

(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.

C08F 4/654 (2006.01)  
C08F 10/00 (2006.01)

F 1

C08F 4/654  
C08F 10/00

テーマコード(参考)

4J128

510

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)  
 (86) (22) 出願日 平成26年3月3日 (2014.3.3)  
 (85) 翻訳文提出日 平成27年11月16日 (2015.11.16)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2014/019961  
 (87) 國際公開番号 WO2014/149628  
 (87) 國際公開日 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)

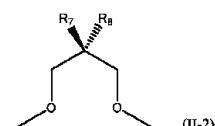
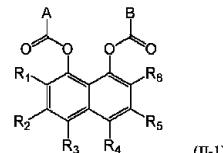
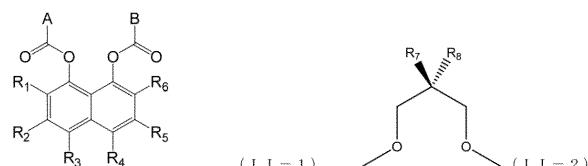
(71) 出願人 505470786  
 ビーエースエフ コーポレーション  
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州、O  
 7932、フローラム パーク、パーク  
 アヴェニュー、100  
 (74) 代理人 100100354  
 弁理士 江藤 聰明  
 (72) 発明者 チャン、マイン  
 アメリカ合衆国、77062 テキサス州  
 、ヒューストン、オーチャード カントリー レーン 1827  
 F ターム(参考) 4J128 AA03 AB03 AC05 AC15 BA00A  
 BA02B BB00A BB01B BC15B BC36B  
 CA16A CB30A CB45A EA01 EB04  
 EC01 FA01 FA09 GA05 GA21  
 最終頁に続く

(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<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、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】

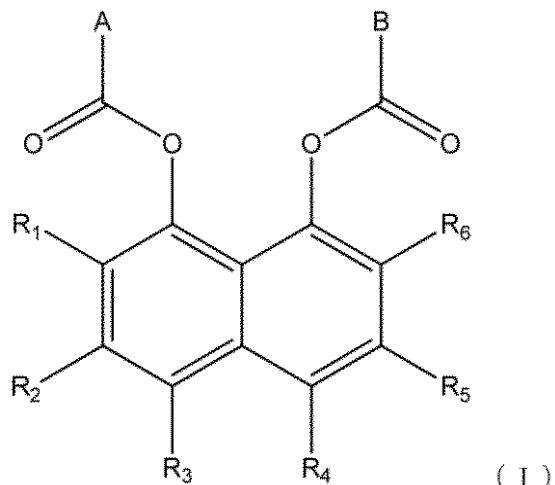
## 【請求項 1】

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

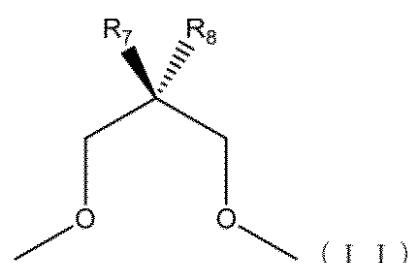
## 【化1】



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<sub>1</sub> - R<sub>6</sub> は、独立して各々水素、ハロゲン、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub>シクロアルキル-アルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>20</sub>アルキル-シクロアルキル、フェニル、C<sub>7</sub> - C<sub>10</sub>アルキルアリールまたはC<sub>7</sub> - C<sub>18</sub>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<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は、同一または異なり、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>直鎖状または分枝アルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>20</sub>アルキル-シクロアルキルまたはC<sub>5</sub> - C<sub>20</sub>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：

チタン化合物の反応生成物、

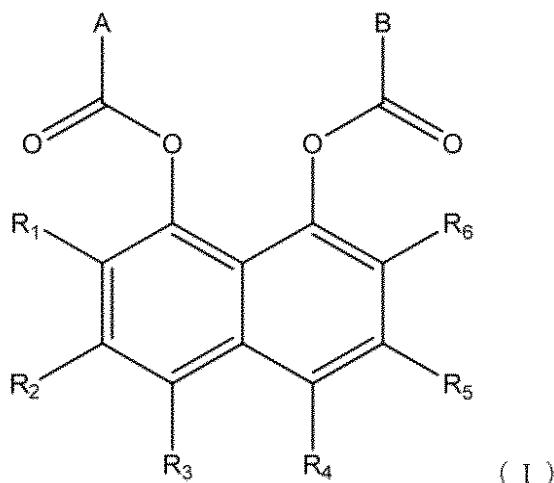
マグネシウム化合物及び

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】**



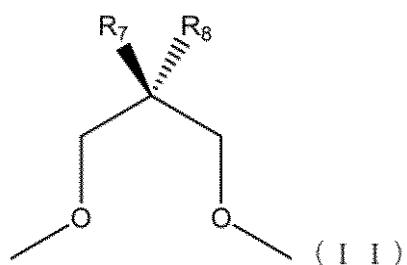
10

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、 $C_5 - C_{20}$

50

$C_2$  -  $C_{20}$  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 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、

40

50

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、

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 - イルベンゾアート、

8 - ( 2 - 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 - ( 2 - 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 - ( 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 2 - メチルベンゾアート、

8 - ( 2 - 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 - ( 2 - 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 - ( 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 3 - メチルベンゾアート、

8 - ( 2 - 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 - ( 2 - 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-(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4-メチルベンゾアート、

8 - ( 2 - 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 - ( 2 - 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 - ( 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)テノタレノ-1-イル2-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 ) ナノタレン - 1 - イル 2 - メチルベンゾアート、

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

10

20

30

40

50

- 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  
 - メチルベンゾエート、  
 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】**  
 R<sub>7</sub> 及び R<sub>8</sub> の少なくとも 1 つが、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> 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】**  
 R<sub>7</sub> 及び R<sub>8</sub> の少なくとも 1 つが、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> 直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>1</sub>  
<sub>0</sub> シクロアルキル - アルキルまたは C<sub>5</sub> - C<sub>20</sub> 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 (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  
 ル化合物は、  
 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；

10

20

30

40

50

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 ;  
 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 ;

10

20

30

40

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 (D E A C) などの A 1 - 化合物と組み合わせて使用される、A 1 - アルキルでの TiCl<sub>4</sub> の還元によって得られる TiCl<sub>3</sub> 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ー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部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】

30

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、

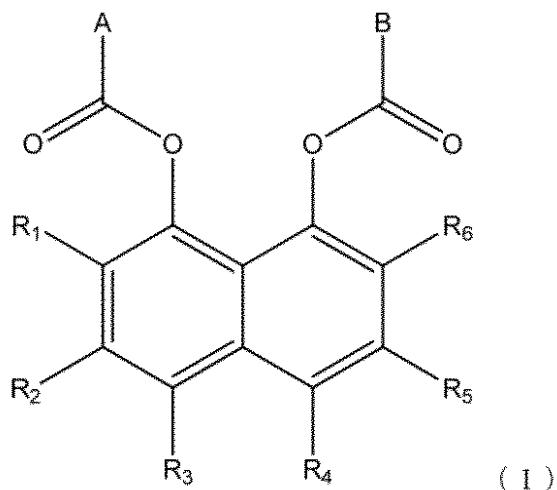
ハロゲン及び

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：

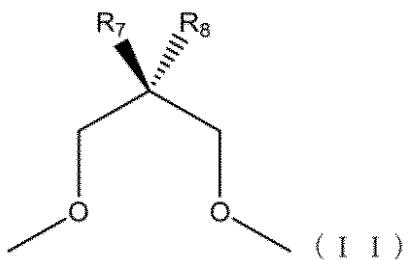
## 【化1】



10

及び化学式 (II) によって表される少なくとも 1 つの 3 , 3 - ピス (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；

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。

40

## 【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

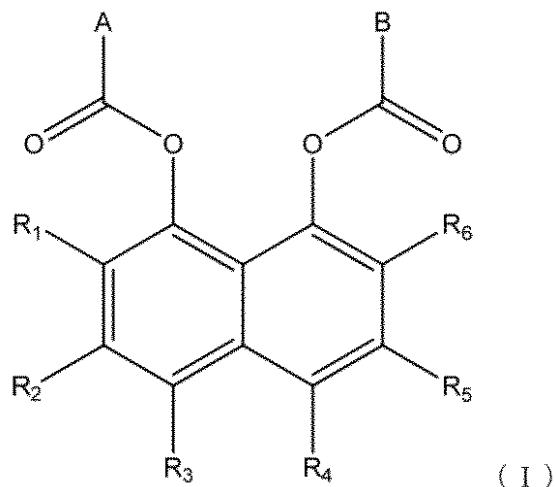
## 【0010】

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：

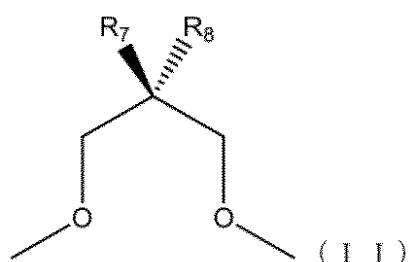
【化3】



10

及び化学式(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】



20

を含み、

式中

R<sub>1</sub> - R<sub>6</sub> は、独立してそれぞれ水素、ハロゲン、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub>シクロアルキル-アルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>20</sub>アルキル-シクロアルキル、フェニル、C<sub>7</sub> - C<sub>10</sub>アルキルアリールまたはC<sub>7</sub> - C<sub>18</sub>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<sub>7</sub> 及び R<sub>8</sub> は、同一または異なり、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>20</sub>アルキル-シクロアルキルまたはC<sub>5</sub> - C<sub>20</sub>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-(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、

30

40

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

ンゾアート、

8 - ( 2 - 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 - ( 2 - 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 - ( 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 2 - メチルベンゾアート、

8 - ( 2 - 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 - ( 2 - 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-(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3-メチルベンゾアート、

8 - ( 2 - 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 - ( 2 - 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 - ( 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 4 - メチルベンゾアート、

8 - ( 2 - 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 - ( 2 - 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 - ( 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 2 - 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 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 ) ナフトレソ - 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)ナフトレーン-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)テトラエン-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)テフタレン-1-イル4-メチルベンゾアート、

8-(4-メチルシクロヘキリ-1-エンカルボニルオキシ)ノブタレン-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 ) テンタレン - 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。

### 【0012】

固体触媒成分の一実施形態において、R<sub>7</sub> 及び R<sub>8</sub> の少なくとも 1 つは、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> 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<sub>7</sub> 及び R<sub>8</sub> の少なくとも 1 つは、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> 直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub> シクロアルキル - アルキルまたは C<sub>5</sub> - C<sub>20</sub> 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(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 , 1 0 - ジメチルウンデカン ;  
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 1 1 - ジメチルドデカン ;  
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 1 3 - ジメチルテトラデカン ;  
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 1 5 - ジメチルヘキサデカン ;  
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 1 7 - ジメチルオクタデカン ;  
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 1 9 - ジメチルイコサン ;  
 1 - メトキシ - 2 - (メトキシメチル) - 2 , 2 1 - 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 ; 10  
 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 , 1 0 - 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 ; 20  
 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 ; 30  
 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 40  
 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。  
 【0013】  
 ある実施形態において、固体触媒成分は、約10～約1,000m<sup>2</sup>/gの表面積

域（B.E.T.法による）を有する。

【0014】

ある実施形態において、

(i) 上記の固体触媒成分、

(ii) 有機アルミニウム化合物；及び、

(iii) 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。

【0015】

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

【0016】

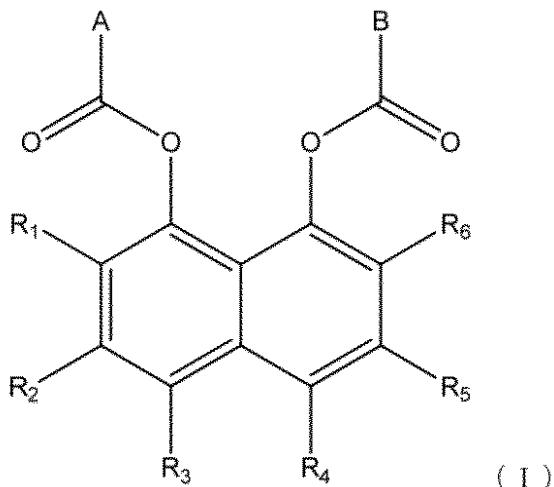
触媒系のための固体触媒成分を作製する方法を開示してある。ある実施形態において、固体触媒成分を作製する方法は：マグネシウム化合物及びチタン化合物を内部電子化合物の組み合わせと接触させること、

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

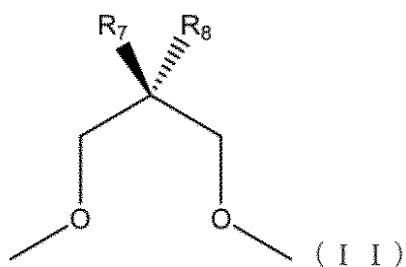
【化5】



30

及び化学式(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6】



40

を含み、

式中

R<sub>1</sub> - R<sub>6</sub> は、独立してそれぞれ水素、ハロゲン、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub>シクロアルキル-アルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>20</sub>アルキル-シクロアルキル、フェニル、C<sub>7</sub> - C<sub>10</sub>アルキルアリール、またはC<sub>7</sub> - C<sub>18</sub>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、

R<sub>7</sub> 及び R<sub>8</sub> は、同一または異なり、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> 直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>20</sub> アルキル - シクロアルキルまたはC<sub>5</sub> - C<sub>20</sub> シクロアルキル - アルキルラジカルである。

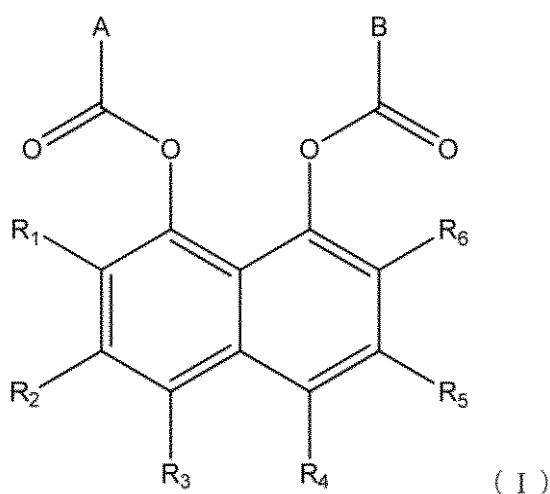
### 【0017】

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。  
10

### 【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】



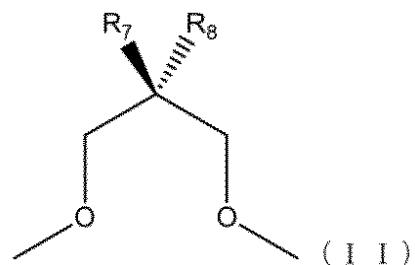
20

30

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】



40

を含み、

式中

R<sub>1</sub> - R<sub>6</sub> は、独立してそれぞれ水素、ハロゲン、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> 直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub> シクロアルキル - アルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>20</sub> アルキル - シクロアルキル、フェニル、C<sub>7</sub> - C<sub>10</sub> アルキルアリールまたはC<sub>7</sub> - C<sub>18</sub> アリールアルキルラジカル

50

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<sub>7</sub> 及び R<sub>8</sub> は、同一または異なり、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> 直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>20</sub> アルキル - シクロアルキルまたは C<sub>5</sub> - C<sub>20</sub> 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、または共重合するための方法は：

- (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

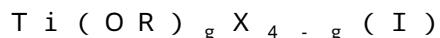
化合物及び少なくとも 1 つの 3 , 3 - ビス (メトキシメチル) アルカン化合物を含む内部電子供与体化合物の組み合わせを含む。チタン化合物は、TiCl<sub>4</sub> または TiCl<sub>3</sub> である。一実施形態において、ハロゲン化マグネシウム結晶格子は、二塩化マグネシウム結晶格子であり、これはチーグラーナッタ触媒のための支持体として特許文献から広く公知である。

#### 【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 ~ 4 である。チタン化合物の具体例は、TiCl<sub>4</sub> 、 TiBr<sub>4</sub> 及び TiI<sub>4</sub> などのチタンテトラハライド； Ti(OCH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub> 、 Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>3</sub> 、 Ti(O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)Cl<sub>3</sub> 、 Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Br<sub>3</sub> 及び Ti(O-i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)Br<sub>3</sub> などのアルコキシチタン三ハロゲン化物； Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 、 Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 、 Ti(O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 及び Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> などのジアルコキシチタニウム二ハロゲン化物； Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl 、 Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> 、 Ti(O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Cl 及び Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Br などのトリアルコキシチタンモノハライド； 及び Ti(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 、 Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 及び Ti(O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> 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ルオ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

10

20

30

40

50

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ラ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。

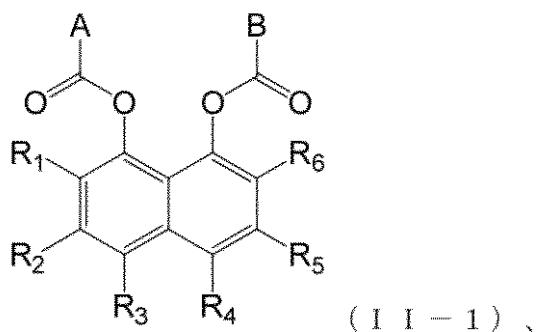
10

【0031】

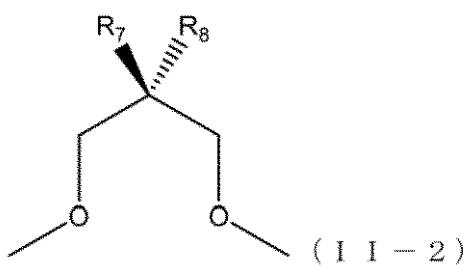
内部電子供与体化合物の組み合わせは、少なくとも1つの1,8-ナフチルジエステル化合物及び少なくとも1つの3,3-ビス(メトキシメチル)アルカン化合物を含む。内部電子供与体化合物の組み合わせの一般的な構造は、以下の化学式(I I - 1)及び(I I - 2)によって表される：

20

【化9】



30



40

式中、

R<sub>1</sub> - R<sub>6</sub> は、独立してそれぞれ水素、ハロゲン、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>10</sub>シクロアルキル-アルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>20</sub>アルキル-シクロアルキル、フェニル、C<sub>7</sub> - C<sub>10</sub>アルキルアリールまたはC<sub>7</sub> - C<sub>18</sub>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<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は、同一または異なり、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>20</sub>アルキル-シクロアルキルまたはC<sub>5</sub> - C<sub>20</sub>シクロアルキル-アルキルラジカルで

50

ある。

【0032】

いくつかの実施形態において、R<sub>1</sub>は、水素、ハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>シクロアルキル-アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>アルキル-シクロアルキル、フェニル、C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>アルキルアリールまたはC<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>アリールアルキルラジカルである。

【0033】

いくつかの実施形態において、R<sub>1</sub>は、水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【0034】

いくつかの実施形態において、R<sub>1</sub>は、水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【0035】

いくつかの実施形態において、R<sub>2</sub>は、水素、ハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>シクロアルキル-アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>アルキル-シクロアルキル、フェニル、C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>アルキルアリールまたはC<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>アリールアルキルラジカルである。

【0036】

いくつかの実施形態において、R<sub>2</sub>は、水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【0037】

いくつかの実施形態において、R<sub>2</sub>は、水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【0038】

いくつかの実施形態において、R<sub>3</sub>は、水素、ハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>シクロアルキル-アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>アルキル-シクロアルキル、フェニル、C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>アルキルアリールまたはC<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>アリールアルキルラジカルである。

【0039】

いくつかの実施形態において、R<sub>3</sub>は、水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【0040】

いくつかの実施形態において、R<sub>3</sub>は、水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【0041】

いくつかの実施形態において、R<sub>4</sub>は、水素、ハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>シクロアルキル-アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>アルキル-シクロアルキル、フェニル、C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>アルキルアリールまたはC<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>アリールアルキルラジカルである。

【0042】

いくつかの実施形態において、R<sub>4</sub>は、水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【0043】

いくつかの実施形態において、R<sub>4</sub>は、水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>直鎖または分枝アルキルラジカルである。

【0044】

いくつかの実施形態において、R<sub>5</sub>は、水素、ハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>シクロアルキル-アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>アルキル-シクロアルキル、フェニル、C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>アルキルアリールまたはC<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>アリールアルキルラジカルである。

10

20

30

40

50

**【0045】**

いくつかの実施形態において、R<sub>5</sub>は、水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキルラジカルである。

**【0046】**

いくつかの実施形態において、R<sub>5</sub>は、水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>直鎖または分枝アルキルラジカルである。

**【0047】**

いくつかの実施形態において、R<sub>6</sub>は、水素、ハロゲン、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>シクロアルキル-アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>アルキル-シクロアルキル、フェニル、C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>アルキルアリールまたはC<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>アリールアルキルラジカルである。10

**【0048】**

いくつかの実施形態において、R<sub>6</sub>は、水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキルラジカルである。

**【0049】**

いくつかの実施形態において、R<sub>6</sub>は、水素またはC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>直鎖または分枝アルキルラジカルである。

**【0050】**

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

**【0051】**

いくつかの実施形態において、「A」は、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルケニル、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>シクロジジアルケニル、フェニル、C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>アルキルアリールまたはC<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>アリールアルキルラジカルである。

**【0052】**

いくつかの実施形態において、「A」は、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルキルまたはC<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルケニルである。

**【0053】**

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

**【0054】**

いくつかの実施形態において、「B」は、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルケニル、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>シクロジジアルケニル、フェニル、C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>アルキルアリールまたはC<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>アリールアルキルラジカルである。

**【0055】**

いくつかの実施形態において、「B」は、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルキルまたはC<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルケニルラジカルである。

**【0056】**

いくつかの実施形態において、R<sub>7</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>アルキル-シクロアルキルまたはC<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルキル-アルキルラジカルである。40

**【0057】**

いくつかの実施形態において、R<sub>7</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキルまたはC<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>シクロアルキル-アルキルラジカルである。

**【0058】**

いくつかの実施形態において、R<sub>7</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>直鎖または分枝アルキルまたはC<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>アルキル-シクロアルキルラジカルである。

**【0059】**

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態において、R<sub>7</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub><sub>0</sub>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<sub>7</sub>は、1、2または3つの分枝を有するC<sub>1</sub>-C<sub>2</sub><sub>0</sub>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<sub>7</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>1</sub><sub>0</sub>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<sub>7</sub>は、1、2または3つの分枝を有するC<sub>1</sub>-C<sub>1</sub><sub>0</sub>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<sub>8</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub><sub>0</sub>直鎖または分枝アルキル、C<sub>5</sub>-C<sub>2</sub><sub>0</sub>アルキル-シクロアルキルまたはC<sub>5</sub>-C<sub>2</sub><sub>0</sub>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<sub>8</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub><sub>0</sub>直鎖または分枝アルキルまたはC<sub>5</sub>-C<sub>2</sub><sub>0</sub>シクロアルキル-アルキルラジカルである。 20

【0065】

いくつかの実施形態において、R<sub>8</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub><sub>0</sub>直鎖または分枝アルキルまたはC<sub>5</sub>-C<sub>2</sub><sub>0</sub>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<sub>8</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub><sub>0</sub>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<sub>8</sub>は、1、2つまたは3つの分枝を有するC<sub>1</sub>-C<sub>2</sub><sub>0</sub>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<sub>8</sub>は、C<sub>1</sub>-C<sub>1</sub><sub>0</sub>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<sub>8</sub>は、1、2つまたは3つの分枝を有するC<sub>1</sub>-C<sub>1</sub><sub>0</sub>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を言う。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<sub>6</sub>-C<sub>1</sub><sub>0</sub>)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<sub>3</sub>-C<sub>2</sub><sub>0</sub>)ヒドロカルビルであり、より好ましくは(C<sub>3</sub>-C<sub>1</sub><sub>0</sub>)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リルである。 40

【0071】

本明細書に使用される「ラジカル」という用語は、置換基を言う。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】

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、

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を含むが、限定されない。

20

【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、

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、

40

50

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、

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 - イルベンゾアート、

8 - ( 2 - 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-(2-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-(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2-メチルベンゾアート、

8 - ( 2 - 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 - ( 2 - 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 - ( 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 3 - メチルベンゾアート、

8 - ( 2 - 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 - ( 2 - 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-(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4-メチルベンゾアート、

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

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

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

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

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

- メチルベンゾアート、

10

20

30

40

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。

## 【0077】

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 ;

10

20

30

40

50

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 ;  
 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 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。

#### 【 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 - シクロヘキサンジカルボキシラート、ジ - 2 - エチルヘキシル - 1 , 2 - シクロヘキサンジカルボキシラート、ジ - 2 - イソノニル1 , 2 - シクロヘキサン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、プロピルベンゾアート、ブチルベンゾエート、オクチルベンゾアート、シクロヘキシルベンゾアート、フェニルベンゾアート、ベンジルベンゾアート、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アート、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アート、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。

#### 【 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。

#### 【 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

10

20

30

40

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)アルカンを含む内部電子供与体化合物の組み合わせとの繰り返された接触は、1回、2回、3回、4回またはそれ以上、連続的に、または少なくとも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さらなる用量での接触の間にその他の行為を実施しつつ行うことができる。上記の手順において考察した少なくとも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

#### 【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化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、エピクロルヒドリン、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

50

、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。

#### 【0086】

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

#### 【0087】

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30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

#### 【0088】

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、またはその後に添加して、及び固体上に負荷してもよい。

#### 【0089】

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

#### 【0090】

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-40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60度から摂氏約100度までなど、摂氏約30度から摂氏約120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 ) アルカンは、任意の順に、または同時に添加することができる事が理解される。

#### 【 0 0 9 1 】

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ます。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、ポリアクリラート、ポリメタクリラート、ポリアルキルメタクリラ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ルラートは、少なくとも 2 つの異なるメタクリラート単量体、少なくとも 3 つの異なるメタクリラート単量体、その他などの 1 つまたは複数のメタクリラート単量体を含み得る重合体である。その上、アクリラート及びメタクリラート重合体は、重合体界面活性剤が少なくとも約 40 重量 % のアクリラート及びメタクリラート単量体を含む限り、アクリラート及びメタクリラート単量体以外の単量体を含んでいてもよい。

10

#### 【 0 0 9 2 】

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、エトキシリ化アルコール、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

#### 【 0 0 9 3 】

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 TiCl<sub>4</sub> 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

#### 【 0 0 9 4 】

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 12 度までの範囲であることができる。

40

#### 【 0 0 9 5 】

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。

#### 【 0 0 9 6 】

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 度までなどの範囲である。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100ppm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50ppm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10ppm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たりに使用される。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100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100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50である。

#### 【0103】

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～約1,000m<sup>2</sup>/g、または約100～約800m<sup>2</sup>/gなどの、少なくとも約5m<sup>2</sup>/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

#### 【0104】

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。

#### 【0105】

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4,771,023号；第4,784,983号；第4,829,038号；第4,861,847号；第4,990,479号；第5,177,043号；第5,194,531号；第5,244,989号；第5,438,110号；第5,489,634号；第5,576,259号；第5,767,215号；第5,773,537号；第5,905,050号；第6,323,152号；第6,437,061号；第6,469,112号；第6,962,889号；第7,135,531号；第7,153,803号；第7,271,119号；米国特許公開第：2004242406号；第20040242407号；第20070021573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

#### 【0106】

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いてもよい。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（IⅢ）の化合物を含む：



30

式（IⅢ）において、Rは、通常1～約20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 ≤ 3である。

#### 【0107】

式（IⅢ）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リ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

#### 【0108】

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1,000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10～約700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25～約400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ーナッタ触媒系の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

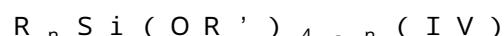
## 【0111】

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 ≤ 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、ジシクロベ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、ジシクロヘキシリジメトキシシラン、シクロヘキシリメチルジメトキシシラン、シクロヘキシリ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、シクロヘキシリトリメトキシシラン、シクロヘキシリ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

## 【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：

40



## 【0115】

上記の式（V）において、たとえば0 ≤ m ≤ 2など、0 ≤ 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ベンチル；3-ブチルシクロベンチル；3-三級ブチルシクロベンチル；2,2-ジメチルシクロベンチル；2,3-ジメチルシクロベンチル；2,5-ジメチル-シクロベンチル；2,2,5-トリメチルシクロベンチル；2,3,4,5-テトラメチルシクロベンチル；2,2,5,5-テトラメチルシクロベンチル；1-シクロベンチルプロピル；1-メチル-1-シクロベンチルエチル；シクロベンテニル；2-シクロベンテニル；3-シクロベンテニル；2-メチル-1-シクロベンテニル；2-メチル-3-シクロベンテニル；3-メチル-3-シクロベンテニル；2-エチル-3-シクロベンテニル；2,2-ジメチル-3-シクロベンテニル；2,5-ジメチル-3-シクロベンテニル；2,3,4,5-テトラメチル-3-シクロベンテニル；2,2,5,5-テトラメチル-3-シクロベンテニル；1,3-シクロベンタジエニル；2,4-シクロベンタジエニル；1,4-シクロベンタジエニル；2-メチル-1,3-シクロベンタジエニル；2-メチル-2,4-シクロベンタジエニル；3-メチル-2,4-シクロベンタジエニル；2-エチル-2,4-シクロベンタジエニル；2,2-ジメチル-2,4-シクロベンタジエニル；2,3-ジメチル-2,4-シクロベンタジエニル；2,5-ジメチル-2,4-シクロベンタジエニル；2,3,4,5-テトラメチル-2,4-シクロベンタジエニル；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；シクロヘキシリル；メチルシクロヘキシリル；エチルシクロヘキシリル；プロピルシクロヘキシリル；イソプロピルシクロヘキシリル；n-ブチルシクロヘキシリル；三級ブチルシクロヘキシリル；ジメチルシクロヘキシリル；及びトリメチルシクロヘキシリルを含むが、限定されない。

## 【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がシクロベンチル基であり、R'がメチルまたはシクロベ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、シクロベンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロベンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロ-ベンチルトリメトキシシラン、2,5-ジメチルシクロベンチルトリメトキシシラン、シクロベンチルトリエトキシシラン、シクロベンテニルトリメトキシシラン、3-シクロベンテニルトリメトキシシラン、2,4-シクロベンタジエニル-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；ジシクロベンチルジメトキシシラン、ビス(2-メチルシクロベンチル)ジメトキシシラン、ビス(3-三級ブチルシクロベンチル)ジメトキシシラン、ビス(2,3-ジメチルシクロベンチル)ジメトキシシラン、ビス(2,5-ジメチルシクロベンチル)ジメトキシシラン、ジシクロベ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、ジシクロベンテニルジメトキシシラン、ジ(3-シクロベンテニル)ジメトキシシラン、ビス(2,5-ジメチルシクロベンチル)ジメトキシシラン、ジシクロベンチルジエトキシシラン、ジシクロベンテニルジメトキシシラン、ジ(3-シクロベンテニル)ジメトキシシラン、ビス(2,5-ジメチル-3-シクロベンテニル)ジメトキシシラン、ジ-2,4-シクロベンタジエニル)ジメトキシシラン、ビス(2,5-ジメチル-2,4-シクロベンタジエニル)-ジメトキシシラン、ビス(1-メチル-1-シクロベンチルエチル)ジメトキシシラン、シクロベンチルシクロベンテニル-ジメトキシシラン、シクロベンチルシクロベ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

10

20

30

40

50

、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 pentadiene 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 pentadiene 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 pentadiene メトキシシラン、トリシクロ pentadiene テニルメトキシシラン、トリシクロ pentadiene チルメトキシシラン、ジシクロ pentadiene チルメチルメトキシシラン、ジシクロ pentadiene チルエチルメトキシシラン、ジシクロ pentadiene チル-メチルエトキシシラン、シクロ pentadiene チルジメチルメトキシシラン、シクロ pentadiene チルジメチルエトキシシラン、ビス(2,5-ジメチルシクロ pentadiene)シクロ pentadiene メトキシシラン、ジシクロ pentadiene チルシクロ pentadiene テニルメトキシシラン及びジインデニルシクロ pentadiene 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 pentadiene 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、オレフィンは、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よい。

30

## 【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。

40

## 【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 pentane 、シクロ hexane 及びメチルシクロ pentane 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。

## 【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。

50

## 【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

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、バッチ式で、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。さらにもう、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コモノマーとして使用してもよい。コモノマーの例は、スチレン、ブタジエン、アクリロニトリル、アクリルアミド、-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、ジアリルフタラート、アルキルメタクリラート及びアルキルアクリラートを含む。一つの実施形態において、コモノマーは、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 0.05～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 100 kg / cm<sup>2</sup> 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 2 kg / cm<sup>2</sup> から約 50 kg / cm<sup>2</sup> 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 (EPM) 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 (EPDM) などのエチレンプロピレンゴム (EPR) を含む。

30

#### 【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、非常に小量の非晶質重合体成分及びしたがって、小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。

#### 【0137】

重合プロセスによって得られたポリオレフィンは、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は、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 - オレフィンは、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 - プテン、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 以上と共に重合してもよい。たとえば、エチレン及び 1 - プ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 - プテンまたはエチレン及び 1 - プテンと共に重合される。

## 【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单量体の量は、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单量体の量は、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 - オレフィンに由來した約 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单量体など）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。

40

## 【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。

## 【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 D 1238 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、成形及び同様のもなどの下流のプロセシングを含み得る。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

10

20

30

40

50

おける反応器 4 4 として使用することができるマルチゾーン循環炉 2 0 の概略図を示してある。マルチゾーン循環炉 2 0 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 2 0 において、第 1 の帯域は、オレフィン单量体が、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 / または单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。

## 【 0 1 5 5 】

操作において、重合体粒子は、ループの上側 2 4 において流動化ガスを上に通し、及び下側 2 6 に液体の单量体が降りてくる。同じまたは異なる单量体（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。

## 【 0 1 5 6 】

液体 / 気体分離帯域 3 0 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 2 6 の上部に充填され、次いでこれらは、下降する。单量体は、この区画において液体として導入される。下側 2 6 の上部における条件は、連続したパスにおいて、单量体の異なる組み合わせ及び / または比率で様々である。

## 【 0 1 5 7 】

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 4 0 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 4 4 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 4 8 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 4 2 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 4 4 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 4 6 を介して、第 1 の反応器 4 4 において作製されるポリオレフィンは、第 2 の反応器 4 8 に送られる。フィード 5 0 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 4 8 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 5 2 を経て第 2 の反応器 4 8 から除去されて収集装置 5 4 に導入される。収集装置 5 4 は、加熱、押出、成形及び同様のもなどの下流のプロセシングを含み得る。第 1 の反応器 4 4 及び第 2 の反応器 4 8 の少なくとも一方は、本発明に従った触媒系を含む。

## 【 0 1 5 8 】

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、一方エチレンプロピレンゴムは、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ゴムは、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、单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ゴ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。

## 【 0 1 5 9 】

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ーは、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ー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<sub>2</sub>、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<sub>2</sub> 下で 250 ml の Buchi 反応器に添加した。混合物を 60 °C 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 °C に冷却して、37.75 ml の TiCl<sub>4</sub> をゆっくり添加し、一方で -26 °C 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 °C ~ 0 °C 次いで 1 時間の間に 0 °C ~ 85 °C の勾配にした。

#### 【0164】

混合物を 30 分間 85 °C 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 °C 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<sub>2</sub> 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<sub>4</sub> 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 °C 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<sub>4</sub> に再懸濁した。混合物を 1 時間 110 °C にて保持して、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 °C にてバージした。室温にて、ヘプタン中の 1.5 ml の 2.5 重量 % の TEA1 (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 のシクロヘキシリ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<sub>2</sub>、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 °C 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

## 【0168】

## 実施例2

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

## 【0169】

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

## 【0170】

## 実施例3

実施例2の触媒を同じ条件下で試験したが、シクロヘキシリ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。

## 【0171】

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

## 【0172】

## 実施例4

触媒を実施例1と同じ条件下で合成したが、0.7gのナフタレン-1,8-ジイルジベンゾアート及び0.7g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。

10

## 【0173】

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

## 【0174】

## 実施例5

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

20

## 【0175】

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

30

## 【0176】

## 実施例6

実施例4の触媒を同じ条件下で試験したが、シクロヘキシリ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。

## 【0177】

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

## 【0178】

## 実施例7

触媒を実施例1と同じ条件下で合成したが、0.4gのナフタレン-1,8-ジイルジベンゾアート及び0.4g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。

40

## 【0179】

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

## 【0180】

## 実施例8

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

50

とを除く。

【0181】

収率：427g のポリプロピレン。触媒活性：71.2kg/g。キシレン可溶：1.30%。MFR：0.8dg/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、シクロヘキシリメチルジメトキ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：450g のポリプロピレン。触媒活性：75.0kg/g。キシレン可溶：2.20%。MFR：1.4dg/分。 10

【0184】

実施例10

触媒を実施例1と同じ条件下で合成したが、0.5g のナフタレン-1,8-ジイルジベンゾアート及び0.5g 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：466g のポリプロピレン。触媒活性：66.6kg/g。キシレン可溶：1.10%。MFR：0.6dg/分。 20

【0186】

実施例11

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

【0187】

収率：423g のポリプロピレン。触媒活性：70.5kg/g。キシレン可溶：2.20%。MFR：1.4dg/分。 20

【0188】

実施例12

実施例10の触媒を同じ条件下で試験したが、シクロヘキシリメチルジメトキ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。 30

【0189】

収率：438g のポリプロピレン。触媒活性：73.0kg/g。キシレン可溶：2.00%。MFR：1.3dg/分。 20

【0190】

実施例13

触媒を実施例1と同じ条件下で合成したが、0.3g のナフタレン-1,8-ジイルジベンゾアート及び0.5g 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：448g のポリプロピレン。触媒活性：64.1kg/g。キシレン可溶：1.43%。MFR：1.1dg/分。 40

【0192】

実施例14

触媒を実施例1と同じ条件下で合成したが、0.5g のナフタレン-1,8-ジイルジベンゾアート及び0.3g 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。

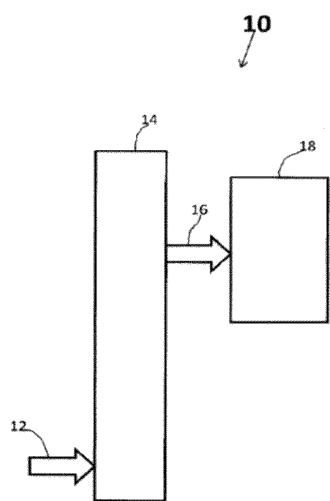
【0193】

プロピレン重合は、実施例1と同じであった。収率：459g のポリプロピレン。触媒活性：65.6kg/g。キシレン可溶：1.34%。MFR：1.1dg/分。 50

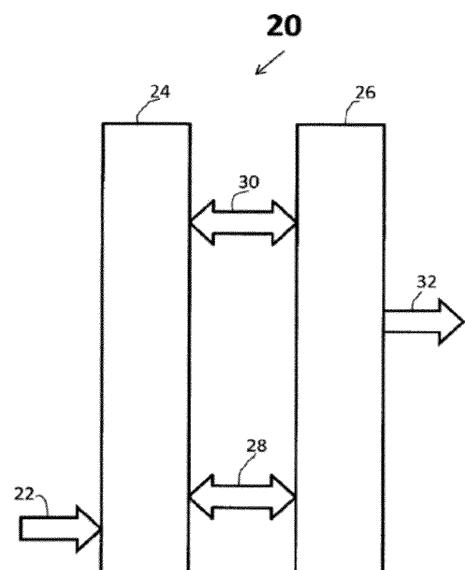
## 【 0 1 9 4 】

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」またはその变形は、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。

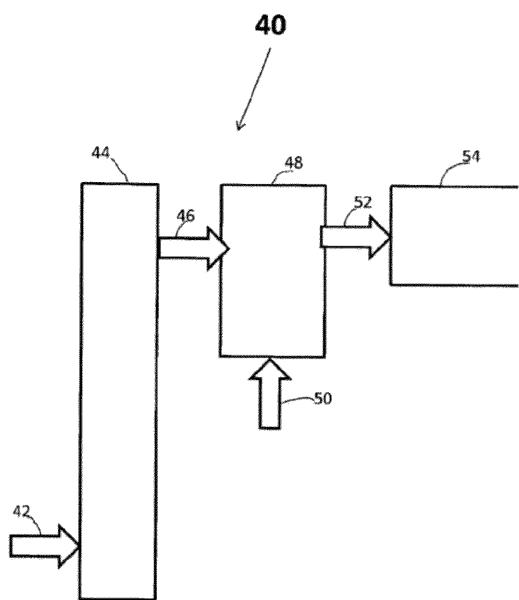
【 図 1 】



【 図 2 】



【図3】



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2014/019961
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>C08F 4/64(2006.01)i, C08F 4/654(2006.01)i, C08F 10/00(2006.01)i, C08F 2/00(2006.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> 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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
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 "U" 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		
Date of the actual completion of the international search <b>19 May 2014 (19.05.2014)</b>		Date of mailing of the international search report <b>19 May 2014 (19.05.2014)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-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. <b>PCT/US2014/019961</b>	
---	--

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

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family membersInternational 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,R,S,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,H,R,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