

(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2016-510835

(P2016-510835A)

(43) 公表日 平成28年4月11日 (2016.4.11)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C O 8 F 4/654 (2006.01)	C O 8 F 4/654	4 J 1 2 8
C O 8 F 10/00 (2006.01)	C O 8 F 10/00 5 1 0	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 50 頁)

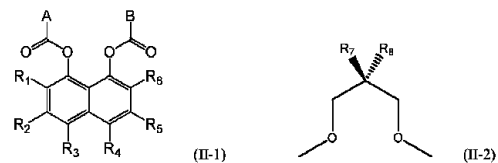
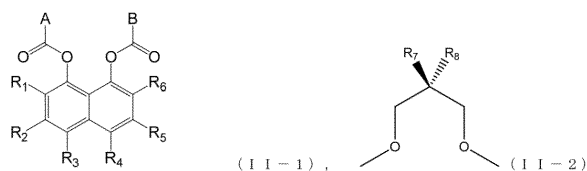
(21) 出願番号	特願2016-500557 (P2016-500557)	(71) 出願人	505470786 ビーエーエスエフ コーポレーション アメリカ合衆国、ニュージャージー州、 7 9 3 2、フローラム パーク、パーク アヴェニュー、1 0 0
(86) (22) 出願日	平成26年3月3日 (2014.3.3)	(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聡明
(85) 翻訳文提出日	平成27年11月16日 (2015.11.16)	(72) 発明者	チャン, マイ アメリカ合衆国、7 7 0 6 2 テキサス州 、ヒューストン、オーチャード カントリ ー レーン 1 8 2 7
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/019961	F ターム (参考)	4J128 AA03 AB03 AC05 AC15 BA00A BA02B BB00A BB01B BC15B BC36B CA16A CB30A CB45A EA01 EB04 EC01 FA01 FA09 GA05 GA21 最終頁に続く
(87) 国際公開番号	W02014/149628		
(87) 国際公開日	平成26年9月25日 (2014.9.25)		
(31) 優先権主張番号	13/840, 182		
(32) 優先日	平成25年3月15日 (2013.3.15)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 1-オレフィン重合触媒のための混合内部供与体構造

(57) 【要約】

チタン、マグネシウム、ハロゲン及び式 (I I - 1) の少なくとも1つの1, 8ナフチルジエステル化合物及び式 (I I - 2) の少なくとも1つの3, 3-ビス(メトキシメチル)アルカンを含む内部電子供与体化合物の組み合わせを含む固体触媒成分が開示される:

【化 1】



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、A 及び B は、本明細書において記述される。また、触媒固体成分、有機アルミニウム化合物及び有機ケイ素化合物を含む触媒系が考察される。この開示は、固体触媒成分及び触媒系を作製する方法及び触媒系を使用してアルファオレフィンを重合する、または共重合する方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィン重合における使用のための固体触媒成分であって：

チタン、

マグネシウム、

ハロゲン及び

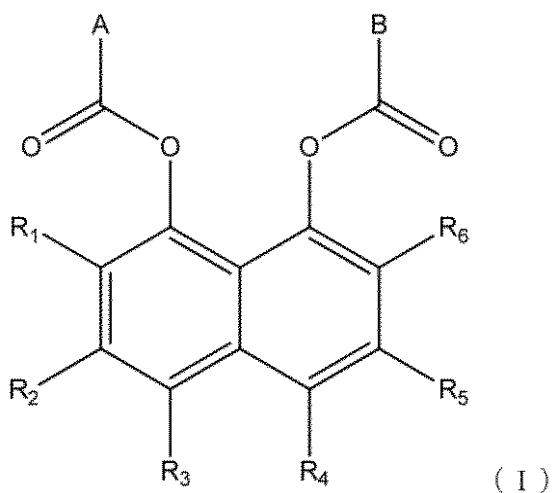
内部電子供与体化合物の組み合わせ、

を含み、

前記内部電子供与体化合物の組み合わせは、化学式 (I) によって表される少なくとも 1 つの 1, 8 - ナフチルジエステル化合物：

10

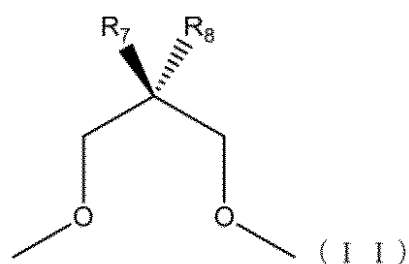
【化 1】



20

及び化学式 (II) によって表される少なくとも 1 つの 3, 3 - ビス (メトキシメチル) アルカン化合物：

【化 2】



30

を含み、

式中

$R_1 - R_6$ は、独立して各々水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{10}$ シクロアルキル - アルキル、 $C_5 - C_{20}$ アルキル - シクロアルキル、フェニル、 $C_7 - C_{10}$ アルキルアリールまたは $C_7 - C_{18}$ アリールアルキルラジカルであり；

40

A 及び B は、同一または異なり、3 ~ 20 炭素原子を有する置換または非置換のヒドロカルビルラジカルであり；及び、

R_7 及び R_8 は、同一または異なり、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖状または分枝アルキル、 $C_5 - C_{20}$ アルキル - シクロアルキルまたは $C_5 - C_{20}$ シクロアルキル - アルキルラジカルである、

前記固体触媒成分。

【請求項 2】

少なくとも 1 つのチタン - ハロゲン結合を有するチタン化合物及びハロゲン化マグネシウム結晶格子上に支持された内部電子供与体化合物の組み合わせを含む、請求項 1 に記載

50

の固体触媒成分。

【請求項 3】

少なくとも 1 つのチタン - ハロゲン結合を有するチタン化合物及び二塩化マグネシウム結晶格子に支持された内部電子供与体化合物の組み合わせを含む、請求項 1 に記載の固体触媒成分。

【請求項 4】

チタン化合物は、 $TiCl_4$ または $TiCl_3$ である、請求項 2 または 3 に記載の固体触媒成分。

【請求項 5】

オレフィン重合における使用のための固体触媒成分であって：

10

チタン化合物の反応生成物、

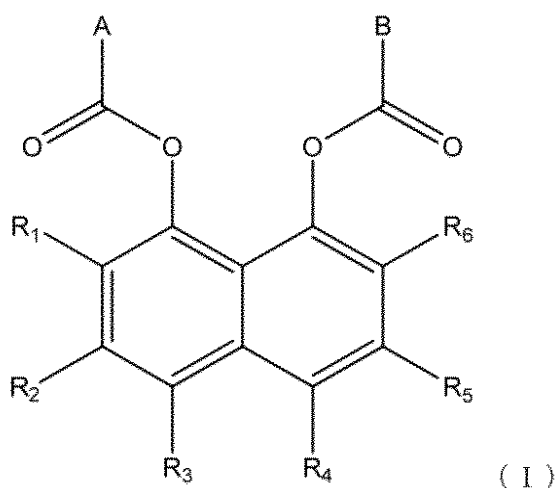
マグネシウム化合物及び

内部電子供与体化合物の組み合わせ

を含み、

前記内部電子供与体化合物の組み合わせは、化学式 (I) によって表される少なくとも 1 つの 1, 8 - ナフチルジエステル化合物：

【化 3】

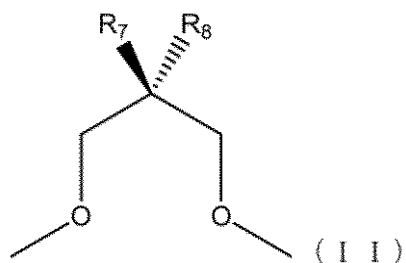


20

30

及び化学式 (II) によって表される少なくとも 1 つの 3, 3 - ビス (メトキシメチル) アルカン化合物：

【化 4】



40

を含み、

式中

$R_1 - R_6$ は、独立してそれぞれ水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{10}$ シクロアルキル - アルキル、 $C_5 - C_{20}$ アルキル - シクロアルキル、フェニル、 $C_7 - C_{10}$ アルキルアリアルまたは $C_7 - C_{18}$ アリアルアルキルラジカルであり；

A 及び B は、同一または異なり、3 ~ 20 炭素原子を有する置換または非置換のヒドロカルビルラジカルであり；及び、

R_7 及び R_8 は、同一または異なり、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C$

50

²⁰ アルキル - シクロアルキルまたは $C_5 - C_{20}$ シクロアルキル - アルキルラジカルである、
前記固体触媒成分。

【請求項 6】

式 (I) の前記 1, 8 - ナフチルジエステル化合物は、
 ナフタレン - 8 - ジイルジシクロヘキサンカルボキシラート、
 ナフタレン - 1, 8 - ジイルジ - 2 - メチルシクロヘキサンカルボキシラート、
 ナフタレン - 1, 8 - ジイルジ - 3 - メチルシクロヘキサンカルボキシラート、
 ナフタレン - 1, 8 - ジイルジ - 4 - メチルシクロヘキサンカルボキシラート、
 ナフタレン - 1, 8 - ジイルジシクロヘキサ - 1 - エンカルボキシラート、
 ナフタレン - 1, 8 - ジイルジシクロヘキサ - 2 - エンカルボキシラート、
 ナフタレン - 1, 8 - ジイルジシクロヘキサ - 3 - エンカルボキシラート、
 8 - (シクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベンゾアート、
 8 - (2 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベンゾアート、
 8 - (3 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベンゾアート、
 8 - (4 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベンゾアート、
 8 - (2 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2 - メチル
 ベンゾアート、
 8 - (3 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2 - メチル
 ベンゾアート、
 8 - (4 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2 - メチル
 ベンゾアート、
 8 - (2 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3 - メチル
 ベンゾアート、
 8 - (3 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3 - メチル
 ベンゾアート、
 8 - (4 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3 - メチル
 ベンゾアート、
 8 - (2 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4 - メチル
 ベンゾアート、
 8 - (3 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4 - メチル
 ベンゾアート及び
 8 - (4 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4 - メチル
 ベンゾアート
 からなる群より選択される、請求項 1 または 5 に記載の固体触媒成分。

【請求項 7】

式 (I) の 1, 8 - ナフチルジエステル化合物は、
 8 - (シクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベンゾアート
 、
 8 - (シクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベンゾアート
 、
 8 - (シクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベンゾアート
 、
 8 - (シクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2 - メチルベ
 ンゾアート、
 8 - (シクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2 - メチルベ
 ンゾアート、

8 - (3 - メチルシクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2
- メチルベンゾアート、

- 8 - (3 - メチルシクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3
- メチルベンゾアート、
- 8 - (3 - メチルシクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3
- メチルベンゾアート、
- 8 - (3 - メチルシクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3
- メチルベンゾアート、
- 8 - (3 - メチルシクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4
- メチルベンゾアート、
- 8 - (3 - メチルシクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4
- メチルベンゾアート、
- 8 - (3 - メチルシクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4
- メチルベンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベ
ンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベ
ンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベ
ンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2
- メチルベンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2
- メチルベンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2
- メチルベンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3
- メチルベンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3
- メチルベンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3
- メチルベンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4
- メチルベンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4
- メチルベンゾアート及び
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4
- メチルベンゾアート、

からなる群より選択される請求項 1 または 5 に記載の固体触媒成分。

【請求項 8】

R₇ 及び R₈ の少なくとも 1 つが、C₁ - C₂₀ 直鎖または分枝アルキルラジカルである請求項 1 または 5 に記載の固体触媒成分。

【請求項 9】

R₇ 及び R₈ の少なくとも 1 つが、C₁ - C₂₀ 直鎖または分枝アルキル、C₅ - C₁₀ シクロアルキル - アルキルまたは C₅ - C₂₀ アルキル - シクロアルキルラジカルである、請求項 1 または 5 に記載の固体触媒成分。

【請求項 10】

化学式 (I I) によって表される少なくとも 1 つの 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) アルカン化合物は、

- 1 , 3 - ジメトキシ - 2 , 2 - ジメチルプロパン ;
- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルブタン ;
- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルペンタン ;

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルヘキサン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルヘプタン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルオクタン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルノナン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルデカン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルウンデカン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルドデカン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルテトラデカン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルヘキサデカン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルオクタデカン ;	10
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルイコサン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルドコサン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 3 - ジメチルブタン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 4 - ジメチルペンタン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 5 - ジメチルヘキサン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 6 - ジメチルヘプタン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 7 - ジメチルオクタン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 8 - ジメチルノナン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 9 - ジメチルデカン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 10 - ジメチルウンデカン ;	20
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 11 - ジメチルドデカン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 13 - ジメチルテトラデカン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 15 - ジメチルヘキサデカン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 17 - ジメチルオクタデカン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 19 - ジメチルイコサン ;	
1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 21 - ジメチルドコサン ;	
3 , 3 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 4 - ジメチルペンタン ;	
3 , 3 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 5 - ジメチルヘキサン ;	
3 , 3 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 6 - ジメチルヘプタン ;	
3 , 3 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 7 - ジメチルオクタン ;	30
5 , 5 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 9 - ジメチルデカン ;	
4 , 4 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 6 - ジメチルヘプタン ;	
4 , 4 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 7 - ジメチルオクタン ;	
4 , 4 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 8 - ジメチルノナン ;	
5 , 5 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 8 - ジメチルノナン ;	
6 , 6 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 10 - ジメチルウンデカン ;	
3 , 3 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルペンタン ;	
4 , 4 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルヘキサン ;	
5 , 5 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルヘプタン ;	
6 , 6 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルオクタン ;	40
6 , 6 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルデカン ;	
4 , 4 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルヘプタン ;	
5 , 5 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルオクタン ;	
6 , 6 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルノナン ;	
5 , 5 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルノナン ;	
6 , 6 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルウンデカン ;	
3 , 3 - ビス (メトキシメチル) ペンタン ;	
3 , 3 - ビス (メトキシメチル) ヘキサン ;	
3 , 3 - ビス (メトキシメチル) ヘプタン ;	
3 , 3 - ビス (メトキシメチル) オクタン ;	50

5, 5 - ビス (メトキシメチル) デカン ;
 4, 4 - ビス (メトキシメチル) ヘプタン ;
 4, 4 - ビス (メトキシメチル) オクタン ;
 4, 4 - ビス (メトキシメチル) ノナン ;
 5, 5 - ビス (メトキシメチル) ノナン ;
 6, 6 - ビス (メトキシメチル) ウンデカン ;
 (1, 3 - ジメトキシ - 2 - メチルプロパン - 2 - イル) シクロヘキサン ;
 (3 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルプロピル) シクロヘキサン
 1 - (3 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルプロピル) - 4 - メチルシ
 クロヘキサン ;
 1 - (1, 3 - ジメトキシ - 2 - メチルプロパン - 2 - イル) - 4 - メチルシクロヘキ
 サン ;
 (1, 3 - ジメトキシ - 2 - メチルプロパン - 2 - イル) シクロペンタン ; 及び
 1 - (1, 3 - ジメトキシ - 2 - メチルプロパン - 2 - イル) - 3 - メチルシクロペンタ
 ン

からなる群より選択される、請求項 1 または 5 に記載の固体触媒成分。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示の実施形態は、オレフィン重合のための固体触媒成分に関する。特に、固体触媒成分は、チタン、マグネシウム、ハロゲンならびに少なくとも 1 つの 1, 8 - ナフチルジエステル化合物及び少なくとも 1 つの 3, 3 - ビス (メトキシメチル) アルカン化合物を含む内部電子供与体化合物の組み合わせを含む。1, 8 - ナフチルジエステル化合物は、ナフタレン - 1, 8 - ジイルジシクロアルカンカルボキシラート誘導体及び 8 - (シクロアルケンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベンゾアート誘導体を含む。本開示の実施形態は、固体触媒成分を含む触媒系、固体触媒成分及び触媒系を作製する方法ならびに触媒系を使用してアルファ - オレフィンを重合する、または共重合する方法に、さらに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィンは、単純なオレフィンに由来する重合体のクラスである。ポリオレフィンを作製する公知の方法は、チーグラナーナッタ重合触媒の使用を含む。これらの触媒は、遷移金属ハライドを使用してビニルモノマーを重合させてアイソタクチック立体化学配置で重合体を提供する。

【0003】

基本的に、2 つのタイプのチーグラナーナッタ触媒系が、オレフィンの重合または共重合のために通常の方法において使用される。第 1 のものは、その最も広い定義において、たとえば塩化ジエチルアルミニウム (DEAC) などの Al - 化合物と組み合わせで使用される、Al - アルキルでの $TiCl_4$ の還元によって得られる $TiCl_3$ に基づいた触媒成分を含む。アイソタクチシティの用語における重合体の適度の特性にもかかわらず、触媒は、非常に低い活性によって特徴づけられ、これが重合体における大量の触媒残渣の存在を生じさせる。

【0004】

第 2 のタイプの触媒系は、チタン化合物及び内部電子供与体化合物が支持されるマグネシウムジハライドによって構成される固体触媒成分を含む。アイソタクチックポリマー生成物について高い選択性を維持するために、多様な内部電子供与体化合物を触媒合成の間に添加しなければならない。従来は、より高い重合体の結晶化度が必要とされる場合、外部の供与体化合物も重合反応の間に添加される。内部及び外部の両方の電子供与体化合物は、触媒成分の欠くことのできない組成物になる。

【0005】

10

20

30

40

50

過去 30 年の間に、オレフィン重合反応におけるより高い活性及びこれらが生成する重合体における結晶性のアイソタクチック画分のより高い含量をもたらす多数の支持されたチーグラナッタ触媒が開発されてきた。内部及び外部の電子供与体化合物の開発により、ポリオレフィン触媒系が持続的に刷新されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

以下は、本発明のいくつかの態様の基本的理解を提供するため簡略概要を示す。この概要は、本発明の広範な概要でない。また、これは、本発明の鍵または重要な要素を特定することも、本発明の範囲を描写することも意図しない。むしろ、この概要の唯一の目的は、簡略化した形態で本発明のいくつかの概念を示すことである。

10

【0007】

本開示は、オレフィン重合における使用のための固体触媒成分、固体触媒成分を含むオレフィン重合触媒系、固体触媒成分及び触媒系を作製する方法、ならびに触媒系の使用を含むオレフィンを重合させ、及び共重合する方法を提供する。固体触媒成分はチタン、マグネシウム、ハロゲンならびに少なくとも 1 つの 1, 8 - ナフチルジエステル化合物及び少なくとも 1 つの 3, 3 - ビス(メトキシメチル)アルカン化合物を含む内部電子供与体化合物の組み合わせを含む。1, 8 - ナフチルジエステル化合物は、ナフタレン - 1, 8 - ジイルジシクロアルカンカルボキシラート誘導体、ナフタレン - 1, 8 - ジイルジシクロアルケンカルボキシラート誘導体、8 - (シクロアルカンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イルベンゾアート誘導体及び 8 - (シクロアルケンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イルベンゾアート誘導体を含む。触媒系は、固体触媒成分、有機アルミニウム化合物及び有機ケイ素化合物を含むことができる。固体触媒成分は、マグネシウム化合物及びチタン化合物を少なくとも 1 つの 1, 8 - ナフチルジエステル化合物及び / または 3, 3 - ビス(メトキシメチル)アルカン化合物を含む内部電子供与体化合物の組み合わせと接触させることによって作製することができる。オレフィンを重合する、または共重合する方法は、オレフィンを、固体触媒成分、有機アルミニウム化合物及び有機ケイ素化合物を含む触媒系と接触させることを含む。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

ある実施形態において、オレフィン重合における使用のための：

チタン、

マグネシウム、

ハロゲン及び

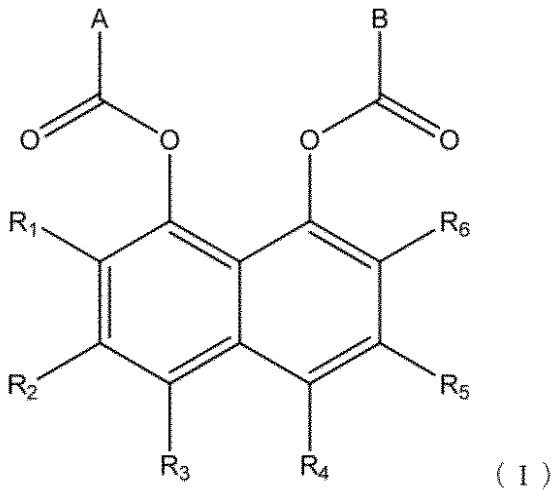
内部電子供与体化合物の組み合わせ、

を含む固体触媒成分を開示してあり、

前記内部電子供与体化合物の組み合わせは、化学式 (I) によって表される少なくとも 1 つの 1, 8 - ナフチルジエステル化合物：

30

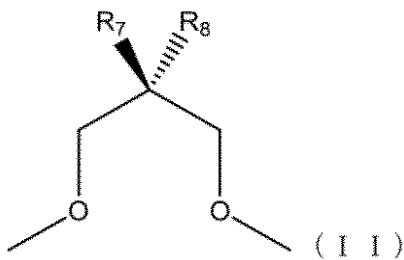
【化 1】



10

及び化学式 (I I) によって表される少なくとも 1 つの 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) アルカン化合物 :

【化 2】



20

を含み、

式中

$R_1 - R_6$ は、独立して各々水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{10}$ シクロアルキル - アルキル、 $C_5 - C_{20}$ アルキル - シクロアルキル、フェニル、 $C_7 - C_{10}$ アルキルアールまたは $C_7 - C_{18}$ アールアルキルラジカルであり；

30

A 及び B は、同一または異なり、3 ~ 20 炭素原子を有する置換または非置換のヒドロカルビルラジカルであり；及び、

R_7 及び R_8 は、同一または異なり、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖状または分枝アルキル、 $C_5 - C_{20}$ アルキル - シクロアルキルまたは $C_5 - C_{20}$ シクロアルキル - アルキルラジカルである。

【0009】

ある実施形態において、固体触媒成分は、少なくとも 1 つのチタン - ハロゲン結合を有するチタン化合物及びハロゲン化マグネシウム結晶格子上に支持された内部電子供与体化合物の組み合わせを含む。ある実施形態において、固体触媒成分は、少なくとも 1 つのチタン - ハロゲン結合を有するチタン化合物及び二塩化マグネシウム結晶格子上に支持された内部電子供与体化合物の組み合わせを含む。固体触媒成分の一実施形態において、チタン化合物は、 $TiCl_4$ または $TiCl_3$ である。

40

【0010】

ある実施形態において、オレフィン重合における使用のための：

チタン化合物の反応生成物、

マグネシウム化合物及び

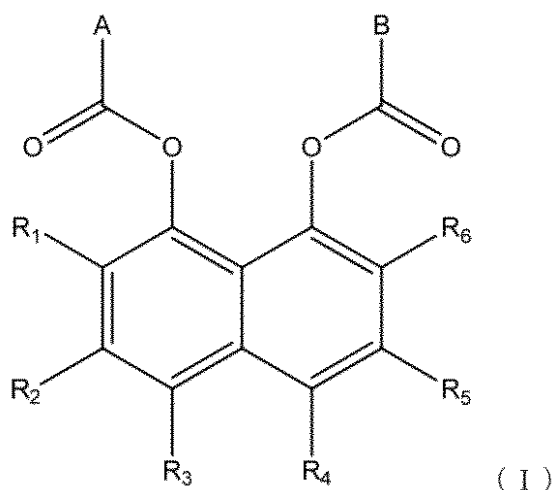
内部電子供与体化合物の組み合わせ

を含む固体触媒成分を開示してあり、

50

前記内部電子供与体化合物の組み合わせは、化学式 (I) によって表される少なくとも 1 つの 1 , 8 - ナフチルジエステル化合物 :

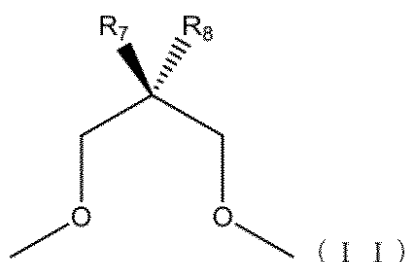
【化 3】



10

及び化学式 (I I) によって表される少なくとも 1 つの 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) アルカン化合物 :

【化 4】



20

を含み、
式中

$R_1 - R_6$ は、独立してそれぞれ水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{10}$ シクロアルキル - アルキル、 $C_5 - C_{20}$ アルキル - シクロアルキル、フェニル、 $C_7 - C_{10}$ アルキルアリールまたは $C_7 - C_{18}$ アリールアルキルラジカルであり ;

A 及び B は、同一または異なり、3 ~ 20 炭素原子を有する置換または非置換のヒドロカルビルラジカルであり ; 及び、

R_7 及び R_8 は、同一または異なり、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{20}$ アルキル - シクロアルキルまたは $C_5 - C_{20}$ シクロアルキル - アルキルラジカルである。固体触媒成分の一実施形態において、式 (I) の 1 , 8 - ナフチルジエステル化合物は、

ナフタレン - 8 - ジイルジシクロヘキサンカルボキシレート、
ナフタレン - 1 , 8 - ジイルジ - 2 - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、
ナフタレン - 1 , 8 - ジイルジ - 3 - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、
ナフタレン - 1 , 8 - ジイルジ - 4 - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、
ナフタレン - 1 , 8 - ジイルジシクロヘキサ - 1 - エンカルボキシレート、
ナフタレン - 1 , 8 - ジイルジシクロヘキサ - 2 - エンカルボキシレート、
ナフタレン - 1 , 8 - ジイルジシクロヘキサ - 3 - エンカルボキシレート、
8 - (シクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベンゾアート、
8 - (2 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベンゾアート、
ト、

40

8 - (3 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベンゾアール

50

ト、

8 - (4 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベンゾアート、

8 - (2 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2 - メチルベンゾアート、

8 - (3 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2 - メチルベンゾアート、

8 - (4 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2 - メチルベンゾアート、

8 - (2 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3 - メチルベンゾアート、 10

8 - (3 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3 - メチルベンゾアート、

8 - (4 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3 - メチルベンゾアート、

8 - (2 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4 - メチルベンゾアート、

8 - (3 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4 - メチルベンゾアート、及び

8 - (4 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4 - メチルベンゾアート 20

からなる群より選択される。

【 0 0 1 1 】

固体触媒成分の一実施形態において、式 (I) の 1 , 8 - ナフチルジエステル化合物は

、

8 - (シクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベンゾアート

、

8 - (シクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベンゾアート

、

8 - (シクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベンゾアート 30

、

8 - (シクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2 - メチルベンゾアート、

8 - (シクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2 - メチルベンゾアート、

8 - (シクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2 - メチルベンゾアート、

8 - (シクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3 - メチルベンゾアート、

8 - (シクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3 - メチルベンゾアート、 40

8 - (シクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3 - メチルベンゾアート、

8 - (シクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4 - メチルベンゾアート、

8 - (シクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4 - メチルベンゾアート、

8 - (シクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4 - メチルベンゾアート、

8 - (2 - メチルシクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベ 50

8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベ

50

ンゾアート、

8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベンゾアート、

8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2 - メチルベンゾアート、

8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2 - メチルベンゾアート、

8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2 - メチルベンゾアート、

8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3 - メチルベンゾアート、 10

8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3 - メチルベンゾアート、

8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3 - メチルベンゾアート、

8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4 - メチルベンゾアート、

8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4 - メチルベンゾアート、及び

8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4 - メチルベンゾアート、 20

からなる群より選択される。

【 0 0 1 2 】

固体触媒成分の一実施形態において、 R_7 及び R_8 の少なくとも 1 つは、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキルラジカルである。固体触媒成分の一実施形態において、 R_7 及び R_8 の少なくとも 1 つは、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{10}$ シクロアルキル - アルキルまたは $C_5 - C_{20}$ アルキル - シクロアルキルラジカルである。固体触媒成分の一実施形態において、化学式 (I I) によって表される少なくとも 1 つの 3 , 3

- ビス (メトキシメチル) アルカン化合物は、

1 , 3 - ジメトキシ - 2 , 2 - ジメチルプロパン ; 30

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルブタン ;

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルペンタン ;

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルヘキサン ;

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルヘプタン ;

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルオクタン ;

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルノナン ;

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルデカン ;

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルウンデカン ;

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルドデカン ;

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルテトラデカン ; 40

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルヘキサデカン ;

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルオクタデカン ;

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルイコサン ;

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルドコサン ;

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 3 - ジメチルブタン ;

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 4 - ジメチルペンタン ;

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 5 - ジメチルヘキサン ;

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 6 - ジメチルヘプタン ;

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 7 - ジメチルオクタン ;

1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 8 - ジメチルノナン ; 50

- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 9 - ジメチルデカン ;
- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 10 - ジメチルウンデカン ;
- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 11 - ジメチルドデカン ;
- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 13 - ジメチルテトラデカン ;
- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 15 - ジメチルヘキサデカン ;
- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 17 - ジメチルオクタデカン ;
- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 19 - ジメチルイコサン ;
- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 21 - ジメチルドコサン ;
- 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 4 - ジメチルペンタン ;
- 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 5 - ジメチルヘキサン ;
- 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 6 - ジメチルヘプタン ;
- 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 7 - ジメチルオクタン ;
- 5 , 5 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 9 - ジメチルデカン ;
- 4 , 4 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 6 - ジメチルヘプタン ;
- 4 , 4 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 7 - ジメチルオクタン ;
- 4 , 4 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 8 - ジメチルノナン ;
- 5 , 5 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 8 - ジメチルノナン ;
- 6 , 6 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 10 - ジメチルウンデカン ;
- 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルペンタン ;
- 4 , 4 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルヘキサン ;
- 5 , 5 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルヘプタン ;
- 6 , 6 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルオクタン ;
- 6 , 6 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルデカン ;
- 4 , 4 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルヘプタン ;
- 5 , 5 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルオクタン ;
- 6 , 6 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルノナン ;
- 5 , 5 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルノナン ;
- 6 , 6 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルウンデカン ;
- 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) ペンタン ;
- 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) ヘキサン ;
- 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) ヘプタン ;
- 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) オクタン ;
- 5 , 5 - ビス (メトキシメチル) デカン ;
- 4 , 4 - ビス (メトキシメチル) ヘプタン ;
- 4 , 4 - ビス (メトキシメチル) オクタン ;
- 4 , 4 - ビス (メトキシメチル) ノナン ;
- 5 , 5 - ビス (メトキシメチル) ノナン ;
- 6 , 6 - ビス (メトキシメチル) ウンデカン ;
- (1 , 3 - ジメトキシ - 2 - メチルプロパン - 2 - イル) シクロヘキサン ;
- (3 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルプロピル) シクロヘキサン
- 1 - (3 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルプロピル) - 4 - メチルシクロヘキサン ;
- 1 - (1 , 3 - ジメトキシ - 2 - メチルプロパン - 2 - イル) - 4 - メチルシクロヘキサン ;
- (1 , 3 - ジメトキシ - 2 - メチルプロパン - 2 - イル) シクロペンタン ; 及び、
- 1 - (1 , 3 - ジメトキシ - 2 - メチルプロパン - 2 - イル) - 3 - メチルシクロペンタン、
- からなる群より選択される。

【 0 0 1 3 】

ある実施形態において、固体触媒成分は、約 10 ~ 約 1 , 000 m² / g の間の表面積

10

20

30

40

50

域 (B . E . T . 法による) を有する。

【 0 0 1 4 】

ある実施形態において、

(i) 上記の固体触媒成分、

(i i) 有機アルミニウム化合物；及び、

(i i i) 有機ケイ素化合物

を含むオレフィン重合における使用のための触媒系が開示してある。

【 0 0 1 5 】

固体触媒系の一実施形態において、有機アルミニウム化合物は、アルキルアルミニウム化合物である。固体触媒系の一実施形態において、アルキルアルミニウム化合物は、トリアルキルアルミニウム化合物である。固体触媒系の一実施形態において、トリアルキルアルミニウム化合物は、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム及びトリ - n - オクチルアルミニウムからなる群より選択される。

10

【 0 0 1 6 】

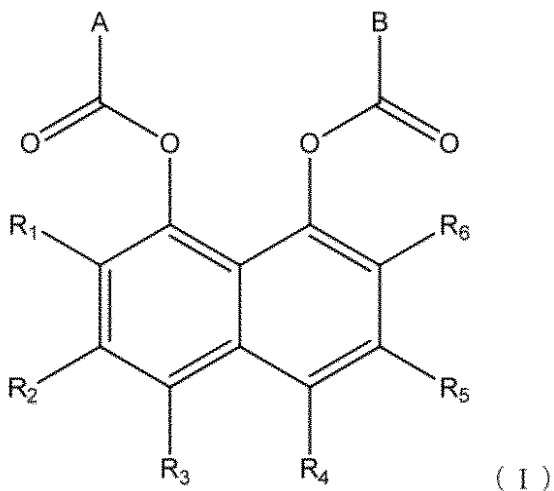
触媒系のための固体触媒成分を作製する方法を開示してある。ある実施形態において、固体触媒成分を作製する方法は：マグネシウム化合物及びチタン化合物を内部電子化合物の組み合わせと接触させること、

を含み、

前記内部電子化合物の組み合わせは、化学式 (I) によって表される少なくとも 1 つの 1 , 8 - ナフチルジエステル化合物：

20

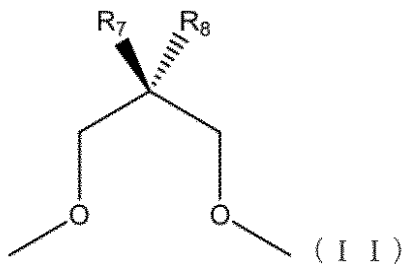
【 化 5 】



30

及び化学式 (I I) によって表される少なくとも 1 つの 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) アルカン化合物：

【 化 6 】



40

を含み、

式中

$R_1 - R_6$ は、独立してそれぞれ水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{10}$ シクロアルキル - アルキル、 $C_5 - C_{20}$ アルキル - シクロアルキル、フェニル、 $C_7 - C_{10}$ アルキルアリール、または $C_7 - C_{18}$ アリールアルキルラジカ

50

ルであり；

A 及び B は、同一または異なり、3 ～ 20 炭素原子を有する置換または非置換のヒドロカルビルラジカルであり；及び、

R₇ 及び R₈ は、同一または異なり、C₁ - C₂₀ 直鎖または分枝アルキル、C₅ - C₂₀ アルキル - シクロアルキルまたは C₅ - C₂₀ シクロアルキル - アルキルラジカルである。

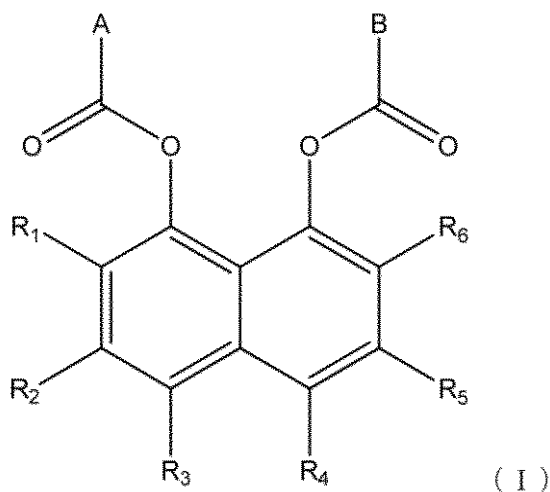
【0017】

固体触媒成分を作製する方法の一実施形態において、式 (I) の 1, 8 - ナフチルジエステル化合物は、ナフタレン - 1, 8 - ジイルジシクロアルカンカルボキシラート誘導体、ナフタレン - 1, 8 - ジイルジシクロアルケンカルボキシラート誘導体、8 - (シクロアルカンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベンゾアート誘導体及び 8 - (シクロアルケンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベンゾアート誘導体からなる群より選択される。

【0018】

ある実施形態において、固体触媒成分を作製する方法は、マグネシウム化合物及びチタン化合物をさらなる内部電子供与体化合物と接触させることを含み、前記さらなる内部電子化合物は、化学式 (I) によって表される少なくとも 1 つの 1, 8 - ナフチルジエステル化合物：

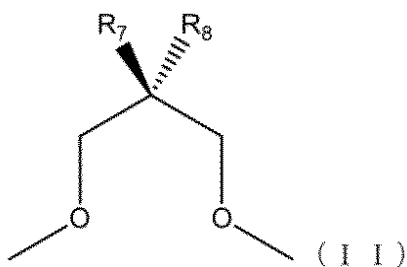
【化 7】



または

化学式 (II) によって表される少なくとも 1 つの 3, 3 - ビス (メトキシメチル) アルカン化合物：

【化 8】



を含み、

式中

R₁ - R₆ は、独立してそれぞれ水素、ハロゲン、C₁ - C₂₀ 直鎖または分枝アルキル、C₅ - C₁₀ シクロアルキル - アルキル、C₅ - C₂₀ アルキル - シクロアルキル、フェニル、C₇ - C₁₀ アルキルアールまたは C₇ - C₁₈ アリールアルキルラジカル

であり；

A 及び B は、同一または異なり、3 ~ 20 炭素原子を有する置換または非置換のヒドロカルビルラジカルであり；及び、

R₇ 及び R₈ は、同一または異なり、C₁ - C₂₀ 直鎖または分枝アルキル、C₅ - C₂₀ アルキル - シクロアルキルまたは C₅ - C₂₀ シクロアルキル - アルキルラジカルである。

【0019】

オレフィン単量体を重合する、または共重合するためのプロセスを開示してある。一実施形態において、オレフィン単量体を重合する、または共重合する方法は：

(i) 上記の考察に従って触媒系を提供する工程、

(ii) 触媒系の存在下においてオレフィン単量体を重合し、または共重合して重合体または共重合体を形成する工程；及び、

(iii) 重合体または共重合体を回収する工程を含む。

【0020】

オレフィン単量体を重合する、または共重合する方法の一実施形態において、オレフィン単量体は、エチレン、プロピレン、1 - ブチレン、1 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘキセン及び1 - オクテンからなる群より選択される。

【0021】

以下の記述及び添付の図面は、本発明の実施形態の特定の例示的態様及び実施態様を詳述する。しかし、これらは、本発明の原理が使用され得る種々の方法のほんの数例を示す。本発明のその他の目的、利点及び新規の特徴は、図面と合わせて考慮されたときに、本発明の実施形態の以下詳細な説明から明らかになるだろう。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明の1つの態様に従ったオレフィン重合系の高レベル概略図である。

【図2】本発明の1つの態様に従ったオレフィン重合反応器の概略図である。

【図3】本発明の1つの態様に従った衝撃共重合体を作製するための系の高レベル概略図である。

【0023】

図面は、例示であり、本明細書に提供された請求項及び実施形態を限定するものとして解釈されるべきでない。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本開示の一実施形態は、オレフィン重合にチタン、マグネシウム、ハロゲンならびに少なくとも1つの1, 8 - ナフチルジエステル化合物及び少なくとも1つの3, 3 - ビス(メトキシメチル)アルカン化合物を含む内部電子供与体化合物の組み合わせを含む固体触媒成分；固体触媒成分、有機アルミニウム及び有機ケイ素を含むオレフィン重合触媒系；固体触媒成分及び触媒系を作製する方法；及び触媒系を使用してオレフィンを重合する、または共重合する方法に関する。

【0025】

ある態様は、チタン、マグネシウム、ハロゲンならびに少なくとも1つの1, 8 - ナフチルジエステル化合物及び少なくとも1つの3, 3 - ビス(メトキシメチル)アルカン化合物を含む内部電子供与体化合物の組み合わせを含む固体触媒成分を含む。1, 8 - ナフチルジエステル化合物は、ナフタレン - 1, 8 - ジイルジシクロアルカンカルボキシラート誘導体、ナフタレン - 1, 8 - ジイルジシクロアルケンカルボキシラート誘導体、1, 8 - (シクロアルカンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イルベンゾアート誘導体及びナフタレン - 1, 8 - ジイルジシクロアルケンカルボキシラート誘導体を含む。特に、固体触媒成分は、少なくとも1つのチタン - ハロゲン結合を有するチタン化合物及びハロゲン化マグネシウム結晶格子上に支持された少なくとも1つの1, 8 - ナフチルジエステル

10

20

30

40

50

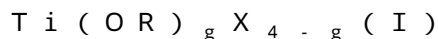
化合物及び少なくとも1つの3, 3 - ビス(メトキシメチル)アルカン化合物を含む内部電子供与体化合物の組み合わせを含む。チタン化合物は、 $TiCl_4$ または $TiCl_3$ である。一実施形態において、ハロゲン化マグネシウム結晶格子は、二塩化マグネシウム結晶格子であり、これはチーグラナッタ触媒のための支持体として特許文献から広く公知である。

【0026】

少なくとも1つの1, 8 - ナフチルジエステル化合物及び少なくとも1つの3, 3 - ビス(メトキシメチル)アルカン化合物を含む内部電子供与体化合物の組み合わせの使用は、高い/改善された触媒活性、高い/改善された水素反応、キシレン可溶性値によって測定される所望の/制御可能な結晶化度及びメルトフローインデックスによって測定される所望の/制御可能な分子量をもつポリオレフィンを生成する能力及び同様のものなどの、生じる触媒の性能特徴を改善するために寄与する。混合内部供与体の組み合わせは、米国特許第8, 318, 626号などの参照に開示されている。しかし、今回記述した内部電子供与体化合物の組み合わせは、非常に高い結晶化度をもち、及び1.0を下回るXSをもつPPを生成することができる。触媒表面上に結合された2つの供与体構造間の相乗効果により、高度にアイソタクチックなポリプロピレン鎖の形成に好ましい活性部位を生じる。

【0027】

本開示の一実施形態の固体触媒成分は、チタン化合物、マグネシウム化合物、ならびに少なくとも1つの1, 8 - ナフチルジエステル化合物及び少なくとも1つの3, 3 - ビス(メトキシメチル)アルカン化合物を含む内部電子供与体化合物の組み合わせの反応生成物を含む高度に活性な触媒成分である。固体触媒成分の調製において使用されるチタン化合物は、たとえば化学式(I)によって表される四価チタン化合物を含み：



式中

Rは、炭化水素基、好ましくは1～約20炭素原子を有するアルキル基を表し、及びXは、ハロゲン原子を表し、及び0 ≤ g ≤ 4である。チタン化合物の具体例は、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 及び TiI_4 などのチタンテトラハライド； $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 及び $Ti(O-i-C_4H_9)Br_3$ などのアルコキシチタン三八ロゲン化物； $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_2Cl_2$ 及び $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ などのジアルコキシチタニウム二ハロゲン化物； $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_3Cl$ 及び $Ti(OC_2H_5)_3Br$ などのトリアルコキシチタンモノハライド；及び $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 及び $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ などのテトラアルコキシチタンを含むが、限定されない。これらの中で、ハロゲン含有チタン化合物、特にチタンテトラハライドは、いくつかの例において好ましい。これらのチタン化合物は、個々に、または炭化水素化合物もしくはハロゲン化炭化水素の溶液中で使用されもよい。

【0028】

固体触媒成分の調製に使用されるマグネシウム化合物は、たとえば還元可能性を有していないマグネシウム化合物を含む。一実施形態において、還元可能性を有していないマグネシウム化合物は、ハロゲン含むマグネシウム化合物である。還元可能性を有していないマグネシウム化合物の具体例は、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、沃化マグネシウム及びマグネシウムフルオライドなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム及びオクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシハロゲン化マグネシウム；フェノキシ塩化マグネシウム及びメチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリーロキシハロゲン化マグネシウム；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、n - オクトキシマグネシウム及び2 - エチルヘキソキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム及びジメチルフェノキシマグネシ

ウムなどのアリールオキシマグネシウム；及びマグネシウムラウレート及びマグネシウムステアレートなどのマグネシウムのカルボン酸塩を含むが、限定されない。これらのマグネシウム化合物は、液体または固体状態であってもよい。

【0029】

一つの態様において、塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム及びアリールオキシ塩化マグネシウムなどのハロゲン含有マグネシウム化合物が使用される。

【0030】

固体触媒成分を調製するときに、内部電子供与体の組み合わせを使用すること／添加することができる。固体チタン触媒成分は、マグネシウム化合物及びチタン化合物を内部電子供与体化合物の組み合わせと接触させることによって作製することができる。一つの実施形態において、固体チタン触媒成分は、マグネシウム化合物及びチタン化合物を内部電子供与体化合物の組み合わせの存在下において接触させることによって作製される。もう一つの実施形態において、固体チタン触媒成分は、マグネシウムに基づいた触媒支持体を任意にチタン化合物と共に、及び任意に内部電子供与体化合物の組み合わせと共に形成すること、及びマグネシウムに基づいた触媒支持体をチタン化合物及び内部電子供与体化合物の組み合わせと接触させることによって作製される。少なくとも1つの1，8-ナフチルジエステル化合物及び少なくとも1つの3，3-ビス(メトキシメチル)アルカン化合物は、いずれかの順序で、または同時に添加することができることが理解される。

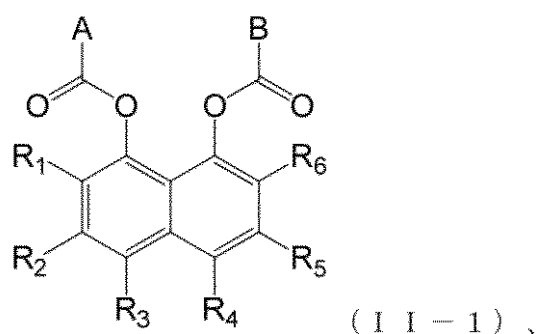
10

【0031】

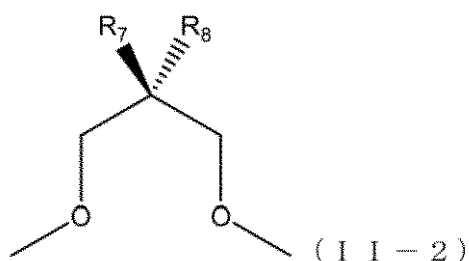
内部電子供与体化合物の組み合わせは、少なくとも1つの1，8-ナフチルジエステル化合物及び少なくとも1つの3，3-ビス(メトキシメチル)アルカン化合物を含む。内部電子供与体化合物の組み合わせの一般的な構造は、以下の化学式(II-1)及び(II-2)によって表される：

20

【化9】



30



40

式中、

$R_1 - R_6$ は、独立してそれぞれ水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{10}$ シクロアルキル-アルキル、 $C_5 - C_{20}$ アルキル-シクロアルキル、フェニル、 $C_7 - C_{10}$ アルキルアリールまたは $C_7 - C_{18}$ アリールアルキルラジカルであり；

A 及び B は、同一または異なり、3～20炭素原子を有する置換または非置換のヒドロカルビルラジカルであり；及び

R_7 及び R_8 は、同一または異なり、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{20}$ アルキル-シクロアルキルまたは $C_5 - C_{20}$ シクロアルキル-アルキルラジカルで

50

ある。

【 0 0 3 2 】

いくつかの実施形態において、 R_1 は、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{10}$ シクロアルキル - アルキル、 $C_5 - C_{20}$ アルキル - シクロアルキル、フェニル、 $C_7 - C_{10}$ アルキルアリーールまたは $C_7 - C_{18}$ アリーールアルキルラジカルである。

【 0 0 3 3 】

いくつかの実施形態において、 R_1 は、水素または $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【 0 0 3 4 】

いくつかの実施形態において、 R_1 は、水素または $C_1 - C_{10}$ 直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【 0 0 3 5 】

いくつかの実施形態において、 R_2 は、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{10}$ シクロアルキル - アルキル、 $C_5 - C_{20}$ アルキル - シクロアルキル、フェニル、 $C_7 - C_{10}$ アルキルアリーールまたは $C_7 - C_{18}$ アリーールアルキルラジカルである。

【 0 0 3 6 】

いくつかの実施形態において、 R_2 は、水素または $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【 0 0 3 7 】

いくつかの実施形態において、 R_2 は、水素または $C_1 - C_{10}$ 直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【 0 0 3 8 】

いくつかの実施形態において、 R_3 は、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{10}$ シクロアルキル - アルキル、 $C_5 - C_{20}$ アルキル - シクロアルキル、フェニル、 $C_7 - C_{10}$ アルキルアリーールまたは $C_7 - C_{18}$ アリーールアルキルラジカルである。

【 0 0 3 9 】

いくつかの実施形態において、 R_3 は、水素または $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【 0 0 4 0 】

いくつかの実施形態において、 R_3 は、水素または $C_1 - C_{10}$ 直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【 0 0 4 1 】

いくつかの実施形態において、 R_4 は、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{10}$ シクロアルキル - アルキル、 $C_5 - C_{20}$ アルキル - シクロアルキル、フェニル、 $C_7 - C_{10}$ アルキルアリーールまたは $C_7 - C_{18}$ アリーールアルキルラジカルである。

【 0 0 4 2 】

いくつかの実施形態において、 R_4 は、水素または $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【 0 0 4 3 】

いくつかの実施形態において、 R_4 は、水素または $C_1 - C_{10}$ 直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【 0 0 4 4 】

いくつかの実施形態において、 R_5 は、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{10}$ シクロアルキル - アルキル、 $C_5 - C_{20}$ アルキル - シクロアルキル、フェニル、 $C_7 - C_{10}$ アルキルアリーールまたは $C_7 - C_{18}$ アリーールアルキルラジカルである。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

いくつかの実施形態において、 R_5 は、水素または $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【 0 0 4 6 】

いくつかの実施形態において、 R_5 は、水素または $C_1 - C_{10}$ 直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【 0 0 4 7 】

いくつかの実施形態において、 R_6 は、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{10}$ シクロアルキル - アルキル、 $C_5 - C_{20}$ アルキル - シクロアルキル、フェニル、 $C_7 - C_{10}$ アルキルアリールまたは $C_7 - C_{18}$ アリールアルキルラジカルである。

10

【 0 0 4 8 】

いくつかの実施形態において、 R_6 は、水素または $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【 0 0 4 9 】

いくつかの実施形態において、 R_6 は、水素または $C_1 - C_{10}$ 直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【 0 0 5 0 】

いくつかの実施形態において、「A」は、3 ~ 20 炭素原子を有する置換または非置換のヒドロカルビル - ラジカルである。

20

【 0 0 5 1 】

いくつかの実施形態において、「A」は、 $C_3 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_5 - C_{20}$ シクロアルケニル、 $C_5 - C_{20}$ シクロジジアルケニル、フェニル、 $C_7 - C_{18}$ アルキルアリールまたは $C_7 - C_{18}$ アリールアルキルラジカルである。

【 0 0 5 2 】

いくつかの実施形態において、「A」は、 $C_3 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{20}$ シクロアルキルまたは $C_5 - C_{20}$ シクロアルケニルである。

【 0 0 5 3 】

いくつかの実施形態において、「B」は、3 ~ 20 炭素原子を有する置換または非置換のヒドロカルビルラジカルである。

30

【 0 0 5 4 】

いくつかの実施形態において、「B」は、 $C_3 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{20}$ シクロアルキル、 $C_5 - C_{20}$ シクロアルケニル、 $C_5 - C_{20}$ シクロジジアルケニル、フェニル、 $C_7 - C_{18}$ アルキルアリールまたは $C_7 - C_{18}$ アリールアルキルラジカルである。

【 0 0 5 5 】

いくつかの実施形態において、「B」は、 $C_3 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{20}$ シクロアルキルまたは $C_5 - C_{20}$ シクロアルケニルラジカルである。

【 0 0 5 6 】

いくつかの実施形態において、 R_7 は、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{20}$ アルキル - シクロアルキルまたは $C_5 - C_{20}$ シクロアルキル - アルキルラジカルである。

40

【 0 0 5 7 】

いくつかの実施形態において、 R_7 は、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキルまたは $C_5 - C_{20}$ シクロアルキル - アルキルラジカルである。

【 0 0 5 8 】

いくつかの実施形態において、 R_7 は、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキルまたは $C_5 - C_{20}$ アルキル - シクロアルキルラジカルである。

【 0 0 5 9 】

50

いくつかの実施形態において、 R_7 は、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【0060】

いくつかの実施形態において、 R_7 は、1、2または3つの分枝を有する $C_1 - C_{20}$ 分枝アルキルラジカルである。

【0061】

いくつかの実施形態において、 R_7 は、 $C_1 - C_{10}$ 直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【0062】

いくつかの実施形態において、 R_7 は、1、2または3つの分枝を有する $C_1 - C_{10}$ 分枝アルキルラジカルである。

10

【0063】

いくつかの実施形態において、 R_8 は、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキル、 $C_5 - C_{20}$ アルキル - シクロアルキルまたは $C_5 - C_{20}$ シクロアルキル - アルキルラジカルである。

【0064】

いくつかの実施形態において、 R_8 は、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキルまたは $C_5 - C_{20}$ シクロアルキル - アルキルラジカルである。

【0065】

いくつかの実施形態において、 R_8 は、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキルまたは $C_5 - C_{20}$ アルキル - シクロアルキルラジカルである。

20

【0066】

いくつかの実施形態において、 R_8 は、 $C_1 - C_{20}$ 直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【0067】

いくつかの実施形態において、 R_8 は、1、2つまたは3つの分枝を有する $C_1 - C_{20}$ 分枝アルキルラジカルである。

【0068】

いくつかの実施形態において、 R_8 は、 $C_1 - C_{10}$ 直鎖または分枝アルキルラジカルである。

30

【0069】

いくつかの実施形態において、 R_8 は、1、2つまたは3つの分枝を有する $C_1 - C_{10}$ 分枝アルキルラジカルである。

【0070】

「ヒドロカルビル」という用語は、明示的に明示されていない限り、水素及び炭素原子だけを含む任意の部分と言う。ヒドロカルビルは、またシクロヘキサンなどの非芳香族または置換もしくは非置換の ($C_6 - C_{10}$) アリール基などの芳香族環を形成することができる。好ましいヒドロカルビル基は、($C_3 - C_{20}$) ヒドロカルビルであり、より好ましくは ($C_3 - C_{10}$) ヒドロカルビルであり、及び最も好ましいはベンジル及びシクロヘキシルである。

40

【0071】

本明細書に使用される「ラジカル」という用語は、置換基と言う。たとえば、アルキルラジカルの句は、アルキルが置換基として所与の式に置換されることを示す。

【0072】

1, 8 - ナフチルジエステル化合物は、ナフタレン - 1, 8 - ジイルジシクロアルカンカルボキシラート誘導体、ナフタレン - 1, 8 - ジイルジシクロアルケンカルボキシラート誘導体、8 - (シクロアルカンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベンゾアート誘導体及び 8 - (シクロアルケンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベンゾアート誘導体を含む。

【0073】

50

ナフタレン - 8 - ジイルジシクロアルカンカルボキシラート誘導体の具体例は、ナフタレン - 8 - ジイルジシクロヘキサンカルボキシラート、ナフタレン - 1, 8 - ジイルジ - 2 - メチルシクロヘキサンカルボキシラート、ナフタレン - 1, 8 - ジイルジ - 3 - メチルシクロヘキサンカルボキシラート及びナフタレン - 1, 8 - ジイルジ - 4 - メチルシクロヘキサンカルボキシラートを含むが、限定されない。

【0074】

ナフタレン - 1, 8 - ジイルジシクロアルケンカルボキシラート誘導体の具体例は、ナフタレン - 1, 8 - ジイルジシクロヘキサ - 1 - エンカルボキシラート、ナフタレン - 1, 8 - ジイルジシクロヘキサ - 2 - エンカルボキシラート及びナフタレン - 1, 8 - ジイルジシクロヘキサ - 3 - エンカルボキシラートを含むが、限定されない。

10

【0075】

8 - (シクロアルカンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イルベンゾアート誘導体の具体例は、

8 - (シクロヘキサンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イルベンゾアート、

8 - (2 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イルベンゾアート、

8 - (3 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イルベンゾアート、

8 - (4 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イルベンゾアート、

20

8 - (2 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イル2 - メチルベンゾアート、

8 - (3 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イル2 - メチルベンゾアート、

8 - (4 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イル2 - メチルベンゾアート、

8 - (2 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イル3 - メチルベンゾアート、

8 - (3 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イル3 - メチルベンゾアート、

30

8 - (4 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イル3 - メチルベンゾアート、

8 - (2 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イル4 - メチルベンゾアート、

8 - (3 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イル4 - メチルベンゾアート及び

8 - (4 - メチルシクロヘキサンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イル4 - メチルベンゾアートを含むが、限定されない。

【0076】

8 - (シクロアルケンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イルベンゾアート誘導体の具体例は、8 - (シクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イルベンゾアート、

40

8 - (シクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イルベンゾアート、

8 - (シクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イルベンゾアート、

8 - (シクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イル2 - メチルベンゾアート、

8 - (シクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ)ナフタレン - 1 - イル2 - メチルベンゾアート、

50

8 - (3 - メチルシクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2 - メチルベンゾアート、

- 8 - (3 - メチルシクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3
- メチルベンゾアート、
- 8 - (3 - メチルシクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3
- メチルベンゾアート、
- 8 - (3 - メチルシクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3
- メチルベンゾアート、
- 8 - (3 - メチルシクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4
- メチルベンゾアート、
- 8 - (3 - メチルシクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4
- メチルベンゾアート、
- 8 - (3 - メチルシクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4
- メチルベンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベ
ンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベ
ンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イルベ
ンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2
- メチルベンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2
- メチルベンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 2
- メチルベンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3
- メチルベンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3
- メチルベンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 3
- メチルベンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 1 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4
- メチルベンゾアート、
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 2 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4
- メチルベンゾアート及び
- 8 - (4 - メチルシクロヘキサ - 3 - エンカルボニルオキシ) ナフタレン - 1 - イル 4
- メチルベンゾアートを含むが、限定されない。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】

- 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) アルカン化合物の例は、
- 1 , 3 - ジメトキシ - 2 , 2 - ジメチルプロパン ;
- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルブタン ;
- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルペンタン ;
- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルヘキサン ;
- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルヘプタン ;
- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルオクタン ;
- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルノナン ;
- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルデカン ;
- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルウンデカン ;
- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルドデカン ;
- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルテトラデカン ;
- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルヘキサデカン ;

- 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルオクタデカン ;
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルイコサン ;
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルドコサン ;
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 3 - ジメチルブタン ;
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 4 - ジメチルペンタン ;
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 5 - ジメチルヘキサン ;
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 6 - ジメチルヘプタン ;
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 7 - ジメチルオクタン ;
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 8 - ジメチルノナン ;
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 9 - ジメチルデカン ; 10
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 10 - ジメチルウンデカン ;
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 11 - ジメチルドデカン ;
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 13 - ジメチルテトラデカン ;
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 15 - ジメチルヘキサデカン ;
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 17 - ジメチルオクタデカン ;
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 19 - ジメチルイコサン ;
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 21 - ジメチルドコサン ;
 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 4 - ジメチルペンタン ;
 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 5 - ジメチルヘキサン ;
 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 6 - ジメチルヘプタン ; 20
 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 7 - ジメチルオクタン ;
 5 , 5 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 9 - ジメチルデカン ;
 4 , 4 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 6 - ジメチルヘプタン ;
 4 , 4 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 7 - ジメチルオクタン ;
 4 , 4 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 8 - ジメチルノナン ;
 5 , 5 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 8 - ジメチルノナン ;
 6 , 6 - ビス (メトキシメチル) - 2 , 10 - ジメチルウンデカン ;
 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルペンタン ;
 4 , 4 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルヘキサン ;
 5 , 5 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルヘプタン ; 30
 6 , 6 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルオクタン ;
 6 , 6 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルデカン ;
 4 , 4 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルヘプタン ;
 5 , 5 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルオクタン ;
 6 , 6 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルノナン ;
 5 , 5 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルノナン ;
 6 , 6 - ビス (メトキシメチル) - 2 - メチルウンデカン ;
 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) ペンタン ;
 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) ヘキサン ;
 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) ヘプタン ; 40
 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) オクタン ;
 5 , 5 - ビス (メトキシメチル) デカン ;
 4 , 4 - ビス (メトキシメチル) ヘプタン ;
 4 , 4 - ビス (メトキシメチル) オクタン ;
 4 , 4 - ビス (メトキシメチル) ノナン ;
 5 , 5 - ビス (メトキシメチル) ノナン ;
 6 , 6 - ビス (メトキシメチル) ウンデカン ;
 (1 , 3 - ジメトキシ - 2 - メチルプロパン - 2 - イル) シクロヘキサン ;
 (3 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルプロピル) シクロヘキサン
 1 - (3 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 - メチルプロピル) - 4 - メチルシ 50

クロヘキサン；

1 - (1 , 3 - ジメトキシ - 2 - メチルプロパン - 2 - イル) - 4 - メチルシクロヘキサン；

(1 , 3 - ジメトキシ - 2 - メチルプロパン - 2 - イル) シクロペンタン；及び

1 - (1 , 3 - ジメトキシ - 2 - メチルプロパン - 2 - イル) - 3 - メチルシクロペンタンを含むが、限定されない。

【 0 0 7 8 】

一つの実施形態において、固体触媒成分は、少なくとも1つの1，8 - ナフチルジエステル化合物及び少なくとも1つの3，3 - ビス(メトキシメチル)アルカン化合物を含む内部電子供与体化合物の組み合わせを含むが、その他の内部電子供与体を含まない。もう一つの実施形態において、固体触媒成分は、少なくとも1つの1，8 - ナフチルジエステル化合物及び少なくとも1つの3，3 - ビス(メトキシメチル)アルカン化合物を含む内部電子供与体の組み合わせに加えて、その他の内部電子供与体を含む。たとえば、固体触媒成分を調製するときに、少なくとも1つの1，8 - ナフチルジエステル化合物及び少なくとも1つの3，3 - ビス(メトキシメチル)アルカン化合物を含む内部電子供与体の組み合わせに加えて、その他の内部電子供与体を使用すること/添加することができる。

10

【 0 0 7 9 】

その他の内部電子供与体の例は、有機酸性エステルなどの酸素含有電子供与体を含む。具体例は、ジエチルエチルマロナート、ジエチルプロピルマロナート、ジエチルイソプロピルマロナート、ジエチルブチルマロナート、ジエチル1，2 - シクロヘキサジカルボキシラート、ジ - 2 - エチルヘキシル - 1，2 - シクロヘキサジカルボキシラート、ジ - 2 - イソノニル1，2 - シクロヘキサジカルボキシラート、メチルベンゾエート、エチルベンゾエート、プロピルベンゾエート、ブチルベンゾエート、オクチルベンゾエート、シクロヘキシルベンゾエート、フェニルベンゾエート、ベンジルベンゾエート、メチルトルアート、エチルトルアート、アミルトルアート、エチルエチルベンゾエート、メチルアニスアート、エチルアニスアート、エチルエトキシベンゾエート、ジイソノニルフタラート、ジ - 2 - エチルヘキシルフタラート、ジエチルスクシナート、ジプロピルスクシナート、ジイソプロピルスクシナート、ジブチルスクシナート、ジイソブチルスクシナート、ジオクチルスクシナート、ジイソノニルスクシナート及び9，9 - ビス(メトキシメチル)フルオリン、2 - イソプロピル - 2 - イソペンチル - 1，3 - ジメトキシプロパン、2，2 - ジイソブチル - 1，3 - ジメトキシプロパン、2，2 - ジイソペンチル - 1，3 - ジメトキシプロパン、2 - イソプロピル - 2 - シクロヘキシル - 1，3 - ジメトキシプロパンなどのジエーテル化合物を含むが、限定されない。

20

30

【 0 0 8 0 】

内部電子供与体化合物の組み合わせを個々に、または組み合わせて使用してもよい。内部電子供与体化合物を使用する際に、これらは、出発材料として直接使用される必要はないが、しかし、固体触媒成分を調製する過程において電子供与体に変えられる化合物も出発材料として使用してもよい。

【 0 0 8 1 】

固体触媒成分は、マグネシウム化合物及びチタン化合物を少なくとも1つの1，8 - ナフチルジエステル化合物及び少なくとも1つの3，3 - ビス(メトキシメチル)アルカンを含む内部電子供与体化合物の組み合わせと接触させることによって作製することができる。

40

【 0 0 8 2 】

一つの実施形態において、固体触媒成分は、少なくとも1つの1，8 - ナフチルジエステル化合物及び少なくとも1つの3，3 - ビス(メトキシメチル)アルカンを含む内部電子供与体化合物の組み合わせの存在下においてマグネシウム化合物及びチタン化合物を接触させることによって作製される。もう一つの実施形態において、固体触媒成分は、マグネシウムに基づいた触媒支持体/触媒結晶格子を任意にチタン化合物と共に、及び任意に少なくとも1つの1，8 - ナフチルジエステル化合物及び少なくとも1つの3，3 - ビス

50

(メトキシメチル)アルカンを含む内部電子供与体化合物の組み合わせと共に形成し、及びマグネシウムに基づいた触媒支持体/触媒結晶格子をチタン化合物ならびに少なくとも1つの1, 8-ナフチルジエステル化合物及び少なくとも1つの3, 3-ビス(メトキシメチル)アルカンを含む内部電子供与体化合物の組み合わせと接触させることによって作製される。さらにもう一つの実施形態において、固体触媒成分は、マグネシウムに基づいた触媒支持体/触媒結晶格子をチタン化合物と接触させて混合物を形成すること、次いで該混合物を少なくとも1つの1, 8-ナフチルジエステル化合物及び少なくとも1つの3, 3-ビス(メトキシメチル)アルカンを含む内部電子供与体化合物の組み合わせと接触させることによって作製される。なおさらにもう一つの実施形態において、固体触媒成分は、マグネシウムに基づいた触媒支持体/触媒結晶格子をチタン化合物と接触させて混合物を形成すること、次いで該混合物を少なくとも1つの1, 8-ナフチルジエステル化合物及び少なくとも1つの3, 3-ビス(メトキシメチル)アルカンを含む内部電子供与体化合物の組み合わせと接触させること、次いでこの混合物を少なくとも1つの1, 8-ナフチルジエステル化合物及び少なくとも1つの3, 3-ビス(メトキシメチル)アルカンを含む内部電子供与体化合物の組み合わせと再び接触させることによって作製される。このような少なくとも1つの1, 8-ナフチルジエステル化合物及び少なくとも1つの3, 3-ビス(メトキシメチル)アルカンは、任意の順に、または同時に添加することができることが理解される。さらに、少なくとも1つの1, 8-ナフチルジエステル化合物及び少なくとも1つの3, 3-ビス(メトキシメチル)アルカンの一方が上記のようにある工程の間に添加される場合、他方は、両方が機能する触媒を生成するように添加されるときに両方が機能する限り、後の工程の間に添加することができる。

10

20

30

40

50

【0083】

一般的に言って、マグネシウムに基づいた触媒支持体/触媒結晶格子は、マグネシウム化合物を有機エポキシ化合物、有機リン系化合物及び随意の不活性な希釈剤を含む溶媒混合物に溶解して均一溶液を形成することによって作製される。

【0084】

本発明の実施形態において使用される有機エポキシ化合物は、単量体、二量体、オリゴマー及び重合体の形態で少なくとも1つのエポキシ基を有する化合物を含む。エポキシ化合物の例は、脂肪族エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物または同様のものを含むが、限定されない。脂肪族エポキシ化合物の例は、ハロゲン化された脂肪族エポキシ化合物、ケト基を有する脂肪族エポキシ化合物、エーテル結合を有する脂肪族エポキシ化合物、エステル結合を有する脂肪族エポキシ化合物、三級アミノ基を有する脂肪族エポキシ化合物、シアノ基を有する脂肪族エポキシ化合物または同様のものを含むが、限定されない。脂環式エポキシ化合物の例は、ハロゲン化された脂環式エポキシ化合物、ケト基を有する脂環式エポキシ化合物、エーテル結合を有する脂環式エポキシ化合物、エステル結合を有する脂環式エポキシ化合物、三級アミノ基を有する脂環式エポキシ化合物、シアノ基を有する脂環式エポキシ化合物または同様のものを含むが、限定されない。芳香族エポキシ化合物の例は、ハロゲン化された芳香族エポキシ化合物、ケト基を有する芳香族エポキシ化合物、エーテル結合を有する芳香族エポキシ化合物、エステル結合を有する芳香族エポキシ化合物、三級アミノ基を有する芳香族エポキシ化合物、シアノ基を有する芳香族エポキシ化合物または同様のものを含むが、限定されない。

【0085】

エポキシ化合物の具体例は、エピフルオロヒドリン、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、ヘキサフルオロプロピレンオキシド、1, 2-エポキシ-4-フルオロブタン

、 1 - (2 , 3 - エポキシプロピル) - 4 - フルオロベンゼン、 1 - (3 , 4 - エポキシブチル) - 2 - フルオロベンゼン、 (エポキシプロピル) - 4 - クロロベンゼン、 1 - (3 , 4 - エポキシブチル) - 3 - クロロベンゼンまたは同様のものを含むが、限定されない。ハロゲン化された脂環式エポキシ化合物の具体例は、 4 - フルオロ - 1 , 2 - シクロヘキセンオキシド、 6 - クロロ - 2 , 3 エポキシビシクロ [2 , 2 , 1] ヘプタンまたは同様のものを含む。ハロゲン化された芳香族エポキシ化合物の具体例は、 4 - フルオロスチレンオキシド、 1 - (1 , 2 - エポキシプロピル) - 3 - トリフルオロベンゼンまたは同様のものを含む。

【 0 0 8 6 】

本発明の実施形態において使用される有機リン化合物は、オルトリン酸及び亜リン酸のヒドロカルビルエステル及びハロヒドロカルビルエステルを含むが、限定されない。具体例は、トリメチルホスフェート、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリブチル及び亜リン酸トリフェニルを含むが、限定されない。

10

【 0 0 8 7 】

マグネシウム化合物をより十分に溶解するために、不活性希釈剤が溶媒混合物に任意に添加される。不活性希釈剤は、それがマグネシウム化合物の溶解を容易にすることができる限り、典型的には芳香族炭化水素またはアルカンであることができる。芳香族炭化水素の例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、クロロトルエン及びその誘導体を含むが、限定されない。アルカンの例は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン及び同様のものなどの約 3 ~ 約 3 0 炭素を有する直鎖、分枝または環状のアルカンを含む。これらの不活性希釈剤は、単独または併用して使用されてもよい。

20

【 0 0 8 8 】

実施例に記載の固体触媒成分を作製する実施形態において、マグネシウムに基づいた触媒支持体 / 触媒結晶格子は、液体チタンテトラハライドなどのチタン化合物と混合されて補助剤沈澱剤の随意の存在下において固体沈澱物を形成する。補助沈澱剤は、固体沈澱の前に、その間に、またはその後添加して、及び固体上に負荷してもよい。

【 0 0 8 9 】

本発明の実施形態において使用される補助沈澱剤は、カルボン酸、カルボン酸無水物、エーテル、ケトンまたはその混合物を含む。具体例は、無水酢酸、無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、 1 , 2 , 4 , 5 - ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、酢酸、プロピオン酸、酪酸、アクリル酸、メタクリル酸、アセトン、メチルエチルケトン、ベンゾフェノン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル及びジペンチルエーテルを含むが、限定されない。

30

【 0 0 9 0 】

固体沈澱の方法は、 3 つの方法の少なくとも 1 つによって実施することができる。 1 つの方法は、液体チタンテトラハライドなどのチタン化合物を摂氏約 - 4 0 度から摂氏約 0 度までの範囲の温度にてマグネシウムに基づいた触媒支持体 / 触媒結晶格子と混合すること、及び温度を摂氏約 6 0 度から摂氏約 1 0 0 度までなど、摂氏約 3 0 度から摂氏約 1 2 0 度の範囲までゆっくり上げつつ固体を沈澱させることを含む。第 2 の方法は、低温または室温にてマグネシウムに基づいた触媒支持体 / 触媒結晶格子にチタン化合物滴状を添加して直ちに固体を沈澱させることを含む。第 3 の方法は、マグネシウムに基づいた触媒支持体 / 触媒結晶格子に第 1 のチタン化合物滴状を添加すること、及びマグネシウム触媒支持体 / 触媒結晶格子と第 2 のチタン化合物を混合することを含む。これらの方法において、内部電子供与体化合物の組み合わせは、望ましく反応系に存在することができる。少なくとも 1 つの 1 , 8 - ナフチルジエステル化合物及び少なくとも 1 つの 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) アルカンを含む内部電子供与体化合物の組み合わせは、マグネシウムに基づいた触媒支持体 / 触媒結晶格子が得られた後に、または固体の沈澱物が形成された後に、添加することができる。さらに、上記の手順において考察した少なくとも 1 つの 1 , 8

40

50

- ナフチルジエステル化合物及び少なくとも1つの3,3-ビス(メトキシメチル)アルカン、任意の順に、または同時に添加することができることが理解される。

【0091】

一つの実施形態において、固体触媒成分が形成されるときに、界面活性剤を使用することができる。界面活性剤は、固体触媒成分及び触媒系の有益な特性の多くに寄与することができる。界面活性剤の一般的な例は、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアルキルメタクリレート及び同様のものなどの重合体界面活性剤を含む。ポリアルキルメタクリレートは、少なくとも2つの異なるメタクリレート単量体、少なくとも3つの異なるメタクリレート単量体、その他などの1つまたは複数のメタクリレート単量体を含み得る重合体である。その上、アクリレート及びメタクリレート重合体は、重合体界面活性剤が少なくとも約40重量%のアクリレート及びメタクリレート単量体を含む限り、アクリレート及びメタクリレート単量体以外の単量体を含んでいてもよい。

10

【0092】

一つの実施形態において、非イオン性界面活性剤及び/または陰イオン界面活性剤を使用することができる。非イオン性界面活性剤及び/または陰イオン界面活性剤の例は、リン酸エステル、アルキルスルホナート、アリールスルホナート、アルキルアリールスルホナート、直鎖アルキルベンゼンスルホナート、アルキルフェノール、エトキシ化アルコール、カルボン酸エステル、脂肪族アルコール、脂肪エステル、脂肪アルデヒド、脂肪ケトン、脂肪酸亜硝酸塩、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、無水コハク酸、無水フタル酸、ロジン、テルペン、フェノールまたは同様のものを含むが、限定されない。実際に、多数の無水物界面活性剤が有効である。いくつかの例において、無水物界面活性剤の非存在では、非常に小さな触媒支持体粒子の形成を生じさせ、一方で過剰な使用により、時には針と言われるわら成形材料を生じる。

20

【0093】

固体触媒前駆体は、以下の方法で形成することができる。トルエンなどの溶媒において、摂氏約0度までの摂氏-25度などの比較的冷たい温度にてマグネシウムに基づいた溶液にTiCl₄などのハロゲン化剤の添加の後にマグネシウム及びチタンを含む溶液がみられる。次いで、油相が形成され、及びこれを摂氏約40度まで安定である炭化水素相に分散することができる。生じるマグネシウム材料は、この時点で半固体になり、及び粒子形態がここで決定される。半固体は、摂氏約40度~摂氏約80度の間で固体に変換する。

30

【0094】

均一な固体粒子を得るのを容易にするために、沈澱の工程は、ゆっくり実施することができる。低温または室温にて滴状にハロゲン化チタンを添加する第2の方法が適用されるときは、工程を約1時間から約6時間までの期間にわたって行ってもよい。遅い様式での温度上昇の第1の方法が適用されるときは、昇温速度は、毎時摂氏約4度から摂氏約125度までの範囲であることができる。

【0095】

固体沈澱物は、混合物から最初に分離される。したがって、得られた固体沈澱物には、種々の複合体及び副生成物が含まれ得るし、その結果、そのさらなる処理がいくつかの例では必要である。一つの実施形態において、固体沈澱物は、実質的に固体沈澱物から副生成物する除去するためにチタン化合物で処理される。

40

【0096】

固体沈澱物は、不活性希釈剤で洗浄すること、次いでチタン化合物またはチタン化合物と不活性希釈剤との組み合わせで処理することができる。この処理において使用されるチタン化合物は、固体沈澱物を形成するために使用されるチタン化合物と同一であること、または異なることができる。使用されるチタン化合物の量は、支持体におけるマグネシウム化合物のモル当たり、約1~約20モル、たとえば約2~約15モルなどである。処理温度は、摂氏約50度から摂氏約150度、たとえば摂氏約60度から摂氏約100度までの範囲である。チタンテトラハライド及び不活性希釈剤の組み合わせを使用して固

50

体沈澱物を処理する場合、処理溶液におけるチタンテトラハライドの容積％は、約 10 % ~ 約 100 % であり、残りは、不活性希釈剤である。

【0097】

処理された固体は、不活性な希釈剤でさらに洗浄して、効果のないチタン化合物及びその他の副生成物を除去することができる。本明細書において使用される不活性希釈剤は、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、1, 2 - ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン及びその他の炭化水素であることができる。

【0098】

固体沈澱物をチタン化合物及び任意に不活性希釈剤で処理することにより、固体沈降物における副生成物を固体沈澱物から除去することができる。一つの実施形態において、固体沈澱物は、2 回以上及び 5 回以下、チタン化合物及び任意に不活性希釈剤で処理される。

10

【0099】

不活性希釈剤で固体沈澱物を処理することにより、固体沈澱物における遊離チタン化合物を固体沈澱物から除去することができる。結果として、生じる固体沈澱物は、遊離チタン化合物を実質的に含まない。一つの実施形態において、固体沈澱物は、濾液が約 100 ppm 以下のチタンを含むまで、不活性希釈剤で繰り返し処理される。もう一つの実施形態において、固体沈澱物は、濾液が約 50 ppm 以下のチタンを含むまで、不活性希釈剤で繰り返し処理される。さらにもう一つの実施形態において、固体沈澱物は、濾液が約 10 ppm 以下のチタンを含むまで、不活性希釈剤で処理される。一つの実施形態において、固体沈澱物は、3 回以上及び 7 回以下、不活性希釈剤で処理される。

20

【0100】

一つの実施形態において、固体触媒成分は、約 0.5 ~ 約 6.0 重量％のチタン；約 10 ~ 約 25 重量％のマグネシウム；約 40 ~ 約 70 重量％のハロゲン；約 1 ~ 約 50 重量％の、少なくとも 1 つの 1, 8 - ナフチルジエステル化合物及び少なくとも 1 つの 3, 3 - ビス(メトキシメチル)アルカンを含む内部電子供与体化合物の組み合わせ；及び任意に約 0 ~ 約 15 重量％の不活性希釈剤を含む。もう一つの実施形態において、固体触媒成分は、約 2 ~ 約 25 重量％の、少なくとも 1 つの 1, 8 - ナフチルジエステル化合物及び少なくとも 1 つの 3, 3 - ビス(メトキシメチル)アルカンを含む内部電子供与体の組み合わせの 1 つまたは複数を含む。さらにもう一つの実施形態において、固体触媒成分は、約 5 ~ 約 20 重量％の、少なくとも 1 つの 1, 8 - ナフチルジエステル化合物及び少なくとも 1 つの 3, 3 - ビス(メトキシメチル)アルカン少なくとも 1 つの 3, 3 - ビス(メトキシメチル)アルカン化合物を含む内部電子供与体の 1 つまたは複数を含む。

30

【0101】

固体触媒成分を調製する際に使用される成分の量は、調製法に応じて変化し得る。一つの実施形態において、約 0.01 ~ 約 10 モルの、少なくとも 1 つの 1, 8 - ナフチルジエステル化合物及び少なくとも 1 つの 3, 3 - ビス(メトキシメチル)アルカンを含む内部電子供与体化合物、及び約 0.01 ~ 約 500 モルのチタン化合物が、固体触媒成分を作製するために、使用されるマグネシウム化合物のモル当りに使用される。ある実施形態において、少なくとも 1 つの 1, 8 - ナフチルジエステル化合物の量は、0.5 ~ 5 のモルを含む、約 0.01 ~ 約 7 モルであることができる。ある実施形態において、少なくとも 1 つの 3, 3 - ビス(メトキシメチル)アルカンの量は、0.5 ~ 5 のモルを含む、約 0.01 ~ 約 7 モルであることができる。もう一つの実施形態において、約 0.05 ~ 約 2 モルの、少なくとも 1 つの 1, 8 - ナフチルジエステル化合物及び少なくとも 1 つの 3, 3 - ビス(メトキシメチル)アルカン化合物を含む内部電子供与体化合物の組み合わせ、及び約 0.05 ~ 約 300 モルのチタン化合物が、固体触媒成分を作製するために、使用されるマグネシウム化合物のモル当たり使用される。

40

【0102】

一つの実施形態において、固体触媒成分において、ハロゲン/チタンの原子比は、約 4 ~ 約 200 であり；内部電子供与体の組み合わせ/チタンのモル比は、約 0.01 ~ 約 1

50

0 であり；及びマグネシウム / チタンの原子比は、約 1 ~ 約 1 0 0 である。もう一つの実施形態において、固体触媒成分において、ハロゲン / チタンの原子比は、約 5 ~ 約 1 0 0 であり；内部電子供与体の組み合わせ / チタンのモル比は、約 0 . 2 ~ 約 6 であり；及びマグネシウム / チタンの原子比は、約 2 ~ 約 5 0 である。

【 0 1 0 3 】

生じる固体触媒成分は、一般に市販のハロゲン化マグネシウムより小さな結晶サイズのハロゲン化マグネシウムを含み、及び通常約 $10 \sim 1,000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、または約 $100 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ などの、少なくとも約 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有する。上記成分は、固体触媒成分の一体構造を形成するように一様にされるので、固体触媒成分の組成は、たとえばヘキサンで洗浄することによって実質的に変化しない。

10

【 0 1 0 4 】

固体触媒成分を、ケイ素化合物、アルミニウム化合物または同様のものなどの無機または有機化合物で希釈された後に使用してもよい。

【 0 1 0 5 】

固体触媒成分を調製する方法は、本発明の実施形態において使用することができ、米国特許第 4, 7 7 1, 0 2 3 号；第 4, 7 8 4, 9 8 3 号；第 4, 8 2 9, 0 3 8 号；第 4, 8 6 1, 8 4 7 号；第 4, 9 9 0, 4 7 9 号；第 5, 1 7 7, 0 4 3 号；第 5, 1 9 4, 5 3 1 号；第 5, 2 4 4, 9 8 9 号；第 5, 4 3 8, 1 1 0 号；第 5, 4 8 9, 6 3 4 号；第 5, 5 7 6, 2 5 9 号；第 5, 7 6 7, 2 1 5 号；第 5, 7 7 3, 5 3 7 号；第 5, 9 0 5, 0 5 0 号；第 6, 3 2 3, 1 5 2 号；第 6, 4 3 7, 0 6 1 号；第 6, 4 6 9, 1 1 2 号；第 6, 9 6 2, 8 8 9 号；第 7, 1 3 5, 5 3 1 号；第 7, 1 5 3, 8 0 3 号；第 7, 2 7 1, 1 1 9 号；米国特許公開第：2 0 0 4 2 4 2 4 0 6 号；第 2 0 0 4 0 2 4 2 4 0 7 号；第 2 0 0 7 0 0 2 1 5 7 3 号において記述され、及びこれに関して参照により本明細書に援用される。

20

【 0 1 0 6 】

触媒系は、固体触媒成分に加えて少なくとも 1 つの有機アルミニウム化合物を含んでもよい。分子に少なくとも 1 つのアルミニウム - 炭素結合を有する化合物は、有機アルミニウム化合物として使用することができる。有機アルミニウム化合物の例は、以下の化学式 (I I I) の化合物を含む：



30

式 (I I I) において、R は、通常 1 ~ 約 2 0 炭素原子を有する炭化水素基を独立して表し、X は、ハロゲン原子を表し、及び $0 < n \leq 3$ である。

【 0 1 0 7 】

式 (I I I) によって表される有機アルミニウム化合物の具体例は、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム及びトリヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド及びジエチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド及びエチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド及びブチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムヒドリド及びジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；及びエチルアルミニウムジヒドリド及びプロピルアルミニウムジヒドリドなどのその他の部分的に水素添加されたアルキルアルミニウムを含むが、限定されない。

40

【 0 1 0 8 】

有機アルミニウム化合物は、本発明の実施形態の触媒系において、(固体触媒成分からの) アルミニウム対チタンモル比が約 5 ~ 約 1, 0 0 0 である量で使用される。もう一つの実施形態において、触媒系におけるアルミニウム対チタンのモル比は約 1 0 ~ 約 7 0 0 である。さらにもう一つの実施形態において、触媒系におけるアルミニウム対チタンのモル比は 2 5 ~ 約 4 0 0 である。

50

【0109】

触媒系は、固体触媒成分に加えて少なくとも1つの有機ケイ素化合物を含んでいてもよい。この有機ケイ素化合物は、時に外部電子供与体と名付けられる。有機ケイ素化合物は、少なくとも1つの水素リガンド（炭化水素基）を有するケイ素を含む。炭化水素基の一般的な例は、アルキル基、シクロアルキル基、（シクロアルキル）メチレン基、アルケン基、芳香族基及び同様のものを含む。

【0110】

有機ケイ素化合物は、オレフィン重合のためのチーグラナーッタ触媒系の1つの成分として役立つ外部電子供与体として使用されるときに、制御可能な分子量分布及び制御可能な結晶化度を有し、一方で触媒活性に関して高性能を保持する重合体（少なくともその一部はポリオレフィンである）を得る能力に寄与する。

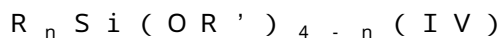
10

【0111】

有機ケイ素化合物は、有機アルミニウム化合物対有機ケイ素化合物のモル比が約2～約90である量で触媒系において使用される。もう一つの実施形態において、有機アルミニウム化合物対有機ケイ素化合物のモル比は、約5～約70である。さらにもう一つの実施形態において、有機アルミニウム化合物対有機ケイ素化合物のモル比は、約7～約35である。

【0112】

一つの実施形態において、有機ケイ素化合物は、化学式（IV）によって表される：



20

式中、それぞれのR及びR'は、炭化水素基を独立して表し、及びnは、 $0 \leq n < 4$ である。

【0113】

式（IV）の有機ケイ素化合物の具体例は、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス-o-トリジメトキシシラン、ビス-m-トリジメトキシシラン、ビス-p-トリジメトキシシラン、ビス-p-トリ-ジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ガンマ-クロロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、イソ-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ガンマ-アミノプロピルトリエトキシシラン、クロロトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、エチルシリケート、ブチルシリケート、トリメチルフェノキシシラン及びメチルトリアリルオキシシランを含むが、限定されない。

30

40

【0114】

もう一つの実施形態において、有機ケイ素化合物は、化学式（V）によって表される：



【0115】

上記の式（V）において、たとえば $0 \leq m \leq 2$ など、 $0 \leq m < 3$ であり；及びRは、環状の炭化水素または置換環状の炭化水素基を独立して表す。基Rの具体例は、シクロプロピル；シクロブチル；シクロペンチル；2-メチルシクロペンチル；3-メチルシクロペ

50

ンチル；2 - エチルシクロペンチル；3 - プロピルシクロペンチル；3 - イソプロピルシクロペンチル；3 - ブチルシクロペンチル；3 - 三級ブチルシクロペンチル；2, 2 - ジメチルシクロペンチル；2, 3 - ジメチルシクロペンチル；2, 5 - ジメチル - シクロペンチル；2, 2, 5 - トリメチルシクロペンチル；2, 3, 4, 5 - テトラメチルシクロペンチル；2, 2, 5, 5 - テトラメチルシクロペンチル；1 - シクロペンチルプロピル；1 - メチル - 1 - シクロペンチルエチル；シクロペンテニル；2 - シクロペンテニル；3 - シクロペンテニル；2 - メチル - 1 - シクロペンテニル；2 - メチル - 3 - シクロペンテニル；3 - メチル - 3 - シクロペンテニル；2 - エチル - 3 - シクロペンテニル；2, 2 - ジメチル - 3 - シクロペンテニル；2, 5 - ジメチル - 3 - シクロペンテニル；2, 3, 4, 5 - テトラメチル - 3 - シクロペンテニル；2, 2, 5, 5 - テトラメチル - 3 - シクロペンテニル；1, 3 - シクロペンタジエニル；2, 4 - シクロペンタジエニル；1, 4 - シクロペンタジエニル；2 - メチル - 1, 3 - シクロペンタジエニル；2 - メチル - 2, 4 - シクロペンタジエニル；3 - メチル - 2, 4 - シクロペンタジエニル；2 - エチル - 2, 4 - シクロペンタジエニル；2, 2 - ジメチル - 2, 4 - シクロペンタジエニル；2, 3 - ジメチル - 2, 4 - シクロペンタジエニル；2, 5 - ジメチル - 2, 4 - シクロペンタジエニル；2, 3, 4, 5 - テトラメチル - 2, 4 - シクロペンタジエニル；インデニル；2 - メチルインデニル；2 - エチルインデニル；2 - インデニル；1 - メチル - 2 - インデニル；1, 3 - ジメチル - 2 - インデニル；インダニル；2 - メチルインダニル；2 - インダニル；1, 3 - ジメチル - 2 - インダニル；4, 5, 6, 7 - テトラヒドロインデニル；4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 2 - インデニル；4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 1 - メチル - 2 - インデニル；4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 1, 3 - ジメチル - 2 - インデニル；フルオレニル基；シクロヘキシル；メチルシクロヘキシル；エチルシクロヘキシル；プロピルシクロヘキシル；イソプロピルシクロヘキシル；n - ブチルシクロヘキシル；三級ブチルシクロヘキシル；ジメチルシクロヘキシル；及びトリメチルシクロヘキシルを含むが、限定されない。

10

20

30

40

50

【0116】

式(V)において、R'及びR''は、同一または異なり、及びそれぞれは、炭化水素を表す。R'及びR''の例は、3またはより多くの炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、アリール及びアラルキル基である。さらにまた、R及びR'は、アルキル基などによって架橋されてもよい。有機ケイ素化合物の一般的な例は、Rがシクロペンチル基であり、R'がメチルまたはシクロペンチル基などのアルキル基であり、及びR''がアルキル基、特にメチルまたはエチル基である式(V)のものである。

【0117】

式(V)の有機ケイ素化合物の具体例は、シクロプロピルトリメトキシシラン、シクロブチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、2 - メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2, 3 - ジメチルシクロ - ペンチルトリメトキシシラン、2, 5 - ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、シクロペンテニルトリメトキシシラン、3 - シクロペンテニルトリメトキシシラン、2, 4 - シクロペンタジエニル - トリメトキシシラン、インデニルトリメトキシシラン及びフルオレニルトリメトキシシランなどのトリアルコキシシラン；ジシクロペンチルジメトキシシラン、ビス(2 - メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ビス(3 - 三級ブチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ビス(2, 3 - ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ビス(2, 5 - ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、ジシクロブチル - ジエトキシシラン、シクロプロピルシクロブチルジエトキシシラン、ジシクロペンテニルジメトキシシラン、ジ(3 - シクロペンテニル)ジメトキシシラン、ビス(2, 5 - ジメチル - 3 - シクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ - 2, 4 - シクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ビス(2, 5 - ジメチル - 2, 4 - シクロペンタジエニル) - ジメトキシシラン、ビス(1 - メチル - 1 - シクロペンチルエチル)ジメトキシシラン、シクロペンチルシクロペンテニル - ジメトキシシラン、シクロペンチルシクロペンタジエニルジメトキシシラン、ジインデニルジメトキシシラン

、ビス(1,3-ジメチル-2-インデニル)ジメトキシシラン、シクロペンタジエニルインデニルジメトキシシラン、ジフルオレニルジメトキシシラン、シクロペンチルフルオレニルジメトキシシラン及びインデニルフルオレニル-ジメトキシシランなどのジアルコキシシラン；トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンテニルメトキシシラン、トリシクロペンタジエニルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ジシクロペンチル-メチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシラン、ビス(2,5-ジメチルシクロペンチル)シクロペンチルメトキシシラン、ジシクロペンチルシクロペンタジエニルメトキシシラン及びジインデニルシクロペンチルメトキシシランなどのモノアルコキシシラン；及びエチレンビス-シクロペンチルジメトキシシランなどを含むが、限定されない。

10

【0118】

本開示に従ったオレフィンの重合は、上記した触媒系の存在下において実施される。一般的に言って、オレフィン、所望の重合体生成物を形成するために適切な条件下で上記した触媒系と接触される。一つの実施形態において、下に記述した予備重合は、主重合の前に実施される。もう一つの実施形態において、重合は、早期重合なしで実施される。さらにもう一つの実施形態において、共重合体の形成は、少なくとも2つの重合帯域にて使用することによって実施される。

20

【0119】

早期重合において、固体触媒成分は、通常有機アルミニウム化合物の少なくとも一部と組み合わせを使用される。これは、有機ケイ素化合物(外部電子供与体化合物)の一部または全体の存在下において実施してもよい。早期重合において使用される触媒系の濃度は、主重合の反応系におけるものよりも非常に高くてもよい。

【0120】

早期重合において、早期重合における固体触媒成分の濃度は、通常約0.01~約200ミリモル、好ましくは約0.05~約100ミリモルであり、下で記述した不活性炭化水素媒質のリットル当たりのチタン原子として算出される。一つの実施形態において、早期重合は、不活性炭化水素媒質にオレフィン及び上記の触媒系成分を添加し、及びゆるい条件下でオレフィンを重合させることによって実施される。

30

【0121】

不活性炭化水素媒質の具体例は、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン及び灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン及びメチルシクロペンタンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン及びキシレンなどの芳香族炭化水素；及びこれらの混合物を含むが、限定されない。もう一つの実施形態において、液体オレフィンは、不活性炭化水素媒質の一部または全体の代わりに使用されてもよい。

【0122】

早期重合に使用されるオレフィンは、主重合において使用されるオレフィンと同じまたは異なってもよい。

40

【0123】

早期重合のための反応温度は、生じる予備重合体が不活性炭化水素媒質において実質的に溶解しないために十分である。一つの実施形態において、温度は、摂氏約-20度から摂氏約100度までである。もう一つの実施形態において、温度は、摂氏約-10度から摂氏約80度までである。さらにもう一つの実施形態において、温度は、摂氏約0度から摂氏約40度までである。

【0124】

任意に、水素などの分子量制御薬を早期重合に使用してもよい。分子量制御薬は、早期重合によって得られた重合体が、摂氏135度にてデカリンにおいて測定される場合、少なくとも約0.2dl/g及び好ましくは約0.5~10dl/gの固有粘度を有するよ

50

うな量で使用される。

【0125】

一つの実施形態において、早期重合は、望ましくは約0.1g～約1,000gの重合体が触媒系の固体触媒成分のグラム当たり形成されるように実施される。もう一つの実施形態において、早期重合は、望ましくは約0.3g～約500gの重合体が固体触媒成分のグラム当たり形成されるように実施される。早期重合によって形成される重合体の量があまりに大きい場合、主重合におけるオレフィン重合体を生成する効率は、時に減少し得るし、及び生じるオレフィン重合体がフィルムまたは別の物品に成形されるときに、銀点が成形品に生じる傾向がある。早期重合は、パッチ式で、または連続的に実施してもよい。

10

【0126】

上記のように早期重合を行った後、または早期重合を行わずに、オレフィンの主重合は、固体触媒成分、有機アルミニウム化合物及び有機ケイ素化合物（外部電子供与体化合物）から形成される上記のオレフィン重合触媒系の存在下において実施される。

【0127】

主重合において使用することができるオレフィンの例は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-オクテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-エイコセン及びビニルシクロヘキサンなどの2～20炭素原子を有するアルファ-オレフィンである。本発明の実施形態のプロセスにおいて、これらのアルファ-オレフィンは、個々に、または任意の組み合わせで使用されてもよい。

20

【0128】

一つの実施形態において、プロピレンまたは1-ブテンがホモ重合されるか、または主成分としてプロピレンまたは1-ブテンを含む混合オレフィンが共重合される。混合オレフィンが使用されるとき、主成分としてのプロピレンまたは1-ブテンの比率は、通常少なくとも約50モル%、好ましくは少なくとも約70モル%である。

【0129】

早期重合を行うことによって、主重合における触媒系は、活性の程度を調整することができる。この調整は、高いかさ密度を有する粉末状の重合体を生じる傾向がある。さらにまた、早期重合が実施されるときに、生じる重合体の粒子形状は球状になり、及びスラリー重合の場合において、スラリーは優れた特徴を達成し、一方で気相重合の場合において、重合体温床は、優れた特徴を達成する。さらにまた、これらの実施形態において、高い立体規則性インデックスを有する重合体は、少なくとも3つの炭素原子を有するアルファ-オレフィンを重合させることによって高い触媒効率で生成することができる。したがって、プロピレン共重合体を生成するときに、生じる共重合体粉末または共重合体を扱うのが容易になる。

30

【0130】

これらのオレフィンの単独重合において、共役ジエンまたは非共役ジエンなどの多価不飽和化合物をモノマーとして使用してもよい。モノマーの例は、スチレン、ブタジエン、アクリロニトリル、アクリルアミド、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、アルキルメタクリレート及びアルキルアクリレートを含む。一つの実施形態において、モノマーは、熱可塑性及びエラストマー単量体を含む。

40

【0131】

オレフィンの主重合は、通常ガスまたは液体相において実施される。一つの実施形態において、重合（主重合）は、重合帯域の容積のリットル当たりのTi原子として算出される約0.001～約0.75ミリモルの量の固体触媒成分、固体触媒成分におけるチタン原子1モル当たり約1～約2,000モルの量の有機アルミニウム化合物、及び有機アルミニウム化合物における金属原子のモル当たりの有機ケイ素化合物におけるSi原子として算出される、約0.001～約10モルの量の有機ケイ素化合物を含む触媒系を使用す

50

る。もう一つの実施形態において、重合は、重合帯域の容積のリットル当たりのTi原子として算出される、0.005～約0.5ミリモルの量の固体触媒成分、固体触媒成分におけるチタン原子1モル当たり約5～約500モルの量の有機アルミニウム化合物、及び有機アルミニウム化合物における金属原子のモル当たりの有機ケイ素化合物におけるSi原子として算出される、約0.01～約2モルの量の有機ケイ素化合物を含む触媒系を使用する。さらにもう一つの実施形態において、重合は、有機アルミニウム化合物における金属原子のモル当たりの有機ケイ素化合物におけるSi原子として算出される、約0.005～約1モルの量の安息香酸アルキル誘導体を含む触媒系を使用する。

【0132】

有機アルミニウム化合物及び有機ケイ素化合物が早期重合において部分的に使用されるとき、早期重合に供される触媒系は、触媒系成分の残りと共に使用される。早期重合に供される触媒系は、早期重合生成物を含んでいてもよい。

10

【0133】

重合の時での水素の使用は、生じる重合体の分子量の制御を促進し、及び寄与し、及び得られた重合体は、高いメルトフローレートを有し得る。この場合、生じる重合体の立体規則性インデックス及び触媒系の活性は、本発明の例示的な方法に従って増加する。

【0134】

一つの実施形態において、重合温度は、摂氏約20度から摂氏約200度までである。もう一つの実施形態において、重合温度は、摂氏約50度から摂氏約180度までである。一つの実施形態において、重合圧は、典型的には、大気圧から約100kg/cm²までである。もう一つの実施形態において、重合圧は、典型的には、約2kg/cm²から約50kg/cm²までである。主重合は、バッチ式で、半連続的に、または連続的に実施してもよい。重合はまた、異なる反応条件下で二個以上の段階で実施してもよい。

20

【0135】

こうして得られたオレフィン重合体は、ホモポリマー、ランダム共重合体、ブロック共重合体または衝撃共重合体でもよい。衝撃共重合体は、ポリオレフィンホモポリマー及びポリオレフィンゴムの均質混合物を含む。ポリオレフィンゴムの例は、エチレンプロピレンメチレン共重合体ゴム(EPDM)及びエチレンプロピレンジエンメチレン三元共重合体ゴム(EPR)などのエチレンプロピレンゴム(EPR)を含む。

【0136】

触媒を使用することによって得られたオレフィン重合体は、非常に少量の非晶質重合体成分及びしたがって、少量の炭化水素可溶性成分を有する。したがって、生じる重合体から成形されるフィルムは、低い表面粘着性を有する。

30

【0137】

重合プロセスによって得られたポリオレフィン、粒径分布、粒径及びかさ密度において優秀であり、及び得られたコポリオレフィン、狭い組成物分布を有する。衝撃共重合体では、優れた流動性、耐寒性及び剛性と弾力との間の所望の釣合いを得ることができる。

【0138】

一つの実施形態において、プロピレン及び2または約4～約20炭素原子を有するアルファ-オレフィン、上で記述した触媒系の存在下において共重合される。触媒系は、上で記述した早期重合に供されるものでもよい。もう一つの実施形態において、プロピレン及びエチレンゴムを一連の結合された2つの反応器において形成して衝撃重合体を形成する。

40

【0139】

2つの炭素原子を有するアルファ-オレフィンは、エチレンであり、及び約4～約20炭素原子を有するアルファ-オレフィンの例は、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-デセン、ビニルシクロヘキサン、1-テトラデセン及び同様のものである。

50

【0140】

主重合において、プロピレンは、このようなアルファ - オレフィンの2以上と共重合してもよい。たとえば、エチレン及び1 - ブテンでプロピレンを共重合することができる。一つの実施形態において、プロピレンは、エチレン、1 - ブテンまたはエチレン及び1 - ブテンと共重合される。

【0141】

プロピレン及びもう一つのアルファ - オレフィンのブロック共重合は、2つの段階で実施してもよい。第1の段階における重合は、プロピレンの単独重合またはその他のアルファ - オレフィンとプロピレンの共重合でもよい。一つの実施形態において、第1の段階において重合される単量体の量は、約50 ~ 約95重量%である。もう一つの実施形態において、第1の段階において重合される単量体の量は、約60 ~ 約90重量%である。一定の実施形態において、この第1の段階の重合は、必要に応じて、同じまたは異なる重合条件下で2つ以上の段階で実施してもよい。

10

【0142】

一つの実施形態において、第2の段階における重合は、望ましくはプロピレン対その他のアルファ - オレフィン（複数可）のモル比が約10 / 90 ~ 約90 / 10であるように実施される。もう一つの実施形態において、第2の段階における重合は、望ましくはプロピレン対その他のアルファ - オレフィン（複数可）に対するモル比が約20 / 80 ~ 約80 / 20であるように実施される。さらにもう一つの実施形態において、第2の段階における重合は、望ましくはプロピレン対その他のアルファ - オレフィン（複数可）のモル比が30 / 70 ~ 約70 / 30であるように実施される。もう一つのアルファ - オレフィンの結晶性重合体または共重合体を生成することを、第2の重合段階において提供してもよい。

20

【0143】

こうして得られたプロピレン共重合体は、ランダム共重合体または上記のブロック共重合体でもよい。このプロピレン共重合体は、典型的には、2または約4 ~ 約20炭素原子を有するアルファ - オレフィンに由来する約7 ~ 約50モル%のユニットを含む。一つの実施形態において、プロピレンランダム共重合体は、2または約4 ~ 約20炭素原子を有するアルファ - オレフィンに由来する約7 ~ 約20モル%のユニットを含む。もう一つの実施形態において、プロピレンブロック共重合体は、2または4 ~ 20炭素原子を有するアルファ - オレフィンに由来した約10 ~ 約50モル%のユニットを含む。

30

【0144】

もう一つの実施形態において、触媒系で作製される共重合体は、約50重量% ~ 約99重量%のポリアルファオレフィン及び約1重量% ~ 約50重量%のコモノマー（熱可塑性またはエラストマーの単量体など）を含む。もう一つの実施形態において、触媒系で作製される共重合体は、約75重量% ~ 約98重量%のポリアルファオレフィン及び約2重量% ~ 約25重量%のコモノマーを含む。

【0145】

使用することができる多価不飽和化合物に対する言及がない場合、重合の方法、触媒系の量及び重合条件は、上記の実施形態と同じ記述を適用できることを理解すべきである。

40

【0146】

本開示の触媒 / 方法は、いくつかの例において、約0.5% ~ 約10%のキシレン可溶性（XS）を有するポリアルファオレフィンの生成を導くことができる。もう一つの実施形態において、約1.5% ~ 約8%のキシレン可溶性（XS）を有するポリアルファオレフィンが生成される。XSは、キシレンに溶解する固体重合体のパーセントを言う。低XS %値は、高度にアイソタクチックな重合体（すなわちより高い結晶化度）に一般に対応するが、高XS %値は、低アイソタクチックポリマーに一般に対応する。

【0147】

一つの実施形態において、本発明の実施形態の触媒系の触媒効率（触媒のグラム当たり生成される重合体のキログラムとして測定される）は、少なくとも約30である。もう一

50

つの実施形態において、本発明の実施形態の触媒系の触媒効率は、少なくとも約 60 である。

【0148】

本触媒 / 方法は、いくつかの例において、メルトフローインデックス (MFI) 約 0.1 ~ 約 100 を有するポリアルファオレフィンの生成を導くことができる。MFI は、ASTM 標準的な D1238 に従って測定される。もう一つの実施形態において、MFI 約 5 ~ 約 30 を有するポリ - アルファ - オレフィンが生成される。一つの実施形態において、衝撃ポリプロピレン - エチレンプロピレンゴム生成物は、MFI 約 4 ~ 約 10 を有する。もう一つの実施形態において、衝撃ポリプロピレン - エチレンプロピレンゴム生成物は、MFI 約 5 ~ 約 9 を有する。いくつかの例において、相対的に高い MFI は、相対的に高い触媒効率が得られることを示す。

10

【0149】

本触媒 / 方法は、いくつかの例において、少なくとも約 0.3 cc/g のかさ密度 (BD) を有するポリアルファオレフィンの生成を導くことができる。もう一つの実施形態において、少なくとも約 0.4 cc/g の BD を有するポリアルファオレフィンが生成される。

【0150】

一つの実施形態において、少なくとも約 0.3 cc/g の BD を有する衝撃ポリプロピレン - エチレンプロピレンゴム生成物が生成される。もう一つの実施形態において、少なくとも約 0.4 cc/g の BD を有する衝撃ポリプロピレン - エチレンプロピレンゴム生成物が生成される。

20

【0151】

本触媒 / 方法は、相対的に狭い分子量分布を有するポリアルファオレフィンの生成を導く。多分散インデックス (PI) は、重合体の分子量分布と厳密に関連する。PI は、数平均分子量によって割った重量平均分子量 ($PI = M_w / M_n$) として算出される。もう一つの実施形態において、触媒系で作製されたポリプロピレン重合体の PI は、約 2 ~ 約 12 である。一つの実施形態において、触媒系で作製されたポリプロピレン重合体の PI は、約 5 ~ 約 11 である。

【0152】

本開示の実施形態は、1つまたは複数の優れた融解物 - 流動性、硬直と弾力との間の成形性の望ましいバランス、優れた立体特異的制御、重合体粒径、形状、サイズ分布及び分子量分布に対する優れた制御、ならびに高い触媒効率及び / または優れた操作性を伴う衝撃強さを有するプロピレンブロック共重合体、及びポリプロピレンに基づいた衝撃共重合体を含む衝撃共重合体の生成を導くことができる。本発明の実施形態に従った固体触媒成分を含む触媒系を使用すると、同時に高い触媒効率及び優れた融解物 - 流動性、押出適性、成形性、硬直 - 弾力及び衝撃強さの 1つまたは複数を有する触媒を生じる。

30

【0153】

オレフィンを重合させるための系の例をここに記述してある。図 1 を参照し、オレフィンを重合させる系 10 の高レベル概略図を示してある。入口 12 は、触媒系成分、オレフィン、随意のコモノマー、水素ガス、液体培地、pH 調整装置、界面活性剤及び任意のその他の添加剤を反応器 14 に導入するために使用される。1つのインレットだけを示してあるが、多くがたいてい使用される。反応器 14 は、オレフィンを重合させることができる任意の適切な媒体である。反応器 14 の例は、単一の反応器、一連の 2 つ以上の反応器、スラリー反応器、固定層型反応器、気相反応器、流体化された気体反応器、ループ反応器、マルチゾーン循環炉及び同様のものを含む。一旦重合が完了すると、またはポリオレフィンが生成されるとき、重合体生成物は、出口 16 を経て反応器 14 から除去されて収集装置 18 に導入される。収集装置 18 は、加熱、押出、成形及び同様のものなどの下流のプロセッシングを含み得る。

40

【0154】

図 2 を参照し、ポリオレフィンを作製するための図 1 における反応器 14 または図 3 に

50

おける反応器 44 として使用することができるマルチゾーン循環炉 20 の概略図を示してある。マルチゾーン循環炉 20 は、液体バリアの使用のために、一連の別々の反応器を 2 つの態様において異なる気相重合条件を可能にする単一の反応器ループで置換する。マルチゾーン循環炉 20 において、第 1 の帯域は、オレフィン単量体が、及び任意に 1 つまたは複数のコモノマーがリッチで開始する。第 2 の帯域は、水素ガスがリッチであり、及び高速ガスフローが成長する樹脂粒子をあらく分ける。2 つの帯域は、異なる分子量及び / または単量体組成物の樹脂を生成する。重合体顆粒は、これらがループ周辺で循環するにつれて成長し、タマネギのような様式でそれぞれの重合体画分の互層構造を確立する。それぞれの重合体粒子は、両方の重合体画分の親密な組み合わせを構成する。

【0155】

操作において、重合体粒子は、ループの上側 24 において流動化ガスを上に通し、及び下側 26 に液体の単量体が降りてくる。同じまたは異なる単量体（及び再び任意に 1 つまたは複数のコモノマー）を 2 本の反応器脚に添加することができる。反応器は、上で記述した触媒系を使用する。

【0156】

液体 / 気体分離帯域 30 では、水素ガスが冷却し、及び再循環するために除去される。次いで、重合体顆粒は、下側 26 の上部に充填され、次いでこれらは、下降する。単量体は、この区画において液体として導入される。下側 26 の上部における条件は、連続したパスにおいて、単量体の異なる組み合わせ及び / または比率で様々でありえる。

【0157】

図 3 を参照し、オレフィンを重合させるためのもう一つの系 40 の高レベル概略図を示してある。この系は、衝撃重合体を作製するために理想的に適する。単一の反応器、一連の反応器またはマルチゾーン循環炉などの反応器 44 は、上で記述した触媒系を含む下流の気相または流動層反応装置 48 と対にされ、望ましい衝撃対剛性バランスまたは従来の触媒系で作製されるよりも優れた柔軟性をもつ衝撃共重合体を作製する。入口 42 は、触媒系成分、オレフィン、随意のコモノマー、水素ガス、液体培地、pH 調整装置、界面活性剤及び任意のその他の添加剤を反応器 44 に導入するために使用される。1 つの入口だけを示してあるが、多くがたいてい使用される。転送手段 46 を介して、第 1 の反応器 44 において作製されるポリオレフィンは、第 2 の反応器 48 に送られる。フィード 50 は、触媒系成分、オレフィン、随意のコモノマー、液体培地及び任意のその他の添加剤を導入するために使用される。第 2 の反応器 48 は、触媒系成分を含んでいても、または含まなくてもよい。また、1 つのインレットだけを示してあるが、多くがたいてい使用される。一旦第 2 の重合が完了すると、または衝撃共重合体が生成されると、重合体生成物は、出口 52 を経て第 2 の反応器 48 から除去されて収集装置 54 に導入される。収集装置 54 は、加熱、押出、成形及び同様のものなどの下流のプロセッシングを含み得る。第 1 の反応器 44 及び第 2 の反応器 48 の少なくとも一方は、本発明に従った触媒系を含む。

【0158】

衝撃共重合体を作製するときに、ポリプロピレンは、第 1 の反応器において形成することができる。一方エチレンプロピレングムは、第 2 の反応器において形成することができる。この重合において、第 2 の反応器におけるエチレンプロピレングムは、第 1 の反応器において形成されるポリプロピレンのマトリックス（及び特に孔内）で形成される。結果的に、衝撃共重合体の均質混合物が形成され、重合体生成物は、単一の重合体生成物として現れる。このような均質混合物は、単にエチレンプロピレングム生成物とポリプロピレン生成物を混合することのみによっては作製することができない。

【0159】

図のいずれにおいても示していないが、任意に随意のメモリ及びコントローラを備えたプロセッサを使用して連続的な、または断続的な試験に基づいてフィードバックし、系及び反応器を制御することができる。たとえば、プロセッサを反応器、入口、出口、反応器と接続された試験 / 測定系及び同様のものの 1 つまたは複数に接続して、反応に関する予め設定されたデータに基づいて、及び / または反応の間の試験 / 測定データに基づいて、

10

20

30

40

50

重合プロセスをモニターしても、及び／または制御してもよい。コントローラは、プロセッサによって指示されるとおりの制御弁、流量、系に入る材料の量、反応の条件（温度、反応時間、pH、その他）及び同様のものを制御してもよい。プロセッサは、重合プロセスの種々の態様に関するデータを含むメモリを含んでいても、またはメモリに接続されてもよい。

【0160】

所与の特徴についての任意の図または数値の範囲に関して、1つの範囲からの図またはパラメータは、同じ特徴についての異なる範囲からのもう一つの図またはパラメータと組み合わせて数値の範囲を生成してもよい。

【0161】

作動例以外に、または別途示される場合、明細書及び特許請求の範囲に使用される成分の量、反応条件、その他に関する全ての数、値及び／または表現は、用語「約」によって全ての例において改変されるものと理解される。

【0162】

以下の実施例は、本開示の実施形態を図示する。以下の実施例及び本明細書及び特許請求の範囲において他において示されない限り、全ての部及び割合は、重量により、全ての温度は、摂氏度であり、及び圧力は、大気圧またはその近くにある。

【実施例】

【0163】

実施例 1

3.3 g の $MgCl_2$ 、0.8 g の無水フタル酸、50.92 g のトルエン、6.41 g のエピクロルヒドリン及び6.70 g のトリブチルホスフェートを N_2 下で250 ml の Buchi 反応器に添加した。混合物を60 にて400 rpm にて攪拌すると共に、2時間加熱した。次いで、反応混合物を-30 に冷却して、37.75 ml の $TiCl_4$ をゆっくり添加し、一方で-26 未満に反応器温度を維持した。添加の後、攪拌速度を200 rpm まで下げて、及び温度を1時間の間に-26 ~ 0 次いで1時間の間に0 ~ 85 の勾配にした。

【0164】

混合物を30分間85 にて保ち、次いで0.6 g のナフタレン-1, 8-ジイルジベンゾアート及び0.6 g の3, 3-ビス(メトキシメチル)-2, 6-ジメチルヘプタンを添加した。混合物を2時間105 にて攪拌し、次いで濾過した。濾過の後、混合物を65 ml のトルエンで2回洗浄して、 N_2 下で一晩トルエンを入れたままにした。

【0165】

トルエンを濾過して取り除いた後、66.25 ml のトルエン中の10容量% $TiCl_4$ を混合物に添加し、次いで混合物を加熱して1時間400 rpm 攪拌で105 にて保持した。固体をフィルターに通し、及び次いで66.25 ml のトルエン中の10容量% $TiCl_4$ に再懸濁した。混合物を1時間110 に保持して、その後、固体をもう一度フィルターに通した。最終触媒を65 ml のヘキサンで4回洗浄し、次いでヘキサン中の反応器から出した。

【0166】

プロピレン重合を1ガロン反応器において行った。反応器は、1時間窒素下で100 にてパージした。室温にて、ヘプタン中の1.5 ml の25重量%のTEAL (アルミニウムトリエチル) を反応器に添加した。次いで、0.94 ml のシクロヘキシルメチルジメトキシシランの0.0768 M の溶液を、続いて1重量%のヘキサンスラリーとして7.0 mg 触媒を反応器に添加した。反応器には、4標準リットルの H_2 、続いて1300 g のプロピレンを装填した。反応器を加熱して、次いで1時間70 にて保持した。保持の最後に、反応器を出して、重合体を回収した。

【0167】

収率：464 g のポリプロピレン。触媒活性：66.3 kg / g ; キシレン可溶：0.88 % ; MFR : 0.9 dg / 分。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 8 】

実施例 2

実施例 1 の触媒を同じ条件下で試験したが、0.63 ml のシクロヘキシルメチルジメトキシシランの 0.0768 M 溶液及び 6.0 mg 触媒を重合反応器に添加したことを除く。

【 0 1 6 9 】

収率：334 g のポリプロピレン。触媒活性：66.8 kg / g。キシレン可溶：0.90%。MFR：0.7 dg / 分。

【 0 1 7 0 】

実施例 3

実施例 2 の触媒を同じ条件下で試験したが、シクロヘキシルメチルジメトキシシランを母液添加段階において添加しなかったことを除く。

【 0 1 7 1 】

収率：405 g のポリプロピレン。触媒活性：67.5 kg / g。キシレン可溶：1.17%；MFR：0.8 dg / 分。

【 0 1 7 2 】

実施例 4

触媒を実施例 1 と同じ条件下で合成したが、0.7 g のナフタレン - 1, 8 - ジイルジベンゾアート及び 0.7 g の 3, 3 - ビス (メトキシメチル) - 2, 6 - ジメチルヘプタンは母液添加段階において添加したことを除く。

【 0 1 7 3 】

プロピレン重合は、実施例 1 と同じであった。収率：447 g のポリプロピレン。触媒活性：63.9 kg / g。キシレン可溶：0.92%。MFR：1.0 dg / 分。

【 0 1 7 4 】

実施例 5

実施例 4 の触媒を同じ条件下で試験したが、0.63 ml のシクロヘキシルメチルジメトキシシランの 0.0768 M 溶液及び 6.0 mg 触媒を重合反応器において添加したことを除く。

【 0 1 7 5 】

収率：417 g のポリプロピレン。触媒活性：69.5 kg / g。キシレン可溶：0.92%。MFR：0.7 dg / 分。

【 0 1 7 6 】

実施例 6

実施例 4 の触媒を同じ条件下で試験したが、シクロヘキシルメチルジメトキシシランを母液添加段階において添加しなかったことを除く。

【 0 1 7 7 】

収率：436 g のポリプロピレン。触媒活性：72.7 kg / g。キシレン可溶：1.48%。MFR：1.0 dg / 分。

【 0 1 7 8 】

実施例 7

触媒を実施例 1 と同じ条件下で合成したが、0.4 g のナフタレン - 1, 8 - ジイルジベンゾアート及び 0.4 g の 3, 3 - ビス (メトキシメチル) - 2, 6 - ジメチルヘプタンを母液添加段階において添加したことを除く。

【 0 1 7 9 】

プロピレン重合は、実施例 1 と同じであった。収率：429 g のポリプロピレン。触媒活性：61.3 kg / g。キシレン可溶：1.26%。MFR：0.5 dg / 分。

【 0 1 8 0 】

実施例 8

実施例 7 の触媒を同じ条件下で試験したが、0.73 ml のシクロヘキシルメチルジメトキシシランの 0.0768 M 溶液及び 6.0 mg 触媒を重合反応器において添加したこ

10

20

30

40

50

とを除く。

【0181】

収率：427 g のポリプロピレン。触媒活性：71.2 kg / g。キシレン可溶：1.30 %。MFR：0.8 dg / 分。

【0182】

実施例 9

実施例 7 の触媒を同じ条件下で試験したが、シクロヘキシルメチルジメトキシシランを母液添加段階において添加しなかったことを除く。

【0183】

収率：450 g のポリプロピレン。触媒活性：75.0 kg / g。キシレン可溶：2.20 %。MFR：1.4 dg / 分。

【0184】

実施例 10

触媒を実施例 1 と同じ条件下で合成したが、0.5 g のナフタレン - 1, 8 - ジイルジベンゾアート及び 0.5 g の 3, 3 - ビス(メトキシメチル) - 2, 6 - ジメチルヘプタンを母液添加段階において添加したことを除く。

【0185】

プロピレン重合は、実施例 1 と同じであった。収率：466 g のポリプロピレン。触媒活性：66.6 kg / g。キシレン可溶：1.10 %。MFR：0.6 dg / 分。

【0186】

実施例 11

実施例 10 の触媒を同じ条件下で試験したが、0.70 ml のシクロヘキシルメチルジメトキシシランの 0.0768 M 溶液及び 6.0 mg 触媒を重合反応器に添加したことを除く。

【0187】

収率：423 g のポリプロピレン。触媒活性：70.5 kg / g。キシレン可溶：2.20 %。MFR：1.4 dg / 分。

【0188】

実施例 12

実施例 10 の触媒を同じ条件下で試験したが、シクロヘキシルメチルジメトキシシランを母液添加段階において添加しなかったことを除く。

【0189】

収率：438 g のポリプロピレン。触媒活性：73.0 kg / g。キシレン可溶：2.00 %。MFR：1.3 dg / 分。

【0190】

実施例 13

触媒を実施例 1 と同じ条件下で合成したが、0.3 g のナフタレン - 1, 8 - ジイルジベンゾアート及び 0.5 g の 3, 3 - ビス(メトキシメチル) - 2, 6 - ジメチルヘプタンを母液添加段階において添加したことを除く。

【0191】

プロピレン重合は、実施例 1 と同じであった。収率：448 g のポリプロピレン。触媒活性：64.1 kg / g。キシレン可溶：1.43 %。MFR：1.1 dg / 分。

【0192】

実施例 14

触媒を実施例 1 と同じ条件下で合成したが、0.5 g のナフタレン - 1, 8 - ジイルジベンゾアート及び 0.3 g の 3, 3 - ビス(メトキシメチル) - 2, 6 - ジメチルヘプタンを母液添加段階において添加したことを除く。

【0193】

プロピレン重合は、実施例 1 と同じであった。収率：459 g のポリプロピレン。触媒活性：65.6 kg / g。キシレン可溶：1.34 %。MFR：1.1 dg / 分。

10

20

30

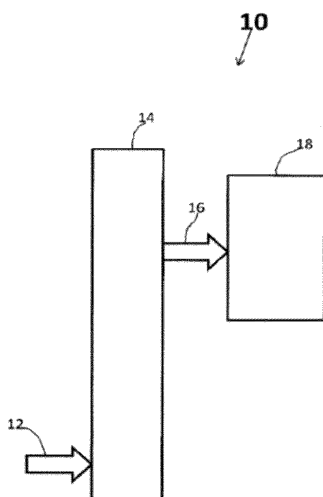
40

50

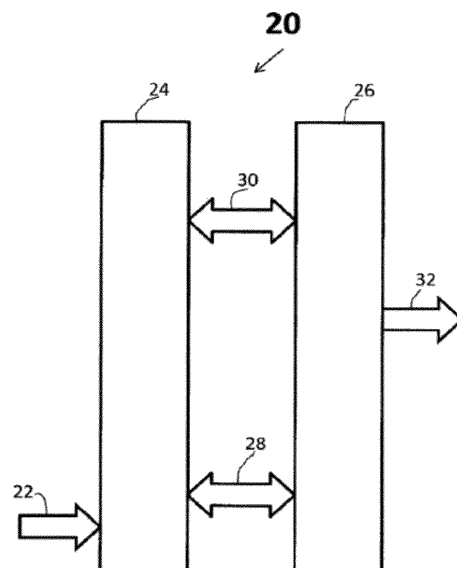
【 0 1 9 4 】

もちろん、開示した情報を記述する目的のために成分または方法論の全ての考えられる組み合わせを記述することはできないが、当業者は、開示された情報の多くのさらなる組み合わせ及び置換が可能であることを認識することができる。したがって、開示された情報は、添付の特許請求の範囲の範囲内に入る全てのこのような変更、修飾及び変異を包含することが意図される。さらに、用語「含むが、限定されない」、「有する」、「含む」またはその変形は、詳細な説明または請求項のいずれかにおいて使用される範囲で、このような用語は、用語「含む」が特許請求の範囲における転換語として使用されるので、「含む」と類似の様式でも包含することが意図される。

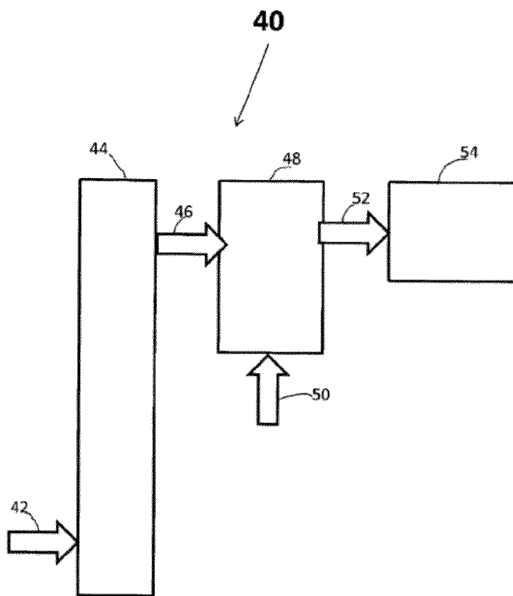
【 図 1 】




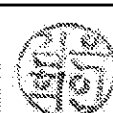
【 図 2 】



【図 3】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2014/019961
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08F 4/64(2006.01)i, C08F 4/654(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)i, C08F 2/00(2006.01)i		
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 4/64; C08F 4/16; B01J 31/02; C08F 4/76; B01J 31/14; C08F 4/44; B01J 31/38; B01J 31/04; C08F 4/654; C08F 10/00; C08F 2/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: solid catalyst, titanium, magnesium, halogen, internal electron donor, 1,8-naphthyl diester, 3,3-bis(methoxymethyl)alkane		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2011-0213106 A1 (CHANG, M.) 01 September 2011 See abstract; paragraphs [0012]-[0024]; and claims 1-9.	1-10
Y	US 2011-0040051 A1 (XIE, L. et al.) 17 February 2011 See abstract; paragraphs [0064], [0066]; and claims 1, 14.	1-10
A	US 2012-0116031 A1 (CHANG, M.) 10 May 2012 See abstract; paragraphs [0049]-[0060]; and claims 1, 7-23.	1-10
A	US 6300273 B1 (SACCHETTI, M. et al.) 09 October 2001 See abstract; column 3, lines 12-61; and claims 1-16.	1-10
A	US 2002-0137860 A1 (COLLINA, G. et al.) 26 September 2002 See abstract; paragraphs [0008], [0009], [0016]; and claim 1.	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 May 2014 (19.05.2014)		Date of mailing of the international search report 19 May 2014 (19.05.2014)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer KIM, Eun Hee Telephone No. +82-42-481-5543 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2014/019961

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011-0213106 A1	01/09/2011	US 8318626 B2	27/11/2012
US 2011-0040051 A1	17/02/2011	AT 557044 T	15/05/2012
		CN 101993507 A	30/03/2011
		CN 101993507 B	24/10/2012
		EP 2287208 A1	23/02/2011
		EP 2287208 B1	09/05/2012
		US 8541333 B2	24/09/2013
US 2012-0116031 A1	10/05/2012	US 8227370 B2	24/07/2012
US 6300273 B1	09/10/2001	AT 162809 T	15/02/1998
		AU 6618294 A	19/01/1995
		AU 674412 B2	19/12/1996
		BR 9402236 A	14/03/1995
		CA 2127308 A1	08/01/1995
		CN 1063450 C	21/03/2001
		CN 1103406 A	07/06/1995
		CN 1103406 C0	07/06/1995
		DE 69408222 D1	05/03/1998
		DE 69408222 T2	20/08/1998
		DK 0633270 T3	02/03/1998
		EP 0633270 A1	11/01/1995
		EP 0633270 B1	28/01/1998
		ES 2113582 T3	01/05/1998
		FI 112239 B1	14/11/2003
		FI 943237 A0	06/07/1994
		FI 943237 D0	06/07/1994
		IL 110215 A	31/01/2000
		IL 110215 D0	21/10/1994
		IT 1264679 B1	04/10/1996
		IT MI931466 A1	08/01/1995
		IT MI931466 D0	07/07/1993
		JP 03682989 B2	17/08/2005
		JP 07-145206 A	06/06/1995
		KR 10-1996-0014163 A	22/05/1996
		NO 302704 B1	14/04/1998
		NO 942548 A	09/01/1995
		NO 942548 D0	06/07/1994
		RU 2133757 C1	27/07/1999
		RU 94023246 A	10/08/1996
		ZA 9404819 A	22/02/1995
US 2002-0137860 A1	26/09/2002	AT 236199 T	15/04/2003
		AU 1997-20397 B2	01/03/2001
		AU 2039797 A	16/09/1997
		AU 730331 B2	01/03/2001
		BR 9702095 A	20/07/1999
		CA 2218997 A1	04/09/1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2014/019961

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		DE 69720338 D1	08/05/2003
		DE 69720338 T2	12/02/2004
		EP 0822945 A1	11/02/1998
		EP 0822945 B1	02/04/2003
		ES 2193356 T3	01/11/2003
		IT 1282691 B1	31/03/1998
		IT MI960357 A1	27/08/1997
		IT MI960357 D0	27/02/1996
		JP 11-504679 A	27/04/1999
		KR 10-0475760 B1	14/03/2005
		KR 10-0491387 B1	31/08/2005
		KR 10-2004-0103975 A	09/12/2004
		US 6365685 B1	02/04/2002
		US 6693161 B2	17/02/2004
		WO 97-31954 A1	04/09/1997

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, TZ, UA, UG, US