

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-534749

(P2010-534749A)

(43) 公表日 平成22年11月11日(2010.11.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 4/02 (2006.01)	C08F 4/02	4J002
C08L 23/02 (2006.01)	C08L 23/02	4J015
C08L 101/00 (2006.01)	C08L 101/00	4J128
C08F 10/00 (2006.01)	C08F 10/00 510	
C08F 4/6592 (2006.01)	C08F 4/6592	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2010-518538 (P2010-518538)	(71) 出願人	500289758 バーゼル・ポリオレフィン・ゲーエムベー ハー ドイツ連邦共和国ヴェッセリング5038 9, ブリュール・シュトラッセ 60
(86) (22) 出願日	平成20年7月22日 (2008.7.22)	(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(85) 翻訳文提出日	平成22年3月29日 (2010.3.29)	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/005981	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(87) 国際公開番号	W02009/015804	(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男
(87) 国際公開日	平成21年2月5日 (2009.2.5)	(74) 代理人	100096013 弁理士 富田 博行
(31) 優先権主張番号	07014837.4		
(32) 優先日	平成19年7月27日 (2007.7.27)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		
(31) 優先権主張番号	60/965,426		
(32) 優先日	平成19年8月20日 (2007.8.20)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィンモノマー類の重合用触媒系、ポリマー類の製造法及び当該方法により製造したポリマー類

(57) 【要約】

本発明はナノファイバーを含む新規な触媒担体、当該担体を含む触媒系、並びにナノコンポジットの製造法及び製造したナノコンポジットに関する。本発明は、特に、ファイバー又はファイバーフリースからなる担体を含む、オレフィン類の重合用担持触媒系であって、ここで、平均ファイバー直径が1000nm未満、好ましくは、500nm未満であり、平均ファイバー長さが200,000nmを超え、好ましくは、500,000nmを超え、そして、特に1,000,000nmを超える、並びに、これらの触媒系の存在下でオレフィン系を重合する方法及び得られるナノコンポジットに関する。

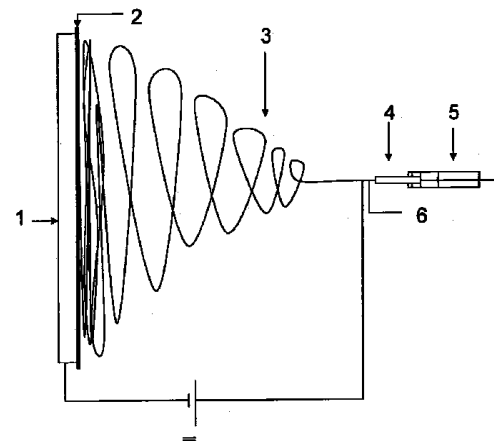


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ファイバー又はファイバーフリースからなる担体を含む、オレフィン類の重合用担持触媒系であって、平均ファイバー直径が 1 0 0 0 nm 未満、好ましくは、5 0 0 nm 未満であり、平均ファイバー長さが 2 0 0 , 0 0 0 nm を超え、好ましくは、5 0 0 , 0 0 0 nm を超え、そして、特に好ましくは、1 , 0 0 0 , 0 0 0 nm を超えることを特徴とする、オレフィン類の重合用担持触媒系。

【請求項 2】

ファイバー又はファイバーフリースからなる担体を含み、ファイバー又はファイバーフリースを電界紡糸により製造することを特徴とする、請求項 1 に記載のオレフィン類の重合用担持触媒系。

10

【請求項 3】

ファイバーを可溶性ポリマーの電界紡糸により製造されるポリマーから製造することを特徴とする、請求項 1 に記載の担持触媒系。

【請求項 4】

可溶性ポリマーを、有機、無機又は有機 / 無機化合物からなる群から選択することを特徴とする、請求項 2 に記載の担持触媒系。

【請求項 5】

可溶性ポリマーを、ポリビニルアルコール、ビニルアルコールコポリマー類、ビニルピロリドンホモポリマー類及びコポリマー類、メタクリル酸ホモポリマー類、及びコポリマー類、ポリサッカリドからなる群から選択することを特徴とする請求項 3 に記載の担持触媒系。

20

【請求項 6】

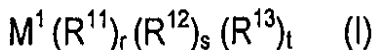
ナノファイバー担体に担持された、少なくとも 1 種の有機金属化合物をさらに含み、ここで、金属を元素の周期表の主族から選択する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の担持触媒系。

【請求項 7】

各有機金属化合物が、独立して、式 (I) の有機金属化合物類、式 (II) のアルミノキサン化合物類及び式 (III) のアルミノオキシ化合物類から選択されることを特徴とし、ここで、化合物は下記のように定義：すなわち、
有機金属化合物が、式 (I)

30

【化 1】



の化合物であり、式中、 M^1 は、元素の周期表の主族の元素、好ましくは、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は周期表の 1 3 族金属、すなわち、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム若しくはタリウムであり、

R^{11} は、水素、 $C_1 - C_{10}$ - アルキル、 $C_6 - C_{15}$ - アリール、ハロ - $C_1 - C_{10}$ - アルキル、ハロ - $C_6 - C_{15}$ - アリール、 $C_7 - C_{40}$ - アリールアルキル、 $C_7 - C_{40}$ - アルキルアリール、 $C_1 - C_{10}$ - アルコキシ又はハロ - $C_7 - C_{40}$ - アルキルアリール、ハロ - $C_7 - C_{40}$ - アリールアルキル若しくはハロ - $C_1 - C_{10}$ - アルコキシであり、

40

R^{12} 及び R^{13} は、各々、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{10}$ - アルキル、 $C_6 - C_{15}$ - アリール、ハロ - $C_1 - C_{10}$ - アルキル、ハロ - $C_6 - C_{15}$ - アリール、 $C_7 - C_{40}$ - アリールアルキル、 $C_7 - C_{40}$ - アルキルアリール、 $C_1 - C_{10}$ - アルコキシ又はハロ - $C_7 - C_{40}$ - アルキルアリール、ハロ - $C_7 - C_{40}$ - アリールアルキル若しくはハロ - $C_1 - C_{10}$ - アルコキシであり、

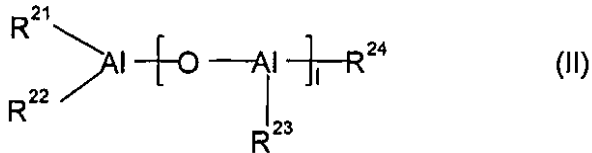
r は、1 ~ 3 の整数であり、そして

s 及び t は、0 ~ 2 の整数であり、 $r + s + t$ の総計は M^1 の価数である、

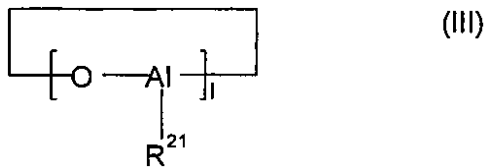
アルミノキサン化合物が、一般式 (II) 又は (III)

50

【化 2】



【化 3】



10

の化合物であり、式中、 $R^{21} - R^{24}$ は、各々互いに独立して、 $C_1 - C_6$ -アルキル基であり、好ましくは、メチル、エチル、ブチル又はイソブチル基であり、 I は1～40、好ましくは、4～25の整数である、請求項6に記載の担持触媒系。

【請求項 8】

ナノファイバー担体が、遷移金属化合物でさらに添加されている、請求項6に記載の担持触媒系。

【請求項 9】

請求項1～8のいずれかに記載の触媒系の存在下でオレフィンを重合することを特徴とする、ポリオレフィンナノコンポジットの製造法。

20

【請求項 10】

ナノファイバー又はナノファイバーフリースを含む、請求項9に記載の方法により得られたポリオレフィンナノコンポジット。

【請求項 11】

1000nm未満の平均ファイバー直径有するファイバーからなるナノファイバー又はナノファイバーフリースを含む、請求項10に記載のポリオレフィンナノコンポジット。

【請求項 12】

ポリオレフィンの極限粘度が4dl/gを超える、好ましくは、6dl/gを超える、そして、特に好ましくは8dl/gを超える、請求項10又は11に記載のポリオレフィンナノコンポジット。

30

【請求項 13】

請求項12に記載のポリオレフィンナノコンポジット及び少なくとも1種の別のポリオレフィンを含むブレンド。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はナノファイバーを含む新規な触媒担体、当該担体を含む触媒系、並びにナノコンポジットの製造法及び製造したナノコンポジットに関する。

【背景技術】

40

【0002】

新規なポリマー物質についての要求が増加している。ポリオレフィンのコストを減少させるかポリオレフィンの特性を変えるために、異なる充填剤がポリオレフィンマトリックス中に導入されている。一例は米国特許第4,431,788号明細書であり、少なくとも1種のオレフィンを重合させることによりスターチ/ポリオレフィンコンポジットを製造する方法を開示する。ハロゲンを含む触媒を使用し、先ずスターチをアルキルアルミニウムで処理し、続いて、メタロセンで処理することにより製造する。

【0003】

その数年後、ナノコンポジットが開発され、当該コンポジットは、軟質ポリマーマトリックス及びナノサイズの硬質充填材料を含み、非常に強力な材料をもたらした。しかし、

50

これらのナノコンポジットの一般的問題は、ナノ充填剤のポリマーマトリックス中の分布である。ナノ充填剤は、高い表面エネルギーのため、凝集状態を維持する傾向にあるからである。

【0004】

したがって、Wiemann等は、Macromol. Chem. Phys. 2005, 206, 1472~1478で、重合前に超音波によりカーボンナノチューブ及びカーボンナノファイバーを前処理することを示唆する。彼らは、メタロセン/MAO触媒を用いるプロピレンの現場重合により異種のポリプロピレンナノコンポジットの製造を開示する。この方法はポリマーマトリックス中のナノ充填剤の分布性を増すが、さらに改良した分布に対する要求が依然としてある。

10

【発明の概要】

【0005】

したがって、本発明の目的は、ポリマーマトリックス中で充填剤の改良した分布を示す新規なナノコンポジットを提供することにある。

分布の悪いことの問題は、オレフィンモノマー類の重合用助触媒を担持させた、ナノファイバー又はナノファイバーフリースから製造した担体を含む新規な触媒系のより解決される。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図1】図1は、ナノファイバーフリースを製造する装置を示す。

20

【図2】図2a~2dはナノファイバーフリースの環境制御型走査電子顕微鏡(ESM)写真である。

【図3】図3a~3dはナノファイバーフリースの環境制御型走査電子顕微鏡(ESM)写真である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

ナノファイバーの直径は1000nm未満であり、当該ファイバーの長さは少なくとも200,000nmである。好ましくは、ナノファイバーの直径は500nm未満であり、当該ファイバーの長さは少なくとも500,000nmであり、特に、好ましくは、ナノファイバーの直径は50~300nmであり、当該ファイバーの長さは1000,000nmを超える。好ましくは、当該ファイバーは、いわゆる、エンドレスファイバーであり、好ましくは、電界紡糸(electrospinning)により製造する。

30

【0008】

電界紡糸法は1934年から知られている。1μm未満の直径のナノファイバー及びそのフリース(不織布)を製造できる。紡糸パラメーターに依存して、細ファイバー又は構造化ファイバー及び多孔性ファイバーを得ることができる。特殊紡糸方法が中空ファイバーの製造を可能にし、中空ファイバーの芯に液体が満たされる(芯/シェルファイバー)。多孔度はポロゲン(porogen)(すなわち、溶媒によりファイバーから除去できる有機又は無機化合物)の添加により制御できる。

【0009】

40

電界紡糸の概要は次の文献から入手できる。S. Ramakrishna, K. Fujihara W.-E. Teo, T.-C. Lim und Z. Ma, "An Introduction to Electrospinning and Nanofibers", World Scientific Publishing Company, Singapore 2005。電界紡糸の別の応用は、Greiner, A, Wendorff, J. H., によるAngewandte Chemie 2007, 119, 5770-5805に開示されている。

【0010】

担体は、1種以上の可溶性ポリマー類の電界紡糸により製造される、有機ナノファイバー又はナノファイバーフリースを含むことができる。水溶性ポリマー類、例えば、ポリビ

50

ニルアルコール、ビニルアルコールコポリマー（例えば、エチレンビニルアルコールコポリマーやエチレンビニルアルコールビニルアセテートコポリマー）、ビニルピロリドンホモポリマー類及びコポリマー類、メタクリル酸ホモポリマー類及びコポリマー類、ポリサッカリド類（例えば、スターチ、セルロース）が好適である。有機溶媒に可溶性のポリマー類、例えば、スチレン、酢酸ビニル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリルホモポリマー類及びコポリマー類がさらに好適である。

【 0 0 1 1 】

無機又は有機／無機ブライン、すなわち、水又は有機溶媒（有機ブライン）中に安定な分散を形成するナノ若しくはミクロ粒子を電界紡糸することもできる。総ての種類シリケート類、ペーサイト類、アルミナ、二酸化チタン、シリカ、及びその混合物並びにその混合物と可溶性ポリマー類が例である。

10

【 0 0 1 2 】

有機ブライン又は有機ブライン／ポリマー混合物の電界紡糸により担体を形成する、例えば、アルコキシシラン類（テトラエトキシシラン、モノアルキル若しくはモノアリアルトリアルコキシシラン類等）、ジアルキル及びモノアルキルシラン類の加水分解生成物である。

【 0 0 1 3 】

無機若しくは有機ナノファイバー類に触媒を担持でき、当該ナノファイバーはイオン交換ができ、例えば、カチオン交換できる水溶性高分子量ポリマー類及びフィロシリケート類の混合物又は部分的若しくは全部中和したメタクリル酸ホモポリマー類若しくはコポリマー類である。

20

【 0 0 1 4 】

さらに適切なポリマー類は水溶性ポリマー、例えば、メタノール中のポリビニルアルコール、トルエン中のポリスチレン、キシロール中のポリオレフィン類、アクリロニトリルホモポリマー類及びコポリマー類である。

【 0 0 1 5 】

触媒の担体としてコア／シェルナノファイバー類も使用できる。触媒をシェルの外側に施用でき又は当該ファイバーのコア内に溶液状態で存在できる。

ブラインで満たされた水溶性ポリマー、例えば、ポリビニルアルコール及び珪酸ナトリウムブライン（例、Levasil[®]、H. C. Starck GmbH、Goslar, Germanyから入手できる）も使用できる。

30

【 0 0 1 6 】

制御した多孔度は、例えば、ポロゲン、例えば、ポリビニルアルコールについてポリエチレンオキシド、非極性ポリマー類についてシリコン及びポリオレフィン類についてパラフィンワックスのようなポロゲン類の浸出の添加により担体に付与できる。

【 0 0 1 7 】

活性充填剤をポリマー溶液にも添加でき、次いで、ポリマーと共に紡糸できる。重合後、該充填剤はポリオレフィンファイバー又はフリース内にある。

好適な実施態様では、触媒の活性剤として作用する元素の周期表の主族の金属の適切な有機金属化合物を担体に先ず施用し、この担持した化合物を続いて適切な遷移金属化合物若しくは化合物類と接触状態にする。遷移金属化合物類は触媒に施用するか又は重合媒体に添加できる。しかし、特別の場合、先ず、遷移金属化合物を担体に施用し、その後、活性剤を施用する。

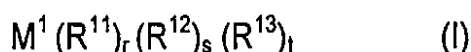
40

【 0 0 1 8 】

活性剤として作用する適切な有機金属化合物は、式（I）、

【 0 0 1 9 】

【 化 1 】



【 0 0 2 0 】

50

の化合物であり、式中、

M¹ は、元素の周期表の主族の元素、好ましくは、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は周期表の 13 族金属、すなわち、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム若しくはタリウムであり、

R^{1 1} は、水素、C₁ - C₁₀ - アルキル、C₆ - C₁₅ - アリール、ハロ - C₁ - C₁₀ - アルキル、ハロ - C₆ - C₁₅ - アリール、C₇ - C₄₀ - アリールアルキル、C₇ - C₄₀ - アルキルアリール、C₁ - C₁₀ - アルコキシ又はハロ - C₇ - C₄₀ - アルキルアリール、ハロ - C₇ - C₄₀ - アリールアルキル若しくはハロ - C₁ - C₁₀ - アルコキシであり、

R^{1 2} 及び R^{1 3} は、各々、水素、ハロゲン、C₁ - C₁₀ - アルキル、C₆ - C₁₅ - アリール、ハロ - C₁ - C₁₀ - アルキル、ハロ - C₆ - C₁₅ - アリール、C₇ - C₄₀ - アリールアルキル、C₇ - C₄₀ - アルキルアリール、C₁ - C₁₀ - アルコキシ又はハロ - C₇ - C₄₀ - アルキルアリール、ハロ - C₇ - C₄₀ - アリールアルキル若しくはハロ - C₁ - C₁₀ - アルコキシであり、

r は、1 ~ 3 の整数であり、そして

s 及び t は、0 ~ 2 の整数であり、r + s + t の総計は M¹ の価数である。

【0021】

式 (I) の金属化合物中、M¹ がアルミニウムであり、R^{1 6}、R^{1 7} 及び R^{1 8} が各々 C₁ - C₁₀ - アルキルである化合物が好適である。

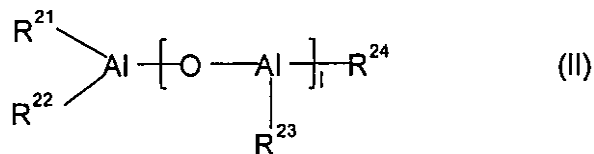
式 (I) の特に好適な金属化合物は、トリ - n - ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ - n - プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、及びトリメチルアルミニウム及びその混合物である。

【0022】

さらに、好適な有機金属化合物はアルミノオキサン類である。例えば、WO 00/31090 号に記載されている化合物を使用できる。特に有用なアルミノオキサン類は、一般式 (II) 又は (III) である。

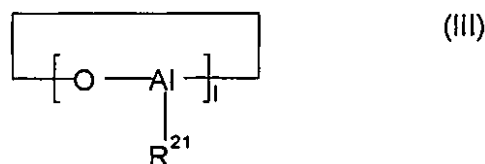
【0023】

【化 2】



【0024】

【化 3】



【0025】

の開鎖若しくは環状アルミノオキサンであり、式中、R^{2 1} - R^{2 4} は、各々互いに独立して、C₁ - C₆ - アルキル基であり、好ましくは、メチル、エチル、ブチル又はイソブチルであり、I は 1 ~ 40、好ましくは、4 ~ 25 の整数である。特に有用なアルミノオキサン化合物はメチルアルミノオキサンである。

【0026】

式 (I) の種々の有機金属化合物の混合物又は式 (I) の化合物と式 (II) 若しくは式 (III) の化合物との混合物を使用することもできる。少なくとも 2 種の異なる式 (I) の有機金属化合物の混合物は、少なくとも 1 種のアルミニウム含有有機金属化合物、例えば、アルミニウムアルキル及び少なくとも 1 種のホウ素含有有機金属化合物、例えば

10

20

30

40

50

、ボレート若しくはボランの混合物であることもできる。しかし、該混合物は、少なくとも2種のアルミニウム含有有機金属化合物も含むことができる。さらに、種々のアルミニウム含有有機金属化合物とホウ素含有有機金属化合物との混合物も使用できる。

【0027】

本発明方法の実施態様では、少なくとも2種の有機金属化合物の混合物を触媒系の製造に使用する。これは、少なくとも1種のアルミニウムアルキル化合物と少なくとも1種のアルミノキサンとの混合物であることができる。しかし、触媒系は、少なくとも2種の異なるアルミニウムアルキル類も含むことができる。さらに、種々のアルミニウムアルキル類とアルミノオキサン類との混合物も使用できる。

【0028】

有機金属化合物で処理したファイバー及びファイバーフリースは、好ましくは、少なくとも1つの活性中心、好ましくは、シングルサイト遷移金属触媒を有する触媒で担持もされている。

【0029】

本発明の目的のため、触媒は少なくとも1つの活性中心を含む。活性中心は、遷移金属配位化合物から得ることができる。しかし、チグラー触媒又はクロム系触媒（例えば、フィリップス触媒）から誘導される活性中心も使用できる。

【0030】

本発明は、少なくとも2種類の化学的に異なる出発物質から誘導される少なくとも2種類のタイプの活性中心を含むハイブリッド触媒にも関する。異なる活性中心は、異なる遷移金属配位化合物から得られる活性中心であることができる。しかし、チグラー触媒又はクロム系触媒（例えば、フィリップス触媒）から誘導される活性中心も使用できる。

【0031】

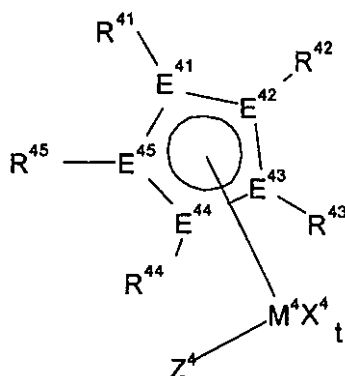
遷移金属錯体がメタロセンである上述担持触媒系が好適である。メタロセン触媒成分は、例えば、シクロペンタジエニル錯体である。シクロペンタジエニル錯体は、例えば、上述した橋架け若しくは橋架けしていないビスシクロペンタジエニル錯体類であることができる。例えば、EP 1 293 68、EP 5 61 479、EP 5 453 04及びEP 5 769 70に、橋架けアミドシクロペンタジエニル錯体類のようなモノシクロペンタジエニル錯体類は、例えば、EP 4 168 15に記載され、EP 6 320 63に記載されている多核シクロペンタジエニル錯体類、EP 6 597 58に記載されている - リガンド - 置換テトラヒドロペンタレン類又はEP 6 613 00に記載されている - リガンド - 置換テトラヒドロインデン類であることができる。

【0032】

適切なメタロセン類は、一般式 (IV)

【0033】

【化4】



(IV)

【0034】

を有し、式中、置換基及びインデックスは下記の意味を有する、すなわち、 M^4 は、元素の周期表の3～6族の遷移金属、好ましくは、4族、例えば、Ti、Zr、Hfであり、特に、ジルコニウムが好適であり、

10

20

30

40

50

X^4 は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、水素、 $C_1 - C_{10}$ - アルキル、 $C_2 - C_{10}$ - アルケニル、 $C_6 - C_{15}$ - アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、 $-OR^{46}$ 若しくは $-NR^{46}R^{47}$ 、又は 2 つの X^4 基が置換若しくは非置換ジエンリガンド、特に、1, 3 - ジエンリガンドを形成し、これらの X^4 は同一若しくは異なり、互いに結合してもよく、 $E^{41} - E^{45}$ は互いに炭素又は最高で 1 個までの $E^{41} - E^{45}$ はリン若しくは窒素であり、好ましくは、炭素であり、

t は、1、2 若しくは 3 であり、 M^4 の価数に依存して、一般式 (IV) のメタロセン錯体は非荷電であり、ここで、

R^{46} 及び R^{47} は、各々、 $C_1 - C_{10}$ - アルキル、 $C_6 - C_{15}$ - アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、アリール部分に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、フルオロアルキル若しくはフルオロアリールであり、

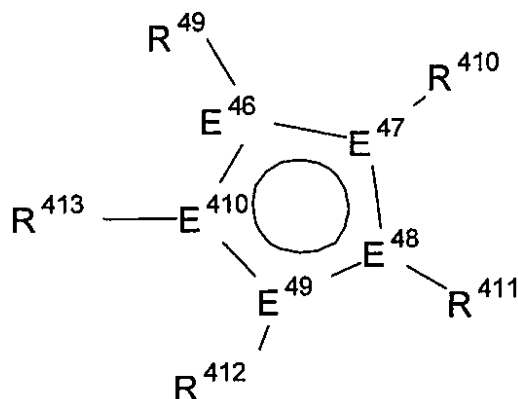
$R^{41} \sim R^{45}$ は、各々、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{22}$ - アルキル、5 ~ 7 員環のシクロアルキル又はシクロアルケニルであり、これらは、順に、置換基として $C_1 - C_{10}$ - アルキル基を有することができ、 $C_2 - C_{22}$ - アルケニル、 $C_6 - C_{22}$ - アリール、アルキル部分に 1 ~ 16 個の炭素原子、アリール部分に 6 ~ 21 個の炭素原子を有するアリールアルキル、 NR^{48}_2 、 $N(SiR^{48}_3)_2$ 、 OR^{48} 、 $OSiR^{48}_3$ 、 SiR^{48}_3 であり、ここで、有機基 $R^{41} - R^{45}$ はハロゲンにより置換されていてもよく、及び / 又は 2 つの $R^{41} - R^{45}$ 基、特にビシナル基は結合して 5、6 若しくは 7 員環を形成してもよく、及び / 又は 2 つのビシナル基 $R^{41} - R^{45}$ は結合して、N、P、O 及び S からなる群から少なくとも 1 つの原子を含有する 5、6 若しくは 7 員複素環を形成でき、

ここで、 R^{48} 基は、同一若しくは異なり、各々、 $C_1 - C_{10}$ - アルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_6 - C_{15}$ - アリール、 $C_1 - C_4$ - アルコキシ若しくは $C_6 - C_{10}$ - アリールオキシであり、そして、

Z^4 は、 X^4 又は

【0035】

【化5】



【0036】

式中、

$R^{49} \sim R^{413}$ は、各々、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{22}$ - アルキル、5 ~ 7 員環のシクロアルキル又はシクロアルケニルであり、これらは、順に、置換基として $C_1 - C_{10}$ - アルキルを有することができ、 $C_2 - C_{22}$ - アルケニル、 $C_6 - C_{22}$ - アリール、アルキル部分に 1 ~ 16 個の炭素原子、アリール部分に 6 ~ 21 個の炭素原子を有するアリールアルキル、 NR^{414}_2 、 $N(SiR^{414}_3)_2$ 、 OR^{414} 、 $OSiR^{414}_3$ 、 SiR^{414}_3 であり、ここで、有機基 $R^{49} - R^{413}$ はハロゲンにより置換されていてもよく、及び / 又は 2 つの $R^{49} - R^{413}$ 基は、特にビシナル基が結合して 5、6 若しくは 7 員環を形成してもよく、及び / 又は 2 つのビシナル基 $R^{49} - R^{413}$ は結合して、N、P、O 及び S からなる群から少なくとも 1 つの原子を含有する 5、6

若しくは7員複素環を形成でき、

ここで、 R^{414} 基は、同一若しくは異なり、各々、 $C_1 - C_{10}$ -アルキル、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルキル、 $C_6 - C_{15}$ -アリール、 $C_1 - C_4$ -アルコキシ若しくは $C_6 - C_{10}$ -アリールオキシであり、

$E^{46} - E^{410}$ は各々炭素であり、又は最高で1個までの $E^{46} - E^{410}$ はリン若しくは窒素であり、好ましくは、炭素であり、

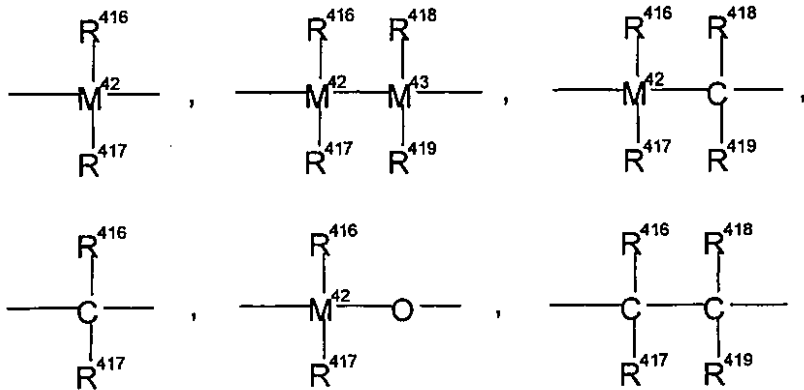
又は R^{44} 基およびZが共に $-R^{415}_v - A -$ 基を形成し、

R^{415} は

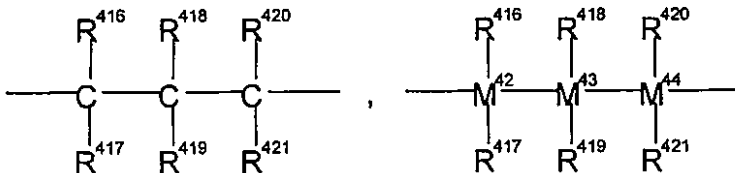
【0037】

【化6】

10



20



【0038】

$= BR^{416}$ 、 $= BNR^{416}R^{417}$ 、 $= AlR^{416}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{416}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{416}$ 又は $=P(O)R^{416}$ 、であり、ここで、

30

$R^{416} - R^{421}$ は、同一若しくは異なり、各々、水素原子、ハロゲン原子、トリメチルシリル基、 $C_1 - C_{10}$ -アルキル基、 $C_1 - C_{10}$ -フルオロアルキル基、 $C_6 - C_{10}$ -フルオロアリール基、 $C_6 - C_{10}$ -アリール基、 $C_1 - C_{10}$ -アルコキシ基、 $C_7 - C_{15}$ -アルキルアリールオキシ基、 $C_2 - C_{10}$ -アルケニル基、 $C_7 - C_{40}$ -アリールアルキル基、 $C_8 - C_{40}$ -アリールアルケニル基若しくは $C_7 - C_{40}$ -アルキルアリール基であり、又は隣接する基と一緒にそれらを結合する原子と共に4~15個の炭素原子を有する飽和若しくは不飽和環を形成し、

$M^{42} - M^{44}$ は、各々、珪素、ゲルマニウム若しくはスズであり、好ましくは、珪素であり、

40

Aは、 $-O-$ 、 $>S-$ 、 $>NR^{422}$ 、 $-PR^{422}$ 、 $=O$ 、 $=S$ 、 $=NR^{422}$ 、 $-OR^{422}$ 、 $-NR^{422}_2$ 、 $-PR^{422}_2$ 、又は非置換、置換若しくは縮合複素環系であり、ここで、

R^{422} 基は、各々、互いに独立して、 $C_1 - C_{10}$ -アルキル、 $C_6 - C_{15}$ -アリール、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルキル、 $C_7 - C_{18}$ -アリールアルキル又は $Si(R^{423})_3$ であり、

R^{423} は、水素、 $C_1 - C_{10}$ -アルキル、 $C_6 - C_{15}$ -アリールであり、順に、置換基として $C_1 - C_4$ -アルキル基を持つことができ、又は $C_3 - C_{10}$ -シクロアルキルであり、

vは、1又はAが非置換、置換若しくは縮合複素環系のとき、0でもよく、

50

あるいは、 $R^{4,4}$ 及び $R^{4,1,2}$ 基と一緒に $-R^{4,1,5}$ 基を形成する。

【0039】

A は、例えば、橋架け $R^{4,1,5}$ と一緒になって、アミン、エーテル、チオエーテル又はホスフィン形成できる。しかし、A は、非置換、置換若しくは縮合した複素環式芳香族環系であることもでき、環炭素に加えて、酸素、硫黄、窒素及びリンからなる群からのヘテロ原子を含有できる。炭素原子に加えて環員として 1 ~ 4 個の窒素原子及び / 又は硫黄若しくは酸素原子を含有できる 5 員環ヘテロアリール基の例は、2 - フリル、2 - チエニル、2 - ピローリル、3 - イソキサゾイル、5 - イソキサゾイル、3 - イソチアゾイル、5 - イソチアゾイル、1 - ピラゾイル、3 - ピラゾイル、5 - ピラゾイル、2 - オキサゾイル、4 - オキサゾイル、5 - オキサゾイル、2 - チアゾイル、4 - チアゾイル、5 - チアゾイル、2 - イミダゾイル、4 - イミダゾイル、5 - イミダゾイル、1, 2, 4 - オキサジアゾル - 3 - イル、1, 2, 4 - オキサジアゾル - 5 - イル、1, 3, 4 - オキサジアゾイル - 2 - イル及び 1, 2, 4 - トリアゾル - 3 - イルである。1 ~ 4 個の窒素原子及び / 又はリン原子を含有できる 6 員環ヘテロアリール基の例は、2 - ピリジニル、2 - ホスファベンゼニル、3 - ピリダジニル、2 - ピリミジニル、4 - ピリミジニル、2 - ピラジニル、1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル及び 1, 2, 4 - トリアジン - 3 - イル、1, 2, 4 - トリアジン - 5 - イル及び 1, 2, 4 - トリアジン - 6 - イルである。5 員環及び 6 員環ヘテロアリール基は、 $C_1 - C_{10}$ - アルキル、 $C_6 - C_{10}$ - アリール、アルキル部分に 1 ~ 10 個の炭素原子及びアリール部分に 6 ~ 10 個の炭素原子を有するアリールアルキル、トリアルキルシリル又はフッ素、塩素若しくは臭素のようなハロゲン類により置換されても良く、又は 1 若しくはそれ以上の芳香族若しくはヘテロ芳香族と縮合しても良い。ベンゾ - 縮合 5 員環ヘテロアリール基の例は、2 - インドリル、7 - インドリル、2 - クマロニル、7 - クマロニル、2 - チオナフテニル、7 - チオナフテニル、3 - インダゾリル、7 - インダゾリル、2 - ベンゾイミダゾリル及び 7 - ベンゾイミダゾリルである。ベンゾ - 縮合 6 員環ヘテロアリール基の例は、2 - キノリル、8 - キノリル、3 - チノリル(cinnolyl)、8 - チノリル、1 - フタラジル、2 - キナゾリル、4 - キナゾリル、8 - キナゾリル、5 - キノキサリル、4 - アクリジル、1 - フェナントリジル及び 1 - フェナジルである。複素環類の命名及び番号付与は、L. Fieser 及び M. Fieser の *Lehrbuch der organischen Chemie*、3rd 改訂版、Verlag Weinheim 1957 による。

10

20

30

【0040】

一般式 (IV) の X^4 基は、好ましくは、同一であり、好ましくは、フッ素、塩素、臭素、 $C_1 - C_7$ - アルキル若しくはアラルキルであり、特に、塩素、メチル若しくはベンジルである。

【0041】

前記錯体の合成は、それ自身公知の方法により行うことができ、適切に置換された環状炭化水素アニオン類とジルコニウムのハロゲン化物との反応が好適である。適切な製造方法の例は、例えば、*Journal of Organometallic Chemistry*, 369 (1989)、359 - 370 に記載されている。

40

【0042】

メタロセンはラセミ体又は疑似ラセミ体である。疑似ラセミという用語は、2 つのシクロペンタジエニルリガンドが、錯体のその他の総ての置換基を無視したとき、互いにラセミ配列にある錯体に関する。

【0043】

適切なメタロセン類の例は、とりわけ、メチレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、メチレンビス(3 - メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、メチレンビス(3 - n - プチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、メチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチレンビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンビス(3 - トリメチルシリルシクロペンタジエ

50

50

ルビス(2-エチル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-プロピル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-イソプロピル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-n-ブチル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイルビス(2-ヘキシル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-フェニルインデニル)(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-(1-ナフチル)インデニル)(2-メチル-4-(1-ナフチル)インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)(2-メチル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)(2-エチル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)(2-メチル-4-[3',5'-ビス-tert-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイル(2-イソプロピル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)(2-メチル-4-[1'-ナフチル]インデニル)ジルコニウムジクロリド及びエチレン(2-イソプロピル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)(2-メチル-4-[4'-tert-ブチルフェニル]インデニル)ジルコニウムジクロリドであり、さらに対応するジメチルジルコニウム、モノクロロモノ(アルキルアリールオキシ)ジルコニウム及びジ(アルキルアリールオキシ)ジルコニウム化合物類及び対応するハフノセン類である。錯体は、ラセミ体、メソ体又はこれらの混合物として使用できる。

10

20

30

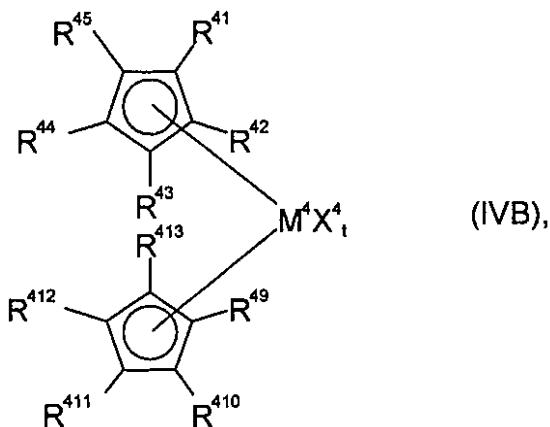
40

【0044】

一般式(IV)のメタロセン類のうち、式(IVB)

【0045】

【化7】



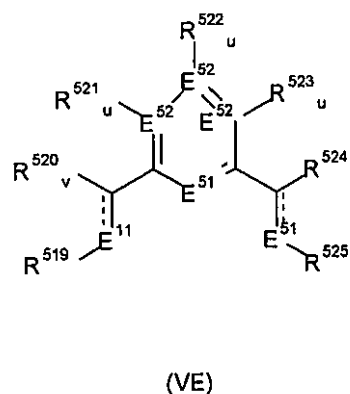
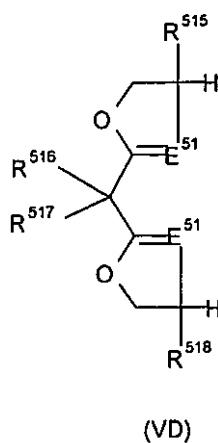
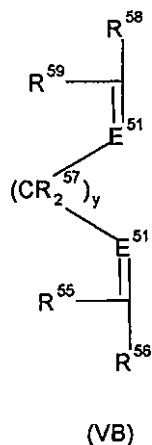
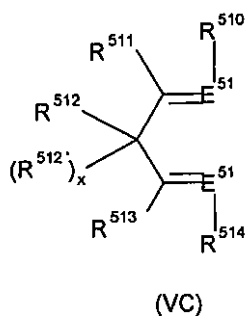
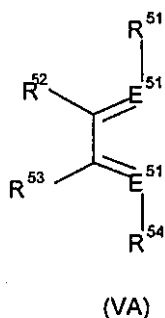
【0046】

のメタロセン類が特に好適である。

さらに、適切な Cp-フリー錯体は一般式(VA)~(VE)

【0047】

【化 8】



10

20

【0048】

からなる少なくとも1つのリガンドを有し、ここで、遷移金属は、元素Ti、Zr、Hf、Sc、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ni、Pd、Pt及び希土類金属中の元素から選択される。ニッケル、鉄、コバルト又はパラジウムを中心金属として有する化合物が好適である。

【0049】

E⁵¹は元素の周期表の15族の元素、好ましくは、N又はPであり、特に、Nが好ましい。分子中の2個又は3個の原子E⁵¹は同一であっても異なってもよい。式(VE)中の元素E⁵²は、各々、互いに独立して、炭素、窒素又は燐であり、特に、炭素である。

30

【0050】

リガンド系(VA)～(VE)内で同一又は異なることのできるR⁵¹～R⁵²⁵基は下記の基である：

R⁵¹及びR⁵⁴は、各々、互いに独立して、C₁-C₁₀-アルキル、5～7員シクロアルキル若しくはシクロアルケニル、C₂-C₂₂-アルケニル、C₆-C₄₀-アリール若しくはアルキル基中に1～10個の炭素原子及びアリール基中に6～20個の炭素原子を有するアリールアルキルであり、有機基R⁵¹及びR⁵⁴はハロゲンにより置換されていてもよく、元素E⁵¹に隣接する炭素原子が少なくとも2個の炭素原子に結合する炭化水素基が好ましく、

40

R⁵²及びR⁵³は、各々、互いに独立して、水素、C₁-C₁₀-アルキル、5～7員シクロアルキル若しくはシクロアルケニル、C₂-C₂₂-アルケニル、C₆-C₄₀-アリール若しくはアルキル基中に1～10個の炭素原子及びアリール基中に6～20個の炭素原子を有するアリールアルキルであり、有機基R⁵²及びR⁵³はハロゲンにより置換されていてもよく、そして、R⁵²及びR⁵³も一緒に環系を形成でき、該環中1又はそれ以上のヘテロ原子も存在でき、

R⁵⁵～R⁵⁹は、各々、互いに独立して、水素、C₁-C₁₀-アルキル、5～7員シクロアルキル若しくはシクロアルケニル、C₂-C₂₂-アルケニル、C₆-C₄₀

50

- アリール若しくはアルキル基中に 1 ~ 10 個の炭素原子及びアリール基中に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキルであり、有機基 R^{55} 及び R^{59} はハロゲンにより置換されていてもよく、そして、 R^{56} 及び R^{55} 又は R^{58} 及び R^{59} 又は 2 個の R^{57} は一緒に環系を形成でき、

R^{510} 及び R^{514} は、各々、互いに独立して、 $C_1 - C_{10}$ - アルキル、5 - ~ 7 員シクロアルキル若しくはシクロアルケニル、 $C_2 - C_{22}$ - アルケニル、 $C_6 - C_{40}$ - アリール若しくはアルキル基中に 1 ~ 10 個の炭素原子及びアリール基中に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキルであり、有機基 R^{510} 及び R^{514} はハロゲンにより置換されていてもよく、

R^{511} 、 R^{512} 、 $R^{512'}$ 及び R^{513} は、各々、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{10}$ - アルキル、5 - ~ 7 員シクロアルキル若しくはシクロアルケニル、 $C_2 - C_{22}$ - アルケニル、 $C_6 - C_{40}$ - アリール若しくはアルキル基中に 1 ~ 10 個の炭素原子及びアリール基中に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキルであり、有機基 R^{511} 、 R^{512} 、 $R^{512'}$ 及び R^{513} はハロゲンにより置換されていてもよく、そして、2 つ若しくはそれ以上のジェミナル若しくはビシナル基 R^{511} 、 R^{512} 、 $R^{512'}$ 及び R^{513} は一緒に環系を形成でき、

$R^{515} \sim R^{518}$ 及び $R^{520} \sim R^{524}$ は、各々、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{10}$ - アルキル、5 - ~ 7 員シクロアルキル若しくはシクロアルケニル、 $C_2 - C_{22}$ - アルケニル、 $C_6 - C_{40}$ - アリール若しくはアルキル基中に 1 ~ 10 個の炭素原子及びアリール基中に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル又は SiR^{526}_3 であり、有機基 $R^{515} \sim R^{518}$ 及び $R^{520} \sim R^{524}$ はハロゲンにより置換されていてもよく、そして、2 つビシナル基 $R^{515D} \sim R^{518}$ 及び $R^{520} \sim R^{524}$ は結合して、5 - 若しくは 6 員環も形成でき、

R^{519} 及び R^{525} は、各々、互いに独立して、 $C_6 - C_{40}$ - アリール、アルキル基中に 1 ~ 10 個の炭素原子及びアリール基中に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル又は $-NR^{526}_2$ であり、有機基 R^{519} 及び R^{525} はハロゲン又は Si 、 N 、 P 、 O 若しくは S を含む基により置換もでき、

$R^{520} \sim R^{524}$ は、各々、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{10}$ - アルキル、5 - ~ 7 員シクロアルキル若しくはシクロアルケニル、 $C_2 - C_{22}$ - アルケニル、 $C_6 - C_{40}$ - アリール若しくはアルキル基中に 1 ~ 10 個の炭素原子及びアリール基中に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、 NR^{526}_2 、 $-SiR^{526}_3$ であり、有機基 $R^{520} \sim R^{525}$ はハロゲンにより置換されてもよく及び / 又は 2 つのジェミナル基若しくはビシナル基 $R^{520} \sim R^{525}$ は結合して 5 - 、6 - 若しくは 7 - 員複素環を形成してもよく、ここで、当該複素環は、 N 、 P 、 O 及び S からなる群から少なくとも 1 原子を含み、

R^{526} 基は、各々、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{20}$ - アルキル、5 - ~ 7 - 員シクロアルキル若しくはシクロアルケニル、 $C_2 - C_{20}$ - アルケニル、 $C_6 - C_{40}$ - アリール若しくはアルキル基中に 1 ~ 10 個の炭素原子及びアリール基中に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル及び 2 個の R^{526} 基が結合して 5 - 若しくは 6 員環を形成でき、

u は E^{52} が窒素又は燐のとき 0 であり、 E^{52} が炭素のとき 1 であり、

指標 v は、各々、互いに独立して、1 又は 2 であり、 v が 1 のとき、1 つの基を持つ炭素と隣接する E^{1D} 元素との間の結合は二重結合であり、 v が 2 のとき、2 つの基を持つ炭素と接続する E^{51} 元素との間の結合が単結合であり、

x は 0 又は 1 であり、 x が 0 のとき、式 (IVC) の錯体が陰電荷を帯び、そして、

y は 1 ~ 4、好ましくは、2 又は 3 の整数である。

【0051】

中心金属として Fe 、 Co 、 Ni 、 Pd 若しくは Pt を有する Cp のない錯体及び式 (VA) のリガンドが特に有用である。

式 (VI) の鉄又はコバルト配位化合物が特に好適である。

10

20

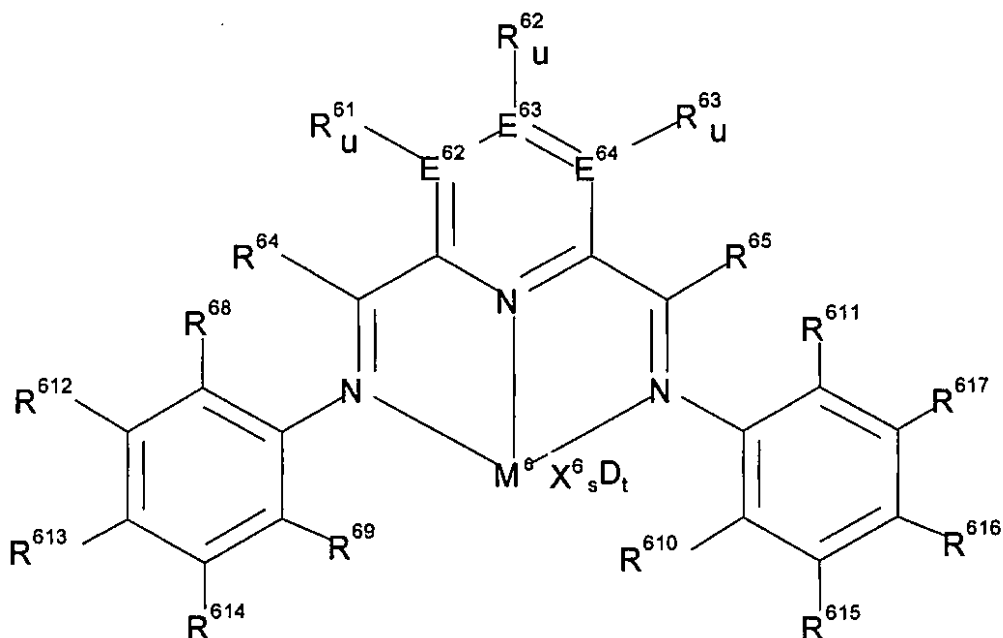
30

40

50

【 0 0 5 2 】

【 化 9 】



(VI)

10

【 0 0 5 3 】

20

ここで、

 M^6 は鉄又はコバルトであり、特に、鉄であり、 $E^{62} \sim E^{64}$ は、各々、互いに独立して、炭素、窒素又は燐であり、特に、炭素であり、

$R^{61} \sim R^{63}$ は、各々、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{22}$ -アルキル、 $C_2 - C_{22}$ -アルケニル、 $C_6 - C_{22}$ -アリール、アルキル部中に1～10個の炭素原子及びアリール部中に6～20個の炭素原子を有するアリールアルキル、ハロゲン、 NR^{618}_2 、 OR^{618} 、 SiR^{619}_3 であり、有機基 $R^{61} \sim R^{63}$ はハロゲンにより置換されることもでき、及び/又は2個のビシナル基 $R^{61} \sim R^{63}$ は結合して、5-、6-若しくは7員環を形成することもでき、及び/又は、2個のビシナル基 $R^{61} \sim R^{63}$ は結合して、N、P、O及びSからなる群からの少なくとも1つの原子を含有する5-、6-若しくは7員複素環であり、

30

$R^{64} \sim R^{65}$ は、各々、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{22}$ -アルキル、 $C_2 - C_{22}$ -アルケニル、 $C_6 - C_{22}$ -アリール、アルキル部中に1～10個の炭素原子及びアリール部中に6～20個の炭素原子を有するアリールアルキル、 NR^{618}_2 、 SiR^{619}_3 であり、有機基 $R^{64} \sim R^{65}$ はハロゲンにより置換されることもでき、

 u は $E^{62} \sim E^{64}$ が窒素又は燐のとき0であり、 $E^{62} \sim E^{64}$ が炭素のとき1であり、 $L^{61} \sim L^{62}$ は、各々、互いに独立して、窒素又は燐であり、特に、窒素であり、

$R^{68} \sim R^{611}$ は、各々、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{22}$ -アルキル、 $C_2 - C_{22}$ -アルケニル、 $C_6 - C_{22}$ -アリール、アルキル部中に1～10個の炭素原子及びアリール部中に6～20個の炭素原子を有するアリールアルキル、ハロゲン、 NR^{618}_2 、 OR^{618} 、 SiR^{619}_3 であり、有機基 $R^{68} \sim R^{611}$ はハロゲンにより置換されることもでき、及び/又は2個のビシナル基 $R^{68} \sim R^{611}$ は結合して、5-、6-若しくは7員環を形成することもでき、及び/又は、2個のビシナル基 $R^{68} \sim R^{611}$ は結合して、N、P、O及びSからなる群からの少なくとも1つの原子を含有する5-、6-若しくは7員複素環であり、ただし、 $R^{68} \sim R^{611}$ の少なくとも1つは水素であり、

40

$R^{612} \sim R^{617}$ は、各々、互いに独立して、水素、 $C_1 - C_{22}$ -アルキル、 $C_2 - C_{22}$ -アルケニル、 $C_6 - C_{22}$ -アリール、アルキル部中に1～10個の炭素原子

50

及びアリール部中に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、ハロゲン、 NR^{618}_2 、 OR^{618} 、 SiR^{619}_3 であり、有機基 $\text{R}^{612} \sim \text{R}^{617}$ はハロゲンにより置換されることもでき、及び / 又は 2 個のビナル基 $\text{R}^{68} \sim \text{R}^{617}$ は結合して、5 -、6 - 若しくは 7 員環を形成することもでき、及び / 又は、2 個のビナル基 $\text{R}^{68} \sim \text{R}^{617}$ は結合して、N、P、O 及び S からなる群からの少なくとも 1 つの原子を含有する 5 -、6 - 若しくは 7 員複素環であり、

指標 v は、各々、互いに独立して、0 又は 1 であり、

X^6 基は、各々、互いに独立して、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ - アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{10}$ - アルケニル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ - アリール、アルキル部中に 1 ~ 10 個の炭素原子及びアリール部中に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、 NR^{618}_2 、 OR^{618} 、 SR^{618} 、 $\text{SO}_3\text{R}^{618}$ 、 $\text{OC}(\text{O})\text{R}^{618}$ 、 CN 、 SCN 、 N -ジケトネート、 CO 、 BF_4^- 、 PF_6^- 若しくは嵩高かな非配位アニオンであり、そして X^6 基は互いに結合することができ、

R^{618} は、各々、互いに独立して、水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ - アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ - アルケニル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ - アリール、アルキル部中に 1 ~ 10 個の炭素原子及びアリール部中に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキル、 SiR^{619}_3 であり、有機基 R^{618} はハロゲン並びに窒素含有基及び酸素含有基により置換されることもでき、そして 2 個の基 R^{618} は結合して、5 -、若しくは 6 員環を形成することもでき、

R^{619} は、各々、互いに独立して、水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ - アルキル、 $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ - アルケニル、 $\text{C}_6 - \text{C}_{20}$ - アリール、アルキル部中に 1 ~ 10 個の炭素原子及びアリール部中に 6 ~ 20 個の炭素原子を有するアリールアルキルであり、有機基 R^{619} はハロゲン又は窒素含有基及び酸素含有基により置換されることもでき、そして 2 個の基 R^{619} は結合して、5 -、若しくは 6 員環を形成することもでき、

s は 1、2、3 又は 4 であり、特に、2 若しくは 3 であり、

D は未変化供与体であり、そして

t は 0 ~ 4、特に、0、1 若しくは 2 である。

【0054】

実施態様及び同様に上述した好適な実施態様は、 $\text{E}^{62} \sim \text{E}^{64}$ 、 $\text{R}^{61} \sim \text{R}^{63}$ 、 X^c 、 R^{618} 及び R^{619} に同様に適用する。

置換基 $\text{R}^{64} \sim \text{R}^{65}$ は広い範囲内で変動できる。可能な炭素有機置換基(carboorganic substituents) $\text{R}^{64} \sim \text{R}^{65}$ は、例えば、次の：水素、線状若しくは分枝状 $\text{C}_1 - \text{C}_{22}$ - アルキル、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、tert-ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル若しくは n -ドデシル、置換基として $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ - アルキル基及び / 又は $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ - アリール基を有することができる 5 - ~ 7 員環シクロアルキル、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル若しくはシクロドデシル、線状、環状若しくは分枝状であることができ、中間若しくは末端に二重結合であることができる $\text{C}_2 - \text{C}_{22}$ - アルケニル、例えば、ビニル、1-アリル、2-アリル、3-アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル若しくはシクロオクタジエニル、さらにアルキル基により置換され得る $\text{C}_6 - \text{C}_{22}$ - アリール、例えば、フェニル、ナフチル、ピフェニル、アントラニル、 o -、 m -、 p -メチルフェニル、2,3-、2,4-、2,5- 若しくは 2,6-ジメチルフェニル、2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,5-、2,4,6- 若しくは 3,4,5-トリメチルフェニル、又はさらにアルキル基により置換され得るアリールアルキル、例えば、ベンジル、 o -、 m -、 p -メチルベンジル、1- 若しくは 2-フェニルエチルであり、ここで、有機基 $\text{R}^{64} \sim \text{R}^{65}$ は、フッ素、塩素若しくは臭素のようなハロゲンにより置換されることもできる。さらに、 $\text{R}^{64} \sim \text{R}^{65}$ は、アミノ NR^{618}_2 又は $\text{N}(\text{SiR}^{619}_3)_2$ 、例えば、ジメチルアミノ、 N -ピロリジニル若しくはピコリニルであることができる。有機珪素置換基 SiR^{619}_3 の可能性のある基 R^{619} は $\text{R}^{61} \sim \text{R}^{63}$ について上述し

10

20

30

40

50

たのと同じ炭素有機基であり、ここで、2つの R^{619} 基は結合して5 - 若しくは6員環、例えば、トリメチルシリル、トリエチルシリル、ブチルジメチルシリル、トリブチルシリル、トリtert - ブチルシリル、トリアリルシリル、トリフェニルシリル若しくはジメチルフェニルシリルも形成できる。これらの SiR^{619}_3 基は、窒素を介してそれらを有する炭素に結合できる。

【0055】

好適な $R^{64} \sim R^{65}$ 基は水素、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、tert - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル又はベンジルであり、特にメチルである。

【0056】

置換基 $R^{68} \sim R^{617}$ は広い範囲内で変動できる。可能な炭素有機置換基 $R^{68} \sim R^{617}$ は、例えば、次の：線状若しくは分枝状であることができる $C_1 - C_{22}$ -アルキルであり、例えば、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、tert - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、n - ノニル、n - デシル若しくはn - ドデシル、5 ~ 7員環シクロアルキルであり、置換基として $C_1 - C_{10}$ -アルキル基及び/又は $C_6 - C_{10}$ -アリール基を有することができ、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル若しくはシクロドデシル、線状、環状若しくは分枝状であり、二重結合が中間若しくは末端にあることができる $C_2 - C_{22}$ -アルケニル、例えば、ビニル、1 - アリル、2 - アリル、3 - アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル若しくはシクロオクタジエニル、さらにアルキル基により置換できる $C_6 - C_{22}$ -アリール、例えば、フェニル、ナフチル、ピフェニル、アントラニル、o - 、m - 、p - メチルフェニル、2 , 3 - 、2 , 4 - 、2 , 5 - 若しくは2 , 6 - ジメチルフェニル、2 , 3 , 4 - 、2 , 3 , 5 - 、2 , 3 , 6 - 、2 , 4 , 5 - 、2 , 4 , 6 - 若しくは3 , 4 , 5 - トリメチルフェニル、さらにアルキル基により置換できるアリールアルキル、例えば、ベンジル、o - 、m - 、p - メチルベンジル、1 - 若しくは2 - フェニルエチルであり、ここで、2つのビシナル基 $R^{68} \sim R^{617}$ は結合して5 - 、6 - 若しくは7員環も形成でき及び/又はビシナル $R^{68} \sim R^{617}$ 基のうちの2つは結合して、N、P、O及びSからなる群からの少なくとも1原子を含有する5 - 、6 - 若しくは7員複素環を形成でき及び/又は有機基 $R^{68} \sim R^{617}$ はフッ素、塩素若しくは臭素のようなハロゲンにより置換されることもできる。さらに、 $R^{68} \sim R^{617}$ はフッ素、塩素、臭素のようなハロゲン、アミノ NR^{618}_2 若しくは $N(SiR^{619}_3)_2$ 、アルコキシ若しくはアリ - ルオキシ OR^{618} 、例えば、ジメチルアミノ、N - ピロリジニル、ピコリニル、メトキシ、エトキシ若しくはイソプロポキシである。有機珪素置換基 SiR^{619}_3 中の可能な R^{619} 基は、 $R^{61} \sim R^{63}$ について上述したのと同じ炭素有機基であり、ここで、2つの R^{619} 基は結合して5 - 若しくは6員環を形成することもでき、例えば、トリメチルシリル、トリエチルシリル、ブチルジメチルシリル、トリブチルシリル、トリtert - ブチルシリル、トリアリルシリル、トリフェニルシリル又はジメチルフェニルシリルである。これらの SiR^{619}_3 基は酸素又は窒素を介して結合することもでき、例えば、トリメチルシリルオキシ、トリエチルシリルオキシ、ブチルジメチルシリルオキシ、トリブチルシリルオキシ又はトリtert - ブチルシリルオキシがある。

【0057】

好適な $R^{612} \sim R^{617}$ 基は、水素、メチル、トリフルオロメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、tert - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、ビニル、アリル、ベンジル、フェニル、フッ素、塩素及び臭素であり、特に、水素である。特に、 R^{613} 及び R^{616} は、各々、メチル、トリフルオロメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、tert - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、ビニル、アリル、ベンジル、フェニル、フッ素、塩素又は臭素であり、 R^{612} 、 R^{61}

10

20

30

40

50

⁴、 R^{615} 及び R^{617} は、各々、水素である。

【0058】

好適な $R^{68} \sim R^{611}$ 基は、水素、メチル、トリフルオロメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、ビニル、アリル、ベンジル、フェニル、フッ素、塩素及び臭素である。

【0059】

特に、 R^{612} 、 R^{614} 、 R^{615} 及び R^{617} は同一であり、 R^{613} 及び R^{616} は同一であり、 R^{69} 及び R^{611} は同一であり、そして R^{68} 及び R^{610} は同一である。これは、上述した好適な実施態様においても好適である。

10

【0060】

クロムを基礎とする触媒、例えば、フィリップス触媒又はチグラ-ナッタ触媒は遷移金属成分としても適しており、それから、オレフィン類を重合する本発明方法に使用する触媒を得ることができる。

【0061】

チグラ-ナッタ触媒は、一般に、チタン化合物又はバナジウム化合物を使用して製造するチタン含有固体成分又はバナジウム含有固体成分を含み、無機若しくは重合微細分割担体、マグネシウム化合物、ハロゲン化合物及び電子供与化合物も含む。本発明の目的のため、チグラ触媒という用語はチグラ-ナッタ触媒として文献に言及されているものを包含する。知られているチグラ-ナッタ触媒と対照的に、担体は電解紡糸ファイバーの形態で与えられる。担体を製造する試薬を合わせ、次いで電解紡糸する。紡糸プロセスの前に担持させる触媒の製造に必要な総ての試薬を合わせることでもある。

20

【0062】

フィリップス触媒は、普通、クロム化合物を無機担体に施用し、次いで、これを 350 ~ 950 の温度で焼し、6 よりも低い価数で存在するクロムを 6 価状態に変換する。クロムはさておき、Mg、Ca、B、Al、P、Ti、V、Zr 及び Zn のような別の元素も使用できる。Ti、Zr 又は Zn の使用が特に好適である。本発明では、上記元素の組合せも可能であることが強調できる。触媒前駆体をか焼前又はか焼中にフッ素でドーピングすることもできる。フィリップス触媒用の担体の例は、酸化アルミニウム、二酸化珪素（シリカゲル）、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム又はそれらの混合酸化物若しくは共ゲル、あるいは電解紡糸により製造したリン酸アルミニウムファイバーがある。さらに好適な担体材料は、例えば、ホウ素原子、アルミニウム元素、珪素元素又は燐元素の化合物により、孔表面積を改質することにより得ることができる。活性化したクロム触媒を続いて予備重合若しくは予備還元させる。予備還元は、普通、CO あるいは水素により、250 ~ 500、好ましくは 300 ~ 400 で、活性化剤中で行う。

30

【0063】

触媒系は担体と活性化剤として 1 種以上の有機金属化合物とを含む。それは、ナノファイバー又はナノファイバーフリースが、例えば、アルキルアルミニウム若しくはアルミノオキサンでのみ担持でき、触媒、例えば、遷移金属錯体と接触状態でオレフィンモノマー類の重合を可能とすることを意味する。

40

【0064】

しかし、特に好適なものは、可溶性ポリマー、例えば、ポリビニルアセテートのナノファイバーを含む触媒系であり、これに、先ずアルミノオキサン、好ましくは、メチルアルミノオキサン (MAO) を施用する。続いて触媒系を形成するために、触媒化合物、1 種又はハイブリッド触媒の場合、2 種以上の上述触媒化合物を施用できる。

【0065】

ヒドロキシ基を含む有機ポリマーナノファイバー担体と、金属アルキル類、例えば、アルミニウムアルキル類、メチルアルミノオキサン、マグネシウムアルキル類、遷移金属アルキル類、例えば、テトラベンジルジルコニウム又はテトラネオフィルチタニウム（ここで、アルキル類は - 水素を含まない）との反応により担体を与えることもできる。

50

【0066】

無機成分と交換可能金属イオンを含む化合物から製造したファイバーは、遷移金属カチオンで部分的に又は全部荷電できる。これらの担体の例は、ポリメタクリル酸又はカルボキシメチルセルロース繊維から製造される担体であり、ここで、ナトリウムカルボキシレートのナトリウムカチオンを $Mg(I I +)$ 、 $Al(I I I +)$ 又は $Zn(I I +)$ により交換できる。

【0067】

別の可能な担体は無機材料、例えば、 $MgCl_2$ 又は SiO_2 から製造される繊維であり、Elmarco s.r.o. Liberec, CZ (www.elmarco.com) 及び Greiner, A, Wendorff, J.H., Angewandte Chemie 2007, 119, 5770 - 5870 により記載されている。

10

【0068】

担体は、水溶性ポリマーとカチオン交換可能無機材料（例：フィロシリケート）との電解紡糸によっても製造でき、紡糸前に遷移金属カチオン（例： $Cr(I I I)$ ）により部分的若しくは全部修飾される。触媒系は、適切な活性化剤及びリガンドの添加により形成される。

【0069】

本発明方法は、オレフィン不飽和モノマー類の重合に適している。適切なモノマー類は、アクリル酸若しくはメタクリル酸のエステル若しくはアミド誘導体のような官能化処理したオレフィン不飽和化合物、例えば、アクリレート類、メタクリレート類又はアクリロニトリルであることができる。アリール - 置換 - オレフィン類を含む非極性オレフィン化合物類が好適である。特に好適な - オレフィン類は線状又は分枝状 $C_2 - C_{12} - 1$ - アルケン類であり、特に、線状 $C_2 - C_{10} - 1$ - アルケン類、例えば、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - デセン又は分枝状 $C_2 - C_{10} - 1$ - アルケン類、例えば、4 - メチル - 1 - ペンテン、共役及び非共役ジエン、例えば 1, 3 - ブタジエン、1, 4 - ヘキサジエン若しくは 1, 7 - オクタジエン又はビニル芳香族化合物、例えば、スチレン若しくは置換スチレンである。種々の - オレフィン類の混合物を重合することもできる。適切なオレフィン類には、二重結合が、1 以上の環系を含むことのできる環状構造の一部であるもの等がある。例は、シクロペンテン、ノルボルネン、テトラシクロデセン若しくはメチルノルボルネン又は 5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、ノルボルナジエン若しくはエチルノルボルナジエンのようなジエン類である。2 種以上のオレフィン類の混合物を重合することも可能である。

20

30

【0070】

特に、本発明の触媒は、エチレン又はプロピレンの重合又は共重合に使用することができる。エチレンの重合におけるモノマー類として、 $C_3 - C_8$ - オレフィン類、特に、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン及び / 又は 1 - オクテン等を使用するのが好適である。プロピレンの重合に好適なモノマー類はエチレン及び / 又はブテンである。エチレンが 1 - ヘキセン又は 1 - ブテンと共重合するのが特に好適である。

【0071】

オレフィン類を重合させる本発明方法は、 $0 \sim 200$ 、好ましくは、 $25 \sim 150$ 、そして特に好ましくは $40 \sim 130$ の温度、 $0.05 \sim 10$ MPa、特に好ましくは、 $0.3 \sim 4$ MPa の圧力で、総て産業的に知られている重合プロセスを使用して行うことができる。重合は、1 以上の段階で回分式又は連続的に行うことができる。溶液法、懸濁法、攪拌気相法又は気相流動法総てが可能である。この種の方法は一般に当業者に知られている。

40

【0072】

担持されている又は担持されていない触媒成分又は触媒は、使用前に予備重合に付すことができる。予備重合は懸濁中で又はモノマー（バルク）中で又は気相中で行うことができ、重合反応器の上流に設置した予備重合装置中で連続的に、又は反応器操作から独立し

50

た不連続予備重合装置中で行うことができる。

【0073】

懸濁重合の場合、重合を、普通、懸濁媒体中、好ましくは、イソブタンや炭化水素類の混合物あるいはモノマー自身のような不活性炭化水素中で行う。懸濁重合温度は、普通、 $-20 \sim 115$ の範囲であり、圧力は $0.1 \sim 10 \text{ MPa}$ の範囲である。懸濁中の固形分は、一般に $10 \sim 80\%$ の範囲である。重合は、回分式で、例えば攪拌オートクレーブ中で、又は連続式、例えば、管反応器若しくはループ反応器中で、例えば、米国特許第3,242,150号明細書及び米国特許第3,248,179号明細書に記載されている Phillips - PF プロセスにより行うことができる。

【0074】

異なる、あるいは同一の重合プロセスを、所望の場合、Hostalen^R プロセスの例のように、重合カスケードを形成するように連続して連結することもできる。2又はそれ以上の同一又は異なるプロセスを使用する平行反応器配列も可能である。しかし、重合は、好ましくは、単一反応器内でのみで行う。

【0075】

本発明のプロセスでは、ポリマーマトリックス中のナノファイバー又はナノファイバーフリースの分布を改良できる。ポリマーは、コア/シェルファイバー又はファイバーフリースを形成するナノファイバー上析出する。重合化処理したナノファイバーはバルク材料に対して非常に良好な接着性を示す。

【0076】

驚いたことに、触媒として単純メタロセンを使用して超高分子量ポリオレフィン類を得ることができ、一方、均一な慣用担持触媒は、一般に、それより相当低分子量のポリオレフィン類をもたらす。一般に、超高分子量ポリオレフィン類の分子量 (MW) は $1,000,000 \text{ g/mol}$ を超える。

【0077】

さらに、ポリマー類の形態を制御することが可能である。それは、超高分子量からなるファイバー又はポリマーファイバーフリースとして得ることが可能であることを意味する。

【0078】

本発明のナノファイバー担持触媒類を使用して得られるポリマーは、 4 dL/g を超える、好ましくは、 6 dL/g を超える、そして、特に 8 dL/g を超える非常に高い極限粘度を示す。

【0079】

触媒活性中心が唯一のタイプのようなシングルサイト触媒を使用して得られるポリマーは、分子量、コモノマー分布、及び適切な場合、立体規則性の点で、ポリマー鎖の相対的に均一な分布を示す。しかし、多くの用途について、非常に均一なポリマーを使用することは有利でない。

【0080】

目標とするような相対的に広い分布を示すモノマー類を製造する1つの可能な方法は、異なる、別々に製造したポリマーを互いに混合することである。ポリマー類について工業規模でしばしば使用される別の可能な方法は、多段階重合プロセス (カスケード) でポリマー類を製造することであり、重合は異なる段階で異なる条件下で行う。このようにしても、目標とするような相対的に広い分布を有するポリマーを製造することが可能である。

【0081】

しかし、経済的理由のため及びこのような反応器のより広い利用性の観点で、単一の反応器を使用する連続プロセス内でもポリマーブレンドを調製するためにしばらくの間努力がなされて来た。この課題を達成するために、異なる活性中心を示す触媒混合物若しくは触媒類 (ハイブリッド触媒として知られている) が、しばしば従来技術で記載されてきた。ハイブリッド触媒は、触媒の異なる種類の活性中心を含む触媒であることができる。ハイブリッド系を形成するために、上で議論した2以上の触媒のいずれかの組合せを使用す

10

20

30

40

50

ることができる。

【0082】

例えば、好適な触媒は、本発明のシングルサイト触媒で担持させたナノファイバーの組合せであり、慣用的に、例えば、非担持触媒又は慣用的に担持させた触媒である。一例は、ナノファイバー、例えば、ポリビニルアルコールファイバーに担持させたメタロセンと $MgCl_2$ 粒子材料に担持させたチグラール・ナッタ触媒との組合せである。

【0083】

さらに好適な系は2種のメタロセン触媒の組合せである。両メタロセン触媒は、活性剤で予め担持させたナノファイバー担体に施用できる。しかし、第1のメタロセンのみを担体と活性剤を含む触媒成分に施用し、第2触媒を重合媒体に加えることも可能である。

【0084】

ハイブリッド触媒は、少なくとも1つの最高分子量ポリマー成分及びより低い分子量ポリマー成分を含む2峰性又は多峰性ポリマーを製造するのに適している。2つの異なるポリマー成分を有するときポリマーは2峰性であり、3以上の異なるポリマー成分を有するときポリマーは多峰性である。ポリマー成分は、論理的に、複数の成分を含む重合触媒中の活性成分の1特定タイプにより製造されたポリマーである。

【0085】

1,000,000g/molを超える分子量(Mw)を有する高分子量ポリオレフィンナノファイバー類及び500,000g/mol未満の分子量(Mw)を有するポリオレフィン類を含む反応器ブレンドを製造することが可能である。

【0086】

本発明の触媒系及び慣用触媒系の混合物であることのできるハイブリッド触媒系を2峰性又は多峰性分子量分布を有する反応器ブレンドの製造のために使用できる。

新しい反応器ブレンドを、ポリオレフィン類及びポリオレフィンナノファイバー類から製造できる。これらのナノコンポジットのマトリックスはポリオレフィン類から構成され、したがって、総て再循環できる。

【0087】

勿論、異なる、別々に調製した、均一なポリマー類を互いに(これらのうちの少なくとも1つは本発明のナノコンポジットである)混合することによる、ブレンド、例えば、押出用ブレンドも製造できる。ポリオレフィンのために工業規模でしばしば使用されるさらに可能な方法は、多段階重合プロセスでポリマー類を製造することであり(カスケード)、重合は、異なる段階で異なる条件で行い、それは本発明のナノコンポジット化合物を製造する第1段階及び第2段階及び究極的に別の分子量分布を有するポリマーを形成する段階に続く。このようにして、相対的に広い又は多峰性分布を示すポリマーを製造できる。

【0088】

ナノファイバーは幾つかの利点、例えば、ポリマーの耐摩耗性改善、延伸(ブロー成形、ホイール押出、深絞り)中のナノファイバーの配向の可能性、ナノファイバー及びナノファイバーフリースによる添加剤の導入、例えば、接着性を含む接合剤等を与えることができる。

【0089】

炭素化ナノファイバー類は導電性と電磁遮蔽を含むことができる。

次に、本発明を実施例、添付図面に言及して詳細に説明する。図中、

図1は、ナノファイバーフリースを製造する装置を示す。

【0090】

環境制御型走査電子顕微鏡(ESM)によりPVAナノファイバーフリースの写真を作成した(実施例1)。PVAナノファイバーとMAO及びビス(ペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドとを装填し、触媒系の共存下オレフィン類の不均一重合を行った後に環境制御型走査電子顕微鏡(ESM)によりPVAナノファイバーフリースの写真を作成した(実施例3)。

【0091】

本特許出願に使用するパラメータは下記の方法により決定した。

極限粘度 [dl / g] ポリマー濃度をゼロに外挿した粘度数の極限值である極限粘度の決定は、ISO 1628に準拠して、溶媒として135 デカリンを使用し、自動ウベローデ粘度計 (Lauda PVS 1) で行った。

分子量分布 分子量分布 Mw の決定は、WATERS 150C で高温ゲル浸透クロマトグラフィーにより、DIN 55672 に基づく方法を使用して行った。直列に連結した次のカラム、すなわち、3 x SHODEX AT 806 MS、1 x SHODEX UT 807 及び 1 x SHODEX AT - G を使用し、次の条件下、すなわち、溶媒：1, 2, 4 - トリクロロベンゼン (0.025 重量% の 2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェノールで安定化)、流量：1 ml / 分、500 μl 注入量、温度：135、P E S t a n d a r d s を使用する較正、の条件下で行った。評価をWIN - GPC を使用して行った。

ファイバーの平均直径 平均ファイバー直径を、ESEM 写真において50 ~ 100本のファイバーの厚さを測定し、算術平均することにより決定した。

【0092】

上述資料の内容を本特許出願に参照として含める。特記しない限り、量及び比率は常に重量に基づく。

【実施例】

【0093】

PVA ナノファイバーに担持させたシングルサイト触媒を用いるポリエチレンの製造

重合は基本的に3段階に分けられる：すなわち、

1. PVA ナノファイバーフリースの製造
2. MAO / 触媒系の担体
3. エチレン重合

である。

【0094】

(実施例1)

まず、PVA 溶液 ($M_w = 16,000 \text{ g} / \text{mol}$ 、98 ~ 99 モル% 加水分解 (Aldrich から入手できる)) を電解紡糸することにより PVA ファイバーフリースを製造した。PVA ファイバーの平均直径は100 ~ 250 nm である。

【0095】

図1に概略を示した紡糸装置を用いて電解紡糸試行を行った。ポリマー溶液を2 ml シリンジ4中に充填する。このシリンジを50 ml 灌流シリンジ5の底部孔に通し、底部とピストンとの間に固定する。シリンジのストレートカット針中の溶液の連続流を、Fresenius Fial Infusion Technology のシリンジポンプ Pilot A2 により確保する。溶液の流速は、シリンジポンプの輸送速度の1/8 だった。

【0096】

Eltex の電圧発生器 KNH 34 / P2A により、シリンジの針に電圧をかける。金属板は背面板電極 (backplate electrode) として作用し、金属板上に導電コレクター面1も固定する。このコレクター面1は $15 \times 15 \text{ cm}^2$ の1片のアルミニウムホイールである。ファイバーを、シリンジに対して変動し得る距離に配置されている、背面板電極上に水平に紡糸する。

【0097】

PVA - 溶液を製造するために、対応量の PVA (2 g) を水 (8 ml) に加えた。数時間フラスコを回転させながら (ロータリエバポレーター)、80 に懸濁液を加熱することにより PVA を溶解した。蒸留により除去した水の量を決定し、続いて、溶液に加えた。室温でさらに半時間フラスコを回転させた後、均一溶液を得た。

【0098】

流速 0.1 ml / 時で PVA 溶液を紡糸し、針先とコレクター面の距離を 20 cm にし

、約 2 時間 25 kV の電圧をかけた。得られたファイバーフリースは 24 時間アルミニウムホイル上で乾燥させた。コレクター面からファイバーフリースを除去し、続いて、反応管中に入れた。約 50 mg の PVA - ファイバーを 1 試料に使用した。次いで、ファイバーフリースの構造を、ESEM を用いて分析した。ファイバーの直径は約 100 ~ 250 nm である

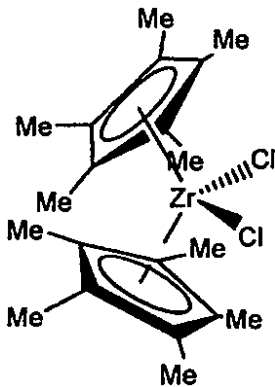
(実施例 2)

MAO 及び触媒の担持

触媒 : Cp^{*}₂ZrCl₂ (M : 432 . 58 g / モル)

【 0099 】

【 化 10 】



【 0100 】

6 ml の無水トルエンを実施例 1 . 1 で得られた PVA ファイバーに加えた。フリースのいくつかの膨張が観察されたが、構造は変わらなかった。

6 ml の無水トルエンを実施例 1 . 1 で得られた PVA ファイバーに加えた。フリースのいくつかの膨張が観察されたが、構造は変わらなかった。次いで、1 . 5 ml の MAO 溶液 (c (a l - w %) : 4 . 84 g / ml) をファイバーに加えた。わずかな水素の生成が観察できた。

【 0101 】

ガスの生成が終了後、追加の 0 . 5 ml MAO - 溶液を分散物に加えた。ガスの発生は観察できず、さらに 30 分間攪拌を続け、続いて、溶媒を真空下で除去し、10 ml トルエンで 2 回洗浄した。次いで、さらに 5 ml トルエンを加えた。

【 0102 】

2 番目の反応管中で、5 ml トルエン中にビス - (ペンタメチル シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド触媒 (Sigma - Aldrich から入手できる) を溶解した。溶液を 5 分間攪拌した。次いで、1 ml の触媒溶液を、MAO - PVA - ファイバー分散物に加えた。さらに、5 分間攪拌を続けた。ファイバーがわずかに黄色に着色するのが観察されたが、溶液は澄明だった。次いで、2 回、1 ml の触媒溶液を加えた。3 回の添加後、全く脱色が検出されなかった。真空下、溶媒を除去し、残留物を 5 ml トルエンで洗浄した。続いて、10 ml トルエンをファイバーに加えた。

【 0103 】

(実施例 3)

エチレンの重合

実施例 2 から得られた担持触媒を含有する反応管の栓を隔壁 (septum) により置き換えた。0 . 2 バールの圧力でエチレン (Air L i q u i d e) をスチール製カニューレにより分散物中に供給した。エチレンパイプの予備フラッシュは、パイプ中に空気残留を残さないで確保する。エチレンの過圧を、隔壁中の第 2 カニューレにより除去した。1 バールのエチレン圧力で重合を行った。約 2 分後、ファイバー上にポリエチレン形成が観察された。別の 30 分間エチレンを供給した。100 ml メタノールを添加して重合反応を停止させ、それに 0 . 5 ml 濃塩酸及びスパチュラ先端量の安定剤 (I r g a n o x 1010) を加えた。メタノール / HCl 溶液中の分散物をさらに 30 分間攪拌し、続いて、濾

10

20

30

40

50

別した。P E を 1 6 時間真空下 6 0 ° で乾燥させた。

【 0 1 0 4 】

ファイバー構造をESEMで評価し、300~700nmの平均繊維直径であると決定された。

収量 : 4 5 0 m g

極限粘度：8 . 3 4 d l / g。

【 0 1 0 5 】

初めて、PVAファイバーがポリオレフィン類の製造用担体として適していることが示された。さらに、担体のファイバー様構造が、製造されたポリエチレンの形態に影響を与える。ファイバー構造、したがって、フリースの構造は、基本的に変化しないで維持されることが示された。

【 0 1 0 6 】

純粋 P V A - ファイバーの平均直径の増加が 1 0 0 ~ 2 5 0 n m から P E - ファイバーの直径 3 0 0 ~ 7 0 0 n m であると観察できた。

10

【 図 1 】

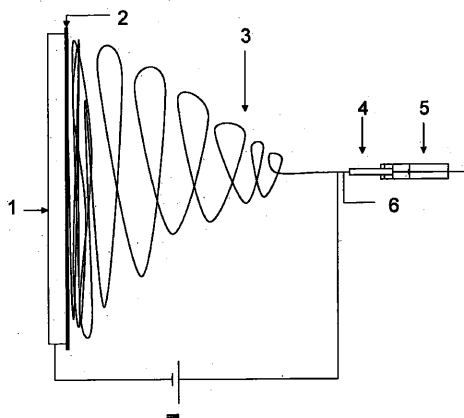


FIG. 1

【 図 2 a 】



FIG. 2a

【図 2 b】

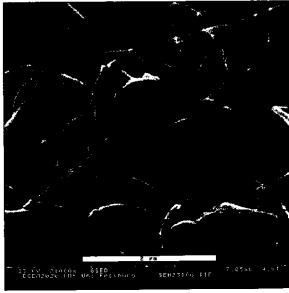


Fig. 2b

【図 2 c】

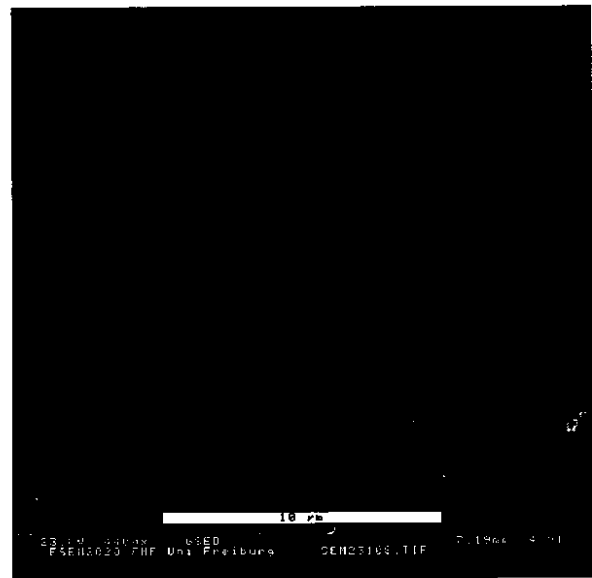


Fig. 2c

【図 2 d】

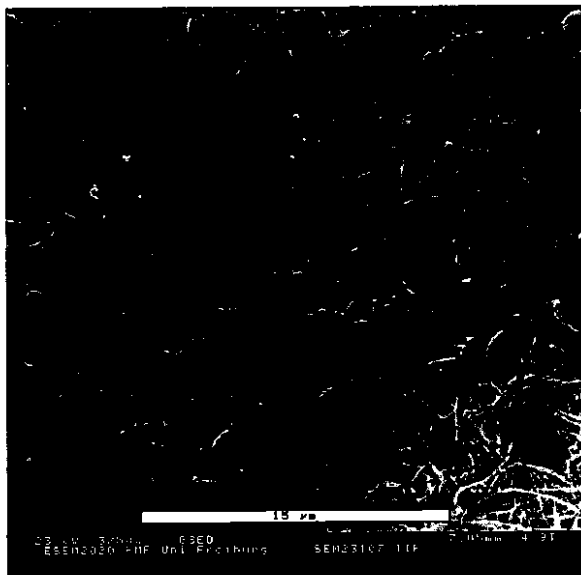


Fig. 2d

【図 3 a】

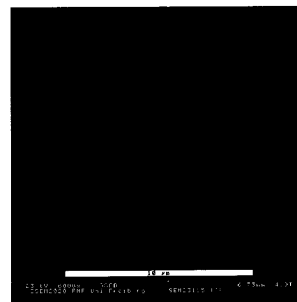


FIG. 3a

10 μ m

07 JUN 2000 00:00
 ESEN207H F10 0.11 F100000 SEN23112.717 0.0000 4.97

[illegible][illegible]

Fig. 3d

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/005981

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F4/02 C08K7/02 C08F10/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F C08K

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 990 993 A (WRISTERS HARRY J) 9 November 1976 (1976-11-09) column 3, line 11 - line 58 claims; examples	1,6-13
A	US 3 297 466 A (HERMAN DANIEL F ET AL) 10 January 1967 (1967-01-10) column 2, line 39 - line 55 column 7, line 21 - line 38 column 9, line 45 - line 67 claims	1-13
X	EP 0 232 522 A (CHISSO CORP [JP]) 19 August 1987 (1987-08-19) column 4, line 49 - column 5, line 20 examples claims	10-13
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 October 2008

Date of mailing of the international search report

14/10/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thomas, Dominik

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/005981

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHANGLU SHAO ET AL: "A novel method for making silica nanofibres by using electrospun fibres of polyvinylalcohol/silica composite as precursor; A novel method for making silica nanofibres by using electrospun fibres of PVA/silica composite as precursor"</p> <p>NANOTECHNOLOGY, IOP, BRISTOL, GB, vol. 13, no. 5, 1 October 2002 (2002-10-01), pages 635-637, XP020066988 ISSN: 0957-4484 the whole document</p>	1-13
A	<p>US 2003/232195 A1 (RENEKER DARRELL [US] ET AL): 18 December 2003 (2003-12-18) the whole document</p>	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/005981

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3990993	A	09-11-1976	BE 835490 A1 12-05-1976
			DE 2550422 A1 20-05-1976
			FR 2290954 A1 11-06-1976
			GB 1526427 A 27-09-1978
			IT 1049058 B 20-01-1981
			JP 51071292 A 19-06-1976
US 3297466	A	10-01-1967	NONE
EP 0232522	A	19-08-1987	CA 1275523 C 23-10-1990
			DE 3680783 D1 12-09-1991
			US 5145891 A 08-09-1992
US 2003232195	A1	18-12-2003	NONE

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100094008

弁理士 沖本 一暁

(74)代理人 100108899

弁理士 松本 謙

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(74)代理人 100114904

弁理士 小磯 貴子

(72)発明者 クリステン, マルク・オリバー

ドイツ国 6 5 7 7 9 ケルクハイム, フライヘア - フォム - シュタイン - シュトラーセ 4 0

(72)発明者 ミュルハウプト, ロルフ

ドイツ国 7 9 1 1 7 フライブルク, フェルディナント - コプフ - シュトラーセ 9

(72)発明者 ミュラー, ゲオルグ

ドイツ国 7 9 1 1 5 フライブルク, フェルトベルクシュトラーセ 2 0

Fターム(参考) 4J002 AB012 AB042 BB031 BE022 BE032 BG022 BJ002 FA042 FD012 FD202

4J015 DA37

4J128 AA01 AB01 AC20 AD05 BA01A BB01A BC25A CB15A EA01 EB02

FA03 GA04 GA26