

(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2019-527254

(P2019-527254A)

(43) 公表日 令和1年9月26日(2019.9.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 10/02 (2006.01)	C08F 10/02	4 J 0 1 1
C08F 210/16 (2006.01)	C08F 210/16	4 J 1 0 0
C08F 4/6592 (2006.01)	C08F 4/6592	4 J 1 2 8
C08F 2/01 (2006.01)	C08F 2/01	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 70 頁)

(21) 出願番号	特願2018-567800 (P2018-567800)	(71) 出願人	517219052 ノルナー・ヴェルダンディ・アーエス ノルウェー・3960・スタテレ・アスダ ルシュトランド・291
(86) (22) 出願日	平成29年6月29日 (2017.6.29)		
(85) 翻訳文提出日	平成31年2月25日 (2019.2.25)		
(86) 国際出願番号	PCT/GB2017/051892		
(87) 国際公開番号	W02018/002617	(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(87) 国際公開日	平成30年1月4日 (2018.1.4)		
(31) 優先権主張番号	1611295.5	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(32) 優先日	平成28年6月29日 (2016.6.29)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	英国 (GB)	(74) 代理人	100133400 弁理士 阿部 達彦
		(72) 発明者	トーレ・ドレンク ノルウェー・3960・スタテレ・アスダ ルシュトランド・291
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 パイプ用ポリエチレン

(57) 【要約】

本発明は、二峰性又は三峰性分子量分布を好ましくは有する多峰性ポリエチレンを製造するための方法であって、(i) 第1の重合段階でエチレン及び任意選択選択により場合によっては -オレフィンモノマーを重合して、第1のエチレンポリマーを生成する工程、及び(ii) 第2の重合段階で、前記第1のエチレンポリマーの存在下、エチレン及び任意選択により場合によっては -オレフィンモノマーを重合する工程を含み、前記第1及び第2の重合段階を、少なくとも2つの配位子を有する4～10族金属の錯体である非担持型メタロセン触媒の存在下で実施し、前記配位子の少なくとも1つが、完全置換(per substituted)されており且つ非局在化した電子系を含み、各重合段階が、前記多峰性ポリエチレンの少なくとも5質量%を生成し、前記多峰性ポリエチレンが、多峰性分子量分布、少なくとも50,000g/molの分子量及び少なくとも250g/dm³のかさ密度を有する、方法を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二峰性又は三峰性分子量分布を好ましくは有する多峰性ポリエチレンを製造するための方法であって、

(i) 第 1 の重合段階でエチレン及び任意選択により場合によっては α -オレフィンモノマーを重合して、第 1 のエチレンポリマーを生成する工程、及び

(ii) 第 2 の重合段階で、前記第 1 のエチレンポリマーの存在下、エチレン及び任意選択により場合によっては α -オレフィンモノマーを重合する工程を含み、

前記第 1 及び第 2 の重合段階を、少なくとも 2 つの配位子を有する 4 ~ 10 族金属の錯体である非担持型メタロセン触媒の存在下で実施し、前記配位子の少なくとも 1 つが、完全

に置換されており且つ非局在化した電子系を含み、

各重合段階が、前記多峰性ポリエチレンの少なくとも 5 質量%を生成し、
前記多峰性ポリエチレンが、多峰性分子量分布、少なくとも 50,000g/mol の分子量及び少なくとも 250g/dm³ のかさ密度を有する、方法。

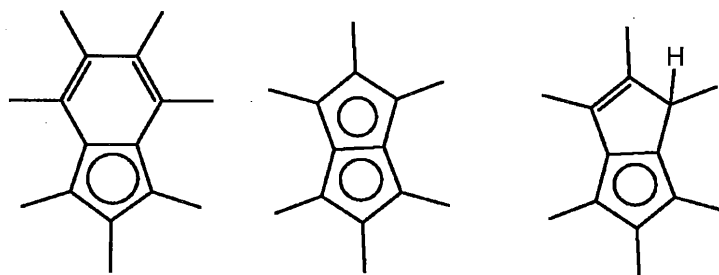
【請求項 2】

前記メタロセン触媒中の配位子の少なくとも 1 つが、完全に置換されたシクロペンタジエニル、完全に置換されたインデニル、完全に置換されたペンタレニル、完全に置換されたヒドロペンタレニル、又は完全に置換されたフルオレニルから選択され、好ましくは完全に置換されたインデニル、完全に置換されたペンタレニル及び完全に置換されたヒドロペンタレニルから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

配位子の少なくとも 1 つが、以下に示す配位子：

【化 1】



から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記メタロセン触媒が、Zr、Hf、又はTiから選択される金属によって形成される金属イオンの錯体である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記メタロセンが、式(1)：

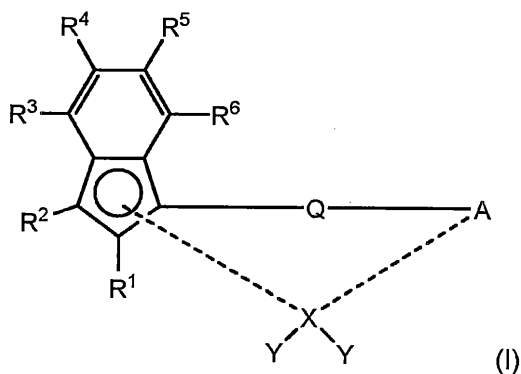
10

20

30

40

【化 2】



10

20

30

40

(式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 は、それぞれ独立に、置換又は非置換、好ましくは非置換ヒドロカルビル、カルボシクリル、又はヘテロシクリルから選択され、好ましくは、それぞれ独立に、置換又は非置換、好ましくは非置換ヒドロカルビル又はカルボシクリルから選択され、

Qは、架橋基であり、

Xは、Zr、Ti又はHfから選択され、好ましくはZr又はTiから選択され、

各Yは、ハロ、ヒドリド、ホスホン酸アニオン、スルホン酸アニオン若しくはホウ酸アニオン、又は置換若しくは非置換の(1~6C)アルキル、(2~6C)アルケニル、(2~6C)アルキニル、(1~6C)アルコキシ、アリール、アリール(1~4C)アルキル、若しくはアリールオキシから選択され、或いは両方のY基はそれらのそれぞれの末端においてQ基に連結された(1~3C)アルキレン基であり、X及びQと合わせた場合にその2つのY基が4員、5員又は6員環を形成しており、好ましくはクロロ、プロモ、又はメチルから選択され、

Aは、 NR' であり、ここで、 R' は、(1~6C)アルキル、(2~6C)アルケニル、(2~6C)アルキニル、(1~6C)アルコキシ、アリール、アリール(1~4C)アルキル、若しくはアリールオキシ、又はCp(Cpは非局在化した電子系を有する環状基である)である)のものである、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

R^2 が、メチル又はエチル、好ましくはメチルであり、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれがメチルである、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

Qが、式- $[Si(R_g)(R_f)]$ - (式中、 R_g 及び R_f は、それぞれ独立に、メチル、エチル、プロピル、アリル、又はフェニル、より好ましくはメチル、エチル、プロピル、及びアリルから選択される)を有する架橋基である、請求項5又は6に記載の方法。

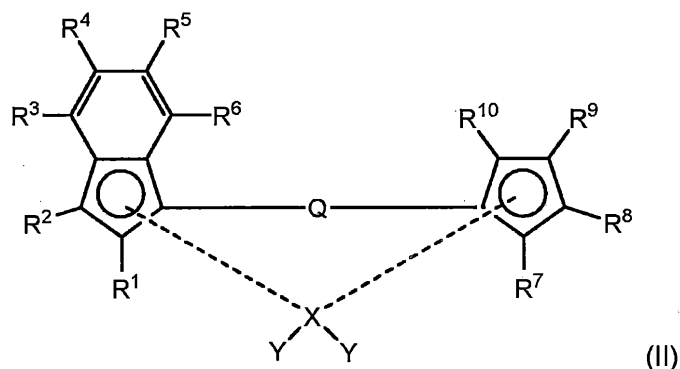
【請求項8】

Qが、式- $[C(R_aR_b)]_n$ - (式中、 n は、2又は3であり、 R_a 及び R_b は、それぞれ独立に、水素、(1~6C)アルキル又は(1~6C)アルコキシである)を有する架橋基である、請求項5又は6に記載の方法。

【請求項9】

前記メタロセンが、式(II)：

【化 3】



10

20

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 Q 、 X 及び Y は、式(I)との関連で規定した通りであり、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、H、置換若しくは非置換の、好ましくは非置換のヒドロカルビル、カルボシクリル、若しくはヘテロシクリルであり、又は R^7 及び R^8 は、それらが結合している原子と組み合わせた場合にそれらが置換若しくは非置換の6員縮合芳香環を形成するように連結されており、

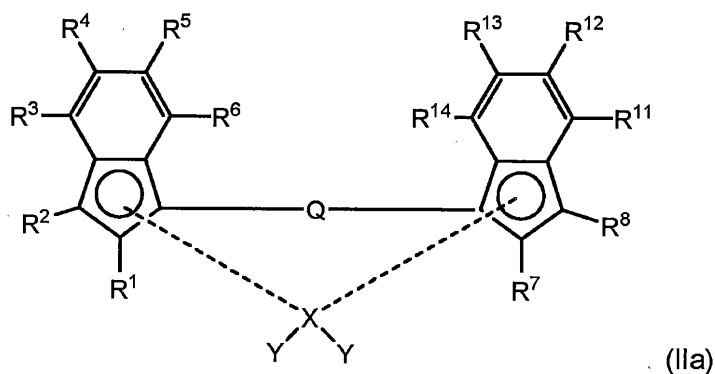
R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に、H、置換若しくは非置換の、好ましくは非置換のヒドロカルビル、カルボシクリル、若しくはヘテロシクリルであり、又は R^9 及び R^{10} は、それらが結合している原子と組み合わせた場合にそれらが置換若しくは非置換の6員縮合芳香環を形成するように連結されている)

のものである、請求項 5 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記メタロセンが、式(IIa)：

【化 4】



30

40

(式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 Q 、 X 及び Y は、式(I)との関連で規定したとおりであり、

R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、H、置換又は非置換の、好ましくは非置換のヒドロカルビル、カルボシクリル又はヘテロシクリルから選択され、

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立に、H、置換又は非置換の、好ましくは非置換のヒドロカルビル、カルボシクリル、又はヘテロシクリルから選択される)

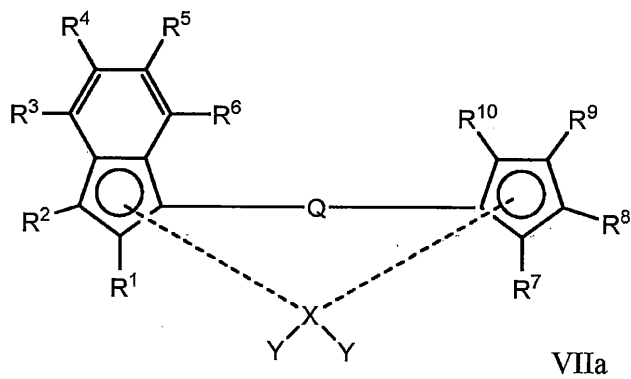
のものである、請求項 5 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

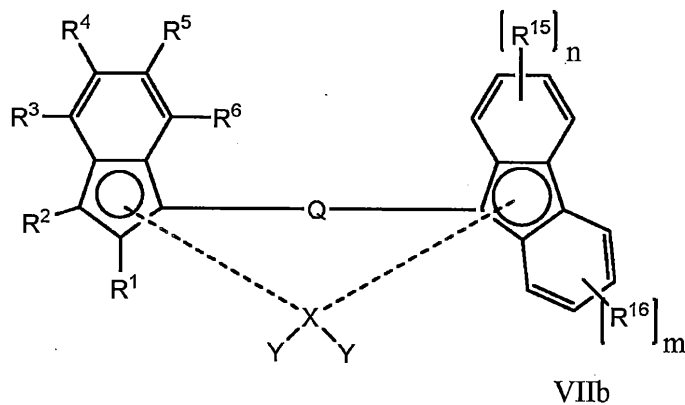
50

前記メタロセンが、式(VIIa)及び(VIIb)：

【化 5】



10



20

(式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、Q、X及びYは、式(1)との関連で規定したとおりであり、

30

R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に、H、置換又は非置換の、好ましくは非置換のヒドロカルビル、カルボシクリル、又はヘテロシクリルであり、

R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に、水素、(1~4C)アルキル及びフェニルから選択され、ここで、アルキル及びフェニルは、(1~4C)アルキル、(2~4C)アルケニル、(2~4C)アルキニル、(1~4C)アルコキシ、ハロ、アミノ、及びニトロから選択される1つ又は複数の基で任意選択により置換されていてもよく、

n及びmのそれぞれは、独立に、0、1又は2である)

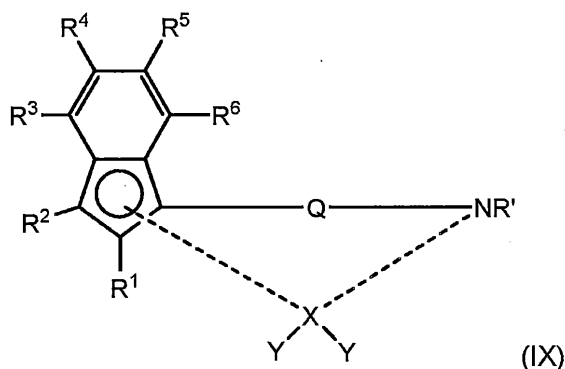
のものである、請求項5から9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

前記メタロセンが、式(IX)：

40

【化 6】



10

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 Q 、 X 及び Y は、式(1)の関連で規定したとおりであり、 R' は(1~6C)アルキルである)

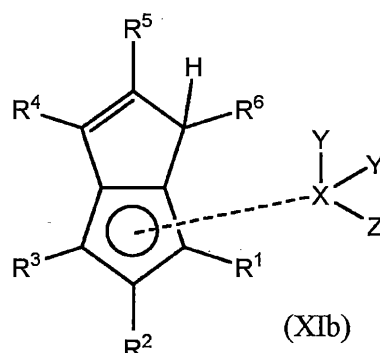
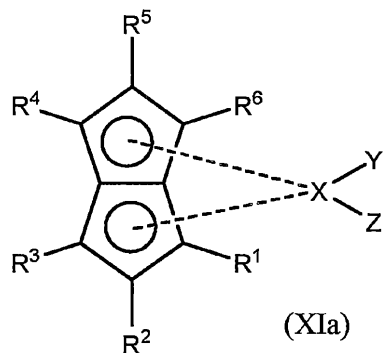
のものである、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記メタロセンが、式(XIa)及び(XIb)：

20

【化 7】



30

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、置換又は非置換の、好ましくは非置換のヒドロカルビル、カルボシクリル又はヘテロシクリルから選択され、

X は、 Zr 、 Ti 又は Hf から選択され、

各 Y は、ハロ、ヒドリド、ホスホン酸アニオン、スルホン酸アニオン若しくはホウ酸アニオン、又は置換若しくは非置換の(1~6C)アルキル、(2~6C)アルケニル、(2~6C)アルキニル、(1~6C)アルコキシ、アリール、アリール(1~4C)アルキル、若しくはアリールオキシから選択され、或いは、存在する場合、両方の Y 基は、 X 及び Q と合わせた場合に2つの Y 基が4員、5員又は6員環を形成するように、それらのそれぞれの末端において Q 基に連結された(1~3C)アルキレン基であり、

40

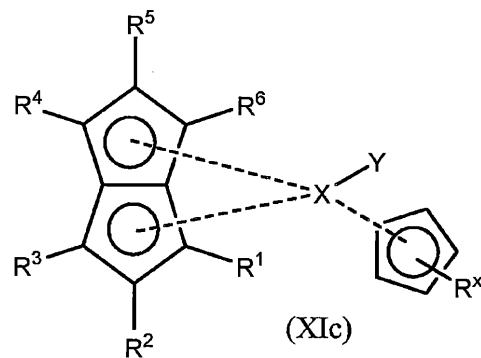
Z は、 Y 又は Cp (Cp は非局在化した電子系を有する環状基である)である)

のものである、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記メタロセンが、式(XIc)：

【化 8】



10

(式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X 及び Y のそれぞれは、式(XIa)との関連で規定した通りであり、

R^x は、(1~6C)アルキルから選択される)

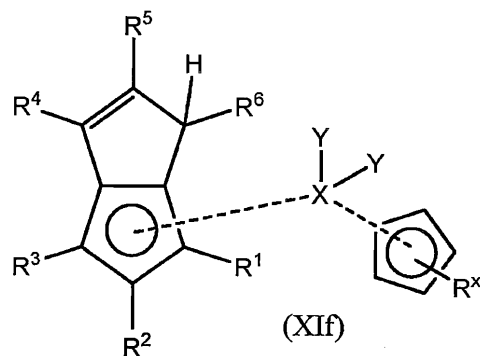
のものである、請求項13に記載の方法。

20

【請求項15】

前記メタロセンが、式(XIf)：

【化 9】



30

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X 及び Y のそれぞれは、式(XIb)との関連で規定した通りであり、

R^x は、(1~6C)アルキルから選択される)

のものである、請求項13に記載の方法。

40

【請求項16】

アルミノキサン共触媒、好ましくは $C_4 \sim 10$ 飽和アルカン又はトルエン中に希釈されたアルミノキサン共触媒及びメタロセンの混合物を使用する、請求項1から15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

前記第1の重合段階及び/又は前記第2の重合段階が、スラリー状態、好ましくは脂肪族炭化水素希釈剤中のスラリー状態である、請求項1から16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】

50

前記第 1 の重合段階及び / 又は前記第 2 の重合段階を水素の存在下で実施する、請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

前記多峰性ポリエチレンの 1 ~ 65 質量 % を好ましくは生成する第 1 の重合段階、及び前記多峰性ポリエチレンの 35 ~ 99 質量 % を好ましくは生成する第 2 の重合段階からなる、請求項 1 から 18 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

第 1 の重合段階、第 2 の重合段階及び第 3 の重合段階からなり、前記第 3 の重合が、好ましくはスラリー状態で実施される、請求項 1 から 19 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

10

以下の逐次的な工程 (a) ~ (c) :

- (a) 第 1 の重合段階でエチレン及び任意選択により場合によっては -オレフィンモノマーを重合して、低分子量エチレン (LMW) ポリマーを生成させる工程、
- (b) 第 2 の重合段階でエチレン及び任意選択により場合によっては -オレフィンモノマーを重合して、第 1 の高分子量エチレンポリマー (HMW1) を生成させる工程、及び
- (c) 第 3 の重合段階でエチレン及び任意選択により場合によっては -オレフィンモノマーを重合して、第 2 の高分子量エチレンポリマー (HMW2) を生成させる工程を含む、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

20

以下の逐次的な工程 (a) ~ (c) :

- (a) 第 1 の重合段階でエチレン及び任意選択により場合によっては -オレフィンモノマーを重合して、低分子量エチレンポリマー (LMW) を生成させる工程、
- (b) 第 2 の重合段階でエチレン及び任意選択により場合によっては -オレフィンモノマーを重合して、第 2 の高分子量エチレンポリマー (HMW2) を生成させる工程、及び
- (c) 第 3 の重合段階でエチレン及び任意選択により場合によっては -オレフィンモノマーを重合して、第 1 の高分子量エチレンポリマー (HMW1) を生成させる工程を含む、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 23】

前記第 1 の重合段階及び / 又は第 2 の重合段階及び / 又は存在する場合は第 3 の重合段階において反応器への堆積がない、請求項 1 から 22 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 24】

前記多峰性ポリエチレンが 100,000 ~ 250,000g/mol の Mw を有する、請求項 1 から 23 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 25】

前記多峰性ポリエチレンが 5,000 ~ 40,000g/mol の Mn を有する、請求項 1 から 24 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 26】

前記多峰性ポリエチレンが 1 ~ 25 の MWD を有する、請求項 1 から 25 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 27】

40

前記多峰性ポリエチレンが 0.005 ~ 3g/10分、より好ましくは 0.005 ~ 0.2g/10分の MFR₂ を有する、請求項 1 から 26 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 28】

前記多峰性ポリエチレンが 0.05 ~ 10g/10分、より好ましくは 0.05 ~ 1g/10分の MFR₅ を有する、請求項 1 から 27 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 29】

前記多峰性ポリエチレンが 0.5 ~ 10 質量 % のモノマーを含む、請求項 1 から 28 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 30】

前記多峰性ポリエチレンが 920 ~ 980kg/dm³ の密度を有する、請求項 1 から 29 のいずれ

50

か一項に記載の方法。

【請求項 3 1】

前記多峰性ポリエチレンが $250 \sim 400\text{g/dm}^3$ のかさ密度を有する、請求項 1 から 3 0 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 2】

前記多峰性ポリエチレンが $0 \sim 800$ 質量ppmの灰分含量を有する、請求項 1 から 3 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 3】

前記多峰性ポリエチレンが粒子の形態である、請求項 1 から 3 2 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 3 4】

前記第 1 のエチレンポリマーが、 $130 \sim 300\text{g/10分}$ の MFR_2 を有する、請求項 1 から 3 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 5】

請求項 1 から 3 4 のいずれか一項に記載の方法によって得ることができる又は得られる、多峰性ポリエチレン。

【請求項 3 6】

- i) 多峰性分子量分布；
- ii) 少なくとも $50,000\text{g/mol}$ の分子量；
- iii) 3g/10分 未満、より好ましくは 0.2g/10分 未満の MFR_2 ；
- iv) 10g/10分 未満、より好ましくは 1g/10分 未満の MFR_5 ；
- v) 少なくとも 250g/dm^3 のかさ密度；及び
- vi) 800ppm 質量未満の灰分含量

20

を含む、メタロセン多峰性ポリエチレン。

【請求項 3 7】

パイプを製造する方法であって、

- i) 請求項 1 から 3 4 のいずれか一項に記載の方法によって多峰性ポリエチレンを製造する工程；及び
 - ii) 前記多峰性ポリエチレンを押出してパイプを生産する工程
- を含む、方法。

30

【請求項 3 8】

請求項 3 7 に記載の方法によって得ることができる又は得られるパイプ。

【請求項 3 9】

請求項 3 5 又は 3 6 に記載のメタロセン多峰性ポリエチレンを含むパイプ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、多峰性ポリエチレンを調製するための多段階重合方法であって、少なくとも第 1 及び第 2 の重合段階が非担持型メタロセン触媒 (unsupported metallocene catalyst) の存在下で実施される方法に関する。本発明はまた、多峰性分子量分布、少なくとも $50,000\text{g/mol}$ の分子量及び少なくとも 250g/dm^3 のかさ密度を有する、本方法によって生産される多峰性ポリエチレンにも関する。

40

【背景技術】

【0 0 0 2】

ポリエチレン (PE)、特に高密度ポリエチレン (HDPE) は、パイプの生産のために最も一般的に使用されている材料である。HDPEパイプの製造のために使用されるポリエチレンは、耐衝撃性、靱性及び引っかき抵抗性等の特定の機械的基準、並びに化学的必要条件、例えば耐食性を満たす必要がある。パイプは多くの場合、高い内圧で使用され、外部の機械的力に曝される。全体の圧力は、通常、ポリマーの降伏応力よりずっと低い、機械的不具合は、ほぼ常に、ポリマーが化学的に分解する前に起こる。これが、ポリエチレンパイプ

50

におけるマイクロメートルサイズの局所不均一性の存在によって引き起こされる、降伏応力を超える欠陥部周りでの強い局所的応力分布に起因しているということが一般に認められている。そうした応力集中は、クレーズフィブリルの破裂によるクレーズの形成及び成長を誘発する。これに関連して、局所不均一性ができるだけ低いPEを使用することが非常に重要である。通常、これらの不均一性は、特にメタロセン触媒が関係している場合、シリカ又は他の関連する無機担体を使用されている担持型触媒に由来する。

【 0 0 0 3 】

ポリエチレンパイプは、その可撓性、変形性及び長い長さで入手可能であることにより、非従来型のパイプ設置に特に適している。最新のリライニング技術の広範な使用及び迅速なパイプ設置の実践は、これらの技術に特有であり、緩慢な亀裂成長(SCG)を容易にする、特に引っかけ傷、ノッチ、切り目及び衝撃の影響に関する高い材料要求事項及び性能の保証を必要とする。最新の非掘削式又は溝なし型設置法(例えばパイプバースティング、水平方向掘削)によりパイプを設置する場合、そのパイプを、地面を通して水平に引きずる。非掘削方式は、例えば道路や他の設備等の地面を乱す必要なく、設置コストは大幅に低下するという点で非常に有利であることが多いが、他方では、石、岩等が飛び出して、長さ方向でパイプの外表面を傷つける傾向が高いという欠点をもたらす。更に、パイプの内部に圧力がかけられた場合、そうした長さ方向の傷の底部に、非常に高い局所接線応力が存在することになる。したがって、そうした傷は、そうでなければ決して開始することさえない、壁を通したクラック伝播を開始させるので、残念ながら非常に有害である。

【 0 0 0 4 】

パイプの性能レベルに対するこれらの必要条件は、ひいては、それらの生産のために使用されるポリエチレンが特定の必要条件を満たさなければならないということを意味する。一般に、パイプ生産に使用されるポリエチレンは以下の特性を有する。

【 0 0 0 5 】

【表 1】

特性	単位	適した範囲
分子量(Mw)	g/mol	100,000-500,000
MFR ₅	g/10min	0.2-1.4 (EN12201)
密度	g/cm ³	935-960

【 0 0 0 6 】

パイプ生産用の市販のポリエチレンは、一般に、クロム触媒又はチーグラナーナッタ触媒を使用することによって調製される。クロム(Phillips社)触媒を用いて単一の反応器中において作られる単峰性HDPEは、厳しい圧力パイプ用途に関して、比較的劣った特性プロファイルをもたらす。チーグラナーナッタ触媒を使用して作られたHDPEパイプは、通常、直列で稼働される2つの反応器;すなわち、より低分子量のホモポリマーを作る1つの反応器及びコモノマーを含有するより高分子量のポリマーを作る1つの反応器を用いて調製され、これは、単峰性クロムHDPEと比較してより良好な特性プロファイルをもたらす。チーグラナーナッタ触媒は高分子量、高密度のポリエチレンが生産されることを可能にし、そのポリエチレンにその必要とされる機械的特性をもたらす。しかし、チーグラナーナッタ触媒を使用することの欠点は、そのポリエチレンが不均一なコモノマーの組み込みを有する傾向があるという点である。

【 0 0 0 7 】

メタロセン触媒は、チーグラナーナッタ触媒やクロム触媒と比較して、ポリマー内へのコモノマーの取り込みがはるかに均一であるため、ポリエチレンのパイプ生産において使用するのに魅力的なものである。ここで、均一なコモノマーの取り込みということは、全体

的な分子量範囲にわたって、コモノマーがポリマー鎖中に同じような量で取り込まれることを意味する。対照的に、チーグラナッタ触媒では、コモノマーは一般に特定の分子量を有するポリマー鎖中にだけ取り込まれる。メタロセンでの改善されたコモノマーの取り込み特性は、例えば、パイプ特性に重大な影響を及ぼす、ポリマーの緩慢な亀裂成長及び急速なクラック伝播挙動を大幅に改善することになる。

【0008】

現在、メタロセン触媒は、パイプ生産用のポリエチレンの生産のために、チーグラナッタ触媒より、商業的にはずっと少ない程度にしか利用されていない。メタロセン触媒を商業規模のプロセスで使用する場合、それらは、外部的な担体又は支持体上で使用される傾向がある。支持体の使用によって、非担持型メタロセンの使用で一般に遭遇する反応器への堆積（ファウリング）、ポリマー形態の不良及び低いポリマーかさ密度の問題が回避される。しかし、担持型メタロセン触媒は比較的低い活性を有しており、比較的低分子量のポリエチレンを常に生じ、これは、それらがパイプ生産用には適しないことを意味する。担持型メタロセン触媒はまた、低い重合及び/又は触媒活性により、高い灰分含量及び高いゲル含量を有するポリエチレンをもたらす。上述したように、ポリマー構造における局所不均一性に起因して、高い灰分含量及び高いゲル含量は、多くの場合、パイプでの機械的不具合をもたらし、これはクラック及び破損を意味する。それらはまた、多くの場合、その内部及び外部表面上の粗さがもたらされることによってパイプの外観及び性能にも影響を及ぼし、それは例えば液体の流動性に対して影響を及ぼす。また、高い灰分含量は、ポリマーの電気特性に影響を及ぼし、より高い導電性をもたらす。

10

20

【0009】

シリカは、一般に、担持型メタロセン触媒における担体として使用され、最終ポリマー中に存在することが多い。シリカは硬質の材料であり、鋼鉄を傷つける。ポリマー中に存在するシリカ粒子は、ポリマー生産プラントと、数百バールの溶融圧力のもとで金属表面に沿ってポリマーを流して物品へと形成させる後続する溶融との両方において、ポリマー溶融物取り扱い機器、例えば押出機やダイの金属表面を傷つけることになる。長い期間における連続した傷は、最終的にポリマー溶融物取り扱い機器を摩滅させる結果となる。

【0010】

また、製造したポリマー中の異物粒子、例えばシリカ粒子の量は極めて重要である。その理由は、ポリマー内部での、例えば触媒、残留物の量が、そのポリマーを使用し得る用途を決定するのに重要な役割を果たすからである。例えば、エレクトロニクス用途、光学媒体及び医薬包装は、すべて、ポリマー中で残留物が特定の最少レベルであることを必要とする。

30

【0011】

WO98/58001は、メタロセン触媒を使用して多段階重合を実施する、パイプ生産用のポリエチレンの調製のための方法を開示している。重合の第1段階において水素が存在するが、そこで水素は完全に消費され、その結果、第2段階重合は水素の非存在下で行われる。第1段階重合は低分子量ポリマーを生成し、第2段階重合は高分子量ポリマーを生成する。

【0012】

WO98/58001は、担持型メタロセン触媒の使用に焦点を当てている。これは、重合で使用するために、メタロセン錯体を固体基材上に担持させることが特に望ましいことを教示している。好ましい基材は、無機酸化物、例えばシリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、ジルコニア、無機ハロゲン化物又は多孔質ポリマー粒子等の多孔質粒子である。WO98/58001では、実施例のすべてが、担持型メタロセン触媒を使用している。

40

【0013】

WO98/58001は、その方法が、0.01~100g/10分のMFR₂、30,000~500,000g/molの重量平均分子量、100~165 の融点及び20~70%の結晶化度を有するポリエチレンをもたらすことを教示している。WO98/58001の実施例は、多くのポリエチレンの調製を例示している。生産されるポリマーのMFR₂値は、常に1g/10分より大きく（上記の範囲の最小値である0.0

50

1g/10分を参照されたい)、多くの場合それは大幅に大きく、いくつかの実施例では43及び32g/10分のMFR₂値を有するポリマーが生成している。WO98/58001の実施例で生産されているポリエチレンのどれも、ポリエチレンパイプ生産のための理想的な値である<0.1g/10分のMFR₂(圧力パイプについてはMFR₅=0.2~0.5g/10分)を有していない。後の実施例の部で示されるように、これは、WO98/58001に例示されている担持型触媒を使用して、パイプ生産に適したポリエチレン(すなわち、高い分子量及び低いMFR₂)を生産することは不可能であるという本出願人の知見に合致している。

【0014】

米国特許出願公開第2011/0091674号は、エチレンの多峰性コポリマー、及びメタロセン触媒の存在下で実施される多段階重合法でのそれらの調製を開示している。その触媒は、シリカ等の微粒子担体上又は凝固したアルミノキサン上、或いはエマルジョン凝固技術を用いて調製された固体粒子として、固体形態で使用されている。

【0015】

WO2013/113797は、3段階重合法を用いた多峰性ポリエチレンの生産のための方法を開示している。WO2013/113797は、重合プロセスのためのチーグラナーナッタ触媒系の使用に焦点を当てている。

【0016】

WO2013/091837は、架橋されたビス(インデニル)配位子、それらの調製の方法、及びエチレンの重合において使用し得るメタロセン錯体の調製におけるそれらの使用を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】WO98/58001

【特許文献2】米国特許出願公開第2011/0091674号

【特許文献3】WO2013/113797

【特許文献4】WO2013/091837

【特許文献5】WO93/023439

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

反応器への少ない堆積(ファウリング)及び高い活性で進行し、パイプ生産に適したポリエチレンをもたらす、メタロセンベースのポリエチレン重合法を開発する必要性がある。ポリエチレンは、高分子量、低いMFR₅、高いかさ密度(良好な粒子形態を示している)、及び理想的には低い灰分及びゲル含量を有しているべきである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

第1の態様からみると、本発明は、多峰性ポリエチレンを製造するための方法であって、

(i) 第1の重合段階でエチレン及び任意選択により場合によっては -オレフィンモノマーを重合して、第1のエチレンポリマーを生成する工程; 及び

(ii) 第2の重合段階で、前記第1のエチレンポリマーの存在下でエチレン及び任意選択により場合によっては -オレフィンモノマーを重合する工程を含み、

上記第1及び第2の重合段階を、少なくとも2つの配位子を有する4~10族金属の錯体である非担持型メタロセン触媒の存在下で実施し、配位子の少なくとも1つが、完全に置換(per-substituted)されており且つ非局在化された電子系を含み、

各重合段階が、上記多峰性ポリエチレンの少なくとも5質量%を生成し、

前記多峰性ポリエチレンが、多峰性分子量分布、少なくとも50,000g/molの分子量及び少なくとも250g/dm³のかさ密度を有する、方法を提供する。

【0020】

更なる態様からみると、本発明は、上で定義した方法によって得ることができる多峰性ポリエチレンを提供する。

【0021】

更なる態様からみると、本発明は、上で定義した方法によって得られた多峰性ポリエチレンを提供する。

【0022】

更なる態様からみると、本発明は、

- i) 多峰性分子量分布；
 - ii) 少なくとも50,000g/molの分子量；
 - iii) 0.2g/10分未満のMFR₂；
 - iv) 1g/10分未満のMFR₅；
 - v) 少なくとも250g/dm³のかさ密度；及び
 - vi) 800質量ppm未満の灰分含量
- を含む、メタロセン多峰性ポリエチレンを提供する。

10

【0023】

更なる態様からみると、本発明は、パイプを調製するための方法であって、

- i) 上で定義した方法によって多峰性ポリエチレンを調製する工程；及び
 - ii) 前記の多峰性ポリエチレンを押出してパイプを生産する工程
- を含む、方法を提供する。

20

【0024】

更なる態様からみると、本発明は、上で定義した方法によって得ることができるパイプを提供する。

【0025】

更なる態様からみると、本発明は、上で定義した方法によって得られたパイプを提供する。

【0026】

更なる態様からみると、本発明は、上で定義したメタロセン多峰性ポリエチレンを含むパイプを提供する。

【0027】

定義

30

本明細書で使用される「ポリエチレン」という用語は、エチレンから誘導される単位を少なくとも50質量%、なおより好ましくは少なくとも75質量%、なおより好ましくは少なくとも85質量%、更により好ましくは少なくとも90質量%含むポリマーを指す。

【0028】

本明細書で使用される「エチレンホモポリマー」という用語は、エチレンから誘導される繰り返し単位から本質的になるポリマーを指す。ホモポリマーは、例えば少なくとも99質量%、好ましくは少なくとも99.5質量%、より好ましくは少なくとも99.9質量%、なおより好ましくは少なくとも99.95質量%、例えば100質量%の、エチレンから誘導される繰り返し単位を含むことができる。

40

【0029】

本明細書で使用される「エチレンコポリマー」という用語は、エチレン及び少なくとも1つの他のモノマーの繰り返し単位を含むポリマーを指す。典型的なコポリマーでは、繰り返し単位の少なくとも0.05質量%、より好ましくは少なくとも0.1質量%、なおより好ましくは少なくとも0.4質量%が、エチレン以外の少なくとも1つのモノマーから誘導される。一般的に、エチレンコポリマーは、15質量%を超える、エチレン以外のモノマーから誘導される繰り返し単位を含まない。

【0030】

本明細書で使用される、質量%は、別段の規定のない限り、ポリエチレンの質量に対して表される。

【0031】

50

本明細書で使用される「(より)低い」及び「(より)高い」という用語は、相対的に使用される。したがって、低分子量エチレンポリマーは、高分子量ポリマーより低い分子量を有する。

【0032】

本明細書で使用される、LMWポリマーという用語は、低分子量エチレンポリマーを指す。

【0033】

本明細書で使用される、HMW1という用語は、第1の高分子量エチレンコポリマーを指す。本明細書で使用される、HMW2という用語は、第2の高分子量エチレンポリマーを指す。HMW1及びHMW2は、それぞれ、LMWポリマーより高い分子量を有する。HMW1又はHMW2のいずれかが最も高い分子量を有してもよく、それらが同じ分子量を有してもよい。

10

【0034】

「分子量」という用語が使用される場合、別段の規定のない限り、常に、重量平均分子量(Mw)を意味する。

【0035】

本明細書で使用される「多峰性」という用語は、その成分についての異なる重量平均分子量及び分子量分布、及び/又は異なるモノマー含量をもたらす、多段階重合条件下で製造された複数の成分又は画分を含むポリマーを指す。接頭辞の「多(multi)」は、ポリマー中に存在する異なる成分の数を指す。したがって、例えば、2つの成分のみからなるポリマーは「二峰性」(バイモーダル)と称され、3つの成分のみからなるポリマーは「三峰性」(トリモーダル)と称される。

20

【0036】

本明細書で使用される「多峰性分子量分布」という用語は、分子量分布曲線の形態、すなわち、その分子量の関数としてのポリマー質量分率のグラフの外観を指す。多峰性分子量分布を有するポリエチレンは、2つ以上の極大を示すことができる、又は少なくとも、個々の成分に対する曲線と比較して明確に広がり得る。更に、多峰性は、成分の溶融又は結晶化温度曲線の差として示し得る。対照的に、一定の重合条件下で製造された1つの成分を含むポリマーは、本明細書では単峰性(ユニモーダル)と称される。

【0037】

本明細書で使用される「多峰性組成物」という用語は、それぞれ組成が異なっている複数の成分又は画分を含む組成物を指す。これらの成分又は画分は、それぞれ異なる構成組成を有することが好ましい。したがって、例えばエチレンホモポリマー、0.1質量%のモノマーを含むエチレンコポリマーを含む組成物は、多峰性組成物、具体的には二峰性組成物である。

30

【0038】

本明細書で使用される「多段階重合」という用語は、2つ以上の段階で実施される重合を指す。一般に、各段階は、別個の反応器において実施される。多段階重合という用語は、複数工程重合と交換可能に使用される。

【0039】

本明細書で使用される「重合段階」という用語は、生産されるポリエチレンの量が最終多峰性ポリエチレンの少なくとも1質量%、好ましくは少なくとも5質量%を構成する重合工程を指す。一部の重合は、その重合触媒が比較的少量のモノマーと重合される予備重合段階を含む。予備重合は、最終ポリエチレンの少なくとも1質量%は生成せず、少なくとも5質量%は確実に生成せず、これは、本明細書では重合段階と見なさない。

40

【0040】

本明細書で使用される、触媒系という用語は、重合反応を触媒作用する全活性物質を指す。一般に、触媒系は、遷移金属化合物(活性部位前駆体)及びその遷移金属化合物を活性化させることができる活性化剤(共触媒と称されることがある)を含む配位触媒系である。

【0041】

50

本明細書で使用される「メタロセン触媒」という用語は、その配位子のそれぞれが非局在化された電子系を含む少なくとも2つの配位子を有する4～10族金属の錯体を指す。

【0042】

本明細書で使用される「非担持型」という用語は、外部担体がないことを指す。言い換えれば、そのメタロセンは、別の外部担体上に担持又は保持されていない。担体の典型的な例は、シリカ及びアルミナである。

【0043】

本明細書で使用される「スラリー重合」という用語は、ポリマーが液体中で固体として形成される重合を指す。その液体はポリマーのモノマーであってもよい。後者の場合、その重合はバルク重合と称されることがある。スラリー重合という用語は、当技術分野において超臨界重合と称されることがあり、すなわち、そのポリマーが、臨界点、又はその液体が混合物である場合にはその疑似臨界点に比較的近い流体中に懸濁された固体である重合を包含する。その圧縮係数が、その臨界圧縮係数、又は混合物の場合にはその疑似臨界圧縮係数の2倍未満である場合、流体はその臨界点に比較的近いと考えることができる。

10

【0044】

本明細書で使用される「ヒドロカルビル基」という用語は、炭素及び水素のみを含む任意の基を含む。そうした基の例は、脂肪族基である。ヒドロカルビル基は、例えば1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11又は12個の炭素原子を含むことができる。ヒドロカルビル基の例には、 $C_1 - 6$ アルキル（例えば、 C_1 、 C_2 、 C_3 若しくは C_4 アルキル、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル又は*tert*-ブチル）；アルケニル（例えば、2-ブテニル）；及びアルキニル（例えば、2-ブチニル）が挙げられる。

20

【0045】

本明細書で使用されるとき「カルボシクリル」という用語は、3、4、5、6、7、8、9又は10個の環炭素原子を有する飽和（例えばシクロアルキル）又は不飽和（例えばアリール）の環部分を指す。詳細には、カルボシクリルには3員～10員の環又は環系、特に6員環を含み、これは飽和であっても不飽和であってもよい。カルボシクリル基の例には、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、ノルボルニル、ビスクロ[2.2]オクチル、フェニル及びナフチルが含まれる。

【0046】

本明細書で使用される「ヘテロシクリル」という用語は、3、4、5、6、7、8、9又は10個の環原子を有する飽和（例えばヘテロシクロアルキル）又は不飽和（例えばヘテロアリール）の複素環部分を指し、環原子のうちの少なくとも1つは、窒素、酸素、リン、ケイ素又は硫黄から選択される。好ましくは、ヘテロシクリルには、3員～10員の環又は環系、より特に5員又は6員環を含み、それらは飽和であっても不飽和であってもよい。

30

【0047】

ヘテロシクリル基の例には、オキシラニル、アジリニル、1,2-オキサチオラニル、イミダゾリル、チエニル、フリル、テトラヒドロフリル、ピラニル、チオピラニル、チアントレニル、イソベンゾフラニル、ベンゾフラニル、クロメニル、2-ピロリル、ピロリル、ピロリニル、ピロリジニル、イミダゾリル、イミダゾリジニル、ベンゾイミダゾリル、ピラゾリル、ピラジニル、ピラゾリジニル、チアゾリル、イソチアゾリル、ジチアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ペペリジニル、ピペラジニル、ピリダジニル、モルホリニル、チオモルホリニル、特にチオモルホリノ、インドリジニル、イソインドリル、3-インドリル、インドリル、ベンゾイミダゾリル、クマリル、インダゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、ブリニル、4*H*-キノリジニル、イソキノリル、キノリル、テトラヒドロキノリル、テトラヒドロイソキノリル、デカヒドロキノリル、オクタヒドロイソキノリル、ベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、ベンゾチオフエニル、ジベンゾチオフエニル、フタラジニル、ナフチリジニル、キノキサリル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、 β -カルボリニル、フェナントリジニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フラザニル、フェナジニル、フェノチアジニル、フェノキサジニル、クロメニル、イソクロマニル、及びクロマニル

40

50

が含まれる。

【0048】

本明細書で使用される「ハロゲン」という用語は、F、Cl、Br及びIからなる群から選択される原子を包含する。

【0049】

本明細書で使用される「アルキル」という用語は、飽和の直鎖状、分枝状又は環状基を指す。アルキル基は、置換されていても置換されていなくてもよい。好ましくは、アルキル基は、1、2、3、4、5又は6個の炭素原子、より好ましくは1、2、3又は4個の炭素原子を有する。この用語には、メチル、エチル、プロピル（*n*-プロピル又はイソプロピル）、ブチル（*n*-ブチル、*sec*-ブチル又は*tert*-ブチル）、ペンチル、ヘキシル等の基が含まれる。

10

【0050】

本明細書で使用される「アルケニル」という用語は、二重結合を含む直鎖状、分枝状又は環状基を指す。アルケニル基は、置換されていても置換されていなくてもよい。

【0051】

本明細書で使用される「アルキニル」という用語は、三重結合を含む直鎖状、分枝状又は環状基を指す。アルキニル基は、置換されていても置換されていなくてもよい。

【0052】

本明細書で使用される「シクロアルキル」という用語は、3～10個の炭素原子を含む飽和又は部分飽和の単環式又は二環式アルキル環系を指す。シクロアルキル基は、置換されていても置換されていなくてもよい。好ましいシクロアルキル基は、3、4、5、6、7又は8個の炭素原子を有する。この基は、架橋又は多環式の環系であってもよい。好ましいシクロアルキル基は単環式である。シクロアルキル基の例には、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、ノルボルニル及びビシクロ[2.2.2]オクチルが含まれる。

20

【0053】

本明細書で使用される「アルコキシ」という用語は、アルキルが上で定義した通りである、*O*-アルキル基を指す。アルコキシ基は、1、2、3、4、5又は6個の炭素原子、より好ましくは1、2、3又は4個の炭素原子を含むことができる。この用語は、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、*tert*-ブトキシ、ペントキシ及びヘキソキシ等の基を含む。

30

【0054】

本明細書で使用される「ハロアルキル」という用語は、1個又は複数の水素原子がハロゲン原子、例えばF又はCl、特にFで置換されている飽和の直鎖状、分枝状又は環状基を指す。

【0055】

本明細書で使用される「アリール」という用語は、少なくとも1つの芳香環を含む基を指す。アリールという用語は、ヘテロアリール並びに1つ又は複数の芳香環がシクロアルキル環と縮合されている縮合環系を包含する。アリール基は、置換されていても置換されていなくてもよい。好ましいアリール基は、6、7、8、9又は10個の環炭素原子を含む。好ましくは、アリールはフェニルである。

40

【0056】

本明細書で使用される「アリールアルキル」又は「アラルキル」という用語は、上で定義したアリール基で置換されている上で定義したアルキル基を指す。

【0057】

本明細書で使用される「アリールアルケニル」という用語は、上で定義したアリール基で置換されている上述したアルケニル基を指す。

【0058】

本明細書で使用される「アリールオキシ」という用語は、アリールが上で定義した通りである、*O*-アリール基を指す。

50

【0059】

本明細書で使用される「アリアルアルコキシ」という用語は、アリアルアルキルが上で定義した通りである、O-アリアルアルキル基を指す。

【0060】

本明細書で使用される「ヘテロアリアル」という用語は、1個又は複数の環炭素原子が、-O-、-N-又は-S-等の少なくとも1個のヘテロ原子で置き換えられている少なくとも1つの芳香環を含む基を指す。好ましいヘテロアリアル基は、5、6、7、8、9又は10個の環原子を含み、環原子の少なくとも1個は、窒素、酸素及び硫黄から選択される。基は、2つ以上の環を有する多環式環系であってよく、それらの環の少なくとも1つは芳香族であるが、より好ましくは単環式である。ヘテロアリアル基の例には、ピリミジニル、フラニル、ベンゾ[b]チオフェニル、チオフェニル、ピロリル、イミダゾリル、ピロリジニル、ピリジニル、ベンゾ[b]フラニル、ピラジニル、プリニル、インドリル、ベンゾイミダゾリル、キノリニル、フェノチアジニル、トリアジニル、フタラジニル、2H-クロメニル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソインドリル、インダゾリル、プリニル、イソキノリニル、キナゾリニル及びプテリジニルが含まれる。

10

【0061】

本明細書で使用される「置換されている」という用語は、その基において1個又は複数、特に最大で6個まで、より特定すると1、2、3、4、5又は6個の水素原子が、対応する数のそこで記載された置換基によって互いに独立に置き換えられている基を指す。本明細書で使用される「任意選択により場合によっては置換されている」「任意選択により置換されていてよい」という用語は、置換されている又は置換されていないことを意味する。

20

【0062】

本明細書で使用される「完全に置換されている」という用語は、基における水素原子のすべてが、対応する数の記載の置換基、例えばアルキル基によって互いに独立に置き換えられている基を指す。完全置換の好ましい形態はペルアルキル化（パーアルキル化）である。

【0063】

アルキル、シクロアルキル、アルケニル及びアルキニル基、並びにアリアルアルキル又はアリアルアルケニル基のアルキル又はアルケニル部分上に存在し得る任意選択による置換基には、それぞれ、アミノ、ニトロ、シアノ、(1~16C)アルキルアミノ、[(1~16C)アルキル]₂アミノ、-S(O)_r(1~16C)アルキル（式中、rは0、1又は2である）、C_{1~16}アルキル、又はC_{1~16}シクロアルキルが含まれ、これらにおいて1個又は複数の非隣接C原子が、O、S、N、C=O及び-COO-、置換又は非置換C_{5~14}アリアル、置換又は非置換C_{5~14}ヘテロアリアル、C_{1~16}アルコキシ、C_{1~16}アルキルチオ、ハロ、例えばフッ素及び塩素、シアノ、及びアリアルアルキルで置き換えられていてもよい。例えばR¹~R¹⁶基上に存在する、好ましい置換基は、ハロ、アミノ、ニトロ、シアノ、(1~6C)アルキル、(1~6C)アルコキシ、(1~6C)アルキルアミノ、[(1~6C)アルキル]₂アミノ、又は-S(O)_r(1~6C)アルキル（式中、rは0、1又は2である）である。

30

【0064】

本発明のいくつかのメタロセンは、meso異性体又はrac異性体として存在してもよく、本発明は、そうした異性体形態を両方とも包含する。当業者であれば、本発明の化合物の異性体混合物が触媒用途で使用され得ること、又は異性体が分離されて個別に使用され得ることを認めるだろう（当技術分野で周知の技術、例えば分別結晶化を使用して）。式(1)の化合物の構造がrac異性体及びmeso異性体が存在するようなものである場合、この化合物は、rac体のみ又はmeso体のみで存在することができる。

40

【0065】

[発明の詳細な説明]

本発明の方法は、エチレン及び任意選択により場合によっては -オレフィンモノマーを第1の重合段階で重合して第1のエチレンポリマーを製造し、次いで、第1のエチレンポリマーの存在下で、エチレン及び任意選択により場合によっては -オレフィンモノ

50

ノマーを用いる第2の重合段階が実施される多段階重合法である。第1の重合段階と第2の重合段階とは、どちらも非担持型メタロセン触媒を用いて実施される。有利なことには、反応器への堆積（ファウリング）は起こらず、非担持型触媒の活性は高く、重合の全般的活性は高い。本発明の方法によって得られる多峰性ポリエチレンは多峰性分子量分布を有し、驚くべきことに、少なくとも50,000g/molの高い分子量（Mw）及び少なくとも250g/dm³のかさ密度を有し、このかさ密度は良好な粒子形態を反映している。したがって、この多峰性ポリエチレンは、パイプを形成させるための押出しに適している。

【0066】

<メタロセン触媒>

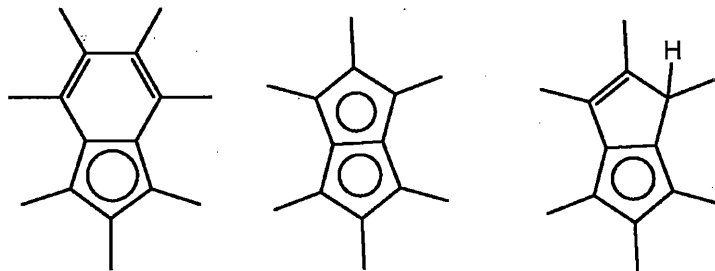
本発明の方法は、非担持型メタロセン触媒を使用する。したがって、本発明のメタロセン触媒は、シリカ又はアルミナ等の担体を含まない。担体が存在しないことは、担持型触媒と比較して、金属のモル当たりのより高い触媒活性、及びより高い触媒生産性を含めた、いくつかの利点をもたらす。本発明の方法で使用される非担持型メタロセン触媒は、予期せぬことに、同一条件下で、対応する担持型メタロセン触媒と比較して、低い灰分含量及び低いゲルを有する多峰性ポリエチレンを作り出す。本発明の方法で使用される非担持型メタロセン触媒はまた、比較的高い分子量、高いMFR_{2/5}及び高いかさ密度の多峰性ポリエチレンを作り出す。有利なことには、この方法で得られた多峰性ポリエチレンはパイプの生産に適している。

【0067】

メタロセン触媒は、少なくとも2つの配位子を有する4～10族金属の錯体であり、配位子の少なくとも1つは完全に置換されており且つ非局在化した電子系を含む。好ましくは、その完全に置換された配位子は、シクロペンタジエニル基を含む。配位子は、例えば、完全に置換されたシクロペンタジエニル、完全に置換されたインデニル、完全に置換されたペンタレニル、完全に置換されたヒドロペンタレニル、又は完全に置換されたフルオレニルであってよい。なおより好ましくは、完全に置換された配位子は、以下に示す配位子から選択される。

【0068】

【化1】



【0069】

完全に置換されたインデニル及び/又は完全に置換されたペンタレニル及び/又は完全に置換されたヒドロペンタレニルを含むメタロセンが特に好ましい。

【0070】

本発明の方法で使用するのに好ましいメタロセンには、2つの配位子が存在し、これらは任意選択により架橋基によって連結されていてもよい。2つの配位子上の置換パターンは同じであっても異なってもよい。本発明で使用されるメタロセンは、対称であっても非対称であってもよい。

【0071】

メタロセンは、4～10族、より好ましくは4～6族、なおより好ましくは4族の少なくとも1つの金属イオンを好ましくは含む。その金属イオンは、配位子の電子に結合してい

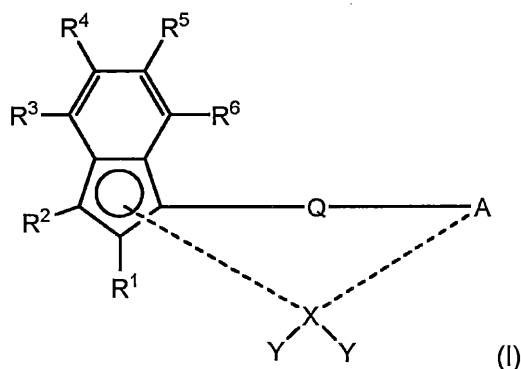
る。好ましい金属イオンは、Zr、Hf、又はTi、より好ましくはZr又はHf、なおより好ましくはZrから選択される金属によって形成される。

【0072】

好ましいメタロセンは、以下の式(I)のものである。

【0073】

【化2】



10

20

【0074】

式中、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及びR⁶は、それぞれ独立に、置換又は非置換の、好ましくは非置換のヒドロカルビル、カルボシクリル又はヘテロシクリルから選択され；

Qは、架橋基であり；

Xは、Zr、Ti、又はHfから選択され；

各Yは、ハロ、ヒドリド、ホスホン酸アニオン、スルホン酸アニオン若しくはホウ酸アニオン、又は置換若しくは非置換の(1~6C)アルキル、(2~6C)アルケニル、(2~6C)アルキニル、(1~6C)アルコキシ、アリール、アリール(1~4C)アルキル若しくはアリールオキシから選択され、或いは両方のY基はそれらのそれぞれの末端においてQ基に連結された(1~3C)アルキレン基であり、X及びQと合わせた場合に2つのY基が4員、5員又は6員環を形成しており；かつ

30

Aは、NR'であり、ここで、R'は、(1~6C)アルキル、(2~6C)アルケニル、(2~6C)アルキニル、(1~6C)アルコキシ、アリール、アリール(1~4C)アルキル若しくはアリールオキシ、又はCp(Cpは非局在化された電子系を有する環状基である)である。

【0075】

いくつかの好ましい式(I)のメタロセンでは、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及びR⁶のそれぞれは、独立に、ヒドロカルビル又はカルボシクリルから、好ましくはヒドロカルビル又はアリールから選択される。より好ましくは、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及びR⁶のそれぞれは、独立に、(1~6C)アルキル又はフェニルから選択される。なおより好ましくは、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及びR⁶のそれぞれは、(1~6C)アルキルである。

40

【0076】

更なる好ましい式(I)のメタロセンでは、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及びR⁶のそれぞれは、独立に、(1~6C)アルキル、より好ましくは(1~4C)アルキル、なおより好ましくは(1~2C)アルキルである。特に好ましい式(I)のメタロセンでは、R¹及びR²のそれぞれは、独立に、(1~4C)アルキルであり、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のそれぞれはメチルである。特に好ましい式(I)のメタロセンでは、R²はメチル又はエチルであり、R¹、R³、R⁴、R⁵、及びR⁶のそれぞれはメチルである。

【0077】

好ましい式(I)のメタロセンでは、Qは、C、N、O、S、Ge、Sn、P、B、若しくはSi、又は

50

それらの組み合わせから選択される1、2又は3個の原子を含む架橋基である。いくつかの好ましい式(1)のメタロセンでは、Qは、C、B、若しくはSi、又はそれらの組み合わせから選択される1、2又は3個の原子を含む架橋基であり、なおより好ましくは、Qは、C及びSiから選択される1又は2個の原子を含む架橋基である。任意選択により、架橋基は、ヒドロキシル、(1~6C)アルキル、(2~6C)アルケニル、(2~6C)アルキニル、(1~6C)アルコキシ、及びアリール基から選択される1つ又は複数の基で置換されていてもよい。

【0078】

更なる好ましい式(1)のメタロセンでは、Qは、 $-[C(R_a)(R_b)-C(R_c)(R_d)]-$ 及び $-[Si(R_e)(R_f)]-$ （式中、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、及び R_f は、独立に、水素、ヒドロキシル、(1~6C)アルキル、(2~6C)アルケニル、(2~6C)アルキニル、(1~6C)アルコキシ及びアリールから選択される）から選択される架橋基である。好ましくは R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d は、それぞれ水素である。好ましくは、 R_e 及び R_f は、それぞれ独立に、(1~6C)アルキル、(2~6C)アルケニル又はフェニルである。なおより好ましくは、 R_e 及び R_f は、それぞれ独立に、(1~4C)アルキル、(2~4C)アルケニル、又はフェニルである。

10

【0079】

更なる好ましい式(1)のメタロセンでは、Qは、式 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ （式中、 R_e 及び R_f は、それぞれ独立に、メチル、エチル、プロピル、アリル、又はフェニル、より好ましくはメチル、エチル、プロピル、及びアリルから選択され、なおより好ましくは R_e 及び R_f はそれぞれメチルである）を有する架橋基である。

20

【0080】

更なる好ましい式(1)のメタロセンでは、Qは、式 $-[C(R_aR_b)]_n-$ （式中、 n は2又は3であり、 R_a 及び R_b は、それぞれ独立に、水素、(1~6C)アルキル又は(1~6C)アルコキシである）を有する架橋基である。より好ましくは、Qは、 $-CH_2-CH_2-$ 又は $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、更により好ましくは $-CH_2-CH_2-$ である。

【0081】

更なる好ましい式(1)のメタロセンでは、Xは、Zr、Ti、Hf、より好ましくはZr又はTiから選択される。いくつかの好ましい式(1)のメタロセンでは、XはZrである。他の好ましい式(1)のメタロセンでは、XはTiである。

【0082】

更なる好ましい式(1)のメタロセンでは、各Y基は同じである。好ましくは、Yは、ハロ（例えば、Cl、Br、F）、(1~6C)アルキル又はフェニル、より好ましくはハロ（例えばCl、Br、F）又は(1~6C)アルキルから選択される。任意選択で、(1~6C)アルキル又はフェニル基は、ハロ（例えばCl、Br、F）、ニトロ、アミノ、フェニル、ベンジル、(1~6C)アルコキシ、アリールオキシ又は $Si[(1~4C)アルキル]_3$ で置換されていてもよい。更なる好ましい式(1)のメタロセンでは、各Yは、クロロ、プロモ、又はメチル、より好ましくはクロロ又はプロモから選択される。特に好ましくは、各Yはクロロである。

30

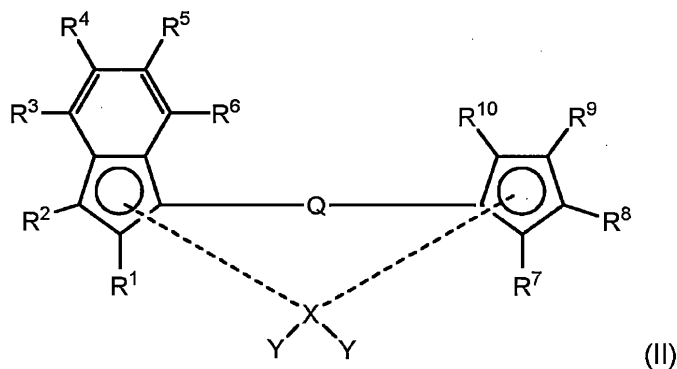
【0083】

更なる好ましい式(1)のメタロセンでは、AはCp（Cpは非局在化した電子系を有する環状基である）である。Cpは、好ましくは、少なくとも1つのシクロペンタジエニル基を含む非置換又は置換配位子である。好ましいメタロセンは、以下の式(II)のものである。

40

【0084】

【化 3】



10

【0085】

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 Q 、 X 、及び Y は、式(I)との関連で規定したものであり

R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、H、置換若しくは非置換の、好ましくは非置換のヒドロカルビル、カルボシクリル若しくはヘテロシクリルであり、又は R^7 及び R^8 は、それらが結合している原子と組み合わせた場合にそれらが置換若しくは非置換の6員縮合芳香環を形成するように連結されており、

20

R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に、H、置換若しくは非置換の、好ましくは非置換のヒドロカルビル、カルボシクリル若しくはヘテロシクリルであり、又は R^9 及び R^{10} は、それらが結合している原子と組み合わせた場合にそれらが置換若しくは非置換の6員縮合芳香環を形成するように連結されている。

【0086】

好ましい式(II)のメタロセンでは、好ましい R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 Q 、 X 、及び Y は、式(I)との関連で上に示したものと同一である。

【0087】

30

好ましい式(II)のメタロセンにおいて、 R^7 及び R^8 は、H、置換又は非置換の、好ましくは非置換のヒドロカルビル、カルボシクリル又はヘテロシクリルである。更なる好ましい式(II)のメタロセンでは、 R^7 及び R^8 のそれぞれは、独立に、H、ヒドロカルビル又はカルボシクリルから、好ましくはH、ヒドロカルビル又はアリールから選択される。より好ましくは、 R^7 及び R^8 のそれぞれは、独立に、H、(1~6C)アルキル又はフェニルから選択される。なおより好ましくは、 R^7 及び R^8 のそれぞれは、H又は(1~6C)アルキルである。

【0088】

更なる好ましい式(II)のメタロセンでは、 R^7 及び R^8 のそれぞれは、独立に、H又は(1~6C)アルキル、より好ましくは(1~4C)アルキル、なおより好ましくは(1~2C)アルキルである。特に好ましい式(II)のメタロセンでは、 R^7 及び R^8 のそれぞれは、H又は(1~4C)アルキルである。

40

【0089】

特に好ましい式(II)のメタロセンでは、 R^8 はメチル若しくはエチルであり且つ R^7 はメチルであり、あるいはその逆であり、 R^8 はメチルであり且つ R^7 はHであり、あるいはその逆であり、又は R^7 及び R^8 は両方ともHである。

【0090】

特に好ましい式(II)のメタロセンでは、 R^7 は R^1 と同じである。式(II)の他の好ましいメタロセンでは、 R^8 は R^2 と同じである。特に好ましくは、 R^7 は R^1 と同じであり且つ R^8 は R^2 と同じである。

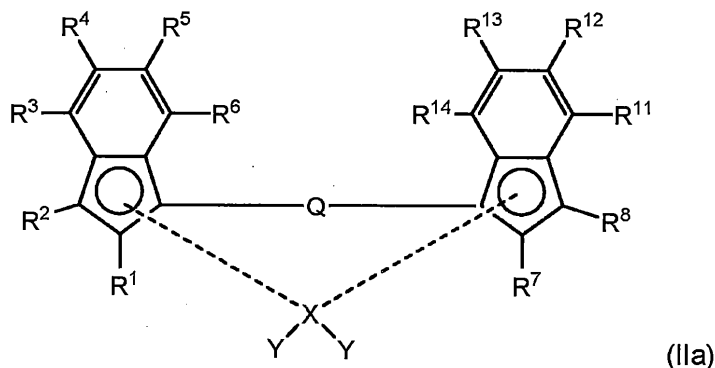
【0091】

50

好ましい式(II)のメタロセンの1つの群では、 R^9 及び R^{10} はそれらが結合している原子と組み合わせた場合にそれらが置換又は非置換の6員縮合芳香環を形成するように連結されている。これらのメタロセンは、対称的なコア構造を有する。好ましいメタロセンは、下の式(IIa)のものである。

【0092】

【化4】



10

20

【0093】

式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 Q 、 X 、及び Y は、式(I)との関連で規定したものであり、

R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、H、置換又は非置換の、好ましくは非置換のヒドロカルビル、カルボシクリル又はヘテロシクリルから選択され、

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は、それぞれ独立に、H、置換又は非置換の、好ましくは非置換のヒドロカルビル、カルボシクリル又はヘテロシクリルから選択される。

【0094】

好ましい式(IIa)のメタロセンでは、好ましい R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 Q 、 X 、及び Y は、式(I)との関連で上に示したものと同一である。

30

【0095】

好ましい式(IIa)のメタロセンでは、好ましい R^7 及び R^8 は、式(II)との関連で上に示したものと同一である。

【0096】

好ましい式(IIa)のメタロセンでは、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は、置換又は非置換の、好ましくは非置換のヒドロカルビル、カルボシクリル又はヘテロシクリルである。好ましい式(IIa)のメタロセンでは、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} のそれぞれは、独立に、ヒドロカルビル又はカルボシクリル、好ましくはヒドロカルビル又はアリールから選択される。より好ましくは、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} のそれぞれは、独立に、(1~6C)アルキル又はフェニルから選択される。なおより好ましくは、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} のそれぞれは、(1~6C)アルキルである。

40

【0097】

更なる好ましい式(IIa)のメタロセンでは、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} のそれぞれは、独立に、(1~6C)アルキル、より好ましくは(1~4C)アルキル、なおより好ましくは(1~2C)アルキルである。特に好ましい式(IIa)のメタロセンでは、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} のそれぞれは独立にメチルである。

【0098】

特に好ましい式(IIa)のメタロセンでは、 R^{11} は R^3 と同じである。式(IIa)の他の特に好ましいメタロセンでは、 R^{12} は R^4 と同じである。他の特に好ましい式(IIa)のメタロセンでは、 R^{13} は R^5 と同じである。他の特に好ましい式(IIa)のメタロセンでは、 R^{14} は R^6 と同じ

50

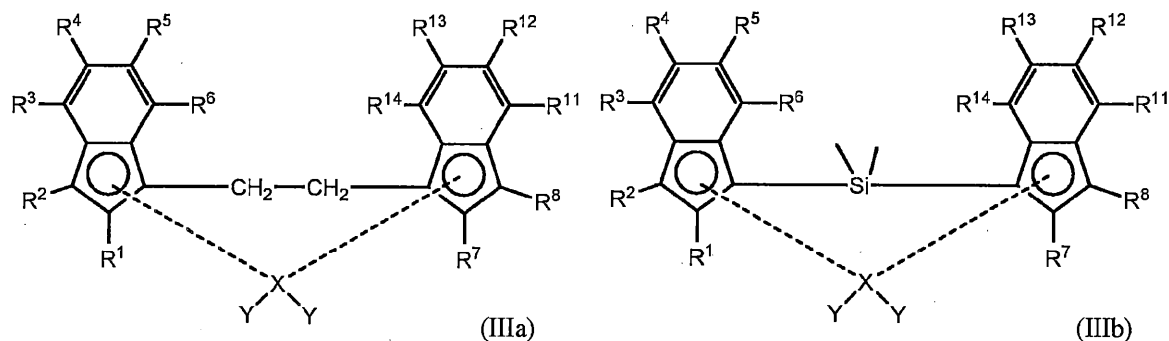
である。特に好ましくは、 $R^3 \sim R^6$ と $R^{11} \sim R^{14}$ は同じである。なおより好ましくは、 $R^1 \sim R^4$ のそれぞれはメチルである。

【0099】

なお更なる好ましいメタロセンは、下の式(IIIa)及び(IIIb)のものである。

【0100】

【化5】



10

20

【0101】

式中、

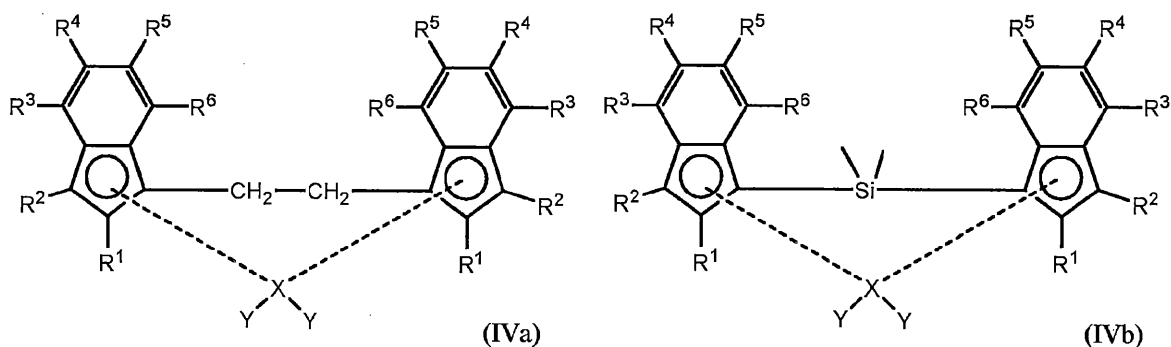
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X 、及び Y は、式(I)との関連で規定したものであり、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は、式(IIa)との関連で規定したものである。

【0102】

なお更なる好ましいメタロセンは、下の式(IVa)及び(IVb)のものである。

【0103】

【化6】



30

40

【0104】

式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 X 、及び Y は、式(I)との関連で規定したものである。

【0105】

特に好ましい式(IIIa)、(IIIb)、(IVa)、及び(IVb)のメタロセンでは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは、独立に、ヒドロカルビル又はカルボシクリル、好ましくはヒドロカルビル又はアリールから選択される。より好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは、独立に、(1~6C)アルキル又はフェニルから選択される。なおより好ま

50

しくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは独立に(1~6C)アルキルである。

【0106】

更なる好ましい式(IIIa)、(IIIb)、(IVa)、及び(IVb)のメタロセンでは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは、独立に、(1~6C)アルキル、より好ましくは(1~4C)アルキル、なおより好ましくは(1~2C)アルキルである。特に好ましい式(IIIa)、(IIIb)、(IVa)、及び(IVb)のメタロセンでは、 R^1 及び R^2 のそれぞれは(1~4C)アルキルであり、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれはメチルである。特に好ましい式(IIIa)、(IIIb)、(IVa)、及び(IVb)のメタロセンでは、 R^2 はメチル又はエチルであり、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれはメチルである。

【0107】

特に好ましい式(IIIa)及び(IIIb)のメタロセンでは、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} のそれぞれは、独立に、ヒドロカルビル又はカルボシクリル、好ましくはヒドロカルビル又はアリールから選択される。より好ましくは、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} のそれぞれは、独立に、(1~6C)アルキル又はフェニルから選択される。なおより好ましくは、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} のそれぞれは(1~6C)アルキルである。

【0108】

更なる好ましい式(IIIa)及び(IIIb)のメタロセンでは、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} のそれぞれは、独立に、(1~6C)アルキル、より好ましくは(1~4C)アルキル、なおより好ましくは(1~2C)アルキルである。特に好ましい式(IIIa)及び(IIIb)のメタロセンでは、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} のそれぞれは、(1~4C)アルキル、好ましくはメチルである。

【0109】

特に好ましい式(IIIa)、(IIIb)、(IVa)、及び(IVb)のメタロセンでは、Xは、好ましくはZr、Ti、Hf、より好ましくはZr又はTiから選択される。いくつかの好ましい式(IIIa)、(IIIb)、(IVa)、及び(IVb)のメタロセンでは、XはZrである。

【0110】

特に好ましい式(IIIa)、(IIIb)、(IVa)、及び(IVb)のメタロセンでは、各Y基は同じである。好ましくは、Yは、ハロ(例えばCl、Br、F)、(1~6C)アルキル又はフェニル、より好ましくはハロ(例えばCl、Br、F)又は(1~6C)アルキルから選択される。任意選択により、(1~6C)アルキル又はフェニル基は、ハロ(例えばCl、Br、F)、ニトロ、アミノ、フェニル、ベンジル、(1~6C)アルコキシ、アリーロキシ、又はSi[(1~4C)アルキル]₃で置換されていてもよい。更なる好ましい式(IIIa)、(IIIb)、(IVa)、及び(IVb)のメタロセンでは、各Yは、クロロ、プロモ、又はメチル、より好ましくはクロロ又はプロモから選択される。特に好ましくは、各Yはクロロである。

【0111】

更なる好ましいメタロセンは、下の式(Va)のものである。

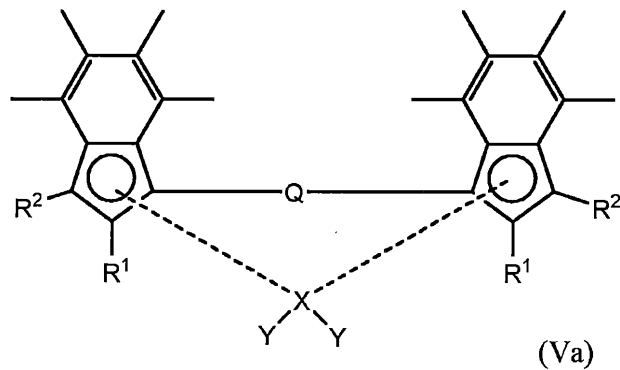
【0112】

10

20

30

【化 7】



10

【 0 1 1 3 】

式中、

R^1 、 R^2 、Q、X、及びYは、式(1)との関連で規定したものである。

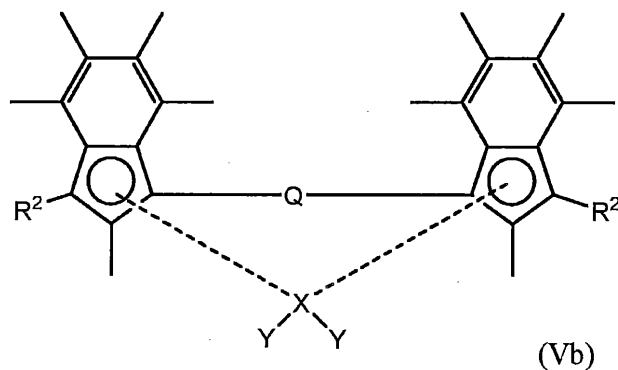
【 0 1 1 4 】

更に更なる好ましいメタロセンは、下の式(Vb)のものである。

20

【 0 1 1 5 】

【化 8】



30

【 0 1 1 6 】

式中、

R^2 、Q、X、及びYは、式(1)との関連で規定したものである。

【 0 1 1 7 】

40

特に好ましい式(Va)のメタロセンでは、 R^1 は、独立に、ヒドロカルビル又はカルボシクリル、好ましくはヒドロカルビル又はアリールから選択される。より好ましくは、 R^1 は、独立に、(1~6C)アルキル又はフェニルから選択される。なおより好ましくは、 R^1 は(1~6C)アルキルである。

【 0 1 1 8 】

更なる好ましい式(Va)のメタロセンでは、 R^1 は、独立に、(1~6C)アルキル、より好ましくは(1~4C)アルキル、なおより好ましくは(1~2C)アルキルである。特に好ましい式(Va)のメタロセンでは、 R^1 は(1~4C)アルキルである。特に好ましい式(Va)のメタロセンでは、 R^1 は、メチル又はエチル、特にメチルである。

【 0 1 1 9 】

50

特に好ましい式(Va)及び(Vb)のメタロセンでは、 R^2 は、独立に、ヒドロカルビル又はカルボシクリル、好ましくはヒドロカルビル又はアリールから選択される。より好ましくは、 R^2 は、独立に、(1~6C)アルキル又はフェニルから選択される。なおより好ましくは、 R^2 は(1~6C)アルキルである。

【0120】

更なる好ましい式(Va)及び(Vb)のメタロセンでは、 R^2 は、独立に、(1~6C)アルキル、より好ましくは(1~4C)アルキル、なおより好ましくは(1~2C)アルキルである。特に好ましい式(Va)及び(Vb)のメタロセンでは、 R^2 は(1~4C)アルキルである。特に好ましい式(Va)及び(Vb)のメタロセンでは、 R^2 は、メチル又はエチル、特にメチルである。

【0121】

更なる好ましい式(Va)及び(Vb)のメタロセンでは、Qは、 $-[C(R_a)(R_b)-C(R_c)(R_d)]-$ 及び $-[Si(R_e)(R_f)]-$ (式中、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、及び R_f は、独立に、水素、ヒドロキシル、(1~6C)アルキル、(2~6C)アルケニル、(2~6C)アルキニル、(1~6C)アルコキシ及びアリールから選択される)から選択される架橋基である。好ましくは、 R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d は、それぞれ水素である。好ましくは、 R_e 及び R_f は、それぞれ独立に、(1~6C)アルキル、(2~6C)アルケニル又はフェニルである。なおより好ましくは、 R_e 及び R_f は、それぞれ独立に、(1~4C)アルキル、(2~4C)アルケニル又はフェニルである。

【0122】

更なる好ましい式(Va)及び(Vb)のメタロセンでは、Qは、式 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ (式中、 R_e 及び R_f は、それぞれ独立に、メチル、エチル、プロピル、アリル、又はフェニル、より好ましくはメチル、エチル、プロピル、及びアリルから選択され、なおより好ましくは、 R_e 及び R_f はそれぞれメチルである)を有する架橋基である。

【0123】

他の好ましい式(Va)及び(Vb)のメタロセンでは、Qは、式 $-[C(R_aR_b)]_n-$ (式中、 n は2又は3であり、 R_a 及び R_b は、それぞれ独立に、水素、(1~6C)アルキル又は(1~6C)アルコキシである)を有する架橋基である。より好ましくは、Qは、 $-CH_2-CH_2-$ 又は $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、更により好ましくは $-CH_2-CH_2-$ である。

【0124】

特に好ましい式(Va)及び(Vb)のメタロセンでは、Xは、好ましくはZr、Ti、Hf、より好ましくはZr又はTiから選択される。いくつかの好ましい式(Va)及び(Vb)のメタロセンでは、XはZrである。

【0125】

特に好ましい式(Va)及び(Vb)のメタロセンでは、各Y基は同じである。好ましくは、Yは、ハロ(例えばCl、Br、F)、(1~6C)アルキル、又はフェニル、より好ましくはハロ(例えばCl、Br、F)又は(1~6C)アルキルから選択される。任意選択で、(1~6C)アルキル又はフェニル基は、ハロ(例えばCl、Br、F)、ニトロ、アミノ、フェニル、ベンジル、(1~6C)アルコキシ、アリールオキシ、又は $Si[(1~4C)アルキル]_3$ で置換されていてもよい。更なる好ましい式(Va)及び(Vb)のメタロセンでは、各Yは、クロロ、プロモ、又はメチル、より好ましくはクロロ又はプロモから選択される。特に好ましくは、各Yはクロロである。

【0126】

なお更なる好ましいメタロセンは、下の式(VIa)及び(VIb)のものである。

【0127】

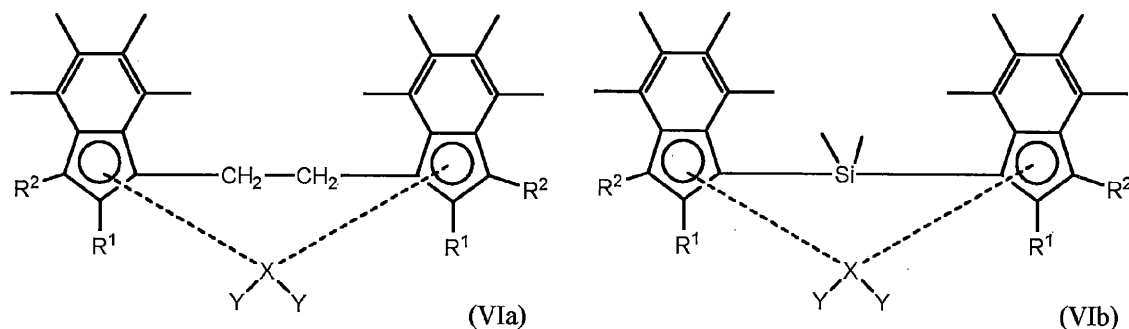
10

20

30

40

【化 9】



10

【 0 1 2 8 】

式中、

R^1 、 R^2 、X、及びYは、式(1)との関連で規定したものである。

【 0 1 2 9 】

特に好ましい式(VIa)及び(VIb)のメタロセンでは、 R^1 及び R^2 は、独立に、ヒドロカルビル又はカルボシクリル、好ましくはヒドロカルビル又はアリールから選択される。より好ましくは、 R^1 及び R^2 は、独立に、(1～6C)アルキル又はフェニルから選択される。なおより好ましくは、 R^1 及び R^2 は、独立に、(1～6C)アルキルである。

20

【 0 1 3 0 】

更なる好ましい式(VIa)及び(VIb)のメタロセンでは、 R^1 及び R^2 は、独立に、(1～6C)アルキル、より好ましくは(1～4C)アルキル、なおより好ましくは(1～2C)アルキルである。特に好ましい式(VIa)及び(VIb)のメタロセンでは、 R^1 及び R^2 は(1～4C)アルキルである。特に好ましい式(VIa)及び(VIb)のメタロセンでは、 R^1 及び R^2 は、メチル又はエチル、特にメチルである。

【 0 1 3 1 】

特に好ましい式(VIa)及び(VIb)のメタロセンでは、Xは、好ましくはZr、Ti、Hf、より好ましくはZr又はTiから選択される。いくつかの好ましい式(VIa)及び(VIb)のメタロセンでは、XはZrである。

30

【 0 1 3 2 】

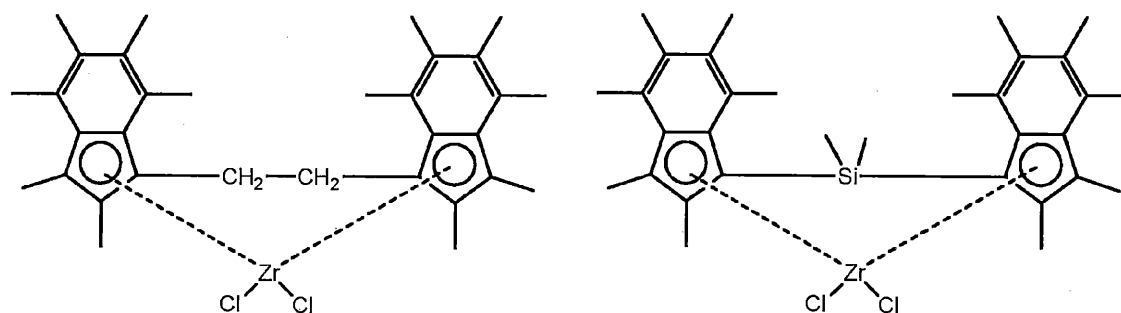
特に好ましい式(VIa)及び(VIb)のメタロセンでは、各Y基は同じである。好ましくは、Yは、ハロ(例えばCl、Br、F)、(1～6C)アルキル、又はフェニル、より好ましくはハロ(例えばCl、Br、F)又は(1～6C)アルキルから選択される。任意選択により、(1～6C)アルキル又はフェニル基は、ハロ(例えばCl、Br、F)、ニトロ、アミノ、フェニル、ベンジル、(1～6C)アルコキシ、アリールオキシ、又はSi[(1～4C)アルキル]₃で置換されていてもよい。更なる好ましい式(VIa)及び(VIb)のメタロセンでは、各Yは、クロロ、プロモ、又はメチル、より好ましくはクロロ又はプロモから選択される。特に好ましくは、各Yはクロロである。

40

【 0 1 3 3 】

2つの特に好ましいメタロセンを以下に示す。

【化 10】



10

【0134】

好ましい式(II)のメタロセンの別の群は、

式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、それぞれ独立に、H、置換若しくは非置換の、好ましくは非置換のヒドロカルビル、カルボシクリル、若しくはヘテロシクリルであり、又は

R^7 及び R^8 並びに R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立に、それが結合している原子と組み合わせた場合にそれらがそれぞれ置換若しくは非置換の6員縮合芳香環を形成するように連結されているものである。

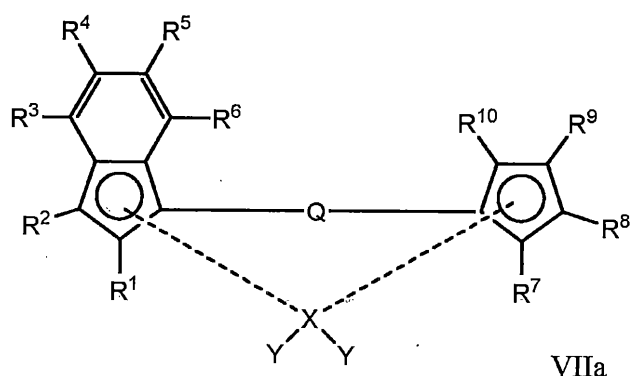
20

【0135】

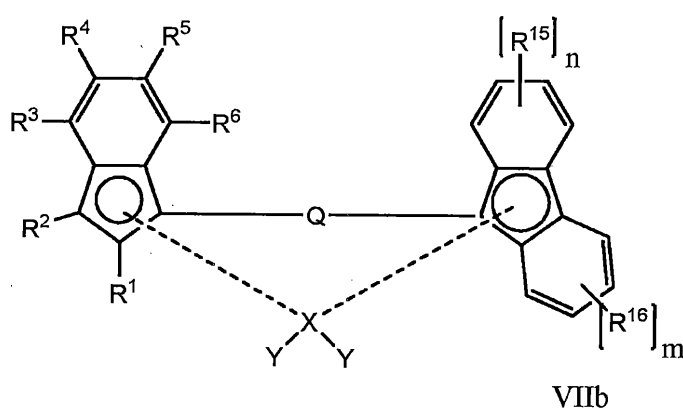
更なる好ましいメタロセンは、下の式(VIIa)及び(VIIb)のものである。

【0136】

【化 1 1】



10



20

【0 1 3 7】

式中、

30

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 Q 、 X 、及び Y は、式(1)との関連で規定したものであり、
 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、それぞれ独立に、H、置換又は非置換の、好ましくは非置換の
 ヒドロカルビル、カルボシクリル、又はヘテロシクリルであり、

R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に、水素、(1~4C)アルキル、及びフェニルから選択され、
 ここで、アルキル及びフェニルは、(1~4C)アルキル、(2~4C)アルケニル、(2~4C)アル
 キニル、(1~4C)アルコキシ、ハロ、アミノ及びニトロから選択される1つ又は複数の基
 で任意選択により置換されていてもよく、

n 及び m のそれぞれは、独立に、0、1、又は2である。

【0 1 3 8】

好ましい式(VIIa)及び(VIIb)のメタロセンでは、好ましい R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 Q
 X 、及び Y は、式(1)との関連で上に示したものと同一である。

40

【0 1 3 9】

好ましい式(VIIa)のメタロセンでは、好ましい R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、H、置換又は非
 置換の、好ましくは非置換のヒドロカルビル、カルボシクリル、又はヘテロシクリルであ
 る。更なる好ましい式(VIIa)のメタロセンでは、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} のそれぞれは、独
 立に、H、ヒドロカルビル、又はカルボシクリル、好ましくはH、ヒドロカルビル、又はア
 リールから選択される。より好ましくは、各 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、独立に、H、(1~6C)
)アルキル、又はフェニルから選択される。なおより好ましくは、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} の
 それぞれは、H又は(1~6C)アルキルである。

【0 1 4 0】

更なる好ましい式(VIIa)のメタロセンでは、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} のそれぞれは、独立

50

に、H、(1~6C)アルキル、より好ましくはH又は(1~4C)アルキル、なおより好ましくはH又は(1~2C)アルキルである。特に好ましい式(VIIa)のメタロセンでは、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} のそれぞれは、メチル又はH、より好ましくはHである。

【0141】

更なる好ましい式(VIIb)のメタロセンでは、各 R^{15} 及び R^{16} は、独立に、水素、(1~4C)アルキル、及びフェニルから選択され、ここで、アルキル又はフェニル基は、(1~4C)アルキル、(2~4C)アルケニル、(2~4C)アルキニル、(1~4C)アルコキシ、ハロ、アミノ及びニトロから選択される1つ又は複数の基で任意選択により置換されていてもよい。なおより好ましくは、各 R^{15} 及び R^{16} は、独立に、水素、メチル、n-ブチル、tert-ブチル、及び非置換フェニルから選択される。

10

【0142】

好ましい式(VIIa)及び(VIIb)のメタロセンは、
式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは、独立に、(1~2C)アルキルから選択され、
 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} のそれぞれは、独立に、水素又は(1~4C)アルキルから選択され、
 R^{15} 及び R^{16} のそれぞれは、独立に、水素、(1~4C)アルキル、及びフェニルから選択され、ここで、アルキル及びフェニル基は、(1~4C)アルキル、(2~4C)アルケニル、(2~4C)アルキニル、(1~4C)アルコキシ、ハロ、アミノ、及びニトロから選択される1つ又は複数の基で任意選択で置換されていてもよく、

20

n及びmは、それぞれ独立に、1又は2であり、

Qは、 $-[C(R_a)(R_b)-C(R_c)(R_d)]-$ 及び $-[Si(R_e)(R_f)]-$ (式中、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、及び R_f は、独立に、水素、ヒドロキシル、(1~6C)アルキル、(2~6C)アルケニル、(2~6C)アルキニル、(1~6C)アルコキシ、及びアリアルから選択される)から選択される架橋基であり、

各Yは、独立に、ハロ又は(1~2C)アルキル基から選択され、(1~2C)アルキル基は、ハロ、フェニル、又は $Si[(1~4C)アルキル]_3$ で任意選択により置換されていてもよく、

Xは、ジルコニウム又はハフニウムであるものである。

【0143】

更なる好ましい式(VIIa)及び(VIIb)のメタロセンは、
式中、

30

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは、独立に、(1~2C)アルキルから選択され、
 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} のそれぞれは、独立に、水素又は(1~4C)アルキルから選択され、
 R^{15} 及び R^{16} のそれぞれは、独立に、水素、(1~4C)アルキル、及びフェニルから選択され、ここで、アルキル及びフェニル基は、(1~4C)アルキル、(2~4C)アルケニル、(2~4C)アルキニル、(1~4C)アルコキシ、ハロ、アミノ、及びニトロから選択される1つ又は複数の基で任意選択により置換されていてもよく、

n及びmは、それぞれ独立に、1又は2であり、

Qは、架橋基 $-[Si(R_g)(R_f)]-$ (式中、 R_g 及び R_f は、独立に、水素、ヒドロキシル及び(1~6C)アルキルから選択される)であり、

各Yは、独立に、ハロ又は(1~2C)アルキルから選択され、(1~2C)アルキルは、(1~4C)アルキル、ハロ、フェニル、又は $Si[(1~4C)アルキル]_3$ から選択される1つ又は複数の置換基で任意選択により置換されていてもよく、

40

Xは、ジルコニウム又はハフニウムであるものである。

【0144】

更なる好ましい式(VIIa)及び(VIIb)のメタロセンは、
式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは、独立に、メチル又はエチル、好ましくはメチルから選択され、

R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} のそれぞれは、独立に、水素又は(1~4C)アルキルから選択され、

R^{15} 及び R^{16} のそれぞれは、独立に、水素、(1~4C)アルキル、及びフェニルから選択さ

50

れ、ここで、アルキル及びフェニル基は、(1~4C)アルキル、(2~4C)アルケニル、(2~4C)アルキニル、(1~4C)アルコキシ、ハロ、アミノ、及びニトロから選択される1つ又は複数の基で任意選択により置換されていてもよく、

n及びmは、それぞれ独立に、1又は2であり、

Qは、架橋基-[Si(R_e)(R_f)]- (式中R_e及びR_fは、独立に、水素、ヒドロキシル及び(1~6C)アルキルから選択される)であり、

各Yは、独立に、ハロ及び(1~2C)アルキルから選択され、(1~2C)アルキルは、(1~4C)アルキル、ハロ、フェニル、又はSi[(1~4C)アルキル]₃から選択される1つ又は複数の置換基で任意選択により置換されていてもよく、

Xは、ジルコニウム又はハフニウムであるものである。

10

【0145】

更なる好ましい式(VIIa)及び(VIIb)のメタロセンは、
式中、

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及びR⁶のそれぞれは、独立に、メチル又はエチル、好ましくはメチルから選択され、

R⁷、R⁸、R⁹、及びR¹⁰のそれぞれは、独立に、水素又は(1~4C)アルキルから選択され、

R¹⁵及びR¹⁶のそれぞれは、独立に、水素、(1~4C)アルキル、及びフェニルから選択され、ここで、アルキル及びフェニル基は、(1~4C)アルキル、(2~4C)アルケニル、(2~4C)アルキニル、(1~4C)アルコキシ、ハロ、アミノ、及びニトロから選択される1つ又は複数の基で任意選択により置換されていてもよく、

20

n及びmは、それぞれ独立に1又は2であり、

Qは、架橋基-[Si(R_e)(R_f)]- (式中、R_e及びR_fは、独立に、(1~6C)アルキルから選択される)であり、

各Yは、独立に、ハロ、(1~2C)アルキルから選択され、(1~2C)アルキルは、(1~4C)アルキル、ハロ、フェニル、又はSi[(1~4C)アルキル]₃から選択される1つ又は複数の置換基で任意選択により置換されていてもよく、

Xは、ジルコニウム又はハフニウムであるものである。

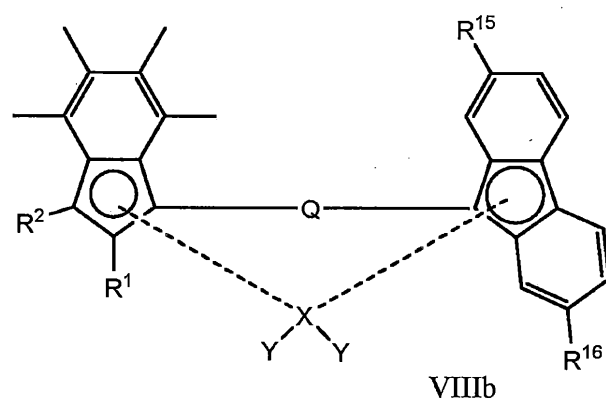
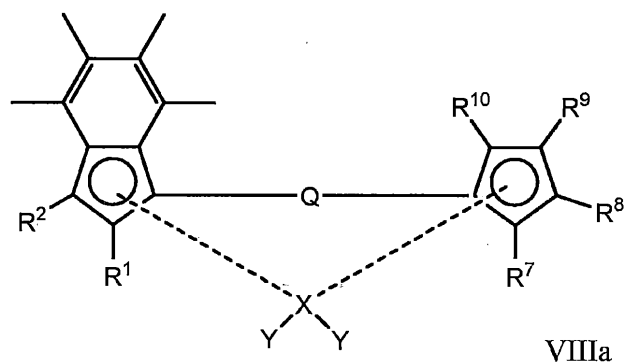
【0146】

更なる好ましいメタロセンは、下の式(VIIIa)及び(VIIIb)のものである。

【0147】

30

【化 1 2】



【 0 1 4 8 】

式中、

R^1 、 R^2 、 Q 、 X 、及び Y は、式(1)との関連で規定したものであり、

R^{15} 及び R^{16} は、独立に、水素、(1~4C)アルキル、及びフェニルから選択され、ここで、アルキル及びフェニルは、(1~4C)アルキル、(2~4C)アルケニル、(2~4C)アルキニル、(1~4C)アルコキシ、ハロ、アミノ、及びニトロから選択される1つ又は複数の基で任意選択により置換されていてもよい。好ましくは、各 R^{15} 及び R^{16} は、独立に、水素、メチル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、及び非置換フェニルから選択される。

30

【 0 1 4 9 】

更なる好ましい式(VIIIa)及び(VIIIb)のメタロセンでは、 Q は、 $-[C(R_a)(R_b)-C(R_c)(R_d)]-$ 及び $-[Si(R_e)(R_f)]-$ (式中、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、及び R_f は、独立に、水素、ヒドロキシル、(1~6C)アルキル、(2~6C)アルケニル、(2~6C)アルキニル、(1~6C)アルコキシ、及びアリールから選択される)から選択される架橋基である。より好ましくは、 Q は、架橋基 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ (式中、 R_e 及び R_f は、独立に、水素、ヒドロキシル及び(1~6C)アルキルから選択される)である。なおより好ましくは、 Q は、架橋基 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ (式中、 R_e 及び R_f は、独立に、(1~6C)アルキル(例えばメチル、エチル、プロピル又はアリル)から選択される)。

40

【 0 1 5 0 】

更なる好ましい式(VIIIa)及び(VIIIb)のメタロセンでは、 R^1 はメチルであり、 R^2 はメチル又はエチルである。

【 0 1 5 1 】

なお更なる好ましい(VIIIa)及び(VIIIb)のメタロセンは、
式中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、(1~2C) アルキルであり、
 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、それぞれ独立に、水素又は(1~4C) アルキルから選択され、
 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に、水素、(1~4C) アルキル、及びフェニルから選択され、
 ここで、前記アルキル及びフェニル基は、(1~4C) アルキル、(2~4C) アルケニル、(2~4C) アルキニル、(1~4C) アルコキシ、ハロ、アミノ、及びニトロから選択される1つ又は複数の基で任意選択により置換されていてもよく、

Qは、 $-[C(R_a)(R_b)-C(R_c)(R_d)]-$ 及び $-[Si(R_e)(R_f)]-$ (式中、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、及び R_f は、独立に、水素、ヒドロキシル、(1~6C) アルキル、(2~6C) アルケニル、(2~6C) アルキニル、(1~6C) アルコキシ及びアリールから選択される) から選択される架橋基であり、

10

各Yは、独立に、ハロ又は(1~2C) アルキル基から選択され、(1~2C) アルキル基は、ハロ、フェニル、又は $Si[(1~4C) \text{ アルキル}]_3$ で任意選択により置換されていてもよく、

Xは、ジルコニウム又はハフニウムであるものである。

【0152】

なお更なる好ましい(VIIIa) 及び(VIIIb) のメタロセンは、
 式中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、(1~2C) アルキルから選択され、
 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、それぞれ独立に、水素又は(1~4C) アルキルから選択され、
 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に、水素、メチル、n-ブチル、tert-ブチル、及び非置換フェニルから選択され、

20

Qは、 $-[C(R_a)(R_b)-C(R_c)(R_d)]-$ 及び $-[Si(R_e)(R_f)]-$ (式中、 R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d は、それぞれ水素であり、 R_e 及び R_f は、それぞれ独立に、(1~6C) アルキル、(2~6C) アルケニル、又はフェニルである) から選択される架橋基であり、

各Yは、独立に、ハロ又は(1~2C) アルキル基から選択され、(1~2C) アルキル基は、ハロ、フェニル、又は $Si[(1~4C) \text{ アルキル}]_3$ で任意選択により置換されていてもよく、

Xは、ジルコニウム又はハフニウムであるものである。

【0153】

なお更なる好ましい(VIIIa) 及び(VIIIb) のメタロセンは、
 式中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、(1~2C) アルキルから選択され、
 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、それぞれ独立に、水素又は(1~4C) アルキルから選択され、
 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に、水素、メチル、n-ブチル、tert-ブチル、及び非置換フェニルから選択され、

30

Qは、架橋基- $[Si(R_e)(R_f)]-$ (式中、 R_e 及び R_f は、独立に、水素、ヒドロキシル、及び(1~6C) アルキルから選択される) であり、

各Yは、独立に、ハロ、(1~2C) アルキルから選択され、(1~2C) アルキルは、(1~4C) アルキル、ハロ、フェニル、又は $Si[(1~4C) \text{ アルキル}]_3$ から選択される1つ又は複数の置換基で任意選択により置換されていてもよく、

Xは、ジルコニウム又はハフニウムであるものである。

【0154】

40

なお更なる好ましい(VIIIa) 及び(VIIIb) のメタロセンは、
 式中、

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、エチル又はメチル、好ましくはメチルから選択され、
 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、それぞれ独立に、水素又は(1~4C) アルキルから選択され、
 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立に、水素、メチル、n-ブチル、tert-ブチル、及び非置換フェニルから選択され、

Qは、架橋基- $[Si(R_e)(R_f)]-$ (式中、 R_e 及び R_f は、それぞれ独立に、水素、ヒドロキシル、及び(1~6C) アルキルから選択される) であり、

各Yは、それぞれ独立に、ハロ、(1~2C) アルキル、又はアリールオキシ基から選択され、これは、(1~4C) アルキル、ハロ、フェニル、又は $Si[(1~4C) \text{ アルキル}]_3$ から選択され

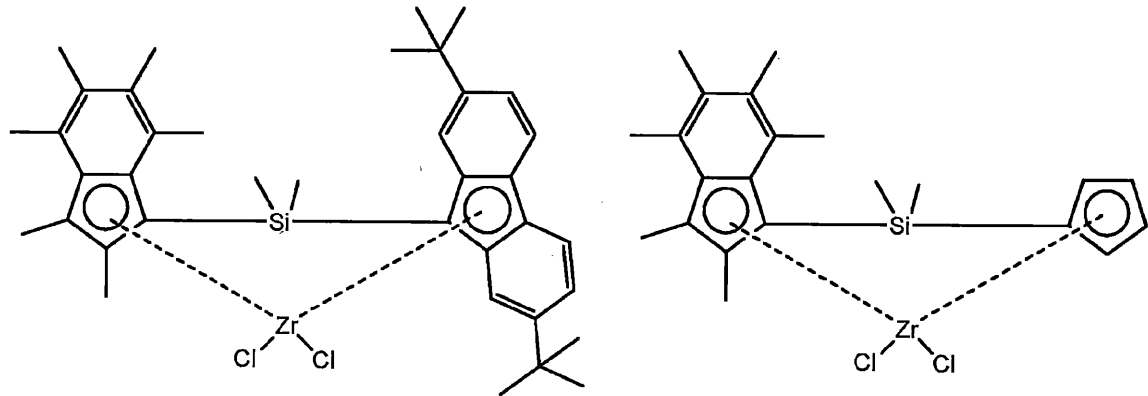
50

る1つ又は複数の置換基で任意選択により置換されていてもよく、
Xは、ジルコニウム又はハフニウムであるものである。

【0155】

2つの特に好ましいメタロセンを以下に示す。

【化13】



10

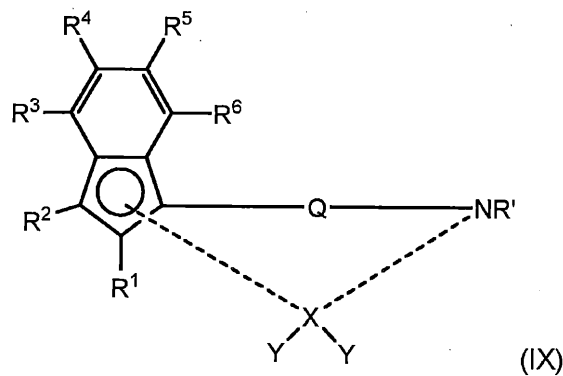
20

【0156】

更なる好ましい式(I)のメタロセンでは、AはNR'である。そうしたメタロセンは、下の式(IX)のものである。

【0157】

【化14】



30

40

【0158】

式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、Q、X、及びYは、式(I)との関連で規定したものであり、R'は(1~6C)アルキルである。

【0159】

好ましい式(IX)のメタロセンでは、R'は(1~4C)アルキルである。このアルキル基は、直鎖状であっても分枝状であってもよい。適したアルキル基の例には、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、及びt-ブチルが含まれる。特に好ましくは、R'はt-ブチルである。

【0160】

好ましい式(IX)のメタロセンでは、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及びR⁶のそれぞれは、独立に

50

、ヒドロカルビル又はカルボシクリル、好ましくはヒドロカルビル又はアリールから選択される。より好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは、独立に、(1~6C)アルキル又はフェニルから選択される。なおより好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは、(1~6C)アルキルである。

【0161】

更なる好ましい式(IX)のメタロセンでは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは、独立に、(1~6C)アルキル、より好ましくは(1~4C)アルキル、なおより好ましくは(1~2C)アルキルである。特に好ましい式(IX)のメタロセンでは、 R^1 及び R^2 のそれぞれは(1~4C)アルキルであり、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれはメチルである。特に好ましい式(IX)のメタロセンでは、 R^2 はメチル又はエチルであり、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれはメチルである。

10

【0162】

特に好ましい式(IX)のメタロセンでは、Xは、Zr、Ti、Hf、より好ましくはZr又はTiから好ましくは選択される。いくつかの好ましい式(IX)のメタロセンでは、XはTiである。

【0163】

特に好ましい式(IX)のメタロセンでは、各Y基は同じである。好ましくは、Yは、ハロ(例えばCl、Br、F)、(1~6C)アルキル又はフェニル、より好ましくはハロ(例えばCl、Br、F)又は(1~6C)アルキルから選択される。任意選択により、(1~6C)アルキル又はフェニル基は、ハロ(例えばCl、Br、F)、ニトロ、アミノ、フェニル、ベンジル、(1~6C)アルコキシ、アリールオキシ、又はSi[(1~4C)アルキル]₃で置換されていてもよい。更なる好ましい式(IX)のメタロセンでは、各Yは、クロロ、プロモ、又はメチル、より好ましくはクロロ又はプロモから選択される。特に好ましくは、各Yはクロロである。

20

【0164】

更なる好ましい式(IX)のメタロセンでは、Qは、 $-[C(R_a)(R_b)-C(R_c)(R_d)]-$ 及び $-[Si(R_e)(R_f)]-$ (式中、 R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、及び R_f は、独立に、水素、ヒドロキシル、(1~6C)アルキル、(2~6C)アルケニル、(2~6C)アルキニル、(1~6C)アルコキシ、及びアリールから選択される)から選択される架橋基である。好ましくは、 R_a 、 R_b 、 R_c 、及び R_d は、それぞれ水素である。好ましくは、 R_e 及び R_f は、それぞれ独立に、(1~6C)アルキル、(2~6C)アルケニル、又はフェニルである。なおより好ましくは、 R_e 及び R_f は、それぞれ独立に、(1~4C)アルキル、(2~4C)アルケニル、又はフェニルである。

30

【0165】

他の好ましい式(IX)のメタロセンでは、Qは、式 $-[C(R_aR_b)]_n-$ (式中、nは2又は3であり、 R_a 及び R_b は、それぞれ独立に、水素、(1~6C)アルキル、又は(1~6C)アルコキシである)を有する架橋基である。より好ましくは、Qは、 $-CH_2-CH_2-$ 又は $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、更により好ましくは $-CH_2-CH_2-$ である。

【0166】

なお更なる好ましい式(IX)のメタロセンでは、Qは、式 $-[Si(R_e)(R_f)]-$ (式中、 R_e 及び R_f は、それぞれ独立に、メチル、エチル、プロピル、アリル、又はフェニル、より好ましくはメチル、エチル、プロピル、及びアリルから選択され、なおより好ましくは、 R_e 及び R_f はそれぞれメチルである)を有する架橋基である。

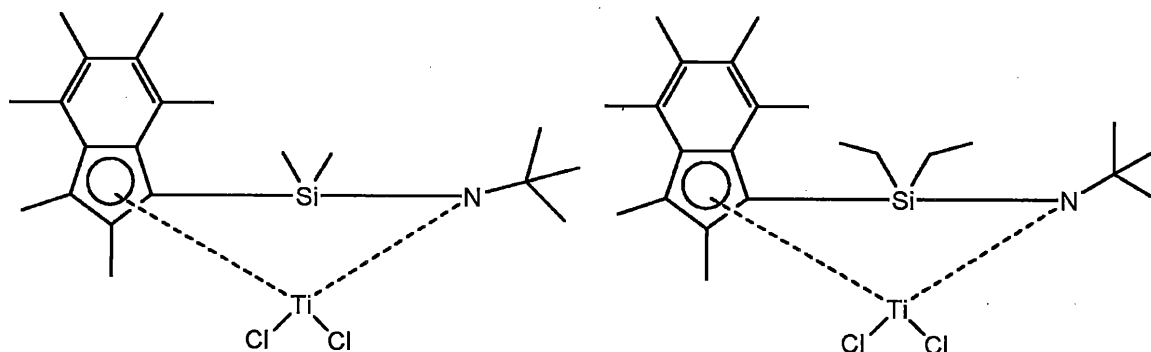
40

【0167】

2つの特に好ましいメタロセンを以下に示す。

【0168】

【化 1 5】



10

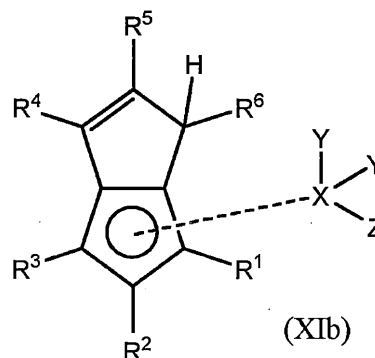
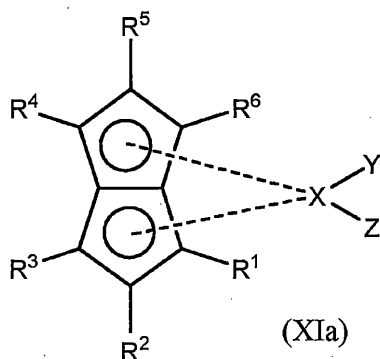
【 0 1 6 9】

好ましいメタロセンの別の群は、下の式(XIa)及び(XIb)のものである。

【 0 1 7 0】

【化 1 6】

20



30

【 0 1 7 1】

式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 は、それぞれ独立に、置換又は非置換の、好ましくは非置換のヒドロカルビル、カルボシクリル、又はヘテロシクリルから選択され、

Xは、Zr、Ti、又はHfから選択され、

各Yは、ハロ、ヒドリド、ホスホン酸アニオン、スルホン酸アニオン若しくはホウ酸アニオン、又は置換若しくは非置換の(1~6C)アルキル、(2~6C)アルケニル、(2~6C)アルキニル、(1~6C)アルコキシ、アリール、アリール(1~4C)アルキル、又はアリールオキシから選択され、

40

Zは、Y又はCp (Cpは非局在化した電子系を有する環状基である)である。

【 0 1 7 2】

いくつかの好ましい式(XIa)及び(XIb)のメタロセンでは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは、独立に、ヒドロカルビル又はカルボシクリル、好ましくはヒドロカルビル又はアリールから選択される。より好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは、独立に、(1~6C)アルキル又はフェニルから選択される。なおより好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは、(1~6C)アルキルである。

【 0 1 7 3】

更なる好ましい式(XIa)及び(XIb)のメタロセンでは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそ

50

れぞれは、独立に、(1~6C)アルキル、より好ましくは(1~4C)アルキル、なおより好ましくは(1~2C)アルキルである。特に好ましい式(XIa)及び(XIb)のメタロセンでは、 R^1 及び R^2 のそれぞれは、独立に、(1~4C)アルキルであり、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれはメチルである。特に好ましい式(XIa)及び(XIb)のメタロセンでは、 R^2 はメチル又はエチルであり、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれはメチルである。なおより好ましくは、 $R^1 \sim R^6$ のそれぞれはメチルである。

【0174】

いくつかの好ましい式(XIa)及び(XIb)のメタロセンでは、Xは、Zr、Ti、Hf、より好ましくはZr又はTiから選択される。特に好ましい式(XIa)及び(XIb)のメタロセンでは、XはZrである。

10

【0175】

好ましい式(XIa)及び(XIb)のメタロセンでは、各Y基は同じである。好ましくは、Yは、ハロ(例えばCl、Br、F)、(1~6C)アルキル、又はフェニル、より好ましくはハロ(例えばCl、Br、F)又は(1~6C)アルキルから選択される。任意選択により、(1~6C)アルキル又はフェニル基は、ハロ(例えばCl、Br、F)、ニトロ、アミノ、フェニル、ベンジル、(1~6C)アルコキシ、アリールオキシ、又はSi[(1~4C)アルキル]₃で置換されていてもよい。更なる好ましい式(XIa)及び(XIb)のメタロセンでは、各Yは、クロロ、プロモ、又はメチル、より好ましくはクロロ又はプロモから選択される。特に好ましくは、各Yはクロロである。

20

【0176】

いくつかの好ましい式(XIa)及び(XIb)のメタロセンでは、ZはYである。ZがYである場合、好ましいY基は、式(XI)との関連で上に示したものと同一である。したがって、最も好ましくは、Yは、クロロ、プロモ、又はメチル、なおより好ましくはクロロから選択される。

【0177】

他の好ましい式(XIa)及び(XIb)のメタロセンでは、ZはCpである。Cpは、好ましくは、少なくとも1つのシクロペンタジエニル基を含む非置換の又は置換された配位子である。より好ましくは、Cpは、非置換又は置換シクロペンタジエニルである。

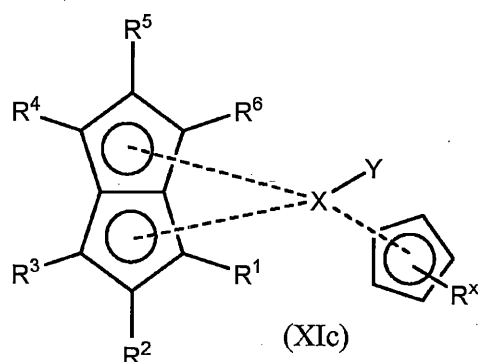
【0178】

式(XIa)のメタロセンの1つの好ましい群は、下の式(XIc)のものである。

30

【0179】

【化17】



40

【0180】

式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、X、及びYのそれぞれは、式(XIa)との関連で規定したものであり、

50

R^x は、(1~6C)アルキルから選択される。

【0181】

好ましい式(XIc)のメタロセンでは、 R^x は、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、及びt-ブチルから選択される。特に好ましくは、 R^x は、直鎖状アルキル、特に直鎖状(1~2Cアルキル)である。特に好ましくは、 R^x はメチルである。

【0182】

いくつかの好ましい式(XIc)のメタロセンでは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは、独立に、ヒドロカルビル又はカルボシクリル、好ましくはヒドロカルビル又はアリールから選択される。より好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは、独立に、(1~6C)アルキル又はフェニルから選択される。なおより好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは、(1~6C)アルキルである。

10

【0183】

更なる好ましい式(XIc)のメタロセンでは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは、独立に、(1~6C)アルキル、より好ましくは(1~4C)アルキル、なおより好ましくは(1~2C)アルキルである。特に好ましい式(XIc)のメタロセンでは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれはメチルである。

【0184】

いくつかの好ましい式(XIc)のメタロセンでは、Xは、Zr、Ti、Hf、より好ましくはZr又はTiから選択される。特に好ましい式(XIc)のメタロセンでは、XはZrである。

20

【0185】

好ましい式(XIc)のメタロセンでは、各Y基は同じである。好ましくは、Yは、ハロ(例えばCl、Br、F)、(1~6C)アルキル、又はフェニル、より好ましくはハロ(例えばCl、Br、F)又は(1~6C)アルキルから選択される。任意選択により、(1~6C)アルキル又はフェニル基は、ハロ(例えばCl、Br、F)、ニトロ、アミノ、フェニル、ベンジル、(1~6C)アルコキシ、アリールオキシ、又はSi[(1~4C)アルキル]₃で置換されていてもよい。更なる好ましい式(XIc)のメタロセンでは、各Yは、クロロ、プロモ、又はメチル、より好ましくはクロロ又はプロモから選択される。特に好ましくは、各Yはクロロである。

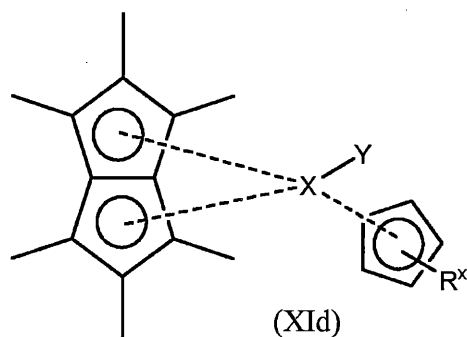
【0186】

式(XIa)のメタロセンの更なる好ましい群は、下の式(XId)のものである。

30

【0187】

【化18】



40

【0188】

式中、

X及びYのそれぞれは、式(XIa)との関連で規定したものであり、

R^x は、(1~6C)アルキルから選択される。

【0189】

50

好ましい式(XId)のメタロセンでは、 R^x は、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、及び*t*-ブチルから選択される。特に好ましくは、 R^x は、直鎖状アルキル、特に直鎖状(1~2C)アルキルである。特に好ましくは、 R^x はメチルである。

【0190】

いくつかの好ましい式(XId)のメタロセンでは、Xは、Zr、Ti、Hf、より好ましくはZr又はTiから選択される。特に好ましい式(XId)のメタロセンでは、XはZrである。

【0191】

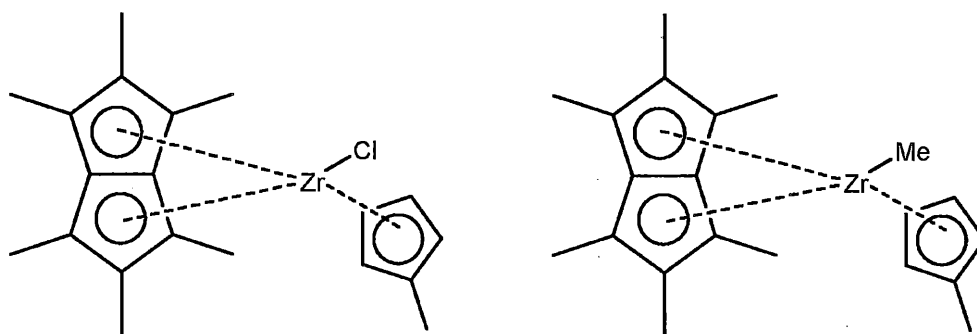
好ましい式(XId)のメタロセンでは、各Y基は同じである。好ましくは、Yは、ハロ(例えばCl、Br、F)、(1~6C)アルキル又はフェニル、より好ましくはハロ(例えばCl、Br、F)又は(1~6C)アルキルから選択される。任意選択により、(1~6C)アルキル又はフェニル基は、ハロ(例えばCl、Br、F)、ニトロ、アミノ、フェニル、ベンジル、(1~6C)アルコキシ、アリアルコキシ、又はSi[(1~4C)アルキル]₃で置換されていてもよい。更なる好ましい式(XId)のメタロセンでは、各Yは、クロロ、プロモ、又はメチル、より好ましくはクロロ又はプロモから選択される。特に好ましくは、各Yはクロロである。

10

【0192】

2つの特に好ましいメタロセンを以下に示す。

【化19】



20

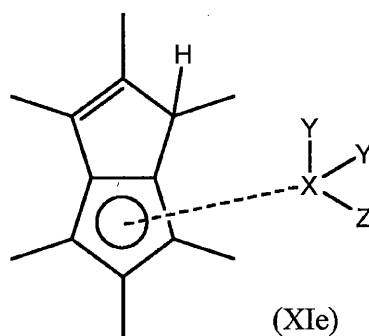
30

【0193】

式(XIb)のメタロセンの1つの好ましい群は、下の式(XIe)のものである。

【0194】

【化20】



40

【0195】

式中、

50

X、Y、及びZは、式(XIb)との関連で規定したものである。

【0196】

いくつかの好ましい式(XIe)のメタロセンでは、Xは、Zr、Ti、Hf、より好ましくはZr又はTiから選択される。特に好ましい式(XIe)のメタロセンでは、XはZrである。

【0197】

好ましい式(XIe)のメタロセンでは、各Y基は同じである。好ましくは、Yは、ハロ（例えばCl、Br、F）、(1~6C)アルキル、又はフェニル、より好ましくはハロ（例えばCl、Br、F）又は(1~6C)アルキルから選択される。任意選択により、(1~6C)アルキル又はフェニル基は、ハロ（例えばCl、Br、F）、ニトロ、アミノ、フェニル、ベンジル、(1~6C)アルコキシ、アリールオキシ、又はSi[(1~4C)アルキル]₃で置換されていてもよい。更なる好ましい式(XIe)のメタロセンでは、各Yは、クロロ、プロモ、又はメチル、より好ましくはクロロ又はプロモから選択される。特に好ましくは、各Yはクロロである。

10

【0198】

いくつかの好ましいメタロセンでは、ZはYである。好ましいY基は、式(XIb)との関連で上に示したものである。特に好ましくは、Zはクロロである。

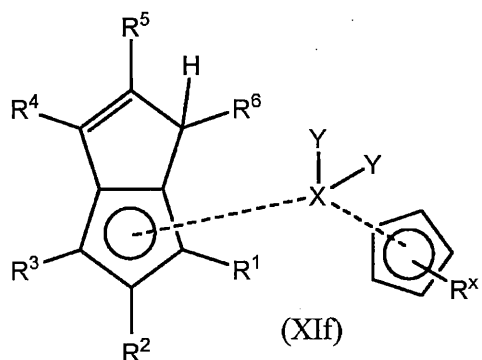
【0199】

他の好ましいメタロセンでは、Zは、Cp（Cpは好ましくは、少なくとも1つのシクロペンタジエニル基を含む非置換の又は置換された配位子である）である。より好ましくは、Cpは、非置換の又は置換されたシクロペンタジエニルである。そうしたメタロセンは、下の式(XIf)のものである。

20

【0200】

【化21】



30

【0201】

式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、X、及びYのそれぞれは式(XIb)との関連で規定したものであり、

R^xは、(1~6C)アルキルから選択される。

【0202】

40

好ましい式(XIf)のメタロセンでは、R^xは、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、及びt-ブチルから選択される。特に好ましくは、R^xは、直鎖状アルキル、特に(1~2Cアルキル)である。特に好ましくは、R^xはメチルである。

【0203】

いくつかの好ましい式(XIf)のメタロセンでは、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及びR⁶のそれぞれは、独立に、ヒドロカルビル又はカルボシクリル、好ましくはヒドロカルビル又はアリールから選択される。より好ましくは、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及びR⁶のそれぞれは、独立に、(1~6C)アルキル又はフェニルから選択される。なおより好ましくは、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、及びR⁶のそれぞれは、(1~6C)アルキルである。

【0204】

50

更なる好ましい式(XIf)のメタロセンでは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれは、独立に、(1~6C)アルキル、より好ましくは(1~4C)アルキル、なおより好ましくは(1~2C)アルキルである。特に好ましい式(XIf)のメタロセンでは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 のそれぞれはメチルである。

【0205】

いくつかの好ましい式(XIf)のメタロセンでは、Xは、Zr、Ti、Hf、より好ましくはZr又はTiから選択される。特に好ましい式(XIf)のメタロセンでは、XはZrである。

【0206】

好ましい式(XIf)のメタロセンでは、各Y基は同じである。好ましくは、Yは、ハロ（例えばCl、Br、F）、(1~6C)アルキル、又はフェニル、より好ましくはハロ（例えばCl、Br、F）又は(1~6C)アルキルから選択される。任意選択により、(1~6C)アルキル又はフェニル基は、ハロ（例えばCl、Br、F）、ニトロ、アミノ、フェニル、ベンジル、(1~6C)アルコキシ、アリールオキシ、又はSi[(1~4C)アルキル]₃で置換されていてもよい。更なる好ましい式(XIf)のメタロセンでは、各Yは、クロロ、プロモ、又はメチル、より好ましくはクロロ又はプロモから選択される。特に好ましくは、各Yはクロロである。

10

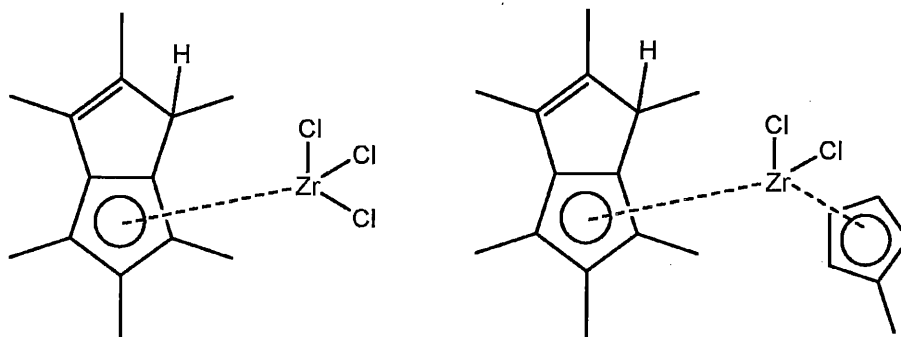
【0207】

2つの特に好ましいメタロセンを以下に示す。

【0208】

【化22】

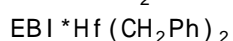
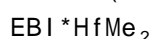
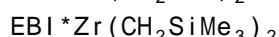
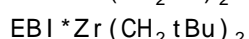
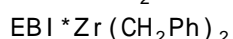
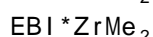
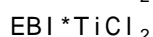
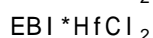
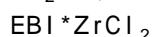
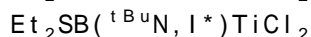
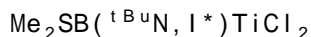
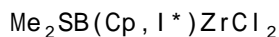
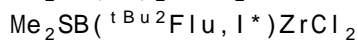
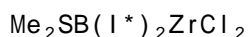
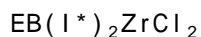
20



30

【0209】

本発明のプロセスで使用するためのいくつかの特に好ましいメタロセンを、以下に列挙する。



40

50

$\text{EBI}^*\text{Hf}(\text{CH}_2\text{tBu})_2$
 $\text{EBI}^*\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$
 $\text{Et}_2\text{SB}(\text{tBu}_2\text{Flu}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$
 $\text{Me, PropSB}(\text{tBu}_2\text{Flu}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$
 $\text{Me}_2\text{SB}(\text{tBu}_2\text{Flu}, \text{I}^*, {}^3\text{-エチル})\text{ZrCl}_2$
 $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{HfCl}_2$
 $\text{Pn}^*\text{ZrCp}^{\text{Me}}\text{Cl}$
 $\text{Pn}^*\text{ZrCp}^{\text{Me}}\text{Me}$
 $\text{Pn}^*(\text{H})\text{ZrCl}_3$
 $\text{Pn}^*(\text{H})\text{ZrCp}^{\text{Me}}\text{Cl}_2$

10

式中、 I^* は C_9Me_7 （ヘキサメチルインデニル）、 Cp は C_5H_5 （シクロペンタジエニル）、 Flu は $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ （フルオレニル）、 Pn^* は C_8Me_6 （パーメチルペンタレニル）、 $\text{Pn}^*(\text{H})$ は $\text{C}_8\text{Me}_6\text{H}$ （パーメチルヒドロペンタレニル）、 EB はエチレン架橋、 R_2SB は SiR_2 架橋である。

【0210】

本発明のプロセスで使用するための特に好ましいメタロセンを、以下に列挙する。

$\text{EB}(\text{I}^*)_2\text{ZrCl}_2$
 $\text{Me}_2\text{SB}(\text{I}^*)_2\text{ZrCl}_2$
 $\text{Me}_2\text{SB}(\text{tBu}_2\text{Flu}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$
 $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$
 $\text{Me}_2\text{SB}(\text{tBuN}, \text{I}^*)\text{TiCl}_2$
 $\text{Et}_2\text{SB}(\text{tBuN}, \text{I}^*)\text{TiCl}_2$
 $\text{Pn}^*\text{ZrCp}^{\text{Me}}\text{Cl}$
 $\text{Pn}^*\text{ZrCp}^{\text{Me}}\text{Me}$
 $\text{Pn}^*(\text{H})\text{ZrCl}_3$
 $\text{Pn}^*(\text{H})\text{ZrCp}^{\text{Me}}\text{Cl}_2$

20

式中、 I^* は C_9Me_7 （ヘキサメチルインデニル）、 Cp は C_5H_5 （シクロペンタジエニル）、 Flu は $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ （フルオレニル）、 Pn^* は C_8Me_6 （パーメチルペンタレニル）、 $\text{Pn}^*(\text{H})$ は $\text{C}_8\text{Me}_6\text{H}$ （パーメチルヒドロペンタレニル）、 EB はエチレン架橋、 R_2SB は SiR_2 架橋である。

【0211】

メタロセンの調製は、文献により公知の方法に従って、又はそれと同様にして実施することができ、これは、当分野の技術者の技能の範囲内である。本発明のメタロセンを形成させるために必要な配位子は、任意の方法で合成することができ、熟練した有機化学者は、必要な配位子の製造のための種々の合成プロトコールを考え出すことができるであろう。

30

【0212】

< 共触媒 >

本発明の方法では、共触媒をメタロセン触媒と一緒に使用することが好ましい。共触媒は、例えば、アルミノキサン、ボラン、又はボレートであってよい。好ましくは、共触媒は、アルミノキサン共触媒である。好ましくは、アルミノキサンを、 $\text{C}_4 \sim 10$ 飽和アルカン又はトルエン中に希釈する。好ましくは、アルミノキサンとメタロセンとの混合物を $\text{C}_4 \sim 10$ 飽和アルカン又はトルエン中に希釈し、反応器に供給する。

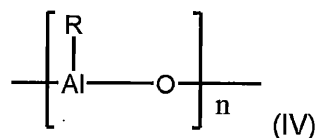
40

【0213】

アルミノキサン共触媒は、好ましくはオリゴマーである。好ましくは、アルミノキサン共触媒は、下の式(IV)のものである。

【0214】

【化 2 3】



【0 2 1 5】

10

式中、

nは、1～20、より好ましくは3～20、なおより好ましくは6～20であり、

Rは、C₁～₁₀アルキル（好ましくはC₁～₅アルキル）、C₃～₁₀シクロアルキル、C₇～₁₂アラルキル、C₇～₁₂アルカリール、フェニル、又はナフチルである。

【0 2 1 6】

アルミノキサンは、有機アルミニウム化合物、例えば、式AlR₃、AlR₂Y及びAl₂R₃Y₃（式中、Rは、例えば、C₁～₁₀アルキル、好ましくはC₁～₅アルキル、C₃～₁₀シクロアルキル、C₇～₁₂アラルキル、C₇～₁₂アルカリール、フェニル、又はナフチルであってよく、式中、Yは、水素、ハロゲン（好ましくは塩素若しくは臭素）又はC₁～₁₀アルコキシ（好ましくはメトキシ若しくはエトキシ）である）の化合物の部分加水分解によって形成される。得られる酸素含有アルミノキサンは、一般に純粋な化合物ではなく、式(IV)のオリゴマーの混合物である。

20

【0 2 1 7】

なおより好ましくは、アルミノキサンは、例えばおおよそ式(Al_{1.4}R_{0.8}O)_n（式中、nは10～60であり、Rはアルキル基、例えばC₁～₂₀アルキル基である）を有するかご状（例えば多環状）分子である。好ましいアルミノキサンでは、RはC₁～₈アルキル基、例えばメチルである。

【0 2 1 8】

メチルアルミノキサン(MAO)は、分子量分布をもち、好ましくは700～1500の平均分子量を有するオリゴマーの混合物である。MAOは、上記触媒系で使用するのに好ましいアルミノキサンである。本発明の方法で共触媒として使用されるアルミノキサンは、それらの調製方法のため、純粋な化合物ではないので、アルミノキサン溶液のモル濃度は、以下ではそれらのアルミニウム含量に基づく。アルミノキサン中のAlのメタロセンの金属イオンに対する比は、好ましくは20:1～1000:1mol/mol、好ましくは50:1～500:1、特に100:1～200:1mol/molの範囲である。

30

【0 2 1 9】

アルミノキサンは、アルミニウムアルキル又はアルミニウムアルコキシ化合物で修飾することができる。特に好ましい修飾のための化合物は、アルミニウムアルキル、特にアルミニウムトリアルキル、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、及びトリイソブチルアルミニウムである。トリメチルアルミニウムが特に好ましい。本発明の好ましいメタロセン及び共触媒は、有機アルミニウム化合物で修飾されていない。

40

【0 2 2 0】

本明細書で説明する触媒系の調製に適しているMAO等のアルミノキサンは、例えばAlbemarle and Chemtura社から市販されている。例えば担体の細孔内部でのトリメチルアルミニウムの緩やかな加水分解によって、活性化剤をインサイチュで生じさせることも可能である。この方法は当業界で周知である。

【0 2 2 1】

< 一般的な多段階重合プロセス >

本発明の方法は多段階重合プロセスである。好ましくは、このプロセスは、2つ若しくは3つの段階又は工程、なおより好ましくは2つの段階又は工程を含む。好ましくは、多段

50

階プロセスの各段階又は工程を、異なる反応器において実施する。好ましくは、そのプロセスは、半連続式又は連続式である。

【0222】

本発明の方法では、各重合段階を、スラリー、超臨界、又は気相状態で実施することができる。しかし、本発明の好ましい方法では、少なくとも第1の重合段階をスラリー状態で実施する。本発明の更なる好ましい方法では、第2の重合段階を、スラリー、超臨界、又は気相状態、より好ましくはスラリー状態で実施する。本発明の一層更なる好ましい方法では、第3の重合段階（それが存在する場合には）を、スラリー、超臨界、又は気相状態、より好ましくはスラリー状態で実施する。

【0223】

適切な重合プロセスには、例えば、LyondellBasell社によるポリエチレンのための、Hostalén段階型（そこでは、触媒系及びポリマーは、逐次的に反応器から反応器へ進む）タンクスラリー反応器プロセス、ポリエチレンのためのLyondellBasell-Maruzen段階型タンクスラリー反応器プロセス、Mitsui社によるポリエチレンのためのMitsui段階型タンクスラリー反応器プロセス、Chevron Phillips社によるCPCループスラリーポリエチレンプロセス、Ineos社によるInnovene段階型ループスラリープロセス、Borealis社によるポリエチレンのためのBorstar段階型スラリーループ及び気相反応器プロセス、及びLyondellBasell社によるSpheripolポリプロピレン段階型スラリー（バルク）ループ及び気相プロセスが含まれる。

【0224】

スラリー重合を実施するための条件は、当業界で十分確立されている。重合は、慣用の循環ループ型又は攪拌槽型反応器、好ましくは攪拌槽型反応器で実施することが好ましい。

【0225】

反応温度は、好ましくは30～120℃、例えば50～100℃の範囲である。反応圧力は、好ましくは1～100バール、例えば5～70バール又は2～50バールの範囲となる。反応器中での全滞留時間は、好ましくは0.2～6時間、例えば0.5～1.5時間の範囲である。

【0226】

スラリー重合のために使用される希釈剤は、一般に、-70～100℃の範囲の沸点を有する脂肪族炭化水素となる。希釈剤は、好ましくは3～10個の炭素原子の炭化水素である。好ましくは、それは、n-ヘキサン又はイソブタンである。最も好ましくは、それは、n-ヘキサンである。

【0227】

気相重合を実施するための条件は、当業界において十分確立されている。重合は、慣用の気相反応器、例えばガスフィードによって流動化されるベッド、又は機械的攪拌ベッド、又は循環ベッドプロセスで行われることが好ましい。

【0228】

気相反応温度は、好ましくは30～120℃、例えば50～100℃の範囲である。全ゲージ圧は、好ましくは1～100バール、例えば10～40バールの範囲である。全モノマー分圧は、好ましくは2～20バール、例えば3～10バールの範囲である。各気相反応器における滞留時間は、好ましくは0.3～7時間、より好ましくは0.5～4時間、なおより好ましくは0.7～3時間、例えば0.9～2時間の範囲である。

【0229】

分子量制御剤として機能させるために、水素を気相反応器中に供給することも好ましい。好ましくは、窒素も気相反応器に供給する。これは、フラッシング用ガスとして機能する。

【0230】

好ましくは、C₃～₈飽和炭化水素も気相反応器に供給する。特に好ましくは、C₃～₆アルカン（例えばプロパン、n-ブタン）を反応器に供給する。これは、熱伝達効率を増大させるように機能し、それによって、熱を反応器内からより効率的に除去する。

10

20

30

40

50

【0231】

重合条件にかかわらず、 α -オレフィンモノマーはそれが存在する場合には、好ましくは3~10個の炭素原子の α -オレフィンである。好ましくは、それは、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-ペンテン-1、n-ヘキセン、又はn-オクテンである。スラリー重合において、希釈剤がn-ヘキサンである場合には、好ましくは、そのモノマーは、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、又は4-メチル-ペンテン-1である。より好ましくは、モノマーは、1-ブテン又は1-ペンテンであり、最も好ましくは、それは1-ブテンである。

【0232】

分子量制御剤として機能させるために、水素を反応器の少なくとも1つ、好ましくはそのすべてに供給することが好ましい。好ましくは、第1の重合段階を、水素の存在下、特に好ましくは高いレベルの水素の存在下で実施する。第1の反応器中での水素とエチレンとの比は、好ましくは、0.1~10mol/kmol、より好ましくは0.2~4mol/kmolである。第2の重合段階は、水素の非存在下又は存在下で実施することができる。任意の追加の（例えば第3の）重合段階を、水素の非存在下又は存在下で実施することができる。第2又は追加の（例えば第3の）重合段階において使用する場合、水素は、第1の重合段階より低いレベルで存在することが好ましい。第2又は追加の（例えば第3の）重合段階において使用する場合、水素とエチレンとの比は、好ましくは0~0.1:1mol/kmol、より好ましくは0~0.2:1mol/kmolである。

【0233】

本発明の好ましい方法では、溶媒中のメタロセン及び任意選択により場合によっては共触媒（例えばアルミノキサン）の溶液が最初に調製される。溶媒中の共触媒（例えばアルミノキサン）の別個の溶液を調製することが好ましい。好ましくは、両方の溶液のための溶媒は芳香族炭化水素である。好ましくは、その溶媒は、トルエン、ベンゼン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン、及びキシレンから選択される。トルエンは好ましい溶媒である。溶液はそれぞれ、1つ又は複数の溶媒を含むことができる。両方の溶液について、同じ溶媒を使用することが好ましい。

【0234】

本発明の好ましい方法では、第1の反応器に、最初に希釈剤及び水素を投入する。次いで、上述した溶液（すなわち、それぞれ、メタロセン及び任意選択により場合により共触媒、及び共触媒）、エチレン及び任意選択により場合によっては α -オレフィンモノマーを反応器に供給する。ポリマーは、形成するのに従って、溶液から析出することが好ましい。

【0235】

好ましくは、重合反応を連続又は半連続プロセスとして実施する。したがって、モノマー、希釈剤、及び水素は、好ましくは、連続的又は半連続的に反応器に供給される。更に、任意の先行する反応器からのスラリーを、連続的又は半連続的に供給することができる。直接フィードが必要である場合、好ましくは、触媒系も、連続的又は半連続的に反応器に供給される。なおより好ましくは、ポリマースラリーを、反応器から連続的又は半連続的に取り出す。半連続的とは、重合期間の少なくとも75%（例えば100%）について、反応器中でのポリマーの滞留時間と比べて比較的短い時間間隔、例えば20秒間~2分間でそれらが行われるように添加及び/又は取り出しが制御されることを意味する。

【0236】

好ましくは、重合時に反応器中に存在するポリマーの濃度は、全体、例えばスラリーをベースにして15~55質量%、より好ましくは全体、例えばスラリーに基づいて25~50質量%の範囲である。そのような濃度は、モノマーの添加速度、希釈剤、及び触媒系の添加速度、及び、ある程度、その反応器、例えばスラリー反応器からのポリマー、例えばポリマースラリーの取り出し速度を制御することによって維持することができる。

【0237】

本発明の方法で使用される触媒は非担持型であり、高い活性を有する。好ましくは、そ

の触媒活性は、20,000kg PE/(mol金属*h)より大きく、より好ましくは40,000kg PE/(mol金属*h)より大きく、なおより好ましくは60,000kg PE/(mol金属*h)より大きい。理論に拘束されることを望まないが、これは、触媒活性部位においてモノマーのより高い濃度をもたらす、エチレン及びコモノマーへの触媒活性部位のより増大したアクセスに起因すると考えられる。担持型触媒の使用に対して、これらの利点は経済的に意味のあることである。

【0238】

本発明の方法で使用される非担持型触媒は高い生産性も有する。好ましくは、触媒生産性は、19,000kg PE(mol金属)より高く、より好ましくは30,000kg PE(mol金属)より高く、なおより好ましくは50,000kg PE(mol金属)より高い。

10

【0239】

本発明の方法では反応器への堆積（ファウリング）が起こらないことが好ましい。多くの重合プロセスの1つの欠点は、反応器に堆積が起きがちであるということである。本明細書で用いられる場合に、堆積（ファウリング）とは、スラリー又は気相中の重合生成物の粒子又は固体触媒の粒子が、反応器の壁に固着するという現象を意味する。反応器壁上での粒子の蓄積は、熱伝導の低下を含む様々な問題をもたらす。一般に、スラリー重合では、攪拌機を備えた槽型又はループ型反応器が使用される。堆積が起こる場合、反応器の壁表面の平滑さが失われ、攪拌のために用いられる動力が劇的に増大し、同時に、反応器壁を通じた熱伝導が低下する。結果は、温度制御の不具合であり、最悪の場合、その反応は制御不能となる恐れがある。一旦堆積が進行すると、連続運転の間にその固着物を除去することは非常に困難であり、多くの場合、分解した後にはきれいにしない限り、反応器はその正常な状態を取り戻せない。

20

【0240】

第1の重合段階において反応器への堆積（ファウリング）がないことが好ましい。これは、100~200g/dm³のかさ密度を有する第1のエチレンポリマーの生産において現れることが好ましい。好ましくは、第1の重合段階からのエチレンポリマーは、自由流動性粒子の形態である。第2又はその後の重合段階において、反応器への堆積がないことが好ましい。これは、少なくとも250g/dm³、例えば250~400g/cm³のかさ密度を有する多峰性ポリエチレンの生産において明らかに現れる。このことは非常に有利であり、なぜなら、良好なモルフォロジーを有する多峰性ポリエチレン粒子は、パイプの製造において取り扱い易く且つ押出しによって加工し易いからである。しかし、これはやはり非常に驚くべきことであり、なぜなら、一般に、劣るポリマーモルフォロジーに起因して非担持型メタロセン触媒の使用では反応器への堆積はよくあることだからである。理論に拘束されることは望まないが、反応器への堆積（ファウリング）がないことは、第1の重合段階における、ホモポリマーの好ましい生産、及び水素の制御された使用によると考えられる。第1段階の反応器における、エチレンコポリマーと比較してより高い融点を有するホモポリマーの生産、及び制御された分子量範囲での低分子量ポリエチレンの生産は、その後の段階においても、堆積（ファウリング）を避け得るための主要因であると考えられる。

30

【0241】

好ましくは、第1の重合段階は低分子量エチレン(LMW)ポリマーを生成する。好ましくは、第1の重合段階はホモポリマーを生成する。好ましくは、第2の重合段階は高分子量エチレン(HMW)ポリマーを生成する。好ましくは、第2の重合段階はコポリマーを生成する。

40

【0242】

< 第1の好ましいプロセス >

本発明の好ましいプロセスは、第1の重合段階及び第2の重合段階からなる。そうしたプロセスでは、第1の重合段階は、好ましくは、多峰性ポリエチレンの1~65質量%、より好ましくは10~60質量%、なおより好ましくは30~55質量%を生成する。そうしたプロセスでは、第2の重合段階は、好ましくは、多峰性ポリエチレンの35~99質量%、より好ましくは40~85質量%、なおより好ましくは45~70質量%を生成する。

50

【0243】

好ましいプロセスでは、第1の反応器に、触媒、エチレン、任意選択により場合によっては -オレフィン、及び水素が、好ましくは供給される。希釈剤も供給される。好ましくは、本質的に、全ての反応器のための触媒が、第1の反応器に供給される。

【0244】

重合のために用いられる条件、特に、反応器中での水素及びモノマーの量（レベル）は、使用されるメタロセン触媒の種類に左右される。当業者は、必要な任意の改変を行うことができるであろう。しかし、好ましくは、第1の反応器において重合を行うための条件は、一般に以下の通りである：

温度：50～270、より好ましくは60～120、なおより好ましくは50～100、更により好ましくは70～90 10

圧力：1～220バール、好ましくは1～60バール、より好ましくは1～35バール、なおより好ましくは5～15バール（ヘキサンを用いる場合）及び15～35バール（イソブタンを用いる場合）

エチレンの分圧：1～200バール、好ましくは1～15バール、より好ましくは1～10バール、なおより好ましくは2～10バール

滞留時間：1分間～6時間、好ましくは10分間～4時間、より好ましくは15分間～1時間

希釈剤/溶媒：希釈剤として、 $C_4 \sim 10$ 飽和アルカン、好ましくはヘキサン又はイソブタン

反応器中の水素（ H_2 :エチレン、mol/kmol）：0.1:1～10:1、好ましくは0.2:1～4:1 20

反応器中のモノマー（モノマー:エチレン、mol/kmol）：0～50:1、好ましくは0～10:1、より好ましくは0。

【0245】

好ましくは、任意選択によるモノマーは1-ブテン又は1-ヘキセンである。

【0246】

第1の反応器から出る流れは、第2の反応器へ向かう。最も揮発性の成分は、第1の反応器から出る流れから除去されて、水素の80%より多く、より好ましくは水素の少なくとも90%、より好ましくは水素の実質的にすべてが、その流れが第2の反応器に入る前に除去されるのが好ましい。

【0247】

第2の反応器に、エチレン及び任意選択により場合によっては -オレフィンモノマーが供給される。水素は、第1の反応器中より低いレベルで存在するか、又は存在しないことが好ましい。好ましくは、第2の反応器において重合を行うための条件は以下の通りである：

温度：50～290、好ましくは50～100、より好ましくは60～100、なおより好ましくは70～90 30

圧力：1～200バール、好ましくは1～60バール、より好ましくは1～15バール、なおより好ましくは2～15バール、更により好ましくは2～10バール、例えば5～15バール（ヘキサンが使用される場合）、及び15～35バール（イソブタンが使用される場合）

エチレンの分圧：0.2～200バール、好ましくは0.5～15バール、より好ましくは0.5～10バール、例えば0.7～8バール 40

滞留時間：1分間～4時間、好ましくは10分間～4時間、より好ましくは15分間～2時間、更により好ましくは15分間～1時間

希釈剤/溶媒：希釈剤として、 $C_4 \sim 10$ 飽和アルカン、好ましくはヘキサン又はイソブタン

反応器中の水素（ H_2 :エチレン、mol/kmol）：0～1:1、好ましくは0～0.2:1

反応器中のモノマー（モノマー:エチレン、mol/kmol）：0.1:1～200:1、好ましくは2:1～50:1。

【0248】

好ましくは、任意選択によるモノマーは1-ブテン又は1-ヘキセンである。 H_2 は存在し 50

ないことが好ましい。

【0249】

< 第2の好ましいプロセス >

本発明の更なる好ましいプロセスは、第1の重合段階、第2の重合段階、及び第3の重合段階からなる。好ましくは、第3の重合をスラリー状態で実施する。好ましくは、第1の重合はホモポリマーを生成する。好ましくは、第2及び/又は第3の重合はコポリマーを生成する。好ましくは、第2及び第3の重合を、第1の重合段階より少ない量の水素の存在下、又は水素の非存在下で実施する。第2及び/又は第3の重合段階において反応器への堆積（ファウリング）がないことが好ましい。

【0250】

1つの好ましい3段階重合は、以下の逐次工程(a)～(c)を含む。

- (a) 第1の重合段階において、エチレン及び任意選択により場合によっては -オレフィンモノマーを重合して、低分子量エチレン(LMW)ポリマーを生成する工程；
- (b) 第2の重合段階において、エチレン及び任意選択により場合によっては -オレフィンモノマーを重合して、第1の高分子量エチレンポリマー(HMW1)を生成する工程；及び
- (c) 第3の重合段階において、エチレン及び任意選択により場合によっては -オレフィンモノマーを重合して、第2の高分子量エチレンコポリマー(HMW2)を生成する工程。

【0251】

本発明の好ましいプロセスでは、多峰性ポリエチレンは、そのエチレンポリマー成分を最低分子量から最高分子量の順で調製することによって作られ、すなわち、それらの成分の分子量はLMW<HMW1<HMW2の順に増大する。本発明の更なる好ましいプロセスでは、多峰性ポリエチレンは、そのエチレンポリマー成分を最低モノマー含量から最高モノマー含量の順で調製することによって作られ、すなわち、それら成分のモノマー含量はLMW<HMW1<HMW2の順番で増大する。この後者の場合、LMWポリマーは一般にやはり最低分子量ポリマーであることになるが、HMW1又はHMW2のいずれかが最高分子量ポリマーであってよい。好ましくは、HMW2が最高モノマー含量及び最高分子量を有する。

【0252】

好ましいプロセスでは、第1の高分子量エチレンポリマーを生成するための重合時に、低分子量エチレンポリマーの少なくとも一部は、第2の反応器中に存在する。更なる好ましいプロセスでは、低分子量エチレンポリマーの一部のみが、第2の反応器中に存在する。低分子量エチレンポリマーのその他の部分は、第3の反応器での第2の高分子量エチレンポリマーの重合へ直接送られることが好ましい。特に好ましいプロセスでは、第2の高分子量エチレンポリマーを生成するための重合時、低分子量エチレンポリマー及び第1の高分子量エチレンポリマーは第3の反応器中に存在する。

【0253】

この好ましいプロセスでは、反応器中で使用される触媒の本質的に全てが、好ましくは、第1の(LMW)反応器へ供給される。第1の反応器にもやはり、エチレン、任意選択により場合によっては -オレフィン、及び水素が供給されることが好ましい。希釈剤も供給される。好ましくは、第1の反応器において重合を行うための条件は以下の通りである：

温度：50～270、より好ましくは60～120、なおより好ましくは50～100、更により好ましくは70～90

圧力：1～220バール、好ましくは1～60バール、より好ましくは1～35バール、なおより好ましくは5～15バール（ヘキサンが使用される場合）及び15～35バール（イソブタンが使用される場合）

エチレンの分圧：1～200バール、好ましくは1～15バール、より好ましくは1～10バール、なおより好ましくは2～10バール

滞留時間：1分間～6時間、好ましくは10分間～4時間、より好ましくは15分間～1時間

希釈剤/溶媒：希釈剤として、C₄～₁₀飽和アルカン、好ましくはヘキサン又はイソブタン

反応器中の水素（H₂:エチレン、mol/kmol）：0.1:1～10:1、好ましくは0.2:1～4:1

反応器中のコモノマー（コモノマー：エチレン、mol/kmol）：0～50:1、好ましくは0～10:1、より好ましくは0。

【0254】

好ましくは、任意選択によるコモノマーは1-ブテン又は1-ヘキセンである。

【0255】

第1の反応器中での重合は、好ましくは、全多峰性ポリエチレンの30～70質量%、より好ましくは35～65質量%、なおより好ましくは40～60質量%、最も好ましくは45～55質量%を生成する。

【0256】

第1の(LMW)反応器からの流れは、好ましくは第2の反応器に向かう。好ましくは、流れの100%は第2の反応器へ進む。最も揮発性の成分は、第1の反応器から出る流れから除去されて、水素の80%より多い量、より好ましくは水素の少なくとも90%、なおより好ましくは水素の100%が、その流れが第2の反応器に入る前に除去されるのが好ましい。

【0257】

第2の反応器に、エチレン及び任意選択により場合によっては α -オレフィンコモノマーが供給される。水素は、任意選択により第2の反応器に供給してもよい。希釈剤もやはり、好ましくは第2の反応器に供給される。好ましくは、第2の反応器において重合を行うための条件は以下の通りである：

温度：50～290、好ましくは50～100、より好ましくは60～100、なおより好ましくは70～90

圧力：1～200バール、好ましくは1～60バール、より好ましくは1～15バール、なおより好ましくは2～15バール、更により好ましくは2～10バール、例えば5～15バール（ヘキサンが使用される場合）、及び15～35バール（イソブタンが使用される場合）

エチレンの分圧：0.2～200バール、好ましくは0.5～15バール、より好ましくは0.5～10バール、例えば0.7～8バール

滞留時間：1分間～4時間、好ましくは10分間～4時間、より好ましくは15分間～2時間、更により好ましくは15分間～1時間

希釈剤/溶媒：希釈剤として、 $C_4 \sim 10$ 飽和アルカン、好ましくはヘキサン又はイソブタン

反応器中の水素（ H_2 :エチレン、mol/kmol）：0～1:1、好ましくは0～0.2:1

反応器中のコモノマー（コモノマー：エチレン、mol/kmol）：0.1:1～200:1、好ましくは1:1～20:1。

【0258】

好ましくは、任意選択によるコモノマーは1-ブテン又は1-ヘキセンである。

【0259】

第2の反応器において、全多峰性ポリエチレンの好ましくは30～70質量%、より好ましくは35～65質量%、なおより好ましくは40～60質量%、最も好ましくは40～50質量%が作られる。

【0260】

第2の反応器からの流れの本質的にすべてを、好ましくは、第3の反応器に供給する。水素はそれがあれば好ましくは除去する。第3の反応器に、エチレン及び任意選択により場合によっては α -オレフィンコモノマーを供給する。水素もやはり、任意選択により、第3の反応器に供給してもよい。希釈剤を追加的に第3の反応器に供給することが好ましい。好ましくは、第3の反応器において重合を行うための条件は以下の通りである：

温度：50～320、より好ましくは50～100、なおより好ましくは60～100、更により好ましくは70～90

圧力：0.5～220バール、より好ましくは1～60バール、なおより好ましくは1～10バール、好ましくは1.5～7バール、なおより好ましくは5～15バール（ヘキサンが使用される場合）、及び15～35バール（イソブタンが使用される場合）

エチレンの分圧：0.2～200バール、より好ましくは0.25～10バール、なおより好ましく

10

20

30

40

50

は0.3～4バー

滞留時間：0.2分間～2時間、好ましくは2分間～1時間、より好ましくは5～30分間

希釈剤／溶媒：希釈剤として、 $C_4 \sim 10$ 飽和アルカン、好ましくはヘキサン又はイソブタン

反応器中の水素 (H_2 :エチレン、mol/kmol)：0～1:1、好ましくは0～0.2:1

反応器中のモノマー (モノマー:エチレン、mol/kmol)：0.1:1～200:1、好ましくは10:1～50:1。

【0261】

好ましくは、任意選択によるモノマーは1-ブテン又は1-ヘキセンである。

【0262】

第3の反応器における α -オレフィンモノマーとエチレンのモル比は、第2の反応器におけるモノマーとエチレンのモル比より、好ましくは1.5～20倍、より好ましくは2～15倍、なおより好ましくは3～10倍高い。

【0263】

第3の反応器では、好ましくは全多峰性ポリエチレンの0.5～30質量%が作られる。好ましくは、全多峰性ポリエチレンの少なくとも1.0質量%、例えば1.2質量%又は1.5質量%を第3の反応器において作る。好ましくは、全多峰性ポリエチレンの30質量%未満、例えば27質量%又は25質量%を第3の反応器において作る。特に好ましくは、全多峰性ポリエチレンの1～25質量%、より好ましくは1.5～15質量%、最も好ましくは1.5～9質量%を作る。

【0264】

第3の反応器中での重合に続いて、多峰性ポリエチレンを遠心分離又はフラッシングによって得ることが好ましい。

【0265】

任意選択で、第2及び第3の反応器の重合を、単一の反応器シェル中、異なる重合条件で異なるゾーンにおける重合として実施してもよい。しかし、これは好ましくない。

【0266】

<第3の好ましいプロセス>

本発明の更なる好ましいプロセスでは、多峰性ポリエチレンを、そのエチレンポリマー成分を、低分子量エチレンポリマー、第2の高分子量エチレンコポリマー、次いで第1の高分子量エチレンコポリマーの順に調製することによって作る。

【0267】

この好ましいプロセスは、逐次工程(a)～(c)を含む：

(a) 第1の反応器中でエチレン及び任意選択により場合によっては α -オレフィンモノマーを重合して、低分子量エチレンポリマー(LMW)を生成する工程；

(b) 第2の反応器中でエチレン及び任意選択により場合によっては α -オレフィンモノマーを重合して、第2の高分子量エチレンコポリマー(HMW2)を生成する工程；及び

(c) 第3の反応器中でエチレン及び任意選択により場合によっては α -オレフィンモノマーを重合して、第1の高分子量エチレンコポリマー(HMW1)を生成する工程。

【0268】

本発明のこの好ましいプロセスでは、多峰性ポリエチレンは、好ましくは、そのエチレンポリマー成分を、最低分子量、最高分子量、次いで2番目に高い分子量の順(LMW/HMW2/HMW1)で調製することによって作られ、すなわち、それら成分の分子量は $LMW < HMW1 < HMW2$ の順に増大する。本発明の更なる好ましいプロセスでは、多峰性ポリエチレンは、そのエチレンポリマー成分を、最低モノマー含量、最高モノマー含量、次いで2番目に高いモノマー含量の順に調製することによって作られ、すなわち、その成分のモノマー含量は $LMW < HMW1 < HMW2$ の順に増大する。この後者の場合、LMWポリマーは一般にやはり最低分子量ポリマーになるが、HMW1又はHMW2のいずれかが最高分子量ポリマーであってよい。好ましくは、HMW2が最高モノマー含量及び最高分子量を有する。

【0269】

10

20

30

40

50

この好ましいプロセスを図 1 に示す。これは、以下でより詳細に論じられる。

【0270】

好ましいプロセスにおいて、第 2 の高分子量エチレンポリマーを生成するための重合時、低分子量エチレンポリマーの少なくとも一部は、第 2 の反応器中に存在する。更なる好ましいプロセスでは、低分子量エチレンポリマーの一部のみが、第 2 の反応器中に存在する。好ましくは、低分子量エチレンポリマーのその他の部分は、第 3 の反応器中での第 1 の高分子量エチレンポリマーの重合へ直接送られる。更なる好ましいプロセスでは、第 1 の高分子量エチレンポリマーを生成するための重合時、低分子量エチレンポリマー及び第 2 の高分子量エチレンポリマーは、第 3 の反応器中に存在する。

【0271】

この好ましいプロセスでは、反応器中で使用される触媒の本質的に全てが、好ましくは、第 1 の反応器に供給される。この第 1 の反応器に、好ましくは、エチレン、水素、及び任意選択により場合によっては -オレフィンモノマーも供給される。希釈剤も、好ましくは第 1 の反応器に供給される。好ましくは、第 1 の反応器中で重合を行うための条件は以下の通りである：

温度：50～270 、より好ましくは50～120 、より好ましくは50～100 、なおより好ましくは70～90

圧力：1～220バール、好ましくは1～70バール、より好ましくは3～20バール、なおより好ましくは5～15バール（ヘキサンが使用される場合）、及び15～35バール（イソブタンが使用される場合）

エチレンの分圧：0.2～200バール、より好ましくは0.5～15バール、なおより好ましくは1～10バール、例えば2～10バール

滞留時間：1分間～6時間、好ましくは10分間～4時間、より好ましくは15分間～2時間

希釈剤 / 溶媒：希釈剤として、 $C_4 -_{10}$ 飽和アルカン、好ましくはヘキサン又はイソブタン

反応器中の水素 (H_2 :エチレン、mol/kmol)：0.1:1～10:1、好ましくは0.2:1～4:1

反応器中のモノマー（モノマー:エチレン、mol/kmol）：0～50:1、好ましくは0～10:1、より好ましくは0。

【0272】

好ましくは、任意選択によるモノマーは、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、又は1-オクテン、より好ましくは1-ブテン又は1-ヘキセンである。

【0273】

第 1 の反応器中での重合は、好ましくは、全多峰性ポリエチレンの30～70質量%、より好ましくは35～65質量%、なおより好ましくは40～60質量%、最も好ましくは45～55質量%を生成する。

【0274】

水素は、第 1 の反応器からの流れから除去されることが好ましい。例えば水素を除去した後の第 1 の反応器からの流れは全て第 2 の反応器へ送られてよい。しかし、より好ましくは、これは、第 3 の反応器へ直接行くものと、第 2 の反応器を経由して行くものに分割される。好ましくは、流れの5～100%、より好ましくは10～70%、最も好ましくは15～50%、例えば20～40%は、第 2 の反応器を経由して進む。任意選択により、望ましくない化合物をその流れから除去してもよい。最も揮発性の成分は、例えば、水素の96%より多くが、その流れが第 2 の反応器に入る前に除去され、水素の80%より多くが、流れが第 3 の反応器に直接入る前に除去されるように、第 1 の反応器から出る流れから除去されることが好ましい。したがって、第 2 の反応器に入る流れ、及び第 3 の反応器に直接入る流れは、主にポリエチレン及び希釈剤を含む。水素の実質的に全て（例えば全て）が、その流れが分割される前に除去されることが好ましい。任意選択により行ってもよい分割は、例えばスラリーの質量流量測定による制御を用いて、且つ/又は容量供給装置、又は短いシーケンスの第 2 の反応器と第 3 の反応器の間のスイッチフローを用いて達成することができる。

。

10

20

30

40

50

【0275】

第2の反応器に、エチレン及び任意選択により場合によっては α -オレフィンモノマーが供給される。水素も、任意選択で場合により第2の反応器に供給される。モノマーフィードのかなりの割合は、好ましくは、第3の反応器からの未精製再循環流（未精製リサイクルストリーム）である。希釈剤は、好ましくは、第2の反応器に供給される。好ましくは、第2の反応器中で重合を行うための条件は以下の通りである：

温度：50～290、好ましくは55～120、より好ましくは50～100、例えば60～100、更により好ましくは70～90

圧力：0.5～220バール、好ましくは0.75～70バール、より好ましくは1～50バール、なおより好ましくは1～16バール、例えば5～15バール（ヘキサンが使用される場合）、及び15～35バール（イソブタンが使用される場合）

エチレンの分圧：0.2～200バール、好ましくは0.3～10バール、より好ましくは0.3～4バール

滞留時間：0.2分間～1時間、好ましくは1分間～1時間、好ましくは2～20分間

希釈剤：存在しない（気相について）か、又は希釈剤として、 $C_4 \sim 10$ 飽和アルカン、より好ましくはヘキサン又はイソブタン、なおより好ましくは希釈剤としてヘキサン

反応器中の水素（ H_2 :エチレン、mol/kmol）：0～1:1、好ましくは0～0.2:1

反応器中のモノマー（モノマー:エチレン、mol/kmol）：0.1:1～200:1、好ましくは10:1～50:1。

【0276】

好ましくは、任意選択によるモノマーは、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、又は1-オクテン、最も好ましくは1-ブテン又は1-ヘキセンである。

【0277】

第2の反応器中では、全多峰性ポリマーの0.5～30質量%が作られることが好ましい。好ましくは、全多峰性ポリエチレンの少なくとも1.0質量%、例えば1.2質量%又は1.5質量%が第2の反応器において作られる。好ましくは、全多峰性ポリエチレンの30質量%未満、例えば27質量%又は25質量%が第2の反応器において作られる。特に好ましくは、全多峰性ポリエチレンの1～25質量%、より好ましくは1.5～15質量%、最も好ましくは1.5～9質量%が作られる。

【0278】

第2の反応器から出るポリマーの流れの本質的に全てが、好ましくは第3の反応器に供給される。この流れは、主にポリエチレン及び希釈剤を含む。任意選択により、揮発性物質は、それが第3の反応器に入る前に、その流れから部分的に除去されてもよい。例えば揮発性モノマー（例えば1-ブテン）をその流れから除去することができる。第2の反応器に入らない第1の反応器からの任意のポリマーの流れも、好ましくは第3の反応器に供給される。

【0279】

第3の反応器に、エチレン及び任意選択により場合によっては α -オレフィンモノマーが供給される。任意選択により、水素が、第3の反応器に供給されてもよい。希釈剤又は溶媒が、任意選択により、第3の反応器に供給されてもよい。好ましくは、モノマーフィードの大部分の量は、第2の反応器からポリマーと共にもたらされる。好ましくは、第3の反応器中で重合を行うための条件は以下の通りである：

温度：50～320、好ましくは50～120、より好ましくは50～100、なおより好ましくは70～90

圧力：1～220バール、好ましくは1～70バール、より好ましくは1～50バール、なおより好ましくは1～15バール、なおより好ましくは2～10バール、例えば5～15バール（ヘキサンが使用される場合）、及び15～35バール（イソブタンが使用される場合）

エチレンの分圧：0.4～200バール、より好ましくは0.5～15バール、なおより好ましくは0.5～6バール

滞留時間：1分間～4時間、好ましくは0.5～4時間、より好ましくは1～2時間

10

20

30

40

50

希釈剤：存在しない（気相について）か、又は希釈剤として、 $C_4 \sim 10$ 飽和アルカン、より好ましくはヘキサン又はイソブタン、なおより好ましくは希釈剤としてヘキサン

反応器中の水素（ H_2 :エチレン、mol/kmol）：0～1:1、好ましくは0～0.2:1

反応器中のモノマー（モノマー:エチレン、mol/kmol）：0.1:1～200:1、好ましくは1:1～20:1。

【0280】

好ましくは、任意選択によるモノマーは、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、又は1-オクテン、なおより好ましくは1-ブテン又は1-ヘキセンである。

【0281】

モノマー/エチレンのモル比は、好ましくは第2の反応器中で比の5～90%、より好ましくは第2の反応器中での比の10～40%である。

【0282】

第3の反応器中では、全多峰性ポリマーの好ましくは30～70質量%、より好ましくは35～65質量%、なおより好ましくは40～60質量%、最も好ましくは40～50質量%が作られる。

【0283】

任意選択により、第3の反応器を出る流れの一部(portion)又は一部分(part)を、第2の反応器へ再循環（リサイクル）する。

【0284】

第3の反応器中で重合に続いて、好ましくは、ポリエチレンを遠心分離又はフラッシングによって得る。

【0285】

<多峰性ポリエチレン>

パイプ及びフィルム（例えばインフレーションフィルム（blown film））等の物品に加工するための最終の多峰性ポリエチレンは、しばしば、一般に、ポリエチレン合成が完了した後に高濃度マスターバッチとしてポリエチレン中に混ぜ込まれる、以下で説明するようなカーボンブラック及び着色剤等の添加剤を含有することになる。ポリエチレンに関する以下の詳細は、明らかな記述のない限り、ポリエチレンそれ自体に言及するものであり、任意の更なる添加剤を含まない。

【0286】

多峰性ポリエチレンは、好ましくは二峰性又は三峰性の分子量分布を有する。より好ましくは、多峰性ポリエチレンは、二峰性分子量分布を有する。ポリエチレンの多峰性及び広い分子量の分布が、ポリマー特性の魅力的なバランスが達成されることができ、それを確実なものにする。特に、それは確実に、高分子量ポリマーが達成されるようにし、したがって、そのポリエチレンをパイプ生産に適したものにする。これは、非担持型触媒が、エチレンが触媒の活性部位へ容易にアクセスできる（これは、活性部位において高濃度のエチレンを達成し得ることを意味する）ようにすることで達成されることが考えられる。多峰性ポリエチレンは、多峰性（例えば二峰性又は三峰性）組成を有することが好ましい。

【0287】

多峰性ポリエチレン中に存在するエチレンモノマーの全体量は、好ましくは50～99.9質量%、より好ましくは50～99.5質量%、なおより好ましくは75～99.0質量%、例えば85～98質量%である。特に好ましくは、多峰性ポリエチレン中のエチレンモノマーの全体量は、92～99.8質量%、より好ましくは98～99.9質量%である。

【0288】

本発明の多峰性ポリエチレンの全モノマー含量は、好ましくは0.1～10質量%、なおより好ましくは0.2～5質量%、更により好ましくは0.3～3質量%である。ポリマー中に存在する所与のモノマーの量が特定の量であると本明細書で記述されている場合、それは、そのモノマーが繰り返し単位の形態でポリマー中に存在していると理解すべきである。当業者は、何が、任意の与えられたモノマーに対する繰り返し単位であるかを容易に決定することができる。モノマーは、好ましくは1又は複数（例えば1）の α -オレフィンで

10

20

30

40

50

ある。特に好ましくは、モノマーは、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、及びその混合物から選択される。しかし、好ましくは、その α -オレフィンが1-ブテンである。

【0289】

共重合において、特にポリエチレンパイプを生産するために、メタロセン触媒を使用することの重要な利点は、チーグラナッタ及びクロム触媒と比較して、ポリマー中への均一なモノマーの取り込みが得られることである。メタロセンを用いたこの改善されたモノマーの取り込み特性は、例えば、ポリエチレンパイプ特性に重大な影響を及ぼすポリマーの緩慢な亀裂成長及び急速なクラック伝播挙動を大幅に向上させる。

【0290】

本発明の多峰性ポリエチレンの重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは少なくとも50,000 g/mol、より好ましくは100,000~250,000g/mol (例えば110,000~115,000g/mol)、なおより好ましくは130,000~225,000g/mol、更により好ましくは140,000~200,000g/molである。多峰性ポリエチレンの M_n (数平均分子量) は、好ましくは5,000~40,000g/mol (例えば7,000~11,000g/mol)、より好ましくは18,000~40,000g/mol、なおより好ましくは20,000~35,000g/mol、更により好ましくは20,000~30,000g/molである。多峰性ポリエチレンの分子量分布 (MWD) は、好ましくは1~25、より好ましくは2~15、なおより好ましくは5~10である。これらの有利な特性は、本発明による多峰性ポリエチレンパイプの生産を可能にする。

【0291】

多峰性ポリエチレンは、好ましくは3g/10分未満、より好ましくは0.2g/10分未満の MFR_2 を有する。なおより好ましくは、多峰性ポリエチレンは、0.005~0.2、より好ましくは0.0075~0.2、なおより好ましくは0.01~0.1、更により好ましくは0.015~0.05g/10分の MFR_2 を有する。多峰性ポリエチレンは、好ましくは10g/10分未満、より好ましくは1g/10分未満の MFR_5 を有する。なおより好ましくは、多峰性ポリエチレンは、0.05~1、より好ましくは0.01~0.9、なおより好ましくは0.1~0.8、更により好ましくは0.3~0.75g/10分の MFR_5 を有する。これは、パイプの生産に許容される範囲である。すなわち、これは、ポリエチレンが確実に押出成形されるようにする。

【0292】

多峰性ポリエチレンは、好ましくは120~135 °C、なおより好ましくは125~133 °C、更により好ましくは127~132 °C の溶融温度を有する。

【0293】

多峰性ポリエチレンは、好ましくは920~980kg/dm³の密度を有する。より好ましくは、多峰性ポリエチレンは、高密度ポリエチレン (HDPE) である。HDPEは、比較的低い固有質量を有しながら、高い機械的強度、耐食性及び耐薬品性、及び長期安定性を有するという利点を有する。好ましくは、多峰性ポリエチレンは、920~970kg/m³、より好ましくは935~963kg/m³、なおより好ましくは940~960kg/m³、更により好ましくは945~955kg/m³の密度を有する。多峰性ポリエチレン、好ましくは粉末形態の多峰性ポリエチレンは、好ましくは250~400g/dm³、より好ましくは250~350g/dm³、なおより好ましくは250~300g/dm³のかさ密度を有する。

【0294】

本発明の多峰性ポリエチレンは、好ましくは0~800質量ppm、より好ましくは0~600質量ppm、なおより好ましくは0~400質量ppmの灰分含量を有する。灰分は、一般に、触媒、共触媒、及びポリマー添加剤からもたらされる金属酸化物である。担持型メタロセン触媒では、一般に、シリカ又は他の関連する無機担体が使用される。また、担持型メタロセン触媒では一般に、低い重合活性の問題もある。低い重合活性を伴う担体の使用は、ポリマーにおける高い灰分含量及び高い局所不均一性をもたらす。本出願で説明する非担持型触媒を使用する場合、ポリマー中の大幅に低い灰分含量及び局所不均一性が得られる。

【0295】

灰分は、触媒、共触媒及び触媒添加剤の残部を含むポリマーを高温に加熱することによ

10

20

30

40

50

って生成する。したがって、灰分レベルは、例えば、触媒中での担体の使用によって大幅に増大する。残念なことに、形成される灰分は、ポリマーの特性に影響を及ぼす恐れがある。高い灰分レベルは、しばしばクラック及び破損を意味するパイプにおける機械的不具合をもたらすポリマー構造中の局所不均一性の増大を引き起こし、これは、特に、パイプの緩慢な亀裂成長特性を悪化させる。それらはまた、例えば液体の流動性に対して影響を及ぼす内部及び外部表面上に粗さを持ち込むことによって、パイプ外観及び性能にも影響を及ぼす。また、高い灰分含量は、ポリマーの電気特性に対する効果を有し、より高い導電性をもたらす。

【0296】

< 重合（すべての重合プロセス）の第1段階で作られる第1のエチレンポリマー >

第1のエチレンポリマーはメタロセンポリマーである。すなわち、それは、メタロセン触媒重合によって調製される。

【0297】

多峰性ポリエチレン中に存在する第1のエチレンポリマーは、エチレンホモポリマー又はエチレンコポリマーであってよい。好ましいコポリマーは、1は複数（例えば1）の-オレフィンモノマーを含む。好ましい-オレフィンモノマーは、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、及びこれらの混合物から選択される。好ましくは、-オレフィン1-ブテンである。しかし、好ましくは第1のエチレンポリマーはエチレンホモポリマーである。

【0298】

好ましくは、第1のエチレンポリマーは、第2、及びそれが存在する場合には第3のエチレンポリマーより低い分子量のポリマーである。

【0299】

第1のエチレンポリマーの重量平均分子量（Mw）は、好ましくは10,000～80,000g/mol、なおより好ましくは15,000～60,000g/mol、更により好ましくは20,000～45,000g/mol、例えば25,000～40,000g/molである。第1のエチレンポリマーのMnは、好ましくは5,000～40,000g/mol、なおより好ましくは7,000～20,000g/mol、更により好ましくは8,000～15,000g/mol、例えば10,000g/molである。第1のエチレンポリマーのMWD（Mw/Mn）は、好ましくは1.8～5.0、なおより好ましくは2.0～4.0、更により好ましくは2.3～3.5である。

【0300】

好ましくは、第1のエチレンポリマーは、10～1000g/10分、なおより好ましくは50～600g/10分、更により好ましくは150～500g/10分、更により好ましくは250～350g/10分のMFR₂を有する。

【0301】

好ましくは、第1のエチレンポリマーは、960～975kg/m³、より好ましくは965～974kg/m³、なおより好ましくは969～972kg/m³の密度を有する。

【0302】

第1のエチレンポリマーは、好ましくは128～135、なおより好ましくは130～134.5、更により好ましくは132～134の溶融温度を有する。

【0303】

多峰性ポリエチレン中に存在する第1のエチレンポリマーの量は、好ましくは1～65質量%、より好ましくは10～60質量%、なおより好ましくは30～55質量%、更により好ましくは40～50質量%である。ここで、質量%はポリエチレンの質量に基づく。

【0304】

< 重合（2段階重合プロセス）の第2段階で生産される第2のエチレンポリマー >

第2のエチレンポリマーはメタロセンポリマーである。すなわち、それは、メタロセン触媒重合によって調製される。

【0305】

多峰性ポリエチレン中に存在する第2のエチレンポリマーはエチレンホモポリマー又はエチレンコポリマーであってよいが、好ましくはエチレンコポリマーである。好ましいコ

10

20

30

40

50

ポリマーは、1又は複数(例えば1)の α -オレフィンモノマーを含む。好ましい α -オレフィンモノマーは、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、及びこれらの混合物から選択される。好ましくは、 α -オレフィンは1-ブテンである。好ましくは、 α -オレフィンモノマーの量は0.3~8質量%である。

【0306】

第2のエチレンポリマーの重量平均分子量(Mw)は、好ましくは150,000~700,000g/mol、なおより好ましくは200,000~600,000g/mol、更により好ましくは300,000~500,000g/molである。第2のエチレンポリマーのMnは、好ましくは20,000~350,000g/mol、なおより好ましくは50,000~200,000g/mol、更により好ましくは80,000~150,000g/molである。第2のエチレンポリマーのMWD(Mw/Mn)は、好ましくは2~8、なおより好ましくは2.5~5である。

【0307】

好ましくは、第2のエチレンポリマーは、0.3~4g/10分、なおより好ましくは0.5~3.5g/10分、更により好ましくは1~2.5g/10分のMFR₂₁を有する。好ましくは、第2のエチレンポリマーは、0.02~0.04g/10分、なおより好ましくは0.025~0.035g/10分のMFR₅を有する。

【0308】

好ましくは、第2のエチレンポリマーは、890~940kg/m³、より好ましくは900~935kg/m³、なおより好ましくは910~930kg/m³の密度を有する。

【0309】

多峰性ポリエチレン中に存在する第2のエチレンポリマーの量は、好ましくは35~99質量%、より好ましくは40~85質量%、なおより好ましくは45~70質量%、更により好ましくは50~60質量%である。ここで、質量%はポリエチレンの質量に基づく。

【0310】

<3段階重合プロセスで製造されるHMW1ポリマー>

HMW1ポリマーはメタロセンポリマーである。すなわち、それは、メタロセン触媒重合によって調製される。

【0311】

多峰性ポリエチレン中に存在するHMW1ポリマーは、エチレンホモポリマー又はエチレンコポリマーであってよいが、好ましくはエチレンコポリマーである。好ましいコポリマーは、1又は複数(例えば1)の α -オレフィンモノマーを含む。好ましい α -オレフィンモノマーは、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、及びこれらの混合物から選択される。好ましくは、 α -オレフィンは1-ブテンである。好ましくは、 α -オレフィンモノマーの量は0.3~2.5質量%である。

【0312】

HMW1ポリマーの重量平均分子量(Mw)は、好ましくは200,000~700,000g/mol、なおより好ましくは250,000~600,000g/mol、更により好ましくは300,000~500,000g/molである。HMW1ポリマーのMnは、好ましくは25,000~350,000g/mol、なおより好ましくは50,000~200,000g/mol、更により好ましくは80,000~150,000g/molである。HMW1ポリマーのMWD(Mw/Mn)は、好ましくは2~8、なおより好ましくは2.5~5である。

【0313】

好ましくは、HMW1ポリマーは、0.3~4g/10分、なおより好ましくは0.5~3.5g/10分、更により好ましくは1~2.5g/10分のMFR₂₁を有する。好ましくは、HMW1ポリマーは、0.02~0.04g/10分、なおより好ましくは0.025~0.035g/10分のMFR₅を有する。

【0314】

好ましくは、HMW1ポリマーは、890~930kg/m³、より好ましくは900~925kg/m³、なおより好ましくは910~920kg/m³の密度を有する。

【0315】

多峰性ポリエチレン中に存在するHMW1ポリマーの量は、好ましくは30~70質量%、より

好ましくは35～65質量%、なおより好ましくは40～60質量%、更により好ましくは40～50質量%である。ここで、質量%はポリエチレンの質量に基づく。

【0316】

<3段階重合プロセスで生産されるHMW2ポリマー>

HMW2ポリマーはメタロセンポリマーである。すなわち、それは、メタロセン触媒重合によって調製される。

【0317】

多峰性ポリエチレン中に存在するHMW2ポリマーはエチレンホモポリマー又はエチレンコポリマーであってよいが、好ましくはエチレンコポリマーである。好ましいコポリマーは、1又は複数(例えば1)の α -オレフィンモノマーを含む。好ましい α -オレフィンモノマーは、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、及びこれらの混合物から選択される。好ましくは、 α -オレフィンは1-ブテンである。好ましくは、 α -オレフィンモノマーの量は2～10質量%である。

10

【0318】

HMW2ポリマーの重量平均分子量(Mw)は、好ましくは300,000～1,000,000g/mol、なおより好ましくは400,000～800,000g/mol、更により好ましくは500,000～750,000g/molである。HMW2ポリマーのMnは、好ましくは40,000～500,000g/mol、なおより好ましくは50,000～300,000g/mol、更により好ましくは70,000～250,000g/molである。HMW2ポリマーのMWD(Mw/Mn)は、好ましくは2～8、なおより好ましくは2.5～5である。

20

【0319】

好ましくは、HMW2ポリマーは0.0075～1g/10分のMFR_{2.1}を有する。

【0320】

好ましくは、HMW2ポリマーは、890～925kg/m³、より好ましくは900～920kg/m³、なおより好ましくは905～915kg/m³の密度を有する。

【0321】

多峰性ポリエチレン中に存在するHMW2ポリマーの量は、好ましくは0.5～30質量%、より好ましくは1.0～25質量%、なおより好ましくは1.5～15質量%、更により好ましくは1.5～9質量%である。ここで、質量%はポリエチレンの質量に基づく。

【0322】

<下流での処理>

30

最終の多峰性ポリエチレンがスラリー反応器から得られる場合、ポリマーはそれから取り出され、希釈剤は、好ましくは、フラッシング又は濾過によってそれから分離される。希釈剤の大部分及び未転化モノマーは、好ましくは、重合反応器(1又は複数)へ再循環(リサイクル)して戻される。好ましくは、次いでポリマーを乾燥する(例えば、反応器から液体及びガスの残留物を除去するため)。任意選択により、ポリマーを脱灰工程にかけてもよい。すなわち、アルコールで洗浄し、任意選択により、炭化水素液体又は水と混合してもよい。脱灰工程はないことが好ましい。

【0323】

重合プロセス内及びその下流の両方において、ポリエチレンを困難なく取り扱うことができるように、反応器からのポリエチレンは、好ましくは高いかさ密度の比較的大きな粒子をもつことによって、自由流動状態であることが好ましい。

40

【0324】

ポリエチレンは、押出し、顆粒化してペレットにすることが好ましい。好ましくは、この重合からペレット化押出機出口までの工程は、不活性ガス(例えばN₂)雰囲気下で実施する。

【0325】

酸化防止剤を、多峰性ポリエチレンに添加することが好ましい(加工安定化剤及び長期酸化防止剤)。酸化防止剤として、立体障害又は半立体障害フェノール、芳香族アミン、脂肪族立体障害アミン、有機ホスフェート、及び硫黄含有化合物(例えばチオエーテル)等のこの目的のために公知のすべての種類の化合物を使用することができる。その他の添

50

加剤（ブロッキング防止剤、カラーマスターバッチ、帯電防止剤、スリップ剤、フィラー、UV吸収剤、潤滑剤、酸中和剤、及びフルオロエラストマー、並びにその他のポリマー加工剤）を、任意選択によりポリマーに添加することができる。

【0326】

多峰性ポリエチレンがパイプの製造に使用される場合、押出しの前に、色素（例えば、カーボンブラック）を添加することが好ましい。色素は、マスターバッチの形態で添加されることが好ましい。

【0327】

更なる添加剤（例えば、ポリマー加工剤又はブロッキング防止剤）を、多峰性ポリエチレンのペレット化後に添加することができる。この場合、その添加剤は、例えばパイプ等の物品に成形される前に、マスターバッチやそれと混合されたペレットとして使用することが好ましい。

10

【0328】

< 応用 >

上で定義した方法によって得ることができる（例えば、得られた）多峰性ポリエチレンは、本発明の更なる態様を形成する。多峰性ポリエチレンの好ましい特性は、重合プロセスとの関連で上に示した通りである。

【0329】

メタロセン多峰性ポリエチレンは、

- i) 多峰性分子量分布；
- ii) 少なくとも100,000g/molの分子量；
- iii) 3g/10分未満、より好ましくは0.2g/10分未満のMFR₂；
- iv) 10g/10分未満、より好ましくは1g/10分未満のMFR₅；
- v) 少なくとも250g/dm³のかさ密度；及び
- vi) 800質量ppm未満の灰分含量を含む。

20

【0330】

好ましくは、多峰性ポリエチレンは、100,000～250,000g/mol（例えば110,000～115,000g/mol）、なおより好ましくは130,000～225,000g/mol、更により好ましくは140,000～200,000g/molのMwを有する。

30

【0331】

好ましくは、多峰性ポリエチレンは、5,000～40,000g/mol（例えば7,000～11,000g/mol）、より好ましくは18,000～40,000g/mol、なおより好ましくは20,000～35,000g/mol、更により好ましくは20,000～30,000g/molのMnを有する。

【0332】

好ましくは、多峰性ポリエチレンは、1～25、好ましくは2～15、なおより好ましくは5～10のMWDを有する。

【0333】

好ましくは、多峰性ポリエチレンは、0.005～0.2、より好ましくは0.0075～0.2、なおより好ましくは0.01～0.1、更により好ましくは0.015～0.05g/10分のMFR₂を有する。

40

【0334】

好ましくは、多峰性ポリエチレンは、0.05～1、より好ましくは0.01～0.9、なおより好ましくは0.1～0.8、更により好ましくは0.3～0.75g/10分のMFR₅を有する。

【0335】

好ましくは、多峰性ポリエチレンは、920～970kg/m³、より好ましくは935～963kg/m³、なおより好ましくは940～960kg/m³、更により好ましくは945～955kg/m³の密度を有する。

【0336】

好ましくは、多峰性ポリエチレンは、好ましくは粉末形態で、250～400g/dm³、より好ましくは250～350g/dm³、なおより好ましくは250～300g/dm³のかさ密度を有する。

【0337】

50

好ましくは、多峰性ポリエチレンは、0～800質量ppm、より好ましくは0～600質量ppm、なおより好ましくは0～400質量ppmの灰分含量を有する。

【0338】

多峰性ポリエチレンは、好ましくは、押出し、より好ましくはパイプ押出しにおいて使用される。パイプの調製のための方法は、

i) 上記に定義した方法によって多峰性ポリエチレンを調製する工程；及び

ii) 前記多峰性ポリエチレンを押出してパイプを製造する工程を含む。

【0339】

本発明の多峰性ポリエチレンは、押出し又は成形（例えばブロー成形又は射出成形）のために使用することができる。したがって、多峰性ポリエチレンは、パイプ、フィルム、及び容器を含めた広範囲の物品を作るために使用することができる。

【0340】

好ましくは、多峰性ポリエチレンはパイプ用途に使用される。好ましくは、それは、例えばPE80又はPE100規格に従うHDPEパイプで使用される。これらのパイプは、水及びガスの分配、下水道、廃水、農業使用、スラリー、化学品等のために使用することができる。

以下の非限定的な実施例及び図を参照して本発明を説明する。

【図面の簡単な説明】

【0341】

【図1】本発明の方法の概略図である。

【図2】実施例1（E1-R11）（上）及び実施例2（E2-R11）（下）からのプレス成形薄厚フィルム試料の光学顕微鏡写真を示す。

【図3】比較例1（C1-R11）からのプレス成形薄厚フィルム試料の光学顕微鏡写真を示す。

【実施例】

【0342】

<ポリマーのための測定方法>

別段の記述のない限り、以下のパラメーターは、以下の表で示すように、ポリマー試料で測定した。

【0343】

メルトインデックス（MFR₂及びMFR₅）は、それぞれ2.16及び5.0kgの荷重で、ISO1133に準拠して測定した。測定は190℃で行った。

【0344】

分子量及び分子量分布、Mn、Mw、及びMWDは、以下の方法に従って、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定した：重量平均分子量Mw及び分子量分布（MWD=Mw/Mn、ここでMnは数平均分子量であり、Mwは重量平均分子量である）は、ISO 16014-4: 2003に基づく方法で測定する。屈折率検出器及びオンライン粘度計を備えたWaters Alliance GPCV 2000装置を、1つのPLgel GUARD+3つのPLgel MIXED-B及び溶媒としての1,2,4-トリクロロベンゼン（TCB、250mg/lの2,6-ジtertブチル-4-メチル-フェノールで安定化されている）で、160℃、及び1ml/分の一定流速で使用した。一分析当たり206μlの試料溶液を注入した。カラムセットを、0.58kg/mol～7500kg/molの範囲の15の狭い分子量分布ポリスチレン（PS）標準品を用いてユニバーサル較正法（ISO 16014-2: 2003による）を使用して較正した。これらの標準品はPolymer Labs社からのものであり、1.02～1.10のMw/Mnを有していた。Mark Houwink定数を、ポリスチレン及びポリエチレンについて使用した（PSについてK: $0.19 \times 10^{-5} \text{ dl/g}$ 及びa: 0.655であり、PEについてK: $3.9 \times 10^{-4} \text{ dl/g}$ 及びa: 0.725である）。すべての試料を、0.5～3.5mgのポリマーを4ml（140℃）の安定化されたTCB（移動相と同じ）に溶解することによって調製し、時折振とうさせながら、140℃で3時間、160℃で更に1時間保持し、次いでGPC装置中へサンプリングした。

【0345】

材料の密度は、勾配液体としてイソプロパノール-水を用いてISO 1183: 1987(E)、方法

Dに準拠して測定した。試料を結晶化させるときのブラークの冷却速度は15 /分だった。コンディショニング時間は16時間だった。

【0346】

ポリマーのレオロジーは、平行プレートの形状（25mm直径のプレート及び1.2mmギャップ）のRheometrics RDA II Dynamic Rheometerを使用し、ISO 6721-10に準拠して、窒素雰囲気下、190 において周波数掃引することにより決定した。測定により、すべて周波数（ ）の関数として、貯蔵弾性率（ G' ）、損失弾性率（ G'' ）、及び複素弾性率（ G^* ）を複素粘度（ η^* ）と併せて得た。これらのパラメーターは以下のような関係がある：任意の周波数 について：複素弾性率： $G^*=(G'^2+G''^2)^{1/2}$ 。複素粘度： $\eta^*=G^*/$ 。弾性率について使用した単位名はPa（又はkPa）であり、粘度についてはPa s及び周波数（1/s）である。 $\eta_{0.05}^*$ は0.05 s⁻¹の周波数での複素粘度であり、 η_{200}^* は200 s⁻¹での複素粘度である。Cox-Merz経験則によれば、所与のポリマー及び温度について、この動力学的方法によって測定された周波数の関数としての複素粘度は、定常流（例えばキャピラリー）についての剪断速度の関数としての粘度と同じである。多分散指数（PI）は、 $G'=G''$ となる交差（クロスオーバー）点である。

10

【0347】

重合活性（kg PE/mol金属*h）は、ポリマー収率、メタロセン錯体のモルレベル、及び反応器中での滞留時間をもとにして、各重合段階で計算した。

【0348】

重合生産性（kg PE/mol金属）は、ポリマー収率及びメタロセン錯体のモルレベルをもとにして、各重合段階で計算した。

20

【0349】

全活性及び全生産性は、異なる段階の間に反応器から取り出されたポリマー試料も考慮に入れて、各反応器におけるポリマー収率及び滞留時間に基づいている。

【0350】

本明細書で使用される「かさ密度」は、ポリマー粉末について測定する。粉末のかさ密度（緩めかさ密度）は、タッピングしていない粉末試料の質量と、その容積（g/dm³）との比である。ポリマー粉末のかさ密度は、約100gの粉末試料を測定し、それを、漏斗を介して、認定された容積を備える100mlシリンダー中へ自由流動させ、粉末質量を測定することによって決定した。

30

【0351】

ポリマーの粒径は、Malvern Mastersizer 2000を使用することにより、乾燥粉末から分析した。

【0352】

粒径分布については、中央値をd50と称する。d50は、その母集団の半分がこの値より小さい直径と定義されている。同様に、その分布の90パーセントはd90より小さく、母集団の10パーセントはd10より小さい。

【0353】

ポリマー試料の灰分含量は、ISO 3451-1に準拠して、ポリマーをマイクロ波オーブン中、650 で20分間加熱することによって測定した。

40

【0354】

ポリマー試料の異物粒子含量は、プレス成形した薄厚フィルム試料で、光学顕微鏡（Leica MZ16a、コントラストモード：透過光/暗視野）を使用して分析した。試料は、1 gのポリマー粉末を溶融させ、2枚のマイラーシート間でそれを加熱プレスして約200 μmの厚さを有するフィルムにすることによって調製した。異物粒子の定量化は、プレス成形した薄厚フィルム試料（3.3×2.5 mm）での画像解析によって行った。

【0355】

Al/Meは、重合における、アルミノキサン中のアルミニウムのメタロセンの金属イオン（例えばZr）に対する比（mol/mol）である。アルミニウム量はMAOから、金属量はメタロセン錯体から計算する。

50

【0356】

< 試験及び結果 >

< 試験 >

以下の非担持型シングルサイト触媒を重合で使用した：

ジメチルケイ素(シクロペンタジエニルヘキサメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド， $\text{Me}_2\text{SB}(\text{Cp}, \text{I}^*)\text{ZrCl}_2$ (Mw=483 g/mol)、

メチルシクロペンタジエニルペルメチルペンタレニルジルコニウムクロリド， $\text{Pn}^*\text{ZrCp}^{\text{M}}\text{Cl}$ (Mw=392 g/mol)。

【0357】

参照として、2つの担持型シングルサイト触媒を使用した。触媒は、

10

・ 比較触媒1：担持型ジメチルケイ素(シクロペンタジエニルヘキサメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドメタロセン錯体。この触媒は、W093/023439に記載の方法に従って合成した。

・ 比較触媒2：担持型メチルシクロペンタジエニルペルメチルペンタレニルジルコニウムクロリドメタロセン錯体。この触媒はW093/023439に記載の方法に従って合成した。

【0358】

重合は、攪拌機及び温度制御システムを備えた3.5リットルの反応器で実施した。すべての試験について、同じモノマーフィードシステムを使用した。この手順は以下の工程を含んでいた。

【0359】

20

低分子量エチレンポリマーの重合：

反応器を窒素でパージし、110℃に加熱した。次いで、1200mlの液体希釈剤を反応器に加え、270rpmで攪拌を開始した。反応器温度は80℃であった。次いで、非担持型シングルサイト触媒及びメチルアルミノキサン(MAO)を5分間予め接触させ、300mlの希釈剤と一緒に反応器へ入れた。次いで、所定の全圧が得られるようにエチレン及び水素を供給した。次いで、エチレン及び水素を連続的に供給した。十分な量の粉末ができたなら、重合を停止し、ヘキサンを蒸発させた。

【0360】

高分子量エチレンポリマーの重合：

次いで1500mlの液体希釈剤を反応器に加え、270rpmで攪拌を開始した。反応器温度は80℃であった。次いで、所定の全圧が得られるように、エチレン、水素、及び1-ブテンを供給した。次いで、エチレン、水素、及び1-ブテンを連続的に供給した。十分な量の粉末ができたなら、重合を停止し、ヘキサンを蒸発させた。

30

【0361】

2つの比較二峰性重合も実施した。第1の比較重合(C1)を、非担持型メタロセン触媒及びMAOを使用する代わりに、ジメチルケイ素(シクロペンタジエニルヘキサメチルインデニル)ジルコニウムジクロリドメタロセン錯体での担持型触媒を使用したこと以外は上記の方法と同じ方法で実施した。第2の比較重合(C2)を、非担持型メタロセン触媒及びMAOを使用する代わりに、担持型触媒を使用したこと以外は上記の方法と同じ方法で実施した。

40

【0362】

重合手順の更なる詳細及び得られたポリエチレンポリマーの詳細を、以下の表1にまとめる。表中、RIは、第1の反応器における重合及びその生成物を指し、RIIは、第2の反応器における重合及び第1の反応器と第2の反応器と一緒にした生成物(これは最終ポリエチレン生成物である)を指す。

【0363】

< 結果 >

実施例1(E1)及び比較例1(C1)で行なった重合は、実施例1では触媒が比較例1の場合のような担持型ではなく非担持型であること以外は、ほぼ同一条件下であり且つ同じ触媒を用いている。高MWの二峰性ポリマーを生成するために、重合は、第2段階において

50

、水素を使用することなく行った。

【0364】

表1中の実施例1及び比較例1についての結果の比較を以下に示す：

- ・ 二峰性重合での非担持型触媒の使用は、他が同一条件下での同じ触媒の担持型バージョンによる重合より、大幅に低い灰分含量（750対6930質量ppm）を有するポリエチレンを生成した。

- ・ 二峰性重合での非担持型触媒の使用は、他が同一条件下での同じ触媒の担持型バージョンによる重合より、大幅に少ないゲルを有するポリエチレンを生成した。

- ・ 二峰性重合での非担持型触媒の使用は、他が同一条件下での同じ触媒の担持型バージョンによる重合より、高い触媒総生産性（69,552対42,900kg PE/mol金属）をもたらした。

- ・ 二峰性重合での非担持型触媒の使用は、驚くべきことに、反応器への堆積（ファウリング）を全くもたらさなかった。

【0365】

実施例2（E2）及び比較例2（C2）で行なった重合は、実施例2では触媒が比較例2の場合のような担持型ではなく非担持型であること以外は、ほぼ同一条件下であり且つ同じ触媒を用いる。高MWの二峰性ポリマーを生成するために、重合は、第2段階において水素を使用することなく行った。

【0366】

表1中の実施例2及び比較例2についての結果の比較を以下に示す：

- ・ 二峰性重合での非担持型触媒の使用は、他が同一条件下での同じ触媒の担持型バージョンによる重合より、大幅に低い灰分含量（800対12,200質量ppm）を有するポリエチレンを生成した。

- ・ 二峰性重合での非担持型触媒の使用は、他が同一条件下での同じ触媒の担持型バージョンによる重合より、大幅に少ないゲルを有するポリエチレンを生成した。

- ・ 二峰性重合での非担持型触媒の使用は、他が同一条件下での同じ触媒の担持型バージョンによる重合より、高い触媒総生産性（38,329対30,500kg PE/mol金属）をもたらした。

- ・ 二峰性重合での非担持型触媒の使用は、驚くべきことに、反応器への堆積（ファウリング）を全くもたらさなかった。

【0367】

図2は、実施例1（E1-R11）（上）及び実施例2（E2-R11）（下）からのプレス成形した薄厚フィルム試料の光学顕微鏡写真を示す。これらの図から、生産したフィルムが、非常に高レベルの均一性を有していることが明らかである。

【0368】

図3は、比較例1（C1-R11）からのプレス成形した薄厚フィルム試料の光学顕微鏡写真を示す。この図から、生産したフィルムが、劣った均一性を有していることが明らかである。

【0369】

したがって、上記結果の比較は、非担持型シングルサイト触媒を使用した場合、試料プレート上に異物粒子が発見されなかったことを示している。他が同一条件下での同じ触媒の担持型バージョンを使用した場合、光学顕微鏡で、多量の異物粒子（シリカ）が試料プレート上に発見された。

【0370】

10

20

30

40

【表 2】

表 1

実施例/稼働番号		E1-RI	E1-R1I	E2-RI	E2-R1I	C1-RI	C1-R1I	C2-RI	C2-R1I
触媒の種類		非支持型触媒		非支持型触媒		支持型触媒		支持型触媒	
触媒の種類		SB (Cp,I*) ZrCl ₂		Pn ZrCpMeCl		SB (Cp,I*) ZrCl ₂		Pn ZrCpMeCl	
触媒のMw	g/mol	483	483	392	392	483	483	392	392
Al/Me	mol/mol	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
触媒の量 (mg)	mg	2.5	2.5	4.5	4.5				
触媒の量 (mmol)	mmol	0.005	0.005	0.011	0.011	0.0037	0.0037	0.0046	0.0046
MAOの量 (gram)	g	1.025	1.025	2.272	2.272				
MAOの量 (ml)	ml	1.14	1.14	2.52	2.52				
固体触媒量	mg					1800	1800	1800	1800
重合		ホモポリマー	コポリマー	ホモポリマー	コポリマー	ホモポリマー	コポリマー	ホモポリマー	コポリマー
温度	°C	80	80	80	80	80	80	80	80
全圧	barg	7.8	8.8	7.8	8.8	7.8	8.8	7.8	8.8
溶媒		ヘキサン	ヘキサン	ヘキサン	ヘキサン	ヘキサン	ヘキサン	ヘキサン	ヘキサン
溶媒の分圧	barg	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
溶媒の量	ml	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
攪拌速度	rpm	270	270	270	270	270	270	270	270
エチレンの分圧	barg	5	6	5	6	5	6	5	6
水素(C2中)	ppm	2350	0	4000	0	2280	0	3720	0
モノマーの種類		-	1-ブテン	-	1-ブテン	-	1-ブテン	-	1-ヘキセン
モノマー総量	ml	0	36	0	56	0	28	0	25
稼働時間	min	22	29	15	26	15	14	15	40
反応器分割率	w%	50	50	50	50	50	50	50	50
収率	g	180	180	220	220	80	80	70	70
活性 (mol*h)	kg PE/mol 金属 _h	94844	71950	76658	44226	85900	92000	61000	22900
全活性 (mol*h)	kg PE/mol 金属 _h		81826		56091		88800		33300
生産性 (kg PE/mol 金属)	kg PE/mol 金属	34776	34776	19164	19164	21500	21500	15200	15200

【表 3】

表 1 の続き

全生産性 (kg PE/mol金 属)	kg PE/mol金属		69552		38329		42900		30500
ポリマーの分析									
密度	kg/dm ³		954.5		954.9		952.1		953.9
MFR2.16		250	2.9	250	1.0	260	0.38	200	0.47
MFR5			9.7		2.7		1.7		1.3
eta0.05			4582		8607				
eta200			535		585				
PI			1.3		3				
Mw			114200		110400		128233		170000
Mn			10900		7300		11867		13160
MWD			10.5		15.1		10.8		13.1
d10	μm		27		34		98		31
d50	μm		195		277		165		105
d90	μm		654		863		291		321
かさ密度(BD)	g/dm ³		270		270		340		240
溶融温度	℃		132.5		132		132.5		132
結晶化温度	℃		118		115.6		117.7		116.5
融合熱	J/g		216		222		221		217
結晶化度	%		74.5		76				
ゲル試験(圧縮プレート)			非常に均一		非常に均一		不均一なゲ ル		
灰分含量	wtpm		750		800		6930		12200

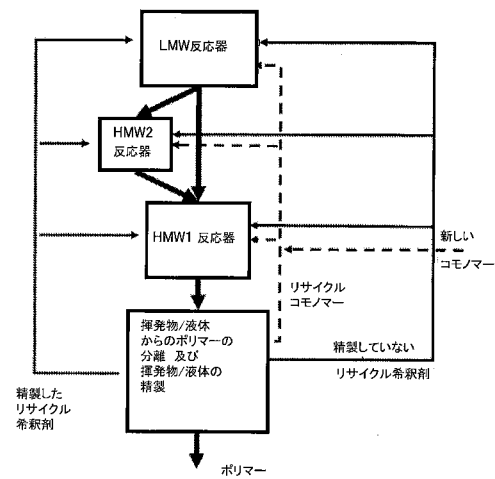
10

20

30

40

【 図 1 】



【 図 2 】

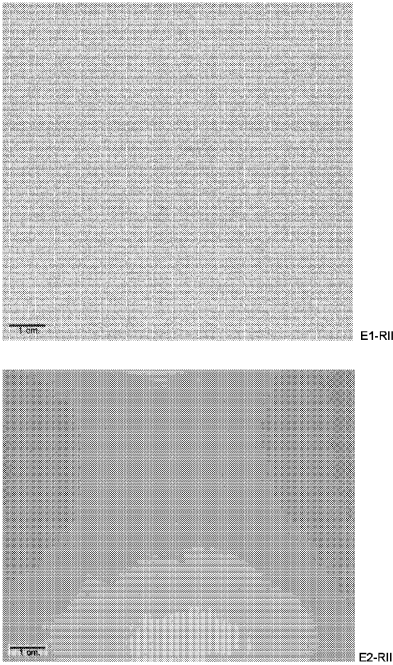


Figure 2

【 図 3 】

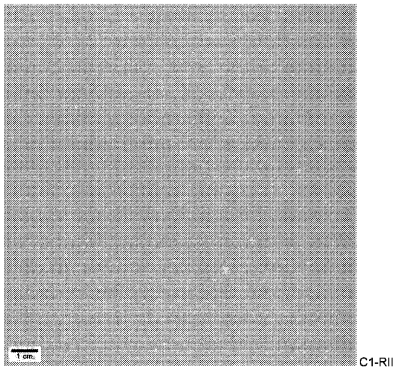


Figure 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/GB2017/051892

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F210/16 C08F2/00 C08F4/6592
ADD.

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

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS 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 2012/041149 A1 (SHIN DAEHO [KR] ET AL) 16 February 2012 (2012-02-16) examples 1-11; tables 1-1,1-2 paragraph [0054] paragraph [0057] paragraph [0072] paragraph [0147]	1,2,4, 16-22, 24-27, 29,30,35
A	----- WO 2012/112259 A2 (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC [US]; TSE MUN FU [US]; JIANG PEIJUN [US]) 23 August 2012 (2012-08-23) example 8; table 3 example 11; table 3b -----	1-35

☐ 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 application or patent 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

5 October 2017

Date of mailing of the international search report

07/12/2017

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

Gamb, Véronique

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/GB2017/051892

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-35

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/GB2017/051892

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-35

Process to prepare a multimodal polyethylene comprising: (i) polymerising ethylene (and optionally an olefin comonomer) in a 1st stage to produce a 1st ethylene polymer; and (ii) polymerising ethylene (and optionally an olefin comonomer), in the presence of said 1st polymer, in a second stage, wherein said 1st and 2nd stages are carried out in the presence of an unsupported metallocene catalyst, which is a complex of a 4-10 metal having at least two ligands, wherein at least one of the ligands is persubstituted and comprises a delocalised pi system of electrons, each polymerisation stage produces at least 5 wt% of said multimodal polyethylene, and said multimodal PE has a multimodal MWD, a Mw of at least 50,000 g/mol and a bulk density of at least 250 g/dm³.

2. claims: 36-39

A metallocene multimodal polyethylene comprising: i) a multimodal MWD; ii) a Mw of at least 50,000 g/mol; iii) a MFR2 of less than 3 g/10 min (more preferably less than 0.2 g/10min); iv) a MFR5 of less than 10 g/10 min (more preferably less than 1 g/10min); v) a bulk density of at least 250 g/dm³; and vi) an ash content of less than 800 ppm wt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2017/051892

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012041149 A1	16-02-2012	CA 2729585 A1	18-03-2010
		CN 102083870 A	01-06-2011
		EP 2324067 A2	25-05-2011
		JP 5550192 B2	16-07-2014
		JP 2012502161 A	26-01-2012
		KR 20100031461 A	22-03-2010
		RU 2010154640 A	20-10-2012
		TW 201030026 A	16-08-2010
		US 2010120981 A1	13-05-2010
		US 2012041149 A1	16-02-2012
		WO 2010030145 A2	18-03-2010

WO 2012112259 A2	23-08-2012	CN 103339187 A	02-10-2013
		EP 2675844 A2	25-12-2013
		JP 2014505155 A	27-02-2014
		WO 2012112259 A2	23-08-2012

フロントページの続き

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

(72)発明者 モルテン・ルンドクイスト

ノルウェー・３９６０・スタテレ・アスダルシュトランド・２９１

(72)発明者 ヤルモ・リンドルース

ノルウェー・３９６０・スタテレ・アスダルシュトランド・２９１

(72)発明者 ダーモット・オヘア

イギリス・OX1・3TA・オックスフォードシャー・オックスフォード・マンズフィールド・ロード・１２・ユニバーシティー・オブ・オックスフォード・ケミストリー・リサーチ・ラボラトリー

(72)発明者 ジャン・シャルル・ピュッフェ

イギリス・OX1・3TA・オックスフォードシャー・オックスフォード・マンズフィールド・ロード・１２・ユニバーシティー・オブ・オックスフォード・ケミストリー・リサーチ・ラボラトリー

(72)発明者 ゴー・ターナー

イギリス・OX1・3TA・オックスフォードシャー・オックスフォード・マンズフィールド・ロード・１２・ユニバーシティー・オブ・オックスフォード・ケミストリー・リサーチ・ラボラトリー

(72)発明者 ダンカン・フレーザー

イギリス・OX1・3TA・オックスフォードシャー・オックスフォード・マンズフィールド・ロード・１２・ユニバーシティー・オブ・オックスフォード・ケミストリー・リサーチ・ラボラトリー

Fターム(参考) 4J011 AA04 AA08 DA04 DB13

4J100 AA02P AA03Q AA04Q AA07Q AA16Q AA17Q AA19Q CA01 CA04 DA01
DA04 DA06 DA07 DA14 DA15 DA16 DA24 DA42 EA05 FA10
FA19 FA34 GC26 JA00

4J128 AA01 AB00 AC28 AD06 AD11 AD13 BA00A BA01B BB00A BB01B
BC25B EA02 EA03 EB02 EB03 EC01 EC02 ED01 ED03 ED04
ED09 EE01 EE03 EE09 EF01 EF03 EF06 FA02 FA07 FA09
GA01 GA05 GA06 GA08 GA09 GA18 GA19 GA24