媒の調製方法に関係なく)、例えばビス(1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドに基づく非架橋ビス-Cpメタロセン触媒(触媒の調製方法に関係なく)と比較して有意に高い。 20

・好ましいフリル置換されたメタロセン触媒の分子量能力が、はるかに高い。

・水素を用いたMFRの制御が、触媒活性を有意に低下させること無しに行われることができる。

・ポリマー粒子形態が優れている(ポリマーのかさ密度(bulk density)が良好である)。

・ポリマーの密度を有意に低減

・安定なスラリー相のキネティックプロファイル、多段方法に適している。

・コポリマー中の、相対的に低い長鎖分岐レベル。

【0128】

ここで重要なのは、モノマー感受性、分子量能力、及び全体的な多段重合化活性、更に重要であるのは、スラリー相に対する気相の活性比が決定的に高い、という組み合わせである。 30

【0129】

二段階触媒調製

第2の実施態様において、該支持体、メタロセン錯体及び助触媒の間の接触は、段階的な様式で行われる。第1の工程において、該支持体、例えばシリカ支持体、は、助触媒と接触させられる。それ故に、典型的には、溶媒中の助触媒の溶液が、溶媒中に懸濁された該支持体と接触される。関心のある溶媒、やはり炭化水素溶媒、例えばトルエン及びキシレン、である。この接触工程が行われる温度は、理想的には室温又はそれ以下、例えば-10～25℃である。いずれの工程も不活性雰囲気下で行われうる。 40

【0130】

該助触媒が該支持体に含浸された後(例えば、混合物を一定時間攪拌した後)、含浸方法を継続しながら、該系が好ましくは、少なくとも70℃に加熱され、例えば70～120℃である。しかしながら、勿論、任意の温度、例えば周囲温度、で含浸を実施することが可能である。

【0131】

含浸が完了することに応じて、次に、該系は(好ましくは依然として高められた温度で)沈降され、そして、上澄みを取り除かれる。

【0132】

次に、該含浸された支持体が更に溶媒で洗われることができ、理想的には、溶媒が除去 50

される前に、もう一度、高められた温度で洗われることができる。洗い工程は、乾燥前に、おそらく各洗い工程を前の工程よりも低い温度で実施しながら、繰り返されることができる。

【0133】

次に、該結果として得られた乾燥含浸支持体（以降、活性化された支持体、例えば SiO_2/MAO ）が、メタロセン錯体と接触される。これは溶液として便利に提供され、理想的には含浸された支持体の製造において使用された同じ溶媒で提供される。該メタロセン錯体が支持体に含浸された後、該溶媒が除かれて、乾燥触媒が残る。

【0134】

二段階方法のいずれかの工程において、該含浸された溶液の総体積が乾燥支持体又は活性化された乾燥支持体の孔体積に近い（例えば、直下から直上の範囲）「乾燥混合法」又は「孔充填法」又は「単純湿潤法」含浸法が使用されることが可能である。この「乾燥混合法」は、二段階触媒調製方法工の第2工程において使用されることが特に好ましい。

【0135】

該二段階触媒調製の第2工程において、液体添加工程の終了時に、混合物が泥又は懸濁物を表すように、該含浸された液体体積が該支持体の孔体積を十分に上回ることが可能である。これはあまり好ましくない。

【0136】

該活性化された支持体を使用される二段階触媒調製の第2工程において、含浸液の添加前に、該支持体を適切な炭化水素溶媒中に初期懸濁することがまた可能であるが、やはり、これはあまり好ましくない。

【0137】

洗い工程が再び使用されることができる。この第2工程は、 $-10\sim 90^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20\sim 60^\circ\text{C}$ 、の温度で行われうる。

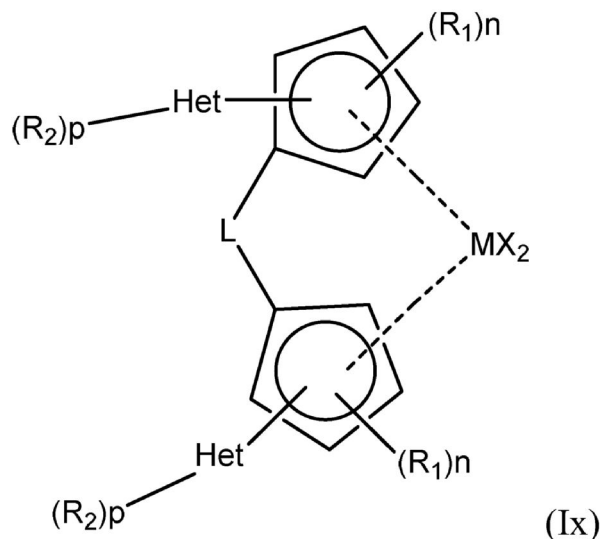
【0138】

従って、1つの観点から見ると、本発明は、多峰性ポリエチレンポリマーを調製する方法であって、

(I) 固体支持体を、第13族元素の化合物と式(Ix)の、ラセミ体のメタロセン錯体を含む助触媒の溶液と接触させて、支持された触媒を形成すること

(II) 該助触媒を含浸された支持体を、式(Ix)の、ラセミ体のメタロセン錯体と接触させて、支持された触媒を形成すること

【化28】



ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単

環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R₁は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖のC₁~₁₀アルキル基又は直鎖のC₁~₁₀アルコキシであり、

各nは0~3であり；

各R₂は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びC₁~₁₀アルキル基、C₁~₁₀アルコキシ基、又は-Si(R)₃基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個のC₁~₆アルキル基によって置換されていてもよい、C₁~₁₀アルキル基又はフェニル基であり；及び、

各pは、0~3である；

(III) 該支持された触媒の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つのC₄~₁₀アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第1のポリエチレン成分(例えば、低分子量の成分)を形成する第1段階の工程と、

(IV) 該工程(I)の生成物の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つのC₄~₁₀アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第2のポリエチレン成分(例えば、高分子量の成分)を形成する第2段階の工程と

を含む、上記の方法を提供する。

【0139】

該支持された触媒がこの有意に異なる二段階方法で調製される場合に、本発明者等は或る驚くべき技術的効果が観察されることを見つけた。

・活性が、或る事象の場合に、従来の非架橋ビス-Cpメタロセン触媒(同じ様式で調製される)、例えばビス(1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドに基づく非架橋ビス-Cpメタロセン触媒、と比較して、スラリー相において2倍、及び気相において最大5倍である。

・本発明の触媒の気相における活性が高い。

・モノマー応答は、従来の非架橋ビス-Cpメタロセン触媒(触媒の調製方法に関係なく)、例えばビス(1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドに基づく非架橋ビス-Cpメタロセン触媒(触媒の調製方法に関係なく)と比較して有意に高い。

・本発明の触媒の分子量能力が、はるかに高い。

・活性を有意に低下させること無しに、水素を用いた分子量を制御することが可能である。

・ポリマー粒子形態が優れている。

・該方法により、より低密度のポリマーを調製することが可能である。

・多段方法に適した安定なスラリー相のキネティックプロファイル。

・コポリマー中の長鎖分岐が相対的に少ない。

【0140】

ここで重要なのは、モノマー感受性、分子量能力、及び全体的な多段重合化活性、更に重要であるのは、気相とスラリー相との活性比が高い、という組み合わせである。

【0141】

多峰性ポリエチレンポリマー

本発明は、多峰性ポリエチレンホモポリマー又はコポリマーの調製に関する。多峰性エチレンホモポリマー又はコポリマーの密度は、900~980kg/m³でありうる。

【0142】

多峰性ポリエチレンポリマーがコポリマーであることが好ましい。より好ましくは、多峰性ポリエチレンコポリマーは、LLDPEである。それは、905~940kg/m³、好ましくは910~935kg/m³、より好ましくは915~930kg/m³、特に916~928kg/m³、の密度を有しうる。1つの実施態様において、910~928kg/m³が好ましい。本明細

10

20

30

40

50

書において、語「LLDPE」は、直鎖状低密度ポリエチレンを意味する。本発明において使用するLLDPEは、多峰性である。

【0143】

語「多峰性」は、MFRに関して多峰性であるポリマーを包含し、それ故に、二峰性ポリマーをまた包含する。語「多峰性」はまた、「コモノマー分布」に関して多峰性を意味しうる。

【0144】

通常、少なくとも2つのポリエチレン画分を含むポリマーは、異なる重合化条件下で製造され、画分の（重量平均）分子量及び分子量分布が異なることから、「多峰性」（multimodal）と云われる。接頭語の「多」（multi）は、ポリマー中に存在する異なるポリマー画分の数に関する。従って、例えば、語「多峰性ポリマー」は、2つの画分からなる所謂「二峰性」（bimodal）ポリマーを包含する。多峰性ポリマー、例えばLLDPE、の分子量分布曲線、すなわち分子量の関数としてのポリマー重量画分のグラフの外観、は、個々の画分についての曲線と比較して、2以上の極大を示すか、又は少なくとも明確に広がっていることがある。最終的なMWD曲線は、幅が広く（broad）、串刺しになっていたり（skewered）、又はショルダー（shoulder）を示したりすることがしばしばある。

10

【0145】

理想的には、本発明の多峰性ポリマーの分子量分布曲線は、2つの別個の極大を示すであろう。代替的には、該ポリマー画分は、同様のMFRを有し、並びにコモノマー含有量において二峰性である。少なくとも2つのポリエチレン画分を含むポリマーは、異なる重合化条件で製造され、結果として、画分の異なるコモノマー含有量がまた、「多峰性」として云われる。

20

【0146】

例えば、ポリマーが、直列に連結された反応器を使用し並びに各反応器において異なる条件を使用して、逐次の多段方法において製造される場合、異なる反応器において製造されたポリマー画分は、それら独自の分子量分布及び重量平均分子量を有する。そのようなポリマーの分子量分布曲線が記録される場合、これらの画分の個別の曲線は、結果として得られるポリマー製品全体の為の分子量分布曲線に重ね合わされ、通常、2以上の個別の極大値を有する曲線が得られる。

30

【0147】

在りうる多峰性ポリマーにおいて、低分子量成分（lower molecular weight component）（LMW）及び高分子量成分（higher molecular weight component）（HMW）が存在しうる。LMW成分は、高分子量成分よりも低い分子量を有する。この差は好ましくは、少なくとも5000g／モルである。

【0148】

本発明において使用する多峰性ポリエチレンポリマーは好ましくは、少なくとも1つのC₄~10-コモノマーを含む。コモノマーは、HMW成分（又は、第2の成分）若しくはLMW成分（又は、第1の成分）又はその両方に存在しうる。以降、語「LMW／HMW成分」を使用するが、記載された実施態様は、第1の成分及び第2の成分夫々に適用される。

40

【0149】

HMW成分が少なくとも1つのC₄~10-コモノマーを含むことが好ましい。次に、LMW成分は、エチレンホモポリマーであってもよく、又は少なくとも1つのC₄~10-コモノマーを含んでいてもよい。1つの実施態様において、多峰性ポリエチレンポリマーは、単一のコモノマーを含む。好ましい実施態様において、多峰性ポリエチレンポリマーは、少なくとも2つの、例えば正確に2つのC₄~10-コモノマー、を含む。

【0150】

1つの実施態様において、多峰性ポリエチレンポリマーはターポリマーであり、並びに少なくとも2つのC₄~10-コモノマーからなる。そのシナリオにおいて、HMW成分はコポリマー成分又はターポリマー成分であり得、並びに低分子量（LMW）成分はエチレン

50

ホモポリマー成分又はコポリマー成分でありうる。代替的には、LMW成分及びHMW成分の両方は、少なくとも2つのC₄~₁₀-モノマーが存在するようなコポリマーであることができる。

【0151】

それ故に、多峰性ポリエチレンポリマーは、HMW成分が、エチレンと、少なくとも2つの他のC₄~₁₀アルファオレフィンモノマー、例えば1-ブテン及び1つのC₆~₁₀アルファオレフィンモノマー、に由来する繰り返し単位を含んでいてもよい。エチレンは好ましくは、LMW又はHMW成分の大部分を形成する。最も好ましい実施態様において、LMW成分はエチレン1-ブテンコポリマーを含んでいてもよく、HMW成分はエチレン1-ヘキセンコポリマーを含んでいてもよい。

10

【0152】

多峰性ポリエチレンポリマー中の全体のモノマー含有量は、例えば0.5~8.0モル%、好ましくは0.7~6.5モル%、より好ましくは1.0~5.0モル%、最も好ましくは1.5~5.0モル%、でありうる。

【0153】

1-ブテンは、0.2~2.5モル%、例えば0.4~2モル%、より好ましくは0.4~1.5モル%、最も好ましくは0.4~1モル%、の量で存在しうる。

【0154】

C₆~C₁₀アルファオレフィン、0.3~5.5モル%、好ましくは0.4~4.5モル%、より好ましくは0.7~4.5モル%、の量で存在しうる。

20

【0155】

好ましくは、LMW成分はHMW成分よりも低いモノマー量（モル%）を有し、例えば、LMW成分中のモノマー、好ましくは1-ブテンの量は0.05~0.9モル%、より好ましくは0.1~0.8モル%であり、一方、HMW成分（B）中のモノマー、好ましくは1-ヘキセン、の量は、1.0~8.0モル%、より好ましくは1.2~7.5モル%である。

【0156】

必要に応じて、HMW成分中のモノマー含有量（モル%）=（最終製品中のモノマー含有量（モル%）-（LMW成分の重量分率×LMW成分中のモノマー含有量（モル%）））／（HMW成分の重量分率）。

【0157】

それ故に、多峰性ポリエチレンコポリマーは、1-ブテン、1-ヘキセン又は1-オクテンの少なくとも1つと一緒にエチレンから形成されうる。多峰性ポリエチレンポリマーは、エチレンブテンヘキセンターポリマーであってもよく、例えば、HMW成分がエチレンブテンヘキセンターポリマーであり、及びLMWがエチレンホモポリマー成分でありうる。エチレンと、1-ブテン及び1-オクテンモノマーとのターポリマーの使用、又はエチレンと1-オクテン及び1-ヘキセンモノマーとのターポリマーの使用がまた想定される。

30

【0158】

更なる実施態様において、多峰性ポリエチレンコポリマーは、2つのエチレンコポリマー、例えば、2つのエチレンブテンコポリマー又はエチレンブテンコポリマー（例えば、LMW成分として）及びエチレンヘキセンコポリマー（例えば、HMW成分として）、を含みうる。エチレンコポリマー成分、エチレンターポリマー成分、例えばエチレンブテンコポリマー（例えば、LMW成分として）及びエチレンブテンヘキセンターポリマー（例えば、HMW成分として）を組み合わせたことがまた可能であろう。

40

【0159】

多峰性ポリエチレンポリマーのLMW成分は、0.5~3000g/10分、より好ましくは1.0~1000g/10分、のMFR₂を有しうる。幾つかの実施態様において、LMW成分のMFR₂は、例えばターゲットがキャストフィルムである場合、50~3000g/10分、より好ましくは100~1000g/10分でありうる。幾つかの実施態様において、LMW成分のMFR₂は、0.5~50g/10分、より好ましくは1.0~10g/10分、好ましくは1.5~9.0g/10分、より好ましくは2.0~8.5g/10分、でありうる（例えば、ターゲットがブロー

50

ンフィルムである場合。)

【0160】

低分子量成分の分子量は好ましくは、20,000~90,000、例えば60,000~90,000、であるべきである。

【0161】

低分子量成分は、少なくとも 925 kg/m^3 、例えば少なくとも 940 kg/m^3 、の密度を有しうる。930~950 kg/m^3 、好ましくは935~945 kg/m^3 、の密度がありうる。

【0162】

多峰性ポリエチレンポリマーのHMW成分は例えば、1g/10分未満、例えば0.2~0.9g/10分、好ましくは0.3~0.8g/10分、より好ましくは0.4~0.7g/10分、のMFR₂を有しうる。それは、915 kg/m^3 未満、例えば910 kg/m^3 未満、好ましくは905 kg/m^3 未満、の密度を有しうる。高分子量成分のMwは、100,000~1,000,000、好ましくは250,000~500,000、でありうる。

【0163】

LMW成分は、30~70重量%、例えば40~60重量%、特に45~55重量%、の多峰性ポリエチレンポリマーでありうる。

【0164】

該HMW成分は、30~70重量%、例えば40~60重量%、特に45~55重量%、の多峰性ポリエチレンポリマーでありうる。

【0165】

1つの実施態様において、40~45重量%のLMW成分及び60~55重量%のHMW成分が存在する。

【0166】

1つの実施態様において、ポリエチレンポリマーが、HMW成分及びLMW成分を唯一のポリマー成分として構成される。

【0167】

本発明の多峰性ポリエチレンポリマーは、0.01~50g/10分、好ましくは0.05~25g/10分、特に0.1~10g/10分、のMFR₂を有しうる。

【0168】

本発明の多峰性ポリエチレンポリマーは、900~960 kg/m^3 、好ましくは905~940 kg/m^3 、特に910~935 kg/m^3 の密度を有しうる。

【0169】

本発明のポリエチレンターポリマーの分子量分布(MWD、 M_w/M_n)は、2.0~15.0、好ましくは2.2~10.0、より好ましくは2.4~4.6、である。

【0170】

多峰性(例えば、二峰性)ポリエチレンポリマーは、重合化方法におけるイン・シチュー(in-situ)ブレンドによって調製される。特に、該方法は、

(I) 第1段階で、メタロセン触媒の存在下、エチレン及び任意的に、少なくとも1つのC₄~10アルファオレフィンモノマーを重合化して、第1のポリエチレン成分を形成すること；及び、

(II) 第2段階で、工程(I)の生成物の存在下、エチレン及び任意的に、少なくとも1つのC₄~10オレフィンモノマーを重合化して、第2の成分を形成することを必要とする。

【0171】

多峰性ポリエチレンポリマーは、当技術分野で既知の任意の好適な方法で製造されうる。該重合化は典型的には、溶液、スラリー、バルク又は気相で行われる。好ましくは、多峰性ポリマーは例えば、2つのスラリー反応器又は2つの気相反応器、又はそれらの任意の組み合わせ、任意の順序で使用する少なくとも2段階重合で製造される。しかしながら、好ましくは、多峰性ポリマーは、スラリー重合、例えばループ反応器での重合化に続いて、気相反応器での気相重合化を用いて製造される。

【0172】

ループ反応器－気相反応器システムは、ボレアリス（Borealis）社からBORSTARリアクターシステムとして販売されている。従って、存在する任意の多峰性ポリエチレンポリマーは好ましくは、最初のスラリーループ重合化に続いて気相重合化を含む2段階方法において形成される。

【0173】

そのような方法において使用される条件は周知である。スラリー反応器の場合、反応温度は一般的に60～110℃（例えば、85～110℃）、反応器圧力は一般的に5～80バール（例えば、50～65バール）、滞留時間は一般的に0.3～5時間（例えば、0.5～2時間）であるだろう。使用される希釈剤は、一般的に、-70～+100℃の沸点を有する脂肪族炭化水素、例えばプロパン、であるだろう。そのような反応器において、必要に応じて超臨界条件下で重合化が行われうる。スラリー重合化はまた、反応媒体が重合化されるモノマーから形成されるバルクにおいて実施されうる。

10

【0174】

スラリーの流体相中におけるエチレン含有量は、2～約50モル%、好ましくは約2～約20モル%、特に約3～約12%、でありうる。水素が、ポリマーの分子量を制御する為に、当技術分野で知られているように反応器内に供給されうる。

【0175】

気相反応器の場合、使用される反応温度は一般的に60～115℃（例えば、70～110℃）であり、反応器圧力は一般的に10～25バールであり、及び滞留時間は一般的に1～8時間であろう。使用される気体は一般的に、モノマー（例えば、エチレン）と共に非反応性気体、例えば窒素又は低沸点炭化水素（例えば、プロパン）、であろう。

20

【0176】

好ましくは、低分子量ポリマー画分は、連続運転ループ反応器において製造され、エチレン及び在りうるコモノマーが、上記された重合触媒及び（例えば、水素）の存在下で重合化される。希釈剤は典型的には、不活性脂肪族炭化水素、好ましくはイソブタン又はプロパン、である。

【0177】

次に、高分子量成分が、同じ触媒を使用して気相反応器において形成されることができ

30

【0178】

更なる重合工程、例えば、更なる気相工程、が用いられることがまた可能である。

【0179】

後続の重合化段階に導入する前に、先行する重合化段階の反応物をポリマーから取り除くことがしばしば好ましい。これは好ましくは、ポリマーを或る重合化段階から別の重合化段階に移すときに行われる。

【0180】

該触媒は、当該技術分野において知られている任意の手段によって、第1の反応器に移送されうる。例えば、該触媒を希釈剤中に懸濁させて、それをスラリーとして維持すること、該触媒をグリースとオイルの粘性混合物と混合し、そして得られたペーストを該重合化ゾーンに供給すること、又は該触媒を沈降させ、そして、そのようにして得られた触媒マッドの一部を重合化に導入することが可能である。

40

【0181】

高分子量成分が多段重合化において2番目に作られる場合、その特性を直接的に測定することは不可能である。しかしながら、当業者は、Hagstrom式（Hagstrom, The Polymer Processing Society, Europe/Africa Region Meeting, Gothenburg, Sweden, August 19-21, 1997）を用いて高分子量成分の密度、MFR₂等を決定することができる。

【0182】

【数1】

50

$$MI_b = \left(w \cdot MI_1^{-\frac{w-b}{a}} + (1-w) \cdot MI_2^{-\frac{w-b}{a}} \right)^{-a \cdot w^b} \quad (\text{式 } 3)$$

【0183】

上記のHagstromに従うと、上記式（式3）において、MFR₂の場合、a=5.2及びb=0.7である。その上、wは、より高いMFRを有する他のエチレンポリマー成分、例えば成分（A）、の重量分率である。従って、LMW成分が成分1として、HMW成分が成分2として捉えられることができる。MI_bは、最終的なポリエチレンのMFR₂である。

【0184】

本発明の方法はまた、予備重合工程を含みうる。この予備重合工程は、ポリマー合成において日常的に使用される慣用的な工程である。

【0185】

該予備重合工程は、スラリー中又は気相中で行われうる。好ましくは、予備重合化は、スラリー中、好ましくはループ反応器中、で行われる。次に、該予備重合は、好ましくは不活性な希釈剤中で行われ、好ましくは、該希釈剤は、1～4個の炭素原子を有する低沸点炭化水素又はそのような炭化水素の混合物である。該予備重合工程における温度は典型的には、0～90℃、好ましくは20～80℃、より好ましくは25～70℃、である。

【0186】

圧力は重要ではなく、通常1～150バール、好ましくは10～100バール、である。

【0187】

該触媒は好ましくは、予備重合工程に全て導入される。好ましくは、次に、該予備重合工程の反応生成物は、第1の反応器に導入される。

【0188】

存在する場合、プレポリマー成分は、LMW成分の一部とみなされる。

【0189】

一般的に、使用された触媒の量は、触媒の性質、反応器の種類及び条件、並びにポリマー製品について望まれる性質に依存するであろう。当業界において周知であるように、水素はいかなる反応器においてもポリマーの分子量を制御する為に使用されることができる。

【0190】

本発明の方法で作られたポリマーは、様々な用途、例えばフィルム、例えばブローフィルム又はキャストフィルム、において使用されることができる。発明の方法で作られたポリマーはまた、成形用途において有用性を有する。

【0191】

本発明に従って調製された触媒系は特に、多段重合化方法を通じて優れた触媒活性を保持し、同時に、高い重量平均分子量M_w及び高いモノマー含有量を有するポリマーを提供することができる。

【0192】

本発明が今、下記の非限定的な実施例及び添付の図面を参照して定義されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0193】

【図1】図1コポリマー化実験1の重合化(実験例IE3-1及びCE1-1)におけるスラリー相中のIC3-1及びCC1についてのエチレン取り込みを示す。

【図2】図2は、実験1の重合化(実験例IE3-1及びCE1-1)における気相中のIC3-1及び

CC1についてのエチレン取り込みを示す。

【図3】図3は、実験1の重合化(実験例IE1-1、IE2-1、IE3-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1-1、IC2-1、IC3-1、CC1、CC2-1、CC3-1及びCC4-1についての、スラリー相中の触媒活性を示す。

【図4】図4は、実験1の重合化(実験例IE1-1、IE2-1、IE3-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1-1、IC2-1、IC3-1、CC1、CC2-1、CC3-1及びCC4-1についての、気相中の触媒活性を示す。

【図5】図5は、実験1の重合化(実験例IE1-1、IE2-1、IE3-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1-1、IC2-1、IC3-1、CC1、CC2-1、CC3-1及びCC4-1についての、該達成されたスプリットを示す。

【図6】図6は、実験1の重合化(実験例IE1-1、IE2-1、IE3-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1-1、IC2-1、IC3-1、CC1、CC2-1、CC3-1及びCC4-1についての、スラリー相活性に対する気相の比を示す。

【図7】図7は、実験1の重合化(実験例IE1-1、IE2-1、IE3-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1-1、IC2-1、IC3-1、CC1、CC2-1、CC3-1及びCC4-1についての、気相活性—対—スラリー相活性をプロットする。

【図8】図8は、実験1の重合化(実験例IE1-1、IE2-1、IE3-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1-1、IC2-1、IC3-1、CC1、CC2-1、CC3-1及びCC4-1についての、スラリー相活性に対する気相の比—対—スラリー相活性をプロットする。

【図9】図9は、実験1の重合化(実験例IE1-1、IE2-1、IE3-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1-1、IC2-1、IC3-1、CC1、CC2-1、CC3-1及びCC4-1についての、スラリー相活性に対する気相の比—対—気相活性をプロットする。

【図10】図10は、実験1の重合化(実験例IE1-1、IE2-1、IE3-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1-1、IC2-1、IC3-1、CC1、CC2-1、CC3-1及びCC4-1についての、MFR₂データを示す。

【図11】図11は、実験1の重合化(実験例IE1-1、IE2-1、IE3-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1-1、IC2-1、IC3-1、CC1、CC2-1、CC3-1及びCC4-1についての、スラリー相活性に対する気相の比—対—MFR₂をプロットする。

【図12】図12は、実験1の重合化(実験例IE1-1、IE2-1、IE3-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1-1、IC2-1、IC3-1、CC1、CC2-1、CC3-1及びCC4-1についての、スラリー相物質中の計算されたブテン取り込みを示す。

【図13】図13は、実験1の重合化(実験例IE1-1、IE2-1、IE3-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1-1、IC2-1、IC3-1、CC1、CC2-1、CC3-1及びCC4-1についての、気相物質中の計算されたヘキセン取り込みを示す。

【図14】図14は、plots in forin the 実験1の重合化(実験例IE1-1、IE2-1、IE3-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1-1、IC2-1、IC3-1、CC1、CC2-1、CC3-1及びCC4-1についての、スラリー相活性—対—スラリー相物質中の計算されたブテン取り込みをプロットする。

【図15】図15は、実験1の重合化(実験例IE1-1、IE2-1、IE3-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1-1、IC2-1、IC3-1、CC1、CC2-1、CC3-1及びCC4-1についての、気相活性—対—気相物質中の計算されたヘキセン取り込みを示す。

【図16】図16は、実験1の重合化(実験例IE1-1、IE2-1、IE3-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1-1、IC2-1、IC3-1、CC1、CC2-1、CC3-1及びCC4-1についてのポリマー最終密度を示す。

【図17】図17は、実験1の重合化(実験例IE1-1、IE2-1、IE3-1、CE1-1、CE2-1、CE3-1及びCE4-1)におけるIC1-1、IC2-1、IC3-1、CC1、CC2-1、CC3-1及びCC4-1についての、スラリー相活性に対する気相の比—対—ポリマー最終密度をプロットする。

【図18】図18は、実験2の重合化(実験例IE1-2、IE2-2、IE3-2、CE1-2、CE2-2、CE3-2、CE4-2及びCE5-2)におけるIC1-2、IC2-2、IC3-2、CC1、CC2-2、CC3-

10

20

30

40

50

2、CC4-2及びCC5-2についての、スラリー相中の触媒活性を示す。

【図19】図19は、実験2の重合化(実験例IE1-2、IE2-2、IE3-2、CE1-2、CE2-2、CE3-2及びCE4-2)におけるIC1-2、IC2-2、IC3-2、CC1、CC2-2、CC3-2及びCC4-2についての、気相中の触媒活性を示す。

【図20】図20は、実験2の重合化(実験例IE1-2、IE2-2、IE3-2、CE1-2、CE2-2、CE3-2及びCE4-2)におけるIC1-2、IC2-2、IC3-2、CC1、CC2-2、CC3-2及びCC4-2についての、達成されたスプリットを示す。

【図21】図21は、実験2の重合化(実験例IE1-2、IE2-2、IE3-2、CE1-2、CE2-2、CE3-2及びCE4-2)におけるIC1-2、IC2-2、IC3-2、CC1、CC2-2、CC3-2及びCC4-2についての、スラリー相活性に対する気相の比を示す。

【図22】図22は、実験2の重合化(実験例IE1-2、IE2-2、IE3-2、CE1-2、CE2-2、CE3-2及びCE4-2)におけるIC1-2、IC2-2、IC3-2、CC1、CC2-2、CC3-2及びCC4-2についての、気相活性—対—スラリー相活性をプロットする。

【図23】図23は、実験2の重合化(実験例IE1-2、IE2-2、IE3-2、CE1-2、CE2-2、CE3-2及びCE4-2)におけるIC1-2、IC2-2、IC3-2、CC1、CC2-2、CC3-2及びCC4-2についての、スラリー相活性に対する気相の比—対—スラリー相活性をプロットする。

【図24】図24は、実験2の重合化(実験例IE1-2、IE2-2、IE3-2、CE1-2、CE2-2、CE3-2及びCE4-2)におけるIC1-2、IC2-2、IC3-2、CC1、CC2-2、CC3-2及びCC4-2についての、スラリー相活性に対する気相の比—対—気相活性をプロットする。

【図25】図25は、実験2の重合化(実験例IE1-2、IE2-2、IE3-2、CE1-2、CE2-2、CE3-2及びCE4-2)におけるIC1-2、IC2-2、IC3-2、CC1、CC2-2、CC3-2及びCC4-2についてのMFR₂データを示す。

【図26】図26は、実験2の重合化(実験例IE1-2、IE2-2、IE3-2、CE1-2、CE2-2、CE3-2及びCE4-2)におけるIC1-2、IC2-2、IC3-2、CC1、CC2-2、CC3-2及びCC4-2についての、スラリー相活性に対する気相の比—対—MFR₂をプロットする。

【図27】図27は、実験2の重合化(実験例IE1-2、IE2-2、IE3-2、CE1-2、CE2-2、CE3-2及びCE4-2)におけるIC1-2、IC2-2、IC3-2、CC1、CC2-2、CC3-2及びCC4-2についての、スラリー相物質の計算されたブテン取り込みを示す。

【図28】図28は、実験2の重合化(実験例IE1-2、IE2-2、IE3-2、CE1-2、CE2-2、CE3-2及びCE4-2)におけるIC1-2、IC2-2、IC3-2、CC1、CC2-2、CC3-2及びCC4-2についての、気相物質中の計算されたヘキセン取り込みを示す。

【図29】図29は、実験2の重合化(実験例IE1-2、IE2-2、IE3-2、CE1-2、CE2-2、CE3-2及びCE4-2)におけるIC1-2、IC2-2、IC3-2、CC1、CC2-2、CC3-2及びCC4-2についての、スラリー相活性—対—スラリー相物質中の計算されたブテン取り込みをプロットする。

【図30】図30は、実験2の重合化(実験例IE1-2、IE2-2、IE3-2、CE1-2、CE2-2、CE3-2及びCE4-2)におけるIC1-2、IC2-2、IC3-2、CC1、CC2-2、CC3-2及びCC4-2についての、気相活性—対—気相物質中の計算されたヘキセン取り込みプロットする。

【図31】図31は、実験2の重合化(実験例IE1-2、IE2-2、IE3-2、CE1-2、CE2-2、CE3-2及びCE4-2)におけるIC1-2、IC2-2、IC3-2、CC1、CC2-2、CC3-2及びCC4-2についてのポリマー最終密度を示す。

【図32】図32は、実験2の重合化(実験例IE1-2、IE2-2、IE3-2、CE1-2、CE2-2、CE3-2及びCE4-2)におけるIC1-2、IC2-2、IC3-2、CC1、CC2-2、CC3-2及びCC4-2についての、スラリー相活性に対する気相の比—対—ポリマー最終密度をプロットする。

【0194】

実験の部
分析方法

【0195】

10

20

30

40

50

触媒分析

ICP-OESによる、固体触媒中のAl及びZr含有量

グローブボックスにおいて、該触媒(約40mg)のアリコートが、分析天びんを使用してガラス製の秤量用ボート(glass weighting boat)の中に秤量された。次に、空気取り入れ口を備えられた鋼製の二次容器に入れられながら、サンプルが一晩空気に暴露された。次に、5mLの濃(65%)硝酸が、該ボートの内容物をXpress電子レンジ容器(20mL)内に注ぎ入れるために使用された。次に、サンプルが、MARS 6ラボラトリーマイクロ波ユニットを使用して、150℃で20分間にわたってマイクロ波支援分解(microwave-assisted digestion)に付された。分解されたサンプルが室温まで冷やされ、そして次に、100mL容量のプラスチック製メスフラスコに移された。1000mg/L イットリウム(Y)及びRh(0.4mL)を含む標準溶液が添加された。次に、該フラスコが蒸留水で満たされ、そして振盪された。該溶液が0.45µmのナイロンシリンジフィルターを通して濾過され、そして次に、Thermo iCAP 6300 ICP-OES及びiTEVAソフトウェアを使用して分析に付された。

10

20

30

40

50

【0196】

該機器は、ブランク(濃硝酸から調製された5%のHNO₃の溶液)と、溶液中のAlとZrの0.005mg/L、0.01mg/L、0.1mg/L、1mg/L、10mg/L及び100mg/Lの6つの標準液を使用して、Al及びZrについて校正された。溶液は、5%のHNO₃(濃硝酸から)、蒸留水中の4mg/LのY標準を含む。プラスチック製のメスフラスコが使用される。曲線フィッティングと1/濃度重み付けが、検量線の為に使用される。分析の直前に、ブランクと、蒸留水中に4mg/LのYと5%のHNO₃(濃硝酸由来)を含む10mg/LのAlとZr標準サンプルを用いて、検量線が確認され且つ調整される(機器の再スロープ機能)。品質管理サンプル(QC: 1mg/LのAl; 2mg/LのZr及び4mg/LのYが蒸留水中の濃硝酸から5%のHNO₃の溶液の中に入れたもの)が実行されて、再スロープを確認する。QCサンプルは、スケジュールされた分析セットの最後にまた実行される。

【0197】

Zrの含有量は、339.198nmの波長を使用してモニターされる。Alの含有量は394.401nmのラインでモニターされる。Yの371.030nmが内部標準として使用される。報告された値は、触媒アリコートの元の質量と希釈量を用いて、元の触媒サンプルに戻して計算される。

【0198】

GC-MSによる固体触媒中の揮発性物質含有量

不活性雰囲気下で、50~80mgの触媒粉末の試験部分が20mLのヘッドスペースバイアル内に正確に秤量される。該バイアルはPTFE/シリコーン製セプタム付きアルミニウム製キャップを使用して蓋をされる。1mLの内部標準溶液(100mLのn-ドデカン中に50mgのトルエン-d8と50mgのn-ノナン)が精密マイクロシリンジを使用してセプタムキャップを通してサンプルバイアル内に添加される。同じISTD溶液が、サンプルの為に並びにキャリブレーション標準液の為に使用される。

【0199】

キャリブレーションの為に、40mgの各分析物(n-ペンタン、n-ヘプタン及びトルエン)が20mLメスフラスコ内で正確に秤量されて、ISTD原液で満たされることによって、標準原液が調製される。異なる分析物濃度を有するキャリブレーション液が、分析物標準原液を6回に分けて(0.1~1mL)20mLのヘッドスペースバイアル内に正確に注入し、その後ISTD溶液を徐々に加え、ISTD原液の総量を各バイアルで1.0mLとすることによって調製される。最終的なキャリブレーションサンプル中の分析物の量は、0.2mg/mL~2mg/mLである。ブランクの為に、1mLのISTD原液が20mLのヘッドスペースバイアル内に移される。

【0200】

測定は、Agilent 7697AヘッドスペースサンプラーとAgilent 5977A質量分析計検出器とを備えたAgilent 7890Bガスクロマトグラフを使用して行われる。キャリア

ガスは、99.9996%ヘリウムである。ヘッドスペースサンプラーのオープン温度が80℃、ループとトランスファーラインの温度は120℃に設定されている。該バイアルの平衡化時間は15分である。サンプリングの為に、ヘッドスペースサンプルバイアルはフローから加圧モードにおいて充填され、20mL/分のフローで172kPaまで加圧される。ループのサンプリングは138kPa/分でランプされ、最終圧力は34kPaである。直径0.53mmのDB-ProSteelトランスファーラインにおけるキャリアガス流量は、54mL/分である。

【0201】

ガスクロマトグラフィーインレットはスプリットモードで動作している。該インレット温度は280℃に及び圧力は18.236psiに設定され、合計フローは111.9mL/分、セブタムパージフロー3mL/分、及びスプリットフロー108mL/分である。スプリット比は120:1である。インレットライナーはグラスウールを使用したウルトラライナートスプリットライナーを使用する。

10

【0202】

分離は、3m×250μm×0μmのプレカラム制限キャピラリーを備えたZB-XLB-HT Inferno 60m×250μm×0.25μmカラム(Phenomenex)を使用して達成される。分析カラムにおけるキャリアフローは1.1mL/分である。オープン初期温度は40℃であり、及びホールド時間は0.1分である。オープンランプは、5℃/分~60℃の第1段階、10℃/分~120℃の第2段階、及び40℃/分~250℃の第3段階で構成される。

20

【0203】

MS検出器のトランスファーラインは300℃に保たれている。MSDは電子衝撃モードで70eV、スキャンモードは33~175m/z、工程サイズ0.1m/zで動作される。ソース温度は230℃、四重極の温度は150℃に設定される。閾値は50カウント、及び電子増倍率は1に設定される。該検出器は11.40分後にスイッチが切られる。

【0204】

シグナルの識別は、リテンションタイム(ペンタン 4.5、ヘプタン 6.3、トルエン 7.8、トルエン-d₈ 7.7、及びn-ノナン 10.0)とターゲットイオンm/z(ペンタン 55.0、ヘプタン 100.0、トルエン 91.0、トルエン-d₈ 98.0及びn-ノナン 98.0)によって判断される。加えて、識別の確認の為にクオリファイアイオン(qualifier ions)が使用される(ヘプタン、トルエン)。各分析物及び内部標準のターゲットイオンシグナルは積分され、そして、6つのキャリブレーションサンプルで各ランの最初に確立されたキャリブレーションカーブと比較される。応答比の検量線は直線的で、ペンタンの場合にはサンプル濃度の加重が適用される。各運転で品質管理サンプルが標準化を確認する為に使用される。試験片の質量は、両方のレプリカのサンプル中の分析物濃度の計算の為に使用され、結果は重量%単位の平均値として報告される。

30

【0205】

ポリマー分析及び特徴付け

ポリマーメルトフローレート(MFR:Melt Flow Rate)

メルトフローレート(MFR)が、ISO1133に従って測定され、g/10分で表示される。MFRは、PEの場合、190℃で測定される。メルトフローレートを測定する際の荷重(load)は、通常、添え字で示される。例えば、MFR₂、2.16kg荷重で測定される。

40

【0206】

ポリマー密度

ポリマー密度の測定は、ISO 1183-1:2012(方法A)に沿って、浸漬法(アルキメデスの原理)を使用して行われた。試験は、圧縮成形されたプレートから型抜きされたディスクで行われた。使用した圧縮成形プロセスパラメータは以下の表に記載の通りである。

【0207】

50

【表 1 0】

PE	時間	温度	圧力	
	[秒]	[°C]	水圧 [バール]	型 [N/cm ²]
予熱	360	180	5	7
成形	300	180	50	65
	300	180	200	262
	840	23		
冷却	15 K/ 分		200	262
	<40°C 脱成形温度			

10

【 0 2 0 8】

圧縮成形後、試験片は23±2℃及び湿度50±10%で、24±2時間調整された。次に、アルキメデスの原理に沿って、試験片は空气中で計量され、そして、試験片の密度より低い液体（イソドデカン）に浸された。該試験は、規格で提案されている浮力補正（Buoyancy correction）無しに行われた。

【 0 2 0 9】

NMR分光法による微細構造の定量化

定量的核磁気共鳴(NMR：nuclear-magnetic resonance)分光法が、ポリマーのコモノマー含有量を定量化する為に使用された。

20

【 0 2 1 0】

定量的¹³C{¹H} NMRスペクトルが、Bruker Avance III 500 NMRスペクトロメーター（¹H及び¹³Cについて夫々500.13MHz及び125.76MHzで動作している）を使用して、溶融状態で記録された。全てのスペクトルは、¹³Cで最適化された7mmマジックアングルスピニング（MAS：magic-angle spinning）プローブヘッドを使用して、全ての空気圧について窒素ガスを使用して150℃で記録された。約200mgの物質が外径7mmのジルコニア製MASローターに詰められ、そして、4kHzで回転された。このセットアップは、迅速同定と正確な定量の為に必要とされる高感度の為に選ばれた{klimke06, parkinson07, castignolles09}。標準的なシングルパルス励起は、3秒の短いサイクル遅延のNOEpollard04, klimke06}とRS-HEPTデカップリング式イーム{fillip05, griffin07}を使用した。合計1024(1k)のランジエントがスペクトル当たり取得された。

30

【 0 2 1 1】

定量的¹³C{¹H} NMRスペクトルが、処理され、積分され、そして関連する定量的特性が積分値から決定された。全ての化学シフトは、30.00ppmのバルクメチレンシグナル（δ+）を内部基準とする{randall89}。

【 0 2 1 2】

1-ブテンの取り込みに対応する特徴的なシグナルが観測され{randall89}、そして、コモノマー分率が、ポリマー中の全てのモノマーに対する該ポリマー中の1-ブテンの分率として計算された。

40

【 0 2 1 3】

EEBEE配列内に取り込まれた単離された1-ブテンの量が、コモノマー当たりの報告部位の数を考慮して、39.8ppmの*B2部位の積分値[I*B2]を使用して定量化された。

【数 2】

B = I_{*B2}

【 0 2 1 4】

他のコモノマー配列を示す他のシグナル、すなわち連続したコモノマーの取り込み、が

50

観察されない為に、単離された1-ブテン配列の量のみに基づいて、全1-ブテンモノマー含有量が計算された。

【数3】

$$B_{\text{合計}} = B$$

【0215】

次に、ポリマー中の1-ブテンの総モル分率が下記の通りに計算された。

【数4】

$$fB = B_{\text{合計}} / (E_{\text{合計}} + B_{\text{合計}} + H_{\text{合計}})$$

10

【0216】

1-ヘキセンの取り込みに対応する特徴的なシグナルが観測され{randall89}，そして、モノマー分率が、ポリマー中の全てのモノマーに対する1-ヘキセンの分率として計算された。

【0217】

EEHEE配列内に取り込まれた単離された1-ヘキセンの量は、モノマー当たりの報告部位の数を考慮して、38.2 ppmの*B4部位の積分値[I_{*B4}]を使用して定量化された。

20

【数5】

$$H = I_{*B4}$$

【0218】

他のモノマー配列を示す他のシグナル、すなわち連続したモノマーの取り込み、が観察されないため、単離された1-ヘキセン配列の量のみに基づいて、全1-ヘキセンモノマー含有量が計算された。

【数6】

$$H_{\text{合計}} = H$$

30

【0219】

次に、ポリマー中の1-ヘキセンの総モル分率が下記の通り計算された。

【数7】

$$fH = H_{\text{合計}} / (E_{\text{合計}} + B_{\text{合計}} + H_{\text{合計}})$$

【0220】

エチレン量は、30.00 ppmでのバルクメチレン ($\delta+$) 部位の積分を用いて定量化した。この積分は、 γ 部位並びに1-ヘキセンからの3B4部位を含んでいた。総エチレン含有量がバルク積分に基づき、観察された1-ブテンと1-ヘキセンの配列と末端基とを補正して算出した。

40

【数8】

$$E = I_{\delta+} / 2$$

【0221】

飽和した末端基から生じる特徴的なシグナルが観測された。そのような飽和末端基の含

50

有量は、2s部位と3s部位にそれぞれ割り当てられた22.8 [I_{2s}]と32.2 ppm [I_{3s}]のシグナルの積分の平均を使用して定量化された。

【数 9】

$$S = (1/2) * (I_{2s} + I_{3s})$$

【0 2 2 2】

分離されたモノマーユニットの存在は、存在するモノマーユニットと飽和末端基の数に基づいて補正される。

【数 10】

10

$$E_{\text{合計}} = E + (3/2) * B + (2/2) * H + (3/2) * S$$

【0 2 2 3】

モル%モノマー取り込みは、モル分率から計算される。

【数 11】

$$B [\text{モル}\%] = 100 * fB$$

【数 12】

20

$$H [\text{モル}\%] = 100 * fH$$

【0 2 2 4】

重量パーセントのモノマー取り込みは、モル分率から計算される。

【数 13】

$$B [\text{重量}\%] = 100 * (fB * 56.11) / ((fB * 56.11) + (fH * 84.16) + ((1 - (fB + fH)) * 28.05))$$

$$H [\text{重量}\%] = 100 * (fH * 84.16) / ((fB * 56.11) + (fH * 84.16) + ((1 - (fB + fH)) * 28.05))$$

30

【0 2 2 5】

40

50

randall89

J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201.

klimke06

Klimke, K., Parkinson, M., Piel, C., Kaminsky, W., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2006;207:382.

parkinson07

Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Macromol. Chem. Phys. 2007;208:2128.

pollard04

Pollard, M., Klimke, K., Graf, R., Spiess, H.W., Wilhelm, M., Sperber, O., Piel, C., Kaminsky, W., Macromolecules 2004;37:813.

filip05

Filip, X., Tripon, C., Filip, C., J. Mag. Resn. 2005, 176, 239

griffin07

Griffin, J.M., Tripon, C., Samoson, A., Filip, C., and Brown, S.P., Mag. Res. in Chem. 2007 45, S1, S198

castignolles09

Castignolles, P., Graf, R., Parkinson, M., Wilhelm, M., Gaborieau, M., Polymer 50 (2009) 2373

【 0 2 2 6 】

原材料

前処理されたシリカは、PQ社（PQ Corp.）から入手した市販の合成アモルファスシリカES757である。「前処理された」とは、慣用的なPO触媒の技術に従って600℃でシリカの商業的焼成を云う。

メチルアルミノキサン（トルエン中の30重量%MAO溶液，Axion CA 1330）は、Lanxess社から入手した。

ビス(1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド(MC4)は、トルエン原液として市販されていた。

【 0 2 2 7 】

メタロセン錯体調製

Rac-ジメチルシランジイルビス[2-(5-トリメチルシリルフラン-2-イル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエン-1-イル]ジルコニウムジクロリド(MC3)。

この錯体は、公開された合成手順(米国特許US6326493号明細書)に従って、純粋な立体異性体の形態で調製された。

【 0 2 2 8 】

下記の新規なメタロセンが調製された：

アンチ-及びシン-メチル(ペンタ-4-エン-1-イル)シランジイル-ビス[η⁵-2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド(MC1, 本発明、及びMC5, 比較例)

【 0 2 2 9 】

多段階錯体調整方法：

ビス[2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタ-2,4-ジエン-1-イ

10

20

30

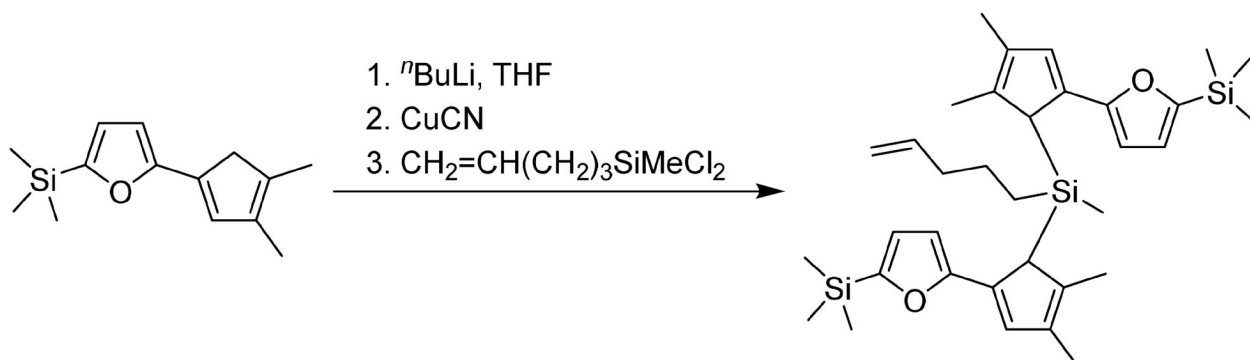
40

50

ル](メチル)ペンタ-4-エン-1-イルシラン

【0230】

【化29】



10

【0231】

200mlのTHF中の19.6g(84.3mmol)の1-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-3,4-ジメチルシクロペンタ-1,3-ジエンの-78℃まで冷やされた溶液に、ヘキサン中の34.7ml(84.3mmol)の2.43Mⁿ BuLiが添加された。結果として得られた赤色溶液が、室温で、4時間攪拌され、次に、-50℃に冷やされ、そして、300mgのCuCNが添加された。該得られた混合物が、-25℃で、15分間攪拌され、次に、7.72g(42.2mmol)のジクロロ(メチル)ペンタ-4-エン-1-イルシランが1回で添加された。この混合物が、室温で、一晚攪拌された。該溶液がロータリーエバポレーターで除かれて、暗赤色の残渣に、600mlのジクロロメタンが添加され、そして、結果として得られた混合物が600mlの水で洗われた。有機層が分離され、Na₂SO₄で乾燥され、シリカゲル60(40~63μm)のパッドを通じて濾過され、それは更に、2×50mlのジクロロメタンで洗われた。一緒にされた濾過物が、減圧下で蒸発され、そして、真空中で乾燥されて、21.9g(90%, 純度約75%)の目的生成物(2つの立体異性体の約60:40の混合物)を、暗赤色の油として与えた。

20

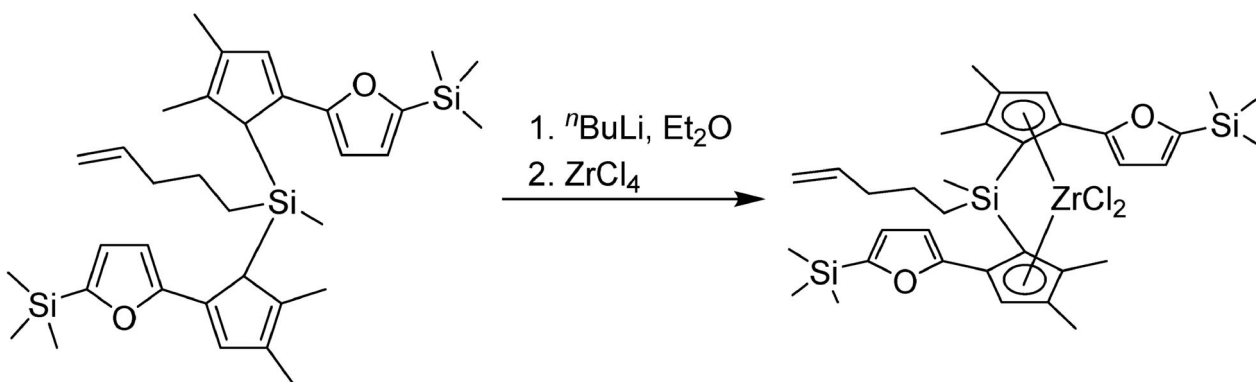
【0232】

アンチ-及びシン-メチル(ペンタ-4-エン-1-イル)シランジイル-ビス[η⁵-2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド

30

【0233】

【化30】



40

【0234】

250mlのエーテル中の21.85g(約28.5mmol)のビス[2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタ-2,4-ジエン-1-イル](メチル)ペンタ-4-エン-1-イルシランの-78℃まで冷やされた溶液に、ヘキサン中の31.3ml(76.1mmol)の2.43Mⁿ BuLiが添加された。この混合物が、室温で、4時間攪拌され、次に、結果として得られた赤色溶液が-78℃に冷やされ、そして、8.86g(38.02mmol)のZrCl₄が添加された。混

50

合物が、室温で、20時間攪拌され(黄色沈殿物を伴う暗赤色溶液を与える)、それは次に、蒸発乾固された。残渣が、100mlの熱いトルエンで攪拌され、そして、形成された懸濁物がガラスフリット(G4)を通じて濾過された。NMR分光法の証拠において、濾過物は、異性体錯体の混合物、すなわち、アンチ-錯体及び2つの異性体シン-ジルコノセンを約2:1:1の比で含んでいた。この濾過物は蒸発乾固され、残渣が、25mlのn-ヘキサンと100mlのn-ペンタンとの混合物中に溶解された。この溶液から-30℃、一晩で沈殿した黄色固体が、濾過され(G4)、そして、真空中で乾燥されて、この手順により、シン(syn)のアドミクスチャで汚染されている3.90gのアンチ-錯体を与えられた。このサンプルを10mlのトルエンと30mlのn-ヘキサンとの混合物から再結晶することにより、3.00gの純粋なアンチ-ジルコノセンジクロリドを与えた。母液(3.90gのサンプルを分離して得られた)が蒸発乾固され、そして、残渣が、100mlのn-ペンタンに溶解された。該得られた溶液から-30℃、一晩かけて沈殿した黄色固体が、濾過され(G4)、そして、真空中で乾燥されて、2つのシン-錯体のうちの1つを微量含む1.85gのアンチ異性体を与えた。最後に、母液が蒸発乾固されて、暗い泡の状態になり、次に、この泡が150mlのn-ペンタン中に溶解された。この溶液から-30℃で、2時間かけて落ちてきた黄色沈殿物が濾過され(G4)、5mlのトルエンで洗われ、そして、真空中で乾燥されて、2.10gのアンチ-及びシン-錯体の45:55混合物を与えた。該混合物を、n-ヘキサンとn-ペンタンとの混合物から再結晶することにより、約6%のアンチ異性体で汚れた2つのシン-錯体のうちの1つを0.23g与えた。従って、アンチ-及びシン-錯体の総収量は7.85g(37.5%)であった。この反応において、2つのシン異性体のうちの1つだけが単離されたことが留意されるべきである。

10

20

【0235】

アンチ-メチル(ペンタ-4-エン-1-イル)シランジイル-ビス[η^5 -2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド(MC1)

【0236】

C₃₄H₄₈Cl₂O₂Si₃Zrについての計算値：C, 55.55；H, 6.58。実測値：C, 55.81；H, 6.70。

【0237】

¹H NMR (CDCl₃): δ 6.71(2s, 2H), 6.61(d, J=3.2Hz, 2H), 6.56(d, J=3.2Hz, 1H), 6.52(d, J=3.2Hz, 1H), 5.90-5.77(m, 1H), 5.04(dm, J=17.1Hz, 1H), 4.98(dm, J=10.2Hz, 1H), 2.28-2.10(m, 2H), 2.19(s, 6H), 1.85-1.59(m, 2H), 1.48(s, 3H), 1.46(s, 3H), 1.21(t, J=8.4Hz, 2H), 0.73(s, 3H), 0.29(s, 9H), 0.28(s, 9H)。¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 159.81, 159.56, 153.28, 153.20, 138.54, 138.31, 138.02, 129.57, 129.13, 128.51, 127.78, 123.06, 122.11, 121.82, 121.74, 114.96, 110.30, 110.17, 99.93, 99.75, 37.22, 22.79, 16.84, 14.47, 14.31, 14.25, 14.00, 0.42, -1.24, -1.39。

30

【0238】

シン-メチル(ペンタ-4-エン-1-イル)シランジイル-ビス[η^5 -2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド(MC5)

40

【0239】

C₃₄H₄₈Cl₂O₂Si₃Zrについての計算値：C, 55.55；H, 6.58。実測値：C, 55.69；H, 6.76。

¹H NMR (CDCl₃): δ 6.63(s, 2H), 6.31(d, J=3.2Hz, 2H), 6.11(d, J=3.2Hz, 2H), 5.93-5.80(m, 1H), 5.09(dm, J=17.1Hz, 1H), 5.04(dm, J=10.2Hz, 1H), 2.31-2.23(m, 2H), 2.28(s, 6H), 2.00(s, 6H), 1.85-1.73(m, 2H), 1.53-1.45(m, 2H), 0.40(s, 3H), 0.22(s, 18H)。¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 158.57, 152.38, 138.09, 138.06, 131.29, 129.02, 122.74, 121.42, 115.44, 110.23, 99.49, 37.28, 22.76, 16.54, 15.17, 14.32, 0.34, -1.40。

50

【0240】

Rac-ジメチルシランジイル-ビス[η^5 -2-(2-(5-ジメチルフェニルシリル)フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド(MC2, 本発明)

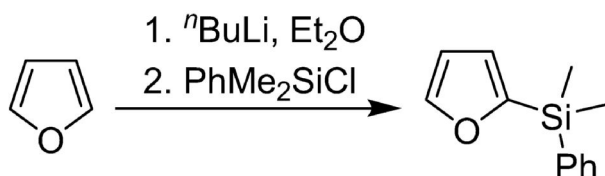
【0241】

多段階錯体調製：

2-フリル(ジメチル)フェニルシラン

【0242】

【化31】



10

【0243】

氷浴中冷やされた165mlのエーテル中の25.0g(367mmol)のフランの溶液に、ヘキサン中の123.5ml(300mmol)の2.43M n -BuLiが約40分掛けて滴下された。結果として得られた混合が、室温で、3.5時間攪拌され、次に、形成された懸濁物が-78℃に冷やされ、そして、50.0ml(51.6g, 302mmol)のクロロ(ジメチル)フェニルシランが1回で添加された。結果として得られた混合物が、室温で、40時間攪拌された。形成された懸濁物が、シリカゲル60(40~63 μ m)のパッドを通じて濾過され、それは更に、3x50mlのジクロロメタンで洗われた。該一緒にされた濾過物が、減圧下で蒸発され、そして、残渣が、真空で蒸留されて(沸点79℃/3~4mmHg)、56.6g(93%)の2-フリル(ジメチル)フェニルシランを無色液体として与えた。

20

【0244】

^1H NMR (CDCl_3): δ 7.67(d, $J=1.6\text{Hz}$, 1H), 7.58-7.53(m, 2H), 7.38-7.33(m, 3H), 6.67(d, $J=3.2\text{Hz}$, 1H), 6.38(dd, $J=3.2\text{Hz}$, $J=1.6\text{Hz}$, 1H), 0.54(s, 6H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 158.14, 147.11, 136.95, 133.91, 129.37, 127.85, 121.02, 109.41, -2.91.

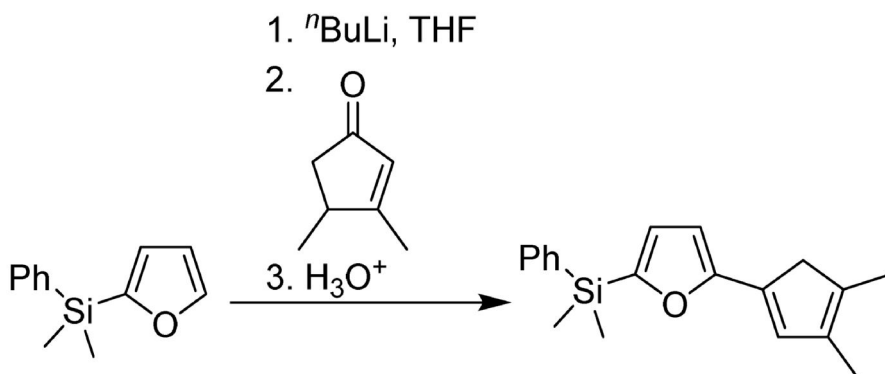
30

【0245】

1-[2-(5-ジメチルフェニルシリル)フリル]-3,4-ジメチルシクロペンタ-1,3-ジエン

【0246】

【化32】



40

【0247】

150mlのTHF中の20.2g(100mmol)の2-フリル(ジメチル)フェニルシランの-78℃まで冷やされた溶液に、ヘキサン中の41.2ml(100.1mmol)の2.43M n -BuLiが滴下された。結果として得られた混合物が、室温で、20時間攪拌され、次に、-30℃に冷やさ

50

れ、そして、60mlのTHF中の11.0g(100mmol)の3,4-ジメチルシクロペンタ-2-エン-1-オンの溶液が、激しく攪拌されながら滴下された。結果として得られた溶液が、室温で、一晚攪拌され、次に、氷浴中冷やされ、そして、200mlの5N HClが添加された。この混合物が分液ロート内に移され、600mlのエーテルが添加され、そして、該得られた混合物が、1分間振盪された。有機層が分離され、3x150mlの水で洗われ、Na₂SO₄で乾燥され、そして次に、蒸発乾固された。残渣が、リカゲル60(40~63 μm; 溶出液: ヘキサン)においてフラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製され、25.9g(88%, 純度約90%)の目的生成物を、赤みを帯びた油状の液体として与えた。

【0248】

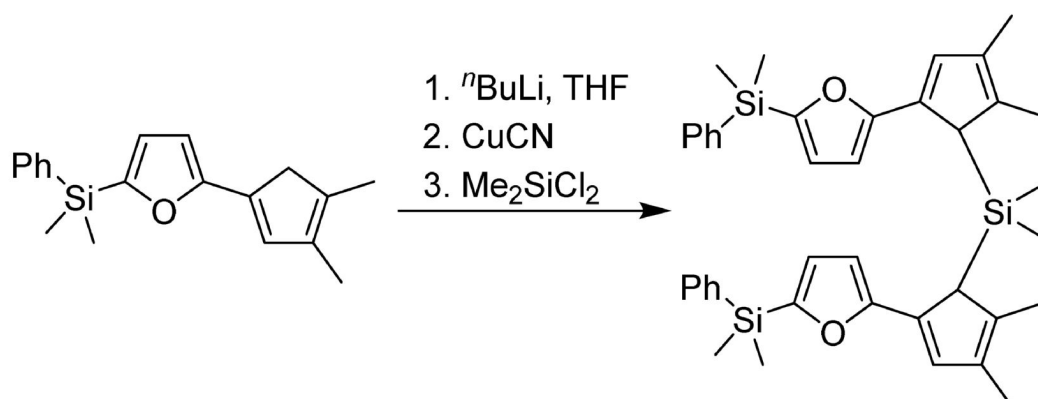
¹H NMR (CDCl₃): δ 7.59-7.56(m, 2H), 7.38-7.33(m, 3H), 6.62(d, J=3.2Hz, 1H), 6.57(br.s, 1H), 6.21(d, J=3.2Hz, 1H), 3.21(s, 2H), 1.94(s, 3H), 1.87(s, 3H), 0.54(s, 6H)。¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 157.01, 156.14, 137.36, 135.34, 135.14, 133.97, 132.89, 131.37, 129.24, 127.80, 122.95, 104.15, 44.75, 13.35, 12.54, -2.75。

【0249】

ビス[2-(2-(5-ジメチルフェニルシリル)フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタ-2,4-ジエン-1-イル]ジメチルシラン

【0250】

【化33】



【0251】

200mlのTHF中の25.9g(87.9mmol)の1-[2-(5-ジメチルフェニルシリル)フリル]-3,4-ジメチルシクロペンタ-1,3-ジエンの-78℃まで冷やされた溶液に、ヘキサン中の36.2ml(88.0mmol)の2.43M ⁿBuLiが添加された。結果として得られた暗赤色溶液が、室温で、3時間攪拌され、次に、-50℃に冷やされ、そして、300mgのCuCNが添加された。得られた混合物が、-25℃で、15分間攪拌され、次に、5.67g(55.56mmol)のジクロロジメチルシランが1回で添加された。この混合物が、室温で、一晚攪拌された。該溶液がロータリーエバポレーターで除かれて、暗赤色の残渣に、700mlのジクロロメタンが添加され、そして、結果として得られた混合物が、800mlの水で洗われた。有機層が分離され、Na₂SO₄で乾燥され、シリカゲル60(40~63 μm)のパッドを通じて濾過され、後者は更に、2x50mlのジクロロメタンで洗われた。一緒にされた濾過物が、減圧下で蒸発され、そして、残渣が真空中で乾燥されて、25.6g(90%, 純度約80%)の目的物であるプロ-リガンド(2つの立体異性体の約1:1の混合物として)を、暗赤色の油として与えた。

【0252】

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.57-7.46(m, 4H), 7.39-7.26(m, 6H), 6.59(d, J=3.2Hz), 6.57(br.s)及び6.57(d, J=3.2Hz) {合計4H}, 6.24(d, J=3.2Hz)及び6.07(d, J=3.2Hz) {合計2H}, 4.07(s)及び3.70(s) {合計2H}, 2.13(s), 1.98(s), 1.88(s)及び1.87(s) {合計12H}, 0.51(s), 0.50(s), 0.48(s)及び0.46(s) {合

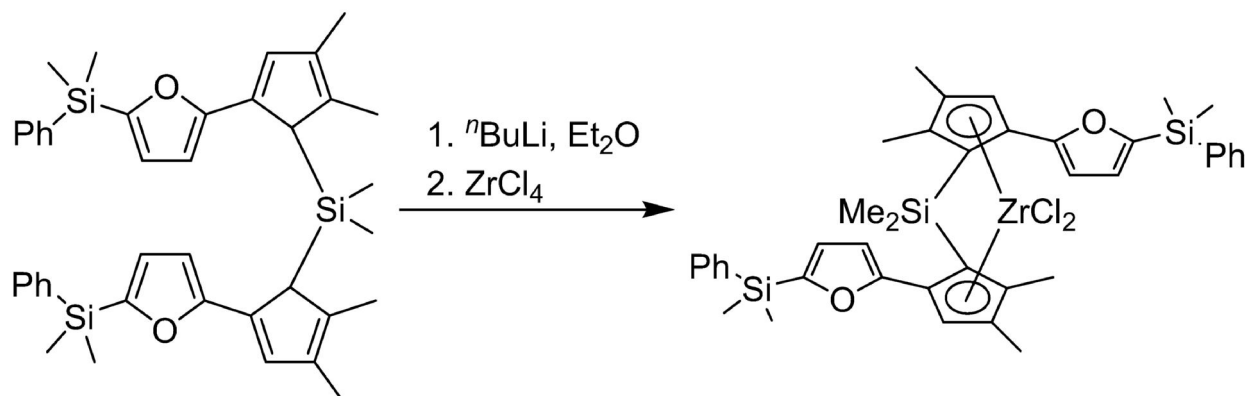
計12H}, -0.45(s), -0.72(s)及び-0.78(s) {合計6H}。

【0253】

Rac-ジメチルシランジイル-ビス[η⁵-2-(2-(5-ジメチルフェニルシリル)フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド(MC2)

【0254】

【化34】



10

【0255】

300mlのエーテル中の25.6g(約39.7mmol)のビス[2-(2-(5-ジメチルフェニルシリル)フリル)-4,5-ジメチルシクロペンタ-2,4-ジエン-1-イル]ジメチルシランの-78℃まで冷やされた溶液に、ヘキサン中の32.6ml(79.2mmol)の2.43M ⁿBuLiが添加された。この混合物が、室温で、一晚攪拌され、次に、結果として得られた、多くの白色沈殿物を含む茶色の懸濁物が-78℃に冷やされ、そして9.25g(39.7mmol)のZrCl₄が添加された。反応混合物が、室温で、24時間攪拌され、黄色沈殿物を伴う暗赤色溶液を与えた。沈殿物が濾過された。濾過物が約30mlまで蒸発され、そして次に、30mlのn-ヘキサンが添加された。この混合物から沈殿した黄色粉末(目的物である錯体のLiClとの混合物)が、濾過され、n-ヘキサンで洗われた、そして次に、上記で分離された沈殿物に添加された。このようにして得られた固体が、50mlの熱いトルエン(ほぼ還流状態)で攪拌され、そして、形成された懸濁物がガラスフリット(G4)を通じて濾過された。濾過物が約25mlまで蒸発され、約60℃に加熱され、そして次に、30mlのn-ヘキサンが添加された。この溶液から室温で、一晚かけて沈殿した黄色粉末が、濾過され(G4)、真空で乾燥されて、4.82gの目的物である錯体を与えた。母液が約5mlまで蒸発され、そして、25mlのヘキサンが添加された。このようにして得られた混合物から室温で、一晚かけて沈殿した黄色固体が集められ(G4)、そして次に、真空で乾燥された。この手順により、0.7gの標記のジルコノセンが余分に与えられた。このようにして、目的物であるrac-錯体の総収量が5.52g(17%)であった。

20

30

【0256】

C₄₀H₄₆Cl₂O₂Si₃Zrについての計算値：C, 59.67; H, 5.76。実測値：C, 59.95; H, 5.81。

40

【0257】

¹H NMR (CDCl₃): δ 7.58-7.52(m, 2H), 7.41-7.31(m, 3H), 6.69(s, 1H), 6.65(d, J=3.3Hz, 1H), 6.55(d, J=3.3Hz, 1H), 2.16(s, 3H), 1.35(s, 3H), 0.56(s, 3H), 0.55(s, 3H), 0.54(s, 3H)。¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 157.60, 154.01, 138.23, 136.56, 134.06, 129.42, 128.77, 128.18, 127.80, 123.41, 122.01, 110.19, 100.06, 14.22, 14.18, 3.34, -2.65, -3.05。

【0258】

Rac-及びメソ-ジメチルシランジイル-ビス[η⁵-2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド(MC6及びMC7, 比較例)

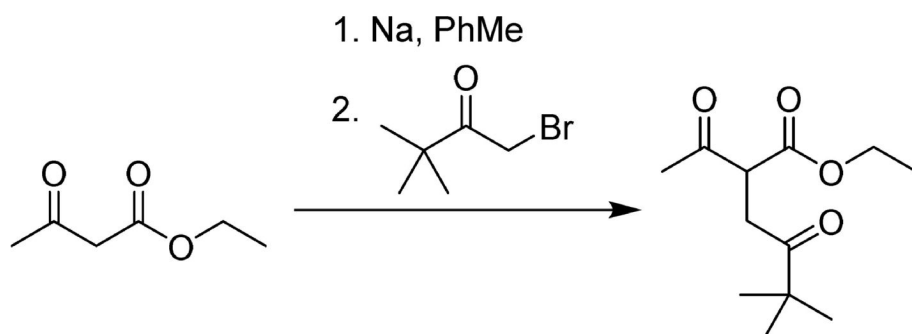
50

多段階錯体調製：

2-アデチル-5,5-ジメチル-4-オキソヘキサン酸エチル

【0259】

【化35】



10

【0260】

12.5g(544mmol, 1.66当量)のナトリウムが360mlのトルエンに添加され、続いて、132ml(1.04mol, 3.16当量)のアセト酢酸エチルが添加された。水素分子の発生を伴う激しい発熱反応が1分後に起こり、そして、約10分後に収まった。次に、反応混合物が、室温で、2時間攪拌された。結果として得られた不均一な混合物に、58.8g(329mmol)の1-ブロモ-3,3-ジメチルブタン-2-オンが滴下され、そして、反応混合物が、室温で、一晩、攪拌された。結果として得られた混合物が、氷浴中で冷やされ、そして次に、400mlの水で処理された。更に、別の400mlの水が加えられ、有機層が分離され、そして、水性層が400mlのエーテルで抽出された。一緒にされた有機抽出物が Na_2SO_4 で乾燥され、蒸発され、そして、過剰のアセト酢酸エチルが真空中(沸点 $\leq 65^\circ\text{C}/6\text{mmHg}$)で蒸留によって除かれて、79.3g(約100%)の目的生成物を与え、それは更に、追加の精製無しに使用された。

20

【0261】

^1H NMR (CDCl_3): δ 4.19(q, $J=7.2\text{Hz}$, 2H), 4.01(dd, $J=8.3\text{Hz}$, $J=5.6\text{Hz}$, 1H), 3.23(dd, $J=18.5\text{Hz}$, $J=8.3\text{Hz}$, 1H), 3.02(dd, $J=18.5\text{Hz}$, $J=5.6\text{Hz}$, 1H), 2.37(s, 3H), 1.28(t, $J=7.2\text{Hz}$, 3H), 1.17(s, 9H)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 213.36, 202.49, 168.92, 61.57, 53.67, 43.77, 35.70, 30.18, 26.39, 13.95。

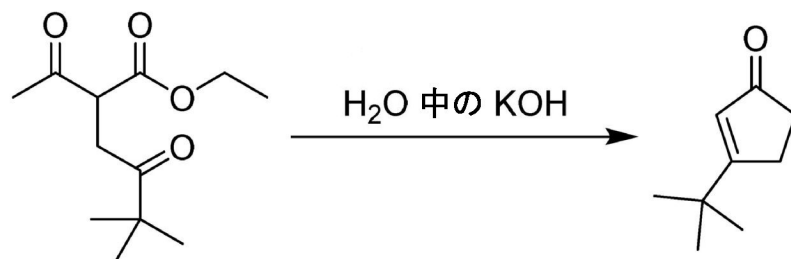
30

【0262】

3-tert-ブチルシクロペンタ-2-エン-1-オン

【0263】

【化36】



40

【0264】

1Lの熱水が37.5g(164.3mmol)の2-アデチル-5,5-ジメチル-4-オキソヘキサン酸エチル(上記で調製された)に添加された。この混合物に、500mlの水中の110g(1.96mol)のKOHの溶液が、還流で1時間かけて滴下された。反応混合物が8時間かけて還流され

50

、室温に冷やされ、そして次に、3x400mlのエーテルで抽出された。一緒にされた抽出物が Na_2SO_4 で乾燥され、シリカゲル60(40~63 μm)のパッドを通じて濾過され、そして次に、蒸発乾固されて、約15%の6,6-ジメチルヘプタン-2,5-ジオン(注:反応時間を11時間に延ばすことにより、結果として得られた混合物の質量を減らすこと無しに、6,6-ジメチルヘプタン-2,5-ジオン含有量を10%に減少させた)で汚れた18.0gの粗生成物を与えた。4つの類似の合成に由来するこの粗生成物が一緒にされ、そして真空中で蒸留されて、異なる純度の3-tert-ブチルシクロペンタ-2-エン-1-オン(6,6-ジメチルヘプタン-2,5-ジオンよりも高い沸点を有する)を有する画分を得た。該画分は、約95%の純度の3-tert-ブチルシクロペンタ-2-エン-1-オンを含む。従って、目的生成物の計算された収率(純粋な3-tert-ブチルシクロペンタ-2-エン-1-オンの ^1H NMRデータによって与えられた)は52.0g(57%)であり、並びに6,6-ジメチルヘプタン-2,5-ジオンは8.77g(8.5%)であった。3-tert-ブチルシクロペンタ-2-エン-1-オンのジケトンとの混合物は、置換シクロペンタジエンのその後の合成の為に使用されることが示された。

10

【0265】

^1H NMR (CDCl_3): δ 5.95(t, $J=1.7\text{Hz}$, 1H), 2.67-2.63(m, 2H), 2.44-2.40(m, 2H), 1.2(s, 9H)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 210.54, 191.11, 127.21, 35.41, 35.11, 28.68, 27.58。

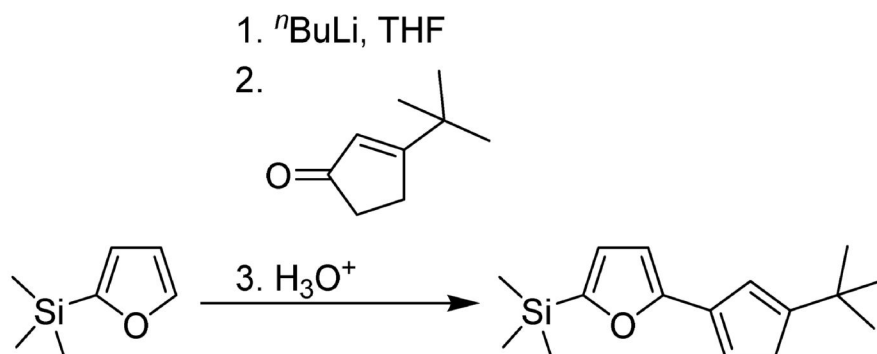
【0266】

1-tert-ブチル-3-[2-(5-トリメチルシリル)フリル]シクロペンタ-1,3-ジエン

20

【0267】

【化37】



30

【0268】

230mlのTHF中の22.2g(158mmol)の2-トリメチルシリルフランの-78℃まで冷やされた溶液に、ヘキサン中の65.2ml(158mmol)の2.43M $n\text{BuLi}$ が滴下された。結果として得られた混合物が、室温で、7.5時間攪拌され、次に、-35℃に冷やされ、そして、20.0gの89%の純度の3-tert-ブチルシクロペンタ-2-エン-1-オン[約11%の6,6-ジメチルヘプタン-2,5-ジオンを含み、従って、添加された混合物は、17.55g(127mmol)の3-tert-ブチルシクロペンタ-2-エン-1-オンと2.45g(15.68mmol)の6,6-ジメチルヘプタン-2,5-ジオンとを含む]が1回で添加された。結果として得られた溶液が、室温で、一晚攪拌され、次に、氷浴中で冷やされ、そして、200mlの4N HCl が添加された。この混合物が、分液ロート内に移され、500mlのエーテルが添加され、そして、得られた混合物が1分間振盪された。有機層が分離され、3x200mlの水で洗われ、 Na_2SO_4 で乾燥され、そして次に、蒸発乾固された。残渣が、シリカゲル60(40~63 μm ; 溶出液:ヘキサン)において、フラッシュカラムクロマトグラフィーによって精製されて、27.5g(混合物において、3-tert-ブチルシクロペンタ-2-エン-1-オンに基づく83%)の目的生成物(約88:12比において、2つの二重結合レジオ異性体の混合物)を、橙色油状液体として与え、それは、室温で自発的に固化した。

40

50

【0269】

^1H NMR (CDCl_3): δ 6.83(m, 1H), 6.59(d, $J=3.2\text{Hz}$, 1H), 6.27(d, $J=3.2\text{Hz}$, 1H), 5.89("q", $J=1.7\text{Hz}$, 1H), 3.27("t", $J=1.4\text{Hz}$, 2H), 1.2(s, 9H), 0.28(s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 158.86, 157.62, 156.36, 137.02, 127.12, 121.29, 121.01, 104.93, 40.01, 32.20, 29.70, -1.48.

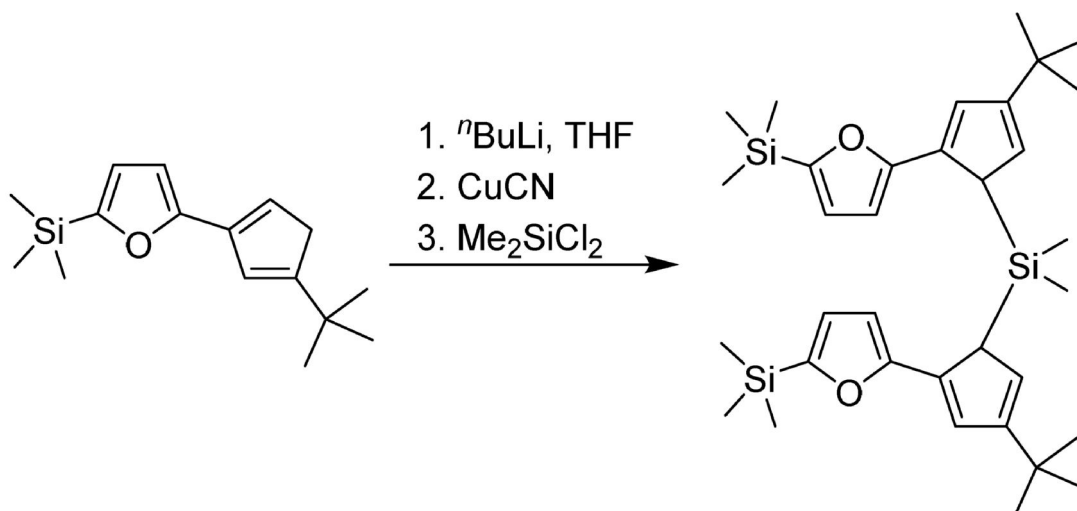
【0270】

ビス[2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4-tert-ブチルシクロペンタ-2,4-ジエン-1-イル]ジメチルシラン

【0271】

【化38】

10



20

【0272】

200mlのTHF中の25.5g(97.9mmol)の1-tert-ブチル-3-[2-(5-トリメチルシリル)フリル]シクロペンタ-1,3-ジエンの-50℃まで冷やされた溶液に、ヘキサン中の40.3ml(97.9mmol)の2.43M $n\text{-BuLi}$ が添加された。結果として得られた暗赤色溶液が、室温で、3.5時間攪拌され、次に、-50℃に冷やされ、そして、300mgの CuCN が添加された。得られた混合物が、-25℃で、15分間攪拌され、次に、6.32g(49.0mmol)のジクロロジメチルシランが1回で添加された。この混合物が、室温で、一晩、攪拌された。溶液がロータリーエバポレーターで除かれ、暗赤色の残渣に、600mlのジクロロメタンが添加され、そして、結果として得られた混合物が、800mlの水で洗われた。有機層が分離され、 Na_2SO_4 で乾燥され、シリカゲル60(40~63 μm)のパッドを通じて濾過され、それは更に、2x50mlのジクロロメタンで洗われた。一緒にされた濾過物が、減圧下で蒸発された。結果として得られた暗赤色の油が、500mlのn-ヘキサン中に溶解され、得られた懸濁物がシリカゲル60(40~63 μm)のパッドを通じて濾過され、それは更に、3x50mlのn-ヘキサンで洗われた。濾過物が蒸発され、そして、真空中で乾燥されて、25.4g(90%, 純度約90%)のビス[2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4-tert-ブチルシクロペンタ-2,4-ジエン-1-イル]ジメチルシラン(2つの立体異性体の約1:1の混合物)を薄赤色の油として与えた。

30

40

【0273】

^1H NMR (CDCl_3): δ 6.85-6.82(m, 2H), 6.58(d, $J=3.2\text{Hz}$)及び6.57(d, $J=3.2\text{Hz}$) {合計2H}, 6.29(d, $J=3.2\text{Hz}$)及び6.27(d, $J=3.2\text{Hz}$) {合計2H}, 6.17(m)及び6.11(m) {合計2H}, 3.87(d, $J=1.2\text{Hz}$)及び3.66(d, $J=1.2\text{Hz}$) {合計2H}, 1.24(s)及び1.19(s) {合計18H}, 0.23(s)及び0.22(s) {合計18H}, -0.36(s), -0.44(s)及び-0.50(s) {合計6H}. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 158.41, 158.40, 156.50, 156.43, 156.09, 155.78, 138.14, 138.03, 126.69, 126.

50

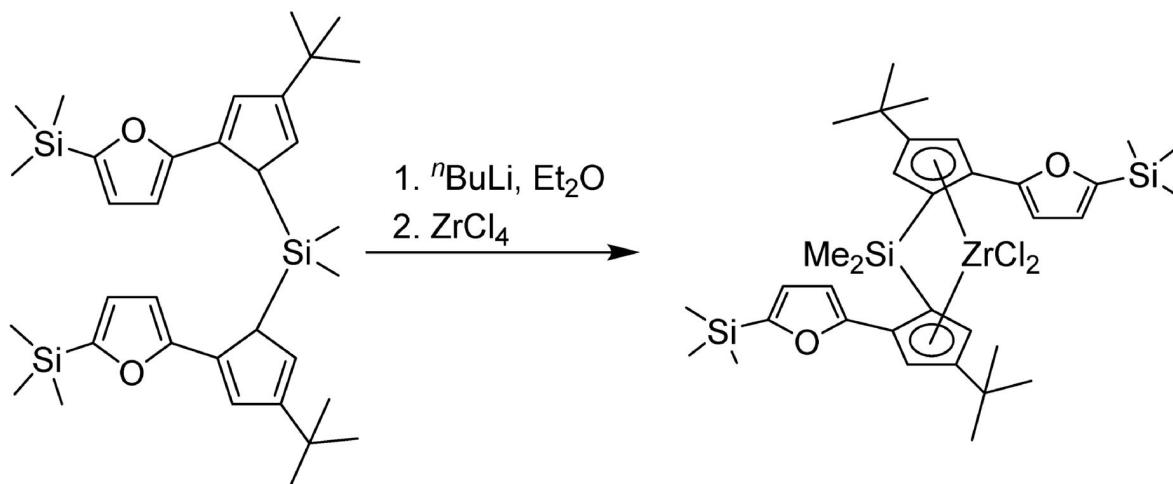
59, 124.53, 123.75, 121.37(2つの共鳴), 104.90, 104.82, 48.75, 47.78, 32.30, 32.24, 30.41, 30.38, -1.43, -1.46, -4.29, -6.52, -6.76。

【0274】

Rac-及びメソ-ジメチルシランジイル-ビス[η^5 -2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド

【0275】

【化39】



10

20

【0276】

350mlのエーテル中の25.4g(44.0mmol)のビス[2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4-tert-ブチルシクロペンタ-2,4-ジエン-1-イル]ジメチルシランの-78℃まで冷やされた溶液に、ヘキサン中の36.2ml(88.0mmol)の2.43M n -BuLiが添加された。この混合物が、室温で、一晚攪拌され、次に、結果として得られた赤色溶液が、-78℃に冷やされ、そして、10.3g(44.2mmol)の $ZrCl_4$ が添加された。反応混合物が、室温で、24時間攪拌され、黄色沈殿物を伴う暗赤色溶液を与えた。この混合物が蒸発乾固された。残渣が、200mlの熱いトルエンで攪拌され、そして、形成された懸濁物がガラスフリット(G4)を通じて濾過された。この濾過物が、約100mlまで蒸発された。この溶液から、室温で3時間かけて落ちてきた薄い橙色の沈殿物が10mlのトルエンで洗われ、そして次に、真空中で乾燥された。この手順により、9.70g(30%)の純粋なrac-錯体を与えた。母液が約10mlまで蒸発され、形成された溶液が約60℃に加熱され、そして次に、30mlのn-ヘキサンが添加された。この溶液から室温で、一晚かけて沈殿した黄色粉末(5%のrac-異性体で汚れたメソ-錯体)及び赤色結晶(Rac-及びメソ-化合物の約4:1混合物)が濾過されて(G4)、約15%のrac-錯体で汚された9.30gのメソ-ジルコノセンを与えた。母液が、ほぼ乾固するまで蒸発され、そして、残渣が、40mlのn-ヘキサン中に溶解された。結果として得られた混合物から室温で、一晚かけて沈殿した黄色固体が濾過され(G4)、そして、真空中で乾燥された。この手順により、67:43の比のメソ-/rac-錯体の混合物の3.50gを与えた。従って、Rac-及びメソ-ジルコノセンジクロリドの総収量は22.5g(69%)であった。第2の画分(9.30g、赤色結晶を伴う黄色粉末)からの黄色粉末に、120mlのn-ヘキサンが添加され、黄色粉末が間もなく溶解され、そして、赤色結晶が直ちに濾過された(G3)。濾過物が蒸発乾固され、そして、残渣が、7mlのトルエンと15mlのn-ヘキサンとの混合物から再結晶されて、4.50g(14%)の純粋なメソ-ジメチルシランジイル-ビス[η^5 -2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリドを与えた。

30

40

【0277】

Rac-ジメチルシランジイル-ビス[η^5 -2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル]-ジルコニウムジクロリド(MC6)

50

【0278】

C₃₄H₅₀Cl₂O₂Si₃Zrについての計算値：C, 55.40；H, 6.84。実測値：C, 55.64；H, 7.02。

【0279】

¹H NMR (CDCl₃)：δ 6.75(d, J=2.5Hz, 2H), 6.67(d, J=3.3Hz, 2H), 6.54(d, J=3.3Hz, 2H), 5.54(d, J=2.5Hz, 2H), 1.26(s, 18H), 0.84(s, 6H), 0.33(s, 18H)。¹³C{¹H} NMR (CDCl₃)：δ 159.89, 153.94, 153.36, 124.98, 123.70, 122.07, 111.58, 109.47, 103.22, 33.89, 30.16, -0.09, -1.31。

【0280】

メソ-ジメチルシランジイル-ビス[η⁵-2-(2-(5-トリメチルシリル)フリル)-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル]-ジルコニウムジクロリド(MC7)

【0281】

C₃₄H₅₀Cl₂O₂Si₃Zrについての計算値：C, 55.40；H, 6.84。実測値：C55.77；H, 7.09。

【0282】

¹H NMR (CDCl₃)：δ 6.82(d, J=2.5Hz, 2H), 6.25(d, J=3.3Hz, 2H), 6.07(d, J=3.3Hz, 2H), 5.69(d, J=2.5Hz, 2H), 1.35(s, 18H), 1.04(s, 3H), 0.74(s, 3H), 0.28(s, 18H)。¹³C{¹H} NMR (CDCl₃)：δ 158.44, 152.94, 152.89, 127.08, 124.46, 122.28, 111.97, 108.47, 101.59, 34.10, 30.35, 1.77, -1.36, -2.89。

【0283】

触媒調製

全ての触媒の実験例（CE1を除く、なおCEは、受け取ったものが用いられた）は、大きく異なる2つの触媒調製方法を用いて、記載されたメタロセン錯体MC1～MC7に基づいて調製されたものである。一段階触媒調製法は実験1の部に記載されており、並びに二段階触媒調製法は実験2の部に記載されている。MC7錯体は二段階調製方法でのみ使用された。

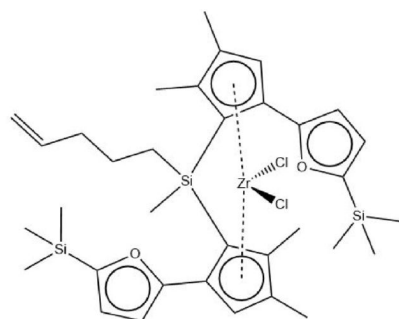
【0284】

本発明の触媒

本発明の触媒であるIC1-1及びIC1-2は、下記のアンチ-又はrac-形MC1に基づく。

【0285】

【化40】



(MC1)

【0286】

本発明の触媒であるIC2-1及びIC2-2は、rac-形である下記のMC2に基づく。

【0287】

10

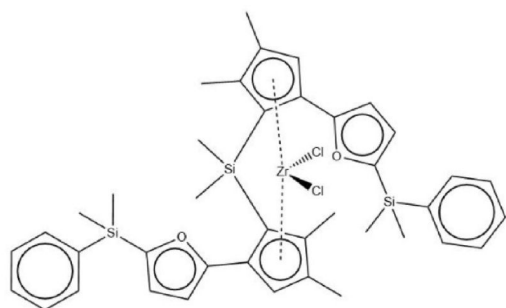
20

30

40

50

【化 4 1】



(MC2)

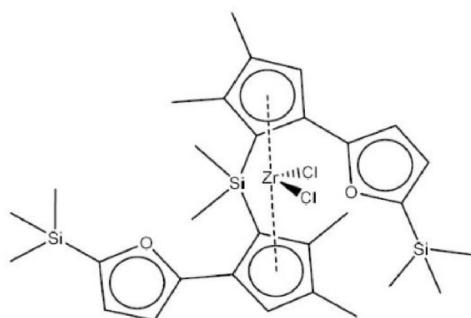
10

【 0 2 8 8】

本発明の触媒であるIC3-1及びIC3-2は、下記のrac-形MC3に基づく。

【 0 2 8 9】

【化 4 2】



(MC3)

20

【 0 2 9 0】

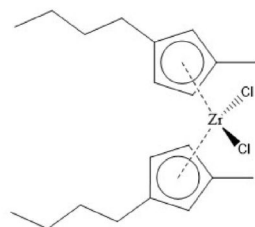
比較例の触媒

比較例の触媒であるCE1は、メタロセンビス(1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド(MC4)を含有するアルモキサン含有シリカ支持触媒であり、グレース社(Grace)のenhanced ActivCat登録商標活性化技術に基づき、鉱油中のスラリーとしてすぐに入手可及な形態である。

30

【 0 2 9 1】

【化 4 3】



(MC4)

40

【 0 2 9 2】

比較例の触媒であるCE2-1及びCE2-2は、CE1触媒と同様に、同じビス(1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド錯体MC4に基づくが、他の調製触媒実験例と同じ手順で調製された。

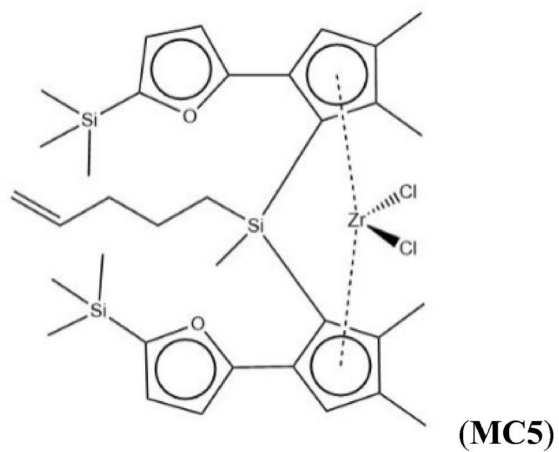
【 0 2 9 3】

比較例の触媒であるCE3-1及びCE3-2は、下記のシン-又はメソ-形MC5に基づく。

【 0 2 9 4】

50

【化 4 4】



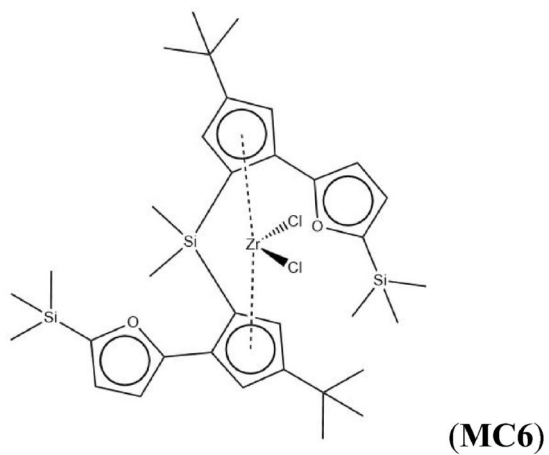
10

【 0 2 9 5】

比較例の触媒であるCE4-1及びCE4-2は、下記のrac-形MC6に基づく。

【 0 2 9 6】

【化 4 5】



20

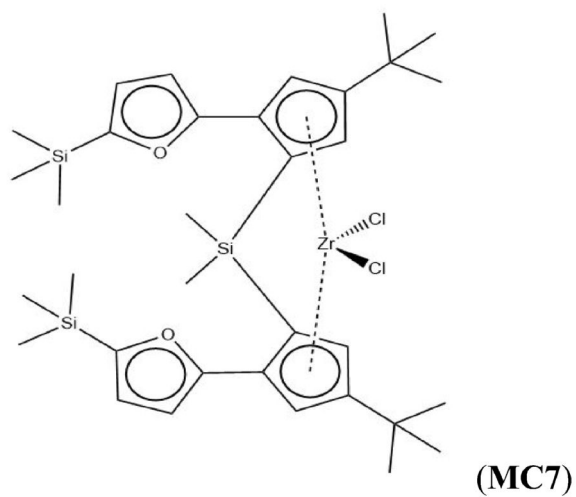
30

【 0 2 9 7】

比較例の触媒であるCE5-2は、下記のメソ-形MC7に基づく。

【 0 2 9 8】

【化 4 6】



40

50

【0299】

重合化反応の例

本発明の触媒及び比較例の触媒は全て、特定の気相スプリット(58%)を目標とする同じ条件におけるベンチスケール(bench-scale)のエチレンコポリマー化において試験され、これは、スラリー相重合化段階中に或る指定された量のエチレンが消費されるとすぐに、反応器が気相段階に切り替えられ、それは、エチレンの全体的な目標消費量に達したときに停止されたことを意味する。低い触媒活性の故に気相スプリットに到達できなかった場合、気相段階が、総実験時間の制限により途中で終了した(表1及び表2のアスタリスク*のマーク付けを参照)。

【0300】

一般的なベンチスケール多段階エチレンコポリマー化方法

全ての重合化は、容積5.3Lの攪拌型オートクレープにおいて行われた。排気型オートクレープは、700gのプロパンによって満たされている。0.12mモルのトリエチルアルミニウム捕捉剤(ヘプタン中の0.62mol/L溶液)が、追加の100gのプロパンの流れを利用して添加される。16gのエチレンと2.7gの1-ブテンが添加され、そして、反応器が所望のプレポリマー化温度である60℃まで昇温される。約100mgの触媒がグローブボックス内のスチールバイアル内で秤量され、そして、3mLのヘプタン(触媒がオイルスラリーである場合は8mL)中に懸濁させる。次に、該バイアルが重合化オートクレープに取り付けられ、そして、懸濁物が200gのプロパンと共に反応器内に流し込まれる。

【0301】

プレポリマー化の場合、反応器が60℃で攪拌される。圧力が、フローメーターでエチレンを供給することにより、21.1bargで一定に保たれる。10gのエチレンを消費した後、又は45分の運転時間を超えた後、温度が85℃に上昇される。次に、12mgの水素と5.4gの1-ブテンが該反応器内に供給される。並行して、エチレンが、所望の重合化圧力36.9bargが達成されるまで供給される。

【0302】

スラリー相重合化の場合では、反応器が85℃で攪拌される。エチレン、1-ブテン及び水素を一定の比(ブテン/エチレン=0.035g/g、水素/エチレン=0.000068g/g)で供給することによって、圧力が一定に保たれる。200gのエチレンを消費した後に、該反応器をベントし、そして排気することによって、反応が停止される。

【0303】

気相重合化の場合、反応器の温度は75℃に設定される。該反応器は、10bargの圧力に達するまでプロパンで補充される。1.3mgの水素と10.5gの1-ヘキセンが該反応器内に供給される。並行して、該反応器の圧力が20bargに達するまでエチレンが供給される。重合化中は、エチレン、1-ヘキセン及び水素を一定の比(ヘキセン/エチレン=0.064g/g、及び水素/エチレン=0.000038g/g)で供給することによって圧力が一定に保たれる。278gのエチレンを消費した後、該反応器をベントすることによって、反応が停止される。余りにも低い活性の場合(例えば、 $<1\text{kg}/(\text{g}\cdot\text{時})$)、反応は所望のエチレン消費量に達する前に停止される。

【0304】

実験1：一段階触媒調製及び重合化反応の実験例

本実験例におけるメタロセン錯体MC1~MC6は、含浸の間にメタロセンとアルミノキサンとを混合する一段階触媒調製方法を用いて行われた。その結果、本発明の触媒IC1-1~IC3-1及び比較例の触媒CC2-1~CC4-1が、下記の一段階触媒調製方法に記載されている通り調製された。

【0305】

一般的な一段階触媒調製方法

140μモルのメタロセンをメチルアルミノキサン溶液(トルエン中の30重量%MAO溶液として14mモルのAl)に溶解し、そして1.6~2.0mLのトルエンを加えたプレコンタクト混合物(pre-contact mixture)が、窒素雰囲気下、室温でガラスバイアル内で

10

20

30

40

50

1～2時間攪拌される。次に、得られた溶液が、ガラス製反応器中で、10～30℃の穏やかな機械的攪拌下で、2gの前処理されたシリカ支持体に5分以内にドロップワイズで添加される。次に、粗触媒が更に1時間穏やかに混合され、そして更に17時間放置される。次に、該触媒が真空中、60℃で、30～60分間乾燥される。

【0306】

【表1】

表 1：一段階触媒調製方法を用いて得られた本発明の触媒例及び比較例の触媒例を用いた二峰性多段階コポリマー化

重合化反応の例	IE1-1	IE2-1	IE3-1	CE1-1	CE2-1	CE3-1	CE4-1
触媒	IC1-1	IC2-1	IC3-1	CC1	CC2-1	CC3-1	CC4-1
触媒中のメタロセン	MC1	MC2	MC3	MC4	MC4	MC5	MC6
荷重 Zr/SiO ₂ , μ モル/g	70	70	70		70	70	70
荷重 Al/SiO ₂ , m モル/g	7	7	7		7	7	7
荷重 Al/Zr 比	100	100	100		100	100	100
Zr 含有量, 重量%	0.307	0.317	0.349		0.279	0.326	0.277
Al 含有量, 重量%	12.4	12.2	12.7		11.7	12.4	11
Al/Zr 比, モル/モル	137	130	123		142	129	134
揮発性物質含有量, 重量%	0.51	<0.2	<0.2		1.27	<0.2	2.61
使用された触媒量 (乾燥基準), mg	106	105	109	94	104	104	102
SP 時間, 分	87	171	89	83	150	127	165
GP 時間, 分	52	48	60	73	129*	116	55*
SP 活性, kg _{PE} /(g _{触媒} ・時間)	1.4	0.7	1.3	1.6	0.7	0.9	0.3
GP 活性, kg _{PE} /(g _{触媒} ・時間)	3.2	3.5	2.7	2.6	0.6	1.5	0.2
GP/SP 活性比	2.4	5.1	2.1	1.6	0.9	1.6	0.8
ポリマー収率, g	502	496	503	502	293	490	67*
GP スプリット, 重量%	58	58	59	59	42	58	19
MFR ₂ , g/10 分	1.0	1.0	0.6	2.2	3.0	2.5	230
密度, kg/m ³	923.3	921.9	921.3	928.7	932.7	932.2	949.8
ポリマー中の 1-ブテン含有量, 重量%	1.1	1.2	1.0	0.4	0.7	0.6	0.9
ポリマー中の 1-ヘキセン含有量, 重量%	4.1	4.2	4.1	4.1	2.5	3.4	2.0
SP 物質中の 1-ブテン (計算上), 重量%	2.6	2.9	1.8	1.1	1.2	1.3	1.1
GP 物質中の 1-ヘキセン (計算上), 重量%	7.0	7.2	7.1	6.9	6.0	5.8	10.4

【0307】

本発明の触媒IC1-1～IC3-1及び比較例の触媒CC1、CC2-1～CC4-1はいずれも、予備重合、スラリー相重合及び気相重合を含む多段構成でのコポリマー化において使用された。重合化条件は、上記した「一般的なベンチスケール多段階エチレンコポリマー化方法

」とし、対応するコポリマー化の本発明の実施例IE1-1～IE3-1及び比較例CE1-1～CE4-1が表1に開示されている。比較例であるCC1は、油スラリー形態で、受け取ったまま重合化に使用された。

【0308】

議論

表1、図1～図2の速度曲線、及び図3、図4、図6～9における対応する重合化反応の例の性能プロットから分かるように、本発明の触媒IC1-1、IC2-1及びIC3-1は、驚くべきことに（記載した一段階方法を用いて調製された場合）、比較例CC1及びCC2-1～CC4-1と比較して、スラリー相活性に対する気相活性の良好な比を示し、そして、安定な気相性能を示した。多段重合での大きな課題は、スラリー相に対して気相において十分な触媒活性を確保することである。ループ／気相方法は、2以上の反応器を直列に配置した多段方法、故に、あまりにも早く失活する触媒では、後の反応器の高い割合（スプリット）で多峰性ポリマーを製造することができない。代替的には、気相段階で依然として高活性である触媒は、気相反応器においてポリマーのより大きな画分を製造することを可能にし、しばしば優れた製品特性をもたらす。本明細書に記載された本発明の触媒は更に、比較例の触媒に相対的に比較して、ポリマー中の高いモノマー含有量、本発明の重合化反応例の低い密度及び高いポリマー分子量能力に反映されるように、高いモノマー感度を有する。

10

【0309】

IE1-1をIE3-1と比較すると、メタロセン骨格架橋をアルケニル部分で置換すること（IC1-1におけるMC1錯体）が重要であり、単なる短いアルキル置換と比較して触媒性能を向上させることができることがわかる。

20

【0310】

IE2-1をIE3-1と比較すると、周辺のトリメチルシリル部分にフェニル置換を導入することによって、気相活性がわずかに向上するという驚くべき効果があることがわかる（IC2-1におけるMC2錯体）。

【0311】

IE1-1をCE3-1と比較すると、最高の性能をうるためには、純粋な立体異性体形態（ほとんどの場合、rac-形）を選択的に利用することが重要であることを実証する（IC1-1におけるMC1錯体とCC3-1におけるMC5錯体）。

30

【0312】

IE1-1、IE2-1とCE4-1（MC6錯体のtert-ブチル置換が触媒CC4-1の性能に及ぼす負の影響）を比較すると、高性能化の場合には、メタロセン構造、例えば同じメタロセン型（ここでは、架橋されたフリル置換ビスCp錯体）での置換パターンを慎重に選ぶことが重要であることがわかる。

【0313】

スラリー相において、IC1-1とIC3-1の触媒活性は、CC1と比較して同等だが、やや低い値を示した（図3）。しかしながら、気相において、逆の状況が観察される。3種類の本発明触媒IC1-1～IE3-1はいずれも、触媒CC1、CC2-1～CC4-1と比較して、気相における触媒活性の点で優れている（図4）。

40

【0314】

スラリー中の触媒活性が低いため、必要なエチレン消費量を達成するためにスラリー段階の時間を長くする必要があり、その結果、気相段階の時間が制限された2つの例（CE2-1とCE4）を除く全てにおいて、目標の気相スプリット58%が達成された（図5）。

【0315】

「気相とスラリー相の活性比」（以下、GP／SP活性比）というパラメータで高い気相性能を示すことは、IC1-1～IC3-1で明らかに達成されており、IC2-1の場合、CC1、特にCC2-1～CC4-1、と比較して有意に高い比が確認された（図6～図9）。

【0316】

IC2-1はIC1-1及びIC3-1に比べてスラリー相での性能が低く、気相ではIC1-1、IC3

50

-1の活性レベルをわずかに超えても性能が向上している。

【0317】

IC1-1のスラリー及び気相条件下での高い活性は、メタロセン構造のバックボーンにアルケニル鎖が存在することに起因している。この利点は、IC1-1のMC1と同じ構造を持つMC5に基づくCC3-1のように、より開放的なメソ形では減少する。

【0318】

比較例CE2-1におけるCC2-1の性能の低さは、同じ方法で活性化及び不均一化した場合、古典的な非架橋ビス-CP錯体と比較して、フリル置換架橋ビス-CP錯体自体が全体的に強い利点であることを強調している。

【0319】

CE4-1のCC4-1は、そのメタロセンMC6のフリル部位がIC1-1及びIC3-1のMC1又はMC3錯体と全く同じであるにもかかわらず、性能が低下している。このことから、Cp環の4位と5位に2つの小さな置換基の代わりに1つのかさ高い置換基を導入すると、金属中心への接近が立体的に妨げられ、重合に有用でない錯体になることが明らかになった。

【0320】

図10及び図11のIE1-1～IE3-1のMFR₂レベルが低いことは、対応するメタロセンの分子量能力が高いことを明確に示している。CC4-1の錯体MC6のCp環の4位に2つのメチル基の代わりにtert-ブチル基を導入すると、分子量能力が有意に低下する。

【0321】

高いコモノマー感度と高い活性（特に、気相での活性）の組み合わせは、多段方法の為の本発明の実施例に特別な価値をもたらす（図12～図15）。高いコモノマー導入能力と高い生産性の組み合わせは、より経済的な重合プロセスを可能にし、気相反応器においてより高いGP分割と低密度の物質が可能になる（図16、図17）。

【0322】

実験2：二段階触媒調製及び重合化反応の例

本実験におけるメタロセン錯体MC1～MC7は、アルミノキサン含浸「活性化」シリカ支持体（以降、SiO₂/MAO）の調製とその後のメタロセン含浸を別工程とする2工程からなる有意に異なる触媒調製手順を用いて行った。その結果、本発明の触媒IC1-2～IC3-2、並びに比較例の触媒CC2-2～CC5-2が、以下の二段階法に記載されたように調製された。

【0323】

一般的な二段階触媒調製方法

工程A：活性化され担体調製(SiO₂/MAO)

20gの前処理されたシリカと100mLの乾燥トルエンが、窒素雰囲気下、メカニカルスターラーを備えられた多首式ガラス製反応器内に入れられる。穏やかな混合が開始され、スラリーが-10～0℃に冷やされる。次に、メチルアルミノキサン溶液（トルエン中の30重量% MAO溶液として233mモルAl）が、反応混合物の温度を25℃以下に維持しながら、30分以内にゆっくりと添加される。次に、スラリーが室温で更に30分間攪拌される。その後、該攪拌された反応混合物が20分以内に90℃まで加熱され、そして、この温度でさらに2時間攪拌され続ける。その後、スラリーが90℃で15分間沈降され、そして、熱い上澄み液が吸い取られる。100mLの乾燥トルエンが加えられ、そして、SiO₂/MAO担体が90℃で30分間攪拌されながら洗われる。該担体が沈降され、そして、上澄み液が吸い取られる。2回目の担体洗浄は上記と同じ方法で行われ、洗浄温度が50～70℃である点で異なる。該担体が沈降され、そして上澄み液が吸い取られる。乾燥を促進するために、室温でヘプタンによる追加洗浄が行われてもよい。上澄みを取り除かれ、そして、活性化されたSiO₂/MAO担体が、まず60℃の窒素の気流中で遊離液が観察されなくなるまで乾燥され、次に60℃で少なくとも2時間、真空中で徹底的に乾燥される。

【0324】

工程B：触媒調製

52.5 μモルのメタロセンが、2.0mLの乾燥トルエン中に溶解され、窒素雰囲気下のガ

10

20

30

40

50

ラスバイアル内で、20～60℃で、1時間攪拌することによって溶解される。次に、得られた溶液が、ガラス製反応器中で、10～30℃で穏やかに機械的に攪拌されながら、2gの活性化された担体（工程Aで調製したSiO₂/MAO）に5分以内に滴下される。次に、粗触媒が更に1時間穏やかに混合され、更に17時間放置される。次に、該触媒が、真空中、60℃で、30～60分間乾燥される。

【0325】

【表2】

表 2：一段階触媒調製方法を用いて得られた本発明の触媒例及び比較例の触媒例を用いた二峰性多段階コポリマー化

重合化反応の例	IE1-2	IE2-2	IE3-2	CE1-2	CE2-2	CE3-2	CE4-2	CE5-2
触媒	IC1-2	IC2-2	IC3-2	CC1	CC2-2	CC3-2	CC4-2	CC5-2
触媒中のメタロセン	MC1	MC2	MC3	MC4	MC4	MC5	MC6	MC7
荷重 Zr/SiO ₂ , μ モル/g	38.33	38.33	38.33		38.33	38.33	38.33	38.33
荷重 Al/SiO ₂ , m モル/g	8.73	8.73	8.73		8.73	8.73	8.73	8.73
荷重 AlSiO ₂ /MAO/Zr 比	200	200	200		200	200	200	200
Zr 含有量, 重量%	0.177	0.185	0.145		0.144	0.172	0.16	0.157
Al 含有量, 重量%	13.6	13.9	13.3		13.6	13.8	13.9	13.9
Al/Zr 比, モル/モル	260	254	310		319	271	294	299
揮発性物質含有量, 重量%	<0.2	<0.2	<0.2		<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
使用された触媒量 (乾燥基準), mg	102.5	102.6	101	94	104	102.5	102.7	103.4
SP 時間, 分	92	190	183	83	169	196	118	201
GP 時間, 分	42	48	50	73	101*	175	236	
SP 活性, kg _{PE} / (g _{触媒} ・時間)	1.3	0.6	0.7	1.6	0.7	0.6	0.3	0.03
GP 活性, kg _{PE} / (g _{触媒} ・時間)	4.2	3.6	3.5	2.6	0.6	1.0	0.2	
GP/SP 活性比	3.2	5.6	5.3	1.6	0.9	1.6	0.7	
ポリマー収率, g	500	491	465	502	296	468	100	2
GP スプリット, 重量%	58	58	58	59	33	58	54	
MFR ₂ , g/10 分	1.2	1.2	1.4	2.2	4.6	1.9	179.4	
密度, kg/m ³	922.2	921.8	921.3	928.7	933.4	931.2	936.8	
1-ブテン含有量, 重量%	1.2	1.1	1.1	0.4	1	0.5	0.5	
1-ヘキセン含有量, 重量%	3.9	4.2	4.1	4.1	2.1	3.5	5.6	
SP 物質中の 1-ブテン (計算上), 重量%	2.8	2.6	2.6	1.1	1.4	1.2	1.2	
GP 物質中の 1-ヘキセン (計算上), 重量%	6.8	7.3	7.2	6.9	6.3	6.1	10.2	

【0326】

本発明の触媒IC1-2～IC3-2及び比較例の触媒CC1、CC2-2～CC5-2はいずれも、予備重合、スラリー相重合及び気相重合を含む多段構成でのコポリマー化において使用され

た。重合化条件は、上記した「一般的なベンチスケール多段階エチレンコポリマー化方法」とし、対応するコポリマー化の本発明の実施例IE1-2～IE3-2及び比較例CE1-2～CE5-2が表2に開示されている。比較例であるCC1は、油スラリー形態で、受け取ったままの状態では重合化に使用された。

【0327】

議論

実験1と比較して、二段階触媒調製方法、使用されたメタロセン及びアルミノキサン荷重量が有意に異なるにもかかわらず、驚くほど、ほぼ同様の結果と観察結果が得られ、このことは、両方の方法が触媒調製の為の実行可能な代替案であることを示す。

【0328】

表2並びに図18、図19及び図21～図24の対応する重合例の性能プロットから分かるように、本発明の触媒IC1-2、IC2-2及びIC3-2は、驚くべきことに、比較例CC1及びCC2-2～CC4-2と比較して、スラリー相活性に対する気相活性の割合がはるかに優れており、気相性能がより高いことを示した（記載の二段階法を使用して調製した場合）。本明細書に記載された本発明の触媒は更に、比較例の触媒と相対的に、ポリマーの高いコモノマー含有量、本発明の重合例の低い密度及び高いポリマー分子量能力に反映されるように、高いコモノマー感度を有する。

【0329】

IE1-2とIE3-2を比較すると、メタロセン骨格をアルケニル部分で置換することで、単なる短いアルキル置換と比較して、特にスラリー相において改善された触媒活性を提供することがわかる。

【0330】

IE1-2及びCE4-2とCE3-2及びCE5-2（後者2つは夫々のメソ形MC5及びMC7に基づく）の対での比較により、最高の性能をうるためには純粋な立体異性体（ほとんどの場合、rac-形）を選択的に利用することの重要性が示される。

【0331】

IE1-2、IE2-2とCE4-2の比較（MC6におけるtert-ブチル置換がCC4-2の性能に及ぼす負の影響）は、高性能を求める場合、メタロセン構造の選択、例えば、同じメタロセンタイプ（ここでは、架橋フリル置換ビス Cp 錯体）での置換パターンが重要であることを示す。CC4-2の性能は、メタロセンのフリル部分がIC1-2のMC1及びIE3-2のMC3と全く同じであるにもかかわらず、性能が低いことがわかる。このことから、4位と5位の2つの小さな置換基の代わりに、4位のCp環に1つのかさ高い置換基を導入することにより、金属中心への接近が立体的に妨げられ、重合に有用でない錯体となることが明らかになった。そのメソ-形（MC7）ベースの触媒CC5-2は、さらに低い、ほとんど無視できる性能を有している。

【0332】

スラリー相において、触媒活性の観点において、IC1-2のみがCC1活性と同等以上であるが、気相においてIC1-2～IC3-2が触媒例CC1、CC2-2～CC4-2に比べて触媒活性で優れている点で性能が異なる。

【0333】

CC2-2、CC4-2、CC5-2以外の触媒では、58%の気相スプリットが達成された（図20）。CC5-2の場合、スラリー相における低い触媒活性は、気相ステージは中止され、そして実施されなかったことを意味する。

【0334】

本発明のポイントは、気相の高い性能を「スラリー相に対する気相の活性比」というパラメータで明示することである。重合化反応の例IE1-2～IE3-2の場合、CE1-2～CE4-2と比較して、比が有意～圧倒的に高いことが判明した（図21）。スラリー相に対する気相の活性比が高いことは、多段方法における触媒の有用性、特に後段の気相工程における性能の指標である故に有益である。

【0335】

10

20

30

40

50

触媒IC1-2は、スラリー相及び気相の両方で非常に高い活性を示す為、当然のことながら、IC2-2及びIC3-2と比較して、計算されたGP/SP活性比の値がやや低い(IE1-2)。IC1-2のスラリー相及び気相条件下での優れた活性は特に顕著で、これはメタロセン構造の骨格に長いアルケニル鎖が存在することに起因するらしい(アルケニル鎖の相互作用、活性金属中心への可逆的配位)。興味深いことに、このような効果は、IC1-2のMC1と同じ構造を持つメタロセンMC5を持つCC3-2によって実証されたように、よりオープンなメソ-形では失われる。

【0336】

IC2-2及びIC3-2は、IC1-2よりもスラリー相の性能が低いものの、気相において有意に向上している。

【0337】

同じ触媒調製プラットフォームがCC2-2におけるMC4の為に使用される場合に(CC1では有意に異なるActivCat登録商標プラットフォーム)、本発明触媒のフリルニ基づくメタロセン(MC1~MC3)とビス(1-メチル-3-n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドメタロセンMC4との間で公正な性能比較を行うことができる。CC2-2の性能の低さは、同じ方法で活性化され及び異性化された場合、従来の非架橋ビス-Cp錯体と比較して、フリル置換架橋ビス-Cp錯体自体の全体的な強い利点を強調するものである。

【0338】

重合例IE1-2~IE3-2における低いMFR₂レベルは、対応するメタロセンMC1~MC3の分子量能力が高いことを明確に示している(図25、図26)。CC4-2の錯体MC6のCp環の4位に、2つのメチル基の代わりにtert-ブチル基を導入すると、分子量能力が著しく低下する(活性も同様、CE4-2を参照)。CE2-2及びCE4-2のMFRは、これらの例ではGP分割が達成されていないため、ある程度誇張されており(低MFRポリマー画分は通常、利用されたGP条件下で生産される)、完全に表すものではない。

【0339】

高いコモノマー感度と高い活性(特に、気相における)の組み合わせは、多段プロセス用の本発明の実施例に特別な価値をもたらす(図27~図30)。高いコモノマー導入能力と高い生産性の組み合わせは、より経済的な重合プロセスを可能にし、気相反応器においてより高いGPスプリットと低密度材料のロックを解除することを可能にする(図31、図32)。

【0340】

上述されているように、一段階触媒調製法(実験1)及び二段階触媒調製法(実験2)を用いて不均一化された本発明のメタロセン及び比較例のメタロセンの性能が、ほぼ同様であることは注目に値する。

【0341】

[項1]

多峰性エチレンポリマーを調製する方法であって、

(I) 下記の、ラセミ体のメタロセン触媒の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つのC₄~₁₀アルファオレフィンコモノマーとを重合化させて、第1のポリエチレン成分を形成する第1段階の工程と、ここで、前記ラセミ体のメタロセン触媒が、

(i) 下記の式(Ix)の錯体

10

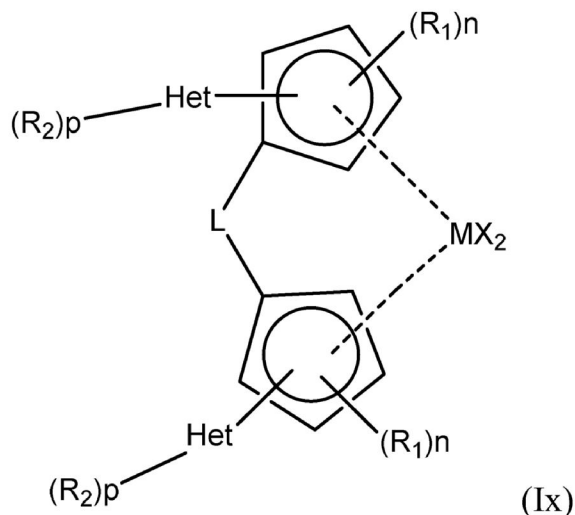
20

30

40

50

【化 4 7】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

20

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R₁は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖のC₁~₁₀アルキル基又は直鎖のC₁~₁₀アルコキシであり、

各nは0~3であり；

各R₂は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びC₁~₁₀アルキル基、C₁~₁₀アルコキシ基、又は-Si(R)₃基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個のC₁~₆アルキル基によって置換されていてもよい、C₁~₁₀アルキル基又はフェニル基であり；及び、

30

各pは、0~3である；

(ii) 第13族元素の化合物を含む助触媒；及び、

(iii) 任意的に、支持体

を含む、

(I I) 前記工程(I)の生成物の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つのC₄~₁₀アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第2の成分を形成する第2段階の工程と

を含む、前記方法。

[項 2]

前記第1のポリエチレン成分が前記エチレンポリマーの30~70重量%を形成し；及び前記第2の成分が前記エチレンポリマーの30~70重量%を形成し；

40

ここで、前記多峰性エチレンポリマーが、900~980kg/m³の密度、0.01~50g/10分のMFR₂を有する、項1に記載の方法。

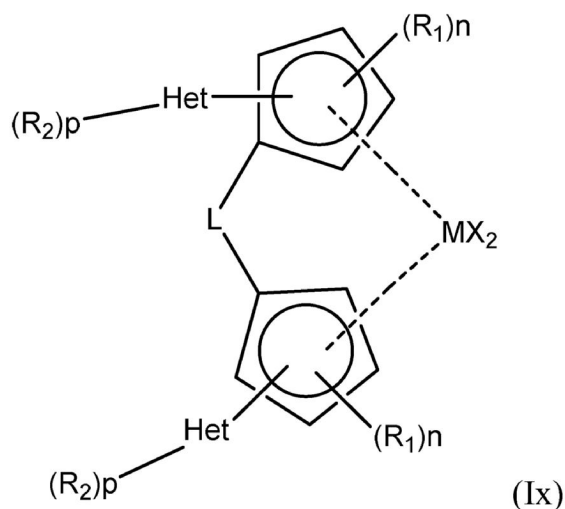
[項 3]

多峰性ポリエチレンポリマーを調製する方法であって、

(I) 固体支持体を、第13族元素の化合物と下記の式(Ix)の、ラセミ体のメタロセン錯体とを含む助触媒の溶液と接触させて、支持された触媒を形成すること

50

【化 4 8】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり；

20

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R₁は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖のC₁~10アルキル基又は直鎖のC₁~10アルコキシであり、

各nは0~3であり；

各R₂は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びC₁~10アルキル基、C₁~10アルコキシ基、又は-Si(R)₃基であり；

各Rは、1~3個のC₁~6アルキル基によって置換されていてもよい、C₁~10アルキル又はフェニル基であり；及び、

各pは、0~3である；

30

(I I) 前記支持された触媒の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つのC₄~10アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第1のポリエチレン成分(例えば、低分子量の成分)を形成する第1段階の工程と、

(I I I) 前記工程(I)の生成物の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つのC₄~10アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第2のポリエチレン成分(例えば、高分子量の成分)を形成する第2段階の工程と

を含む、前記方法。

[項 4]

多峰性ポリエチレンポリマーを調製する方法であって、

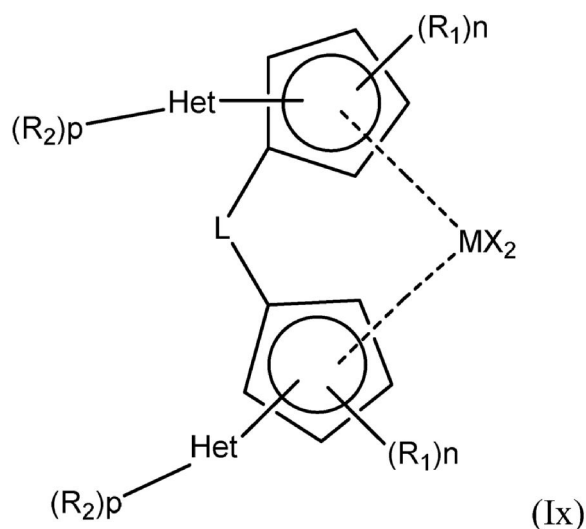
(I) 固体支持体を、第13族元素の化合物を含む助触媒の溶液と接触させて、助触媒を含浸された支持体を形成すること；

40

(I I) 前記助触媒を含浸された支持体を、下記の式(Ix)の、ラセミ体のメタロセン錯体と接触させて、支持された触媒を形成すること

50

【化 4 9】



10

ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり；

各Hetは独立して、O、N又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

20

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各R₁は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖のC₁~₁₀アルキル基又は直鎖のC₁~₁₀アルコキシであり、

各nは0~3であり；

各R₂は、同じであってもよく又は異なってもよく、及びC₁~₁₀アルキル基、C₁~₁₀アルコキシ基、又は-Si(R)₃基であり；

各Rは、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1~3個のC₁~₆アルキル基によって置換されていてもよい、C₁~₁₀アルキル基又はフェニル基であり；及び、

30

各pは、0~3である；

(I I I) 前記支持された触媒の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つのC₄~₁₀アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第1のポリエチレン成分(例えば、低分子量の成分)を形成する第1段階の工程と、

(I V) 前記工程(I)の生成物の存在下、エチレンと任意的に、少なくとも1つのC₄~₁₀アルファオレフィンモノマーとを重合化させて、第2のポリエチレン成分(例えば、高分子量の成分)を形成する第2段階の工程と

を含む、前記方法。

[項 5]

前記助触媒がアルミノキサンである、項1~4のいずれか1項に記載の方法。

40

[項 6]

前記支持体が、多孔質無機支持体、例えばシリカ、である、項1~5のいずれか1項に記載の方法。

[項 7]

式(Ix)の前記錯体がC₂対称性である、項1~6のいずれか1項に記載の方法。

[項 8]

各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、C₁~₆-アルキル、C₁~₆-アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基である、項1~7のいずれか1項に記載の方法。

[項 9]

Lが、-R'₂C-、-R'₂C-CR'₂-、-R'₂Si-、-R'₂Si-SiR'₂-、-R'₂Ge-であり、ここで、

50

各 R' は独立して、水素原子、又は元素周期表の第14～第16族の1以上のヘテロ原子若しくはフッ素原子を含んでいてもよい $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり、又は任意的に、2つの R' 基が一緒になって環を形成してもよく、好ましくは、 L は $-R_2Si-$ であり、ここで、各 R' は独立して、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、 $C_2 \sim 10$ アルケニル、 $C_5 \sim 6$ -シクロアルキル、 $C_1 \sim 10$ -アルキル- O - $C_1 \sim 10$ アルキル、ベンジル又はフェニル基である、項1～8のいずれか1項に記載の方法。

[項10]

R_1 が、直鎖の $C_1 \sim 6$ -アルキル基、特にメチルである、項1～9のいずれか1項に記載の方法。

[項11]

前記第1の重合化段階が、予備重合工程によって先行される、項1～10のいずれか1項に記載の方法。

[項12]

少なくとも1つのモノマーが、前記第1段階又は前記第2段階に存在する、項1～11のいずれか1項に記載の方法。

[項13]

前記多峰性ポリエチレンポリマーが、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、又はそれらの混合物である、項1～12のいずれか1項に記載の方法。

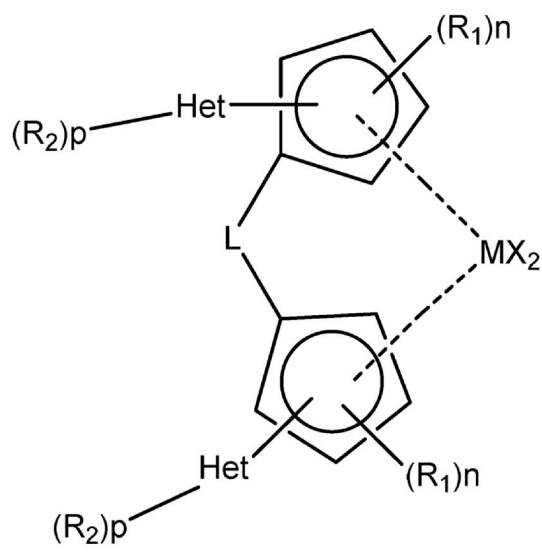
[項14]

前記第1段階がスラリー相で行われ、及び前記第2段階が気相で行われる、項1～13のいずれか1項に記載の方法。

[項15]

前記錯体が下記の式(Ia)Aのものである、項1～14のいずれか1項に記載の方法。

【化50】



ここで、各 X は、シグマドナーリガンドであり；

各 Het は独立して、 O 、 N 又は S から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式又は多環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

L は、 $(RdRe)Si$ 基、 $(RdRe)Ge$ 又は $(RdRe)C$ であり；

Rd は、 $C_1 \sim 10$ アルキル基、 $C_5 \sim 10$ -シクロアルキル、ベンジル又はフェニルであり；

Re は、 $C_2 \sim 10$ アルケニル基であり；

M は、 Ti 、 Zr 又は Hf であり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_1 \sim 10$ アルキル基、又は直鎖の $C_1 \sim 10$ アルコキシであり；

各 n は0～3であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 10$ アルキル基、 $C_1\sim 10$ アルコキシ基、又は $-Si(R)_3$ 基であり；

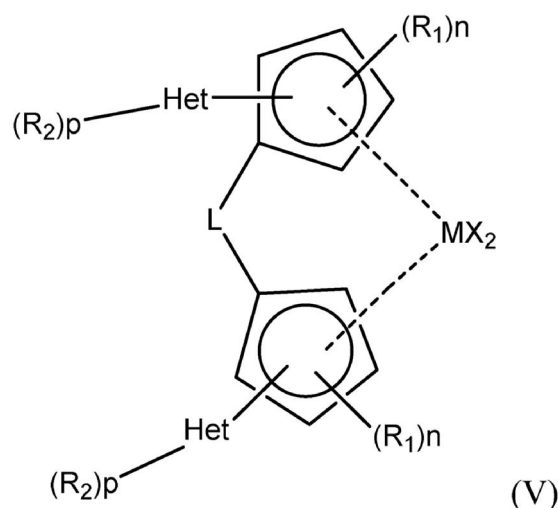
各 R は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 10$ アルキル又はフェニル基であり；及び、

各 p は、0～3である。

[項 1 6]

前記錯体が下記の式(V)、好ましくは下記の式(VI)、特には式(VII)、のものである、
項 1～15のいずれか1項に記載の方法。

【化 5 1】



ここで、各 X は独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

各 Het は独立して、 O 又は S から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

L は、 $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 R' は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された $C_1\sim 20$ ヒドロカルビル又は $C_1\sim 10$ アルキルであり；

M は、 Ti 、 Zr 又は Hf であり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_1\sim 6$ アルキル基又は直鎖の $C_1\sim 6$ アルコキシ基であり；

各 n は1～2であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_1\sim 6$ アルキル基、 $C_1\sim 6$ アルコキシ基、又は $-Si(R)_3$ 基であり；

各 R は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 10$ アルキル基又はフェニル基であり；及び、

各 p は0～1である；

10

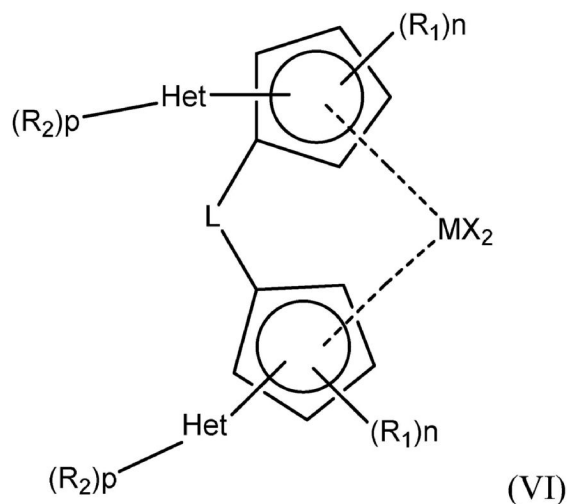
20

30

40

50

【化 5 2】



10

20

30

40

50

ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又はベンジル基であり；

各Hetは独立して、O又はSから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含む単環式の複素芳香族基又は複素環式基であり；

Lは、 $-R'_2Si-$ であり、ここで、各 R' は独立して、 $C_1\sim 10$ アルキル、 $C_3\sim 8$ シクロアルキル、又は $C_2\sim 10$ アルケニルであり；

Mは、Ti、Zr又はHfであり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_1\sim 6$ アルキル基であり；

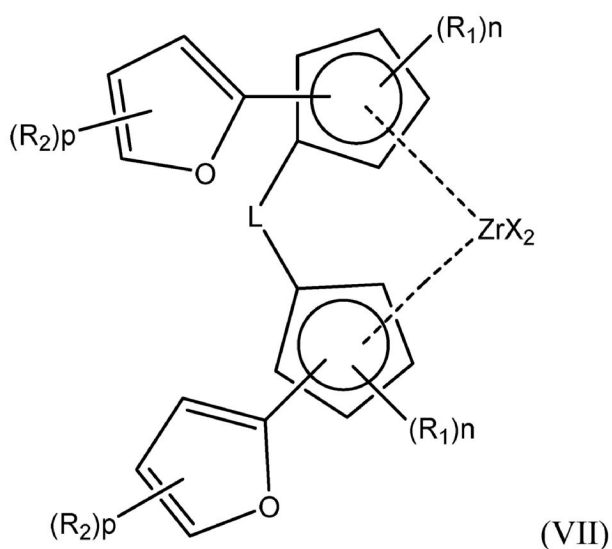
各nは1～2であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $-Si(R)_3$ 基であり；

各Rは、1～3個の $C_1\sim 6$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_1\sim 10$ アルキル又はフェニル基であり；及び、

各pは0～1である；

【化 5 3】



ここで、各Xは、シグマドナーリガンドであり、例えば、ここで、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1\sim 6$ -アルキル、 $C_1\sim 6$ -アルコキシ基、アミド、フェニル基又

はベンジル基であり；

Lは、炭素原子、ケイ素原子又はゲルマニウム原子に基づく二価の架橋であって、1又は2個の骨格原子が該架橋内でリガンドを連結する該架橋であり、例えば、 $-R'_2Si-$ 、であり、ここで、各 R' は独立して、1～10個の炭素原子を有するアルコキシで置換された $C_{1\sim20}$ ヒドロカルビル又は $C_{1\sim10}$ アルキルであり；

各 R_1 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び直鎖の $C_{1\sim6}$ アルキル基であり；

各 n は0～3であり；

各 R_2 は、同じであってもよく又は異なってもよく、及び $C_{1\sim6}$ アルキル基、又は $-Si(R)_3$ 基であり；

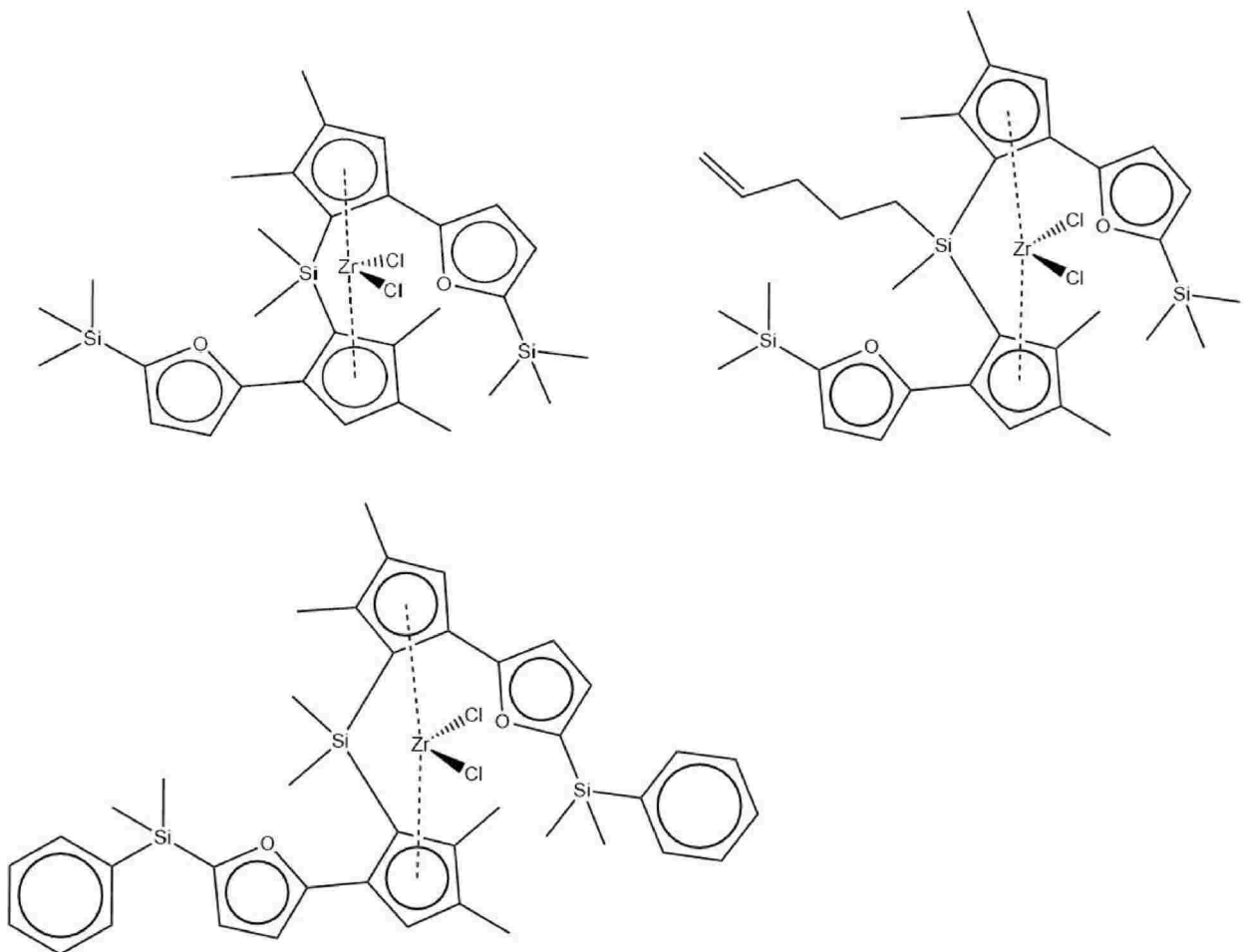
各 R は、1～3個の $C_{1\sim6}$ アルキル基によって置換されていてもよい、 $C_{1\sim10}$ アルキル又はフェニル基であり；及び、

各 p は0～3である。

[項17]

前記錯体が下記のものである、項1～16のいずれか1項に記載の方法。

[化54]



[項18]

前記第1段階がスラリー相で行われ、及び前記第2段階が気相で行われ、並びに前記気相における前記触媒の活性が前記スラリー相のものよりも高く、例えば、前記気相活性／スラリー相活性の比、1.8以上、例えば1.8～10、特に2～8、より好ましくは2.2～6、である、項1～17のいずれか1項に記載の方法。

[項19]

スラリー相工程及び気相工程を含む方法において、多峰性ポリエチレンポリマーを調製

10

20

30

40

50

する為の、項 1 に記載された式 (1x) のメタロセン触媒の使用方法。

10

20

30

40

50