

(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2007-505176  
(P2007-505176A)

(43) 公表日 平成19年3月8日(2007.3.8)

(51) Int.C1.

CO8F 297/08 (2006.01)  
CO8F 4/6592 (2006.01)

F 1

CO8F 297/08  
CO8F 4/6592

テーマコード(参考)

4 J 0 2 6  
4 J 1 2 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

|               |                              |          |   |
|---------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号     | 特願2006-525654 (P2006-525654) | (71) 出願人 | 502303902<br>バセル ポリオレフィン ジーエムビーエ<br>イチ<br>B A S E L L P O L Y O L E F I N E<br>G M B H<br>ドイツ、50389 ヴェッセリング、ブ<br>リューラー ストラッセ 60<br>B r u h l e r S t r a s s e 60,<br>50389 W e s s e l i n g, G e r<br>m a n y |
| (86) (22) 出願日 | 平成16年8月6日(2004.8.6)          | (74) 代理人 | 100065248<br>弁理士 野河 信太郎   |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成18年3月10日(2006.3.10)        | (72) 発明者 | ペリコニ, アンテオ<br>イタリア、アイ-45030 オッティオベ<br>ッロ、ヴィア ヴォルタ、22  |
| (86) 國際出願番号   | PCT/EP2004/008903            |          | 最終頁に続く  |
| (87) 國際公開番号   | W02005/023892                |          |   |
| (87) 國際公開日    | 平成17年3月17日(2005.3.17)        |          |   |
| (31) 優先権主張番号  | 03077866.6                   |          |   |
| (32) 優先日      | 平成15年9月11日(2003.9.11)        |          |   |
| (33) 優先権主張國   | 歐州特許庁(EP)                    |          |   |
| (31) 優先権主張番号  | 60/505,037                   |          |   |
| (32) 優先日      | 平成15年9月22日(2003.9.22)        |          |   |
| (33) 優先権主張國   | 米国(US)                       |          |   |

(54) 【発明の名称】ヘテロ相プロピレンコポリマーを製造するための多段方法

## (57) 【要約】

次の工程 :

- a) プロピレンと、任意に、エチレン及び式 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$  (ここで、 $\text{T}^1$ は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基である)の -オレフィンから選択される1種以上のモノマーとを、  
i) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含有する遷移金属化合物と、  
ii) アルモキサン又はアルキルメタロセンカチオンを形成し得る化合物  
とを含む、不活性担体上に担持された触媒系の存在下に重合させ、  
b) 重合条件下で、気相において、エチレンを式 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$  (ここで、 $\text{T}^1$ は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基である)の1種以上の -オレフィンと、任意に非共役ジエンと、工程a)で得られた  
ポリマーの存在下かつ1 ppmより高い水素 / エチレン(hethylene)の重量比の存在下でかつ  
任意に追加の有機アルミニウム化合物の存在下に接触させる  
を含み、工程a)で得られるポリマーの量が、方法全体で得られるポリマーの5重量% ~ 90  
重量% の範囲であり、工程b)で得られるポリマーの量が、方法全体で得られるポリマーの  
10重量% ~ 95重量% の範囲である多段方法。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

次の工程：

- a) プロピレンと、任意に、エチレン及び式 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$  (ここで、 $\text{T}^1$ は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基である)の -オレフィンから選択される1種以上のモノマーとを、  
 i) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含有する遷移金属化合物と、  
 ii) アルモキサン又はアルキルメタロセンカチオンを形成し得る化合物とを含む、不活性担体上に担持された触媒系の存在下に重合させ、  
 b) 重合条件下で、気相において、エチレンを式 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$  (ここで、 $\text{T}^1$ は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基である)の1種以上の -オレフィンと、任意に非共役ジエンと、工程a)で得られたポリマーの存在下かつ水素の存在下(水素/エチレンの重量比が1 ppmより高い)に接触させる  
 を含み、

工程a)で得られるポリマーの量が、方法全体で得られるポリマーの5重量%～90重量%の範囲であり、工程b)で得られるポリマーの量が、方法全体で得られるポリマーの10重量%～95重量%の範囲である

多段方法。

## 【請求項 2】

工程b)が、追加の有機アルミニウム化合物の存在下で行われる請求項1に記載の方法。

## 【請求項 3】

触媒系が、iii) 有機アルミニウム化合物をさらに含む請求項1又は2に記載の方法。

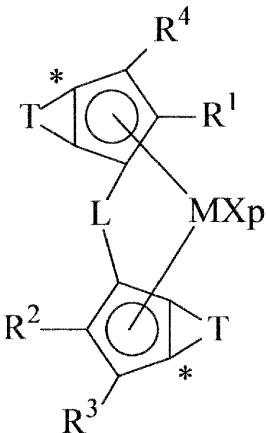
## 【請求項 4】

工程b)の重合反応中に存在する水素/エチレンの重量比が、5～2000 ppmの範囲である  
 請求項1～3のいずれか1つに記載の方法。

## 【請求項 5】

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含有する遷移金属化合物が、式(I)：

## 【化1】



(I)

[式中：

Mは元素周期表の3、4、5、6族又はランタニド若しくはアクチニド族に属するものから選択される遷移金属原子であり；

pは0～3の整数であって金属Mの見かけの酸化状態マイナス2に等しく；

Xは同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子又はR、OR、 $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ 、OCOR、SR、NR<sub>2</sub>若しくはPR<sub>2</sub>基(ここで、Rは、元素周期表の13～17族に属するヘテロ原子を任意に含有していてもよい直鎖又は分枝鎖状で飽和又は不飽和のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>シクロアルキル、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリール、C<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アルキルアリール又はC<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アリールアルキル基であ

10

20

30

40

50

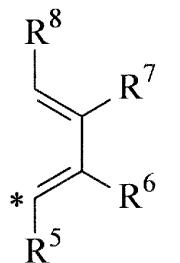
る)であるか、あるいは2つのXは、置換又は非置換のブタジエニル基又はOR'0基(ここで、R'は、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキリデン、C<sub>6</sub>～C<sub>40</sub>アリーリデン、C<sub>7</sub>～C<sub>40</sub>アルキルアリーリデン及びC<sub>7</sub>～C<sub>40</sub>アリールアルキリデン基から選択される2価の基である)を任意に形成することができ;

Lは、元素周期表の13～17族に属するヘテロ原子を任意に含有していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキリデン、C<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>シクロアルキリデン、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリーリデン、C<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アルキルアリーリデン又はC<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アリールアルキリデン基、及び5つまでのケイ素原子を含有するシリリデン基から選択される2価の橋かけ基であり;

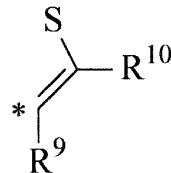
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は互いに等しいか又は異なって、水素原子、あるいは元素周期表の13～17族に属する1つ又はそれより多いヘテロ原子を任意に含有していてもよい直鎖状又は分枝鎖状で飽和又は不飽和のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>シクロアルキル、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリール、C<sub>7</sub>～C<sub>40</sub>アルキルアリール又はC<sub>7</sub>～C<sub>40</sub>アリールアルキル基であり;

Tは互いに等しいか又は異なって、式(IIa)又は(IIb):

【化2】



(IIa)



(IIb)

(式中、 :

\*印を付した原子は、式(I)の化合物中の同じ印を付した原子と結合し;

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は互いに等しいか又は異なって、水素原子、あるいは元素周期表の13～17族に属する1つ又はそれより多いヘテロ原子を任意に含有していてもよい直鎖状又は分枝鎖状で飽和又は不飽和のC<sub>1</sub>～C<sub>40</sub>アルキル、C<sub>3</sub>～C<sub>40</sub>シクロアルキル、C<sub>6</sub>～C<sub>40</sub>アリール、C<sub>7</sub>～C<sub>40</sub>アルキルアリール又はC<sub>7</sub>～C<sub>40</sub>アリールアルキル基であるか;あるいは2つ又はそれより多いR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は一緒に、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル置換分を有し得る飽和又は不飽和の4～7員環を形成することができる)

の部分である]

を有する請求項1～4のいずれか1つに記載の方法。

【請求項6】

式(I)の化合物において、Mがチタン、ジルコニウム又はハフニウムであり; pが2であり; Xが水素原子、ハロゲン原子又はR基(ここで、Rは請求項1で定義したとおりである)であり; LがSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、SiPh<sub>2</sub>、SiPhMe、SiMe(SiMe<sub>3</sub>)、CH<sub>2</sub>、(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>及びC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>からなる群より選択され; R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が互いに等しいか又は異なってメチル、エチル又はイソブロピル基であり; かつR<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が水素原子である請求項5に記載の方法。

【請求項7】

式(I)の化合物において、R<sup>6</sup>及びR<sup>8</sup>が水素原子であり; R<sup>7</sup>が水素原子又はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル基であり; かつR<sup>10</sup>が直鎖状又は分枝鎖状のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル基である請求項5又は6に記載の方法。

【請求項8】

式(I)の化合物において、R<sup>5</sup>及びR<sup>9</sup>が、式(III):

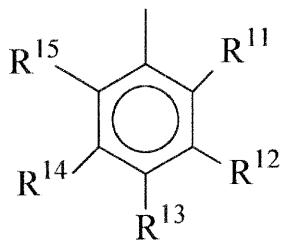
10

20

30

40

## 【化3】



(IIIa)

10

(式中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>は互いに等しいか又は異なって、元素周期表の13~17族に属する1つ又はそれより多いヘテロ原子を任意に含有していてもよい直鎖状又は分枝鎖状で飽和又は不飽和のC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>シクロアルキル、C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>アリール、C<sub>7</sub>~C<sub>20</sub>アルキルアリール又はC<sub>7</sub>~C<sub>20</sub>アリールアルキル基であるか、あるいは2つまたはそれより多いR<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>は一緒に、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキル置換分を有し得る飽和又は不飽和の4~7員環を形成することができる)

の部分である請求項5~7のいずれか1つに記載の方法。

## 【請求項9】

式(III)の部分において、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>のうち少なくとも1つの基が、直鎖状又は分枝鎖状で飽和又は不飽和のC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル基である請求項8に記載の方法。

20

## 【請求項10】

式(I)の化合物において、Tが同じでありかつこれらが式(IIa)を有する請求項5~9のいずれか1つに記載の方法。

## 【請求項11】

式(I)の化合物において、Tが同じでありかつこれらが式(IIb)を有する請求項5~9のいずれか1つに記載の方法。

## 【請求項12】

式(I)の化合物において、Tが異なりかつこれらが式(IIb)及び(IIa)を有する請求項5~9のいずれか1つに記載の方法。

30

## 【請求項13】

触媒系が、多孔性有機ポリマーに担持されている請求項1~12のいずれか1つに記載の方法。

## 【請求項14】

工程a)が、予備重合工程a-1)をさらに含む請求項1~13のいずれか1つに記載の方法。

## 【請求項15】

工程a)が水素の存在下で行われる請求項1~14のいずれか1つに記載の方法。

## 【請求項16】

工程a)において、プロピレンホモポリマー又はエチレン若しくは式CH<sub>2</sub>=CHT<sup>1</sup>の1種以上の-オレフィンに由来する単位を20モル%まで含有するプロピレンコポリマー30~70重量%が得られる請求項1~15のいずれか1つに記載の方法。

40

## 【請求項17】

工程b)において、式CH<sub>2</sub>=CHT<sup>1</sup>のコモノマーに由来する単位4モル%~60モル%と任意に非共役ジエンに由来する単位20%までとを有するエチレンコポリマー30~70重量%が得られる請求項1~16のいずれか1つに記載の方法。

## 【請求項18】

工程a)において、プロピレンホモポリマーが得られる請求項1~17のいずれか1つに記載の方法。

## 【請求項19】

工程b)において、エチレン1-ブテンコポリマーが得られる請求項1~18のいずれか1つに記載の方法。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、メタロセンベースの触媒を用いてヘテロ相プロピレンコポリマーを製造するための多段方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

2つ又はそれより多い反応器で行われるオレフィン重合の多段方法は、特許文献から知られており、工業的な実施において特に興味が持たれている。温度、圧力、モノマーの種類及び濃度、水素又はその他の分子量調節剤の濃度のようなプロセスパラメータをいずれの反応器においても独立して変動させることができれば、一段方法に比べて、最終生成物の組成及び特性の調節における自由度がより大きくなる。多段方法は、通常、種々の工程/反応器において同じ触媒を用いて行われる。ある反応器で得られた生成物は排出され、触媒の性質を変更することなく、次の工程/反応器に直接送られる。

## 【0003】

通常、結晶性ポリマーは第一段階で製造され、続いて第二段階で弾性コポリマーが得られる。第一段階で用いられるモノマーは、通常、第二段階でもコモノマーとして用いられる。このことは、第一段階から未反応モノマーを除去する必要がないという理由で、方法を単純化するが、この種の方法は、製造できる生成物の範囲が限定されるという問題点を有する。

## 【0004】

US 5,854,354号は、プロピレンポリマーが工程a)で製造され、続いてエチレン(コ)ポリマーが工程b)で製造される多段方法を開示している。この文献は、エチレンポリマーの量が全ポリマーの20~80重量%の範囲であることを記載しているが、実施例では約30%のエチレンポリマーを含有する組成物のみが製造されている。この文献では、工程b)で用いられたコモノマーが1-ブテン又はより高級の-オレフィンであるときに、剛性、耐熱性及び耐衝撃性を改善できることが示されている。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

これらのヘテロ相プロピレンコポリマーを、高い値の透明性(低いヘーズ値)を必要とする適用において用いるために、ヘーズなどの他の特性を改善することがさらに必要である。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本出願人は、プロピレンのホモポリマー又はコポリマーとエチレン/1-ブテン又はより高級な-オレフィンのコポリマーとを含む、低いヘーズ値を有するヘテロ相コポリマーは、第二段階が水素の存在下で行われる二段方法で得できることを見出した。

## 【0007】

本発明による多段方法は、次の工程を含む:

- a) プロピレンと、任意に、エチレン及び式 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$  (ここで、 $\text{T}^1$ は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基である)の-オレフィンから選択される1種以上のモノマーとを、  
 i) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含有する遷移金属化合物と、  
 ii) アルモキサン又はアルキルメタロセンカチオンを形成し得る化合物と、

任意に

- iii) 有機アルミニウム化合物

とを含む、不活性担体上に担持された触媒系の存在下に重合させ、

- b) 重合条件下で、気相において、エチレンを式 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$  (ここで、 $\text{T}^1$ は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基である)の1種以上の-オレフィンと、任意に非共役ジエンと、工程a)で得られたポリマー及び水素の存在下(水素/エチレンの重量比が1 ppmより高い)かつ任意に追加の

10

20

30

40

50

アルミニウム化合物の存在下に接触させる  
を含み、

工程a)で得られるポリマーの量が、方法全体で得られるポリマーの5重量%～90重量%の範囲であり、工程b)で得られるポリマーの量が、方法全体で得られるポリマーの10重量%～95重量%の範囲である。

【0008】

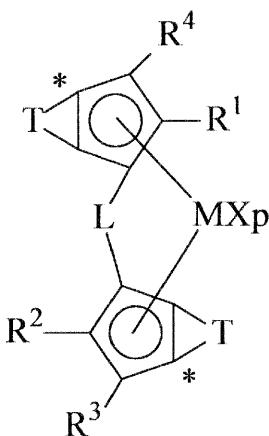
工程b)は、重量比が1 ppmより高い水素/エチレンの存在下に行われる。重合反応中に存在する水素/エチレンの重量比は、好ましくは5～2000 ppm、より好ましくは5.8～500 ppmである。

【0009】

好ましくは、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含有する遷移金属化合物は、式(I)：

【0010】

【化1】



(I)

【0011】

[式中：

Mは元素周期表の3、4、5、6族又はランタニド若しくはアクチニド族に属するものから選択される遷移金属原子であり；好ましくはMはチタン、ジルコニウム又はハフニウムであり；

pは0～3の整数であり、好ましくはpは2であって金属Mの見かけの(formal)酸化状態マイナス2に等しく；

【0012】

Xは同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子又はR、OR、OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、OCOR、SR、NR<sub>2</sub>若しくはPR<sub>2</sub>基(ここで、Rは、元素周期表の13～17族に属するヘテロ原子を任意に含有していてよい直鎖又は分枝鎖状で飽和又は不飽和のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>シクロアルキル、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリール、C<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アルキルアリール又はC<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アリールアルキル基である)であるか、あるいは2つのXは、置換又は非置換のブタジエニル基又はOR'基(ここで、R'は、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキリデン、C<sub>6</sub>～C<sub>40</sub>アリーリデン、C<sub>7</sub>～C<sub>40</sub>アルキルアリーリデン及びC<sub>7</sub>～C<sub>40</sub>アリールアルキリデン基から選択される2価の基である)を任意に形成することができ；好ましくはXは、水素原子、ハロゲン原子又はR基であり；より好ましくはXは塩素又はメチル基であり；

【0013】

Lは、元素周期表の13～17族に属するヘテロ原子を任意に含有していてよいC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキリデン、C<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>シクロアルキリデン、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリーリデン、C<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アルキルアリーリデン又はC<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アリールアルキリデン基、及び5つまでのケイ素原子を含有するシ

10

20

30

40

50

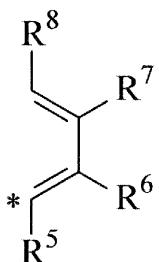
リリデン基、例えば  $\text{SiMe}_2$ 、 $\text{SiPh}_2$  から選択される2価の橋架け基であり；好ましくは  $\text{L}$  は、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{SiPh}_2$ 、 $\text{SiPhMe}$ 、 $\text{SiMe}(\text{SiMe}_3)$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2)_3$  及び  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  からなる群より選択され；

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は互いに等しいか又は異なって、水素原子、あるいは元素周期表の13～17族に属する1つ又はそれより多いヘテロ原子を任意に含有していてもよい直鎖状又は分枝鎖状で飽和又は不飽和の  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$  シクロアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$  アリール、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$  アルキルアリール又は  $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$  アリールアルキル基であり；好ましくは  $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は互いに等しいか又は異なって、メチル、エチル又はイソプロピル基であり；好ましくは  $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は水素原子であり、

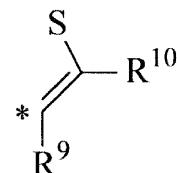
$\text{T}$  は互いに等しいか又は異なって、式(IIa)又は(IIb)：

【0014】

【化2】



(IIa)



(IIb)

【0015】

(式中、：

\*印を付した原子は、式(I)の化合物中の同じ印を付した原子と結合し；

$\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$  及び  $\text{R}^{10}$  は互いに等しいか又は異なって、水素原子、あるいは元素周期表の13～17族に属する1つ又はそれより多いヘテロ原子を任意に含有していてもよい直鎖状又は分枝鎖状で飽和又は不飽和の  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{40}$  アルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{40}$  シクロアルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{40}$  アリール、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$  アルキルアリール又は  $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$  アリールアルキル基であるか；あるいは2つ又はそれより多い  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^7$  は一緒に、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキル置換分を有し得る飽和又は不飽和の4～7員環を形成することができる)

の部分である】

を有する。

【0016】

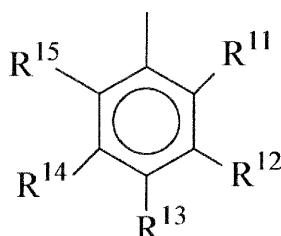
好ましくは、 $\text{R}^6$  及び  $\text{R}^8$  は水素原子であり、 $\text{R}^7$  は水素原子又は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキル基である。

好ましくは、 $\text{R}^{10}$  は直鎖状又は分枝鎖状の  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$  アルキル基である。

好ましくは、 $\text{R}^5$  及び  $\text{R}^9$  は、式(III)：

【0017】

【化3】



(IIIa)

【0018】

10

20

30

40

50

(式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ は互いに等しいか又は異なって、元素周期表の13~17族に属する1つ又はそれより多いヘテロ原子を任意に含有していてもよい直鎖状又は分枝鎖状で飽和又は不飽和の $C_1$ ~ $C_{20}$ アルキル、 $C_3$ ~ $C_{20}$ シクロアルキル、 $C_6$ ~ $C_{20}$ アリール、 $C_7$ ~ $C_{20}$ アルキルアリール又は $C_7$ ~ $C_{20}$ アリールアルキル基であるか、あるいは2つまたはそれより多い $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ は一緒に、 $C_1$ ~ $C_{10}$ アルキル置換分を有し得る飽和又は不飽和の4~7員環を形成することができ；好ましくは、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ のうち少なくとも1つの基は、直鎖状又は分枝鎖状で飽和又は不飽和の $C_1$ ~ $C_{20}$ アルキル基、例えばメチル、エチル、tertブチルであり；より好ましくは $R^{13}$ は直鎖状又は分枝鎖状で飽和又は不飽和の $C_1$ ~ $C_{20}$ アルキル基である)

の部分である。

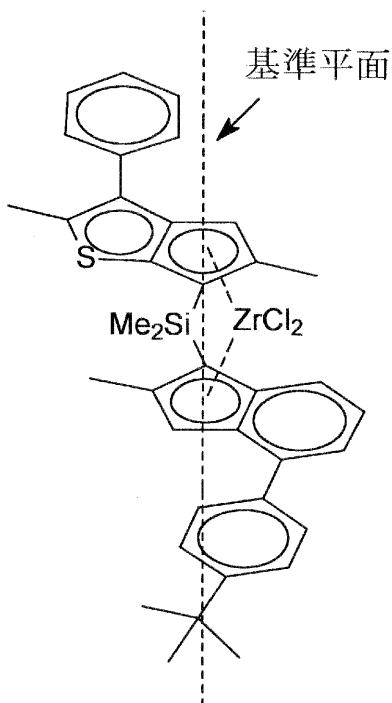
10

## 【0019】

式(I)の化合物は、ラセミ又はラセミ様の異性体の形にあるのが好ましい。「ラセミ様」とは、式(I)のメタロセン化合物の2つの配位子のベンゾ又はチオフェン部分が、以下の化合物に示すように、ジルコニウムとシクロペンタジエニル部分の中心とを含む平面について反対側にあることを意味する。

## 【0020】

## 【化4】



20

30

## 【0021】

ある実施形態において、式(I)の化合物において、Tは同じでありかつこれらは式(IIa)を有する。

40

別の実施形態において、式(I)の化合物において、Tは同じでありかつこれらは式(IIb)を有する。

別の実施形態において、式(I)の化合物において、Tは異なりかつこれらは式(IIb)及び(IIa)を有する。

## 【0022】

式(I)の化合物は当該技術において知られており、これらは例えばUSP 5,145,819、USP 5,786,432、USP 5,830,821、EP-A-0 485 823、WO 98/22486、WO 01/44318、WO 98/40331、WO 01/48034、PCT/EP02/13552及びDE 10324541.3に従って製造できる。

## 【0023】

本発明の方法において用いられる触媒系は、不活性担体上に担持される。これは、メタ

50

ロセン化合物i)又はこれと成分ii)との反応生成物を、あるいは成分ii)と次いでメタロセン化合物i)とを不活性担体上に堆積させることにより達成される。不活性担体の例は、無機酸化物、例えばシリカ、アルミナ、Al-Si、Al-Mg混合酸化物、ハロゲン化マグネシウム、有機ポリマー担体、例えばスチレン/ジビニルベンゼンコポリマー、ポリエチレン又はポリプロピレンである。担持方法は、不活性溶媒、例えばトルエン、ヘキサン、ペンタン及びプロパンから選択される炭化水素中に、0~100℃、より好ましくは30~60℃の範囲の温度で行なわれる。

## 【0024】

好ましい担体は、多孔性有機ポリマー、例えばスチレン/ジビニルベンゼンコポリマー、ポリアミド又はポリオレフィンである。

好ましくは、多孔性-オレフィンポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、プロピレンのコポリマー及びエチレンのコポリマーである。

## 【0025】

多孔性プロピレンポリマーの2つの特に適するクラスは、WO 01/46272及びWO 02/051887に従って得られるものであり、特に良好な結果は、WO 01/46272に記載の触媒をWO 02/051887に記載された方法で用いたときに得られる。WO 01/46272により得られるポリマーは、いわゆる立体ブロック、すなわちアイソタクチックが優勢ではあるが、無視できない量の非アイソタクチック配列のプロピレン単位を有するポリマー画分を高含量で有する。TER (昇温溶出分別; Temperature Rising Elution Temperature)のような通常の分別方法において、これらの画分は、よりアイソタクチックな画分に必要な温度よりも低い温度で溶出される。WO 02/051887に記載される方法に従って得られるポリマーは、改良された多孔度を示す。

## 【0026】

多孔性有機ポリマーは、以下に報告する方法で測定される、10μm(100000)までの直径を有する孔による多孔度が、好ましくは0.1cc/gより高く、好ましくは0.2cc/g~2cc/gの間、より好ましくは0.3cc/g~1cc/gである。

## 【0027】

本発明の方法による担体として適する多孔性有機ポリマーにおいて、0.1μm(1000)~2μm(20000)の間の直径を有する全ての孔による全多孔度が、0.02μm(200)~10μm(100000)の間の直径を有する全ての孔による全多孔度の少なくとも30%である。好ましくは、0.1μm(1000)~2μm(20000)の間の直径を有する全ての孔による全多孔度が、0.02μm(200)~10μm(100000)の間の直径を有する全ての孔による全多孔度の少なくとも40%である。より好ましくは、0.1μm(1000)~2μm(20000)の間の直径を有する全ての孔による全多孔度が、0.02μm(200)~10μm(100000)の間の直径を有する全ての孔による全多孔度の少なくとも50%である。

## 【0028】

触媒系を担持する特に適切な方法は、WO 01/44319に記載され、該方法は、以下の工程：

(a) 触媒系を含む触媒溶液を製造し；

(b)

(i) 粒子形状の多孔性担体材料、及び

(ii) 導入される多孔性担体材料の全孔容積を超えない容積の触媒溶液を接触容器に導入し；

(c) 工程(b)で得られた物質を接触容器から排出し、溶媒が蒸発する条件下で不活性ガス流中にそれを懸濁し；そして

工程(c)で得られた物質の少なくとも一部分を、再導入される物質の全孔容積を超えない別の容積の触媒溶液とともに接触容器に再導入する  
を含む。

## 【0029】

成分ii)として用いられるアルモキサンは、水と式 $H_jAlU_{3-j}$ 又は $H_jAl_2U_{6-j}$ (ここで、U

10

20

30

40

50

置換基は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、ケイ素又はゲルマニウム原子を任意に含有していてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>-シクロアルキル、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>-アリール、C<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>-アルキルアリール又はC<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>-アリールアルキル基であるが、但し少なくとも1つのUはハロゲンではなく、そしてjは非整数でもある、0～1の範囲である)の有機アルミニウム化合物とを反応させることにより得ることができる。この反応において、Al/水のモル比は、好ましくは1:1～100:1の間に含まれる。アルミニウムと、メタロセンの金属とのモル比は、通常、約10:1～約20000:1の間、より好ましくは約100:1～約5000:1の間に含まれる。

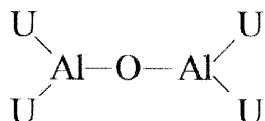
## 【0030】

本発明による触媒に用いられるアルモキサンは、

10

## 【0031】

## 【化5】



## 【0032】

(式中、置換基Uは同一又は異なって、上記で定義したとおりである)

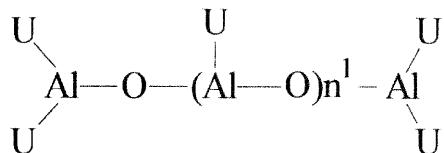
タイプの少なくとも1つの基を含有する、直鎖状、分枝鎖状又は環状の化合物であると考えられる。

20

特に、式：

## 【0033】

## 【化6】



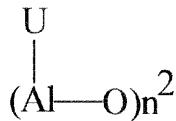
30

## 【0034】

(式中、n<sup>1</sup>は0又は1～40の整数であり、置換基Uは上記で定義したとおりである)のアルモキサンを直鎖化合物の場合に用いることができるか、又は式：

## 【0035】

## 【化7】



40

## 【0036】

(式中、n<sup>2</sup>は2～40の整数であり、置換基Uは上記で定義したとおりである)のアルモキサンを環状化合物の場合に用いることができる。

## 【0037】

本発明において適切に用いられるアルモキサンの例は、メチルアルモキサン(MAO)、テトラ-(イソブチル)アルモキサン(TIBAO)、テトラ-(2,4,4-トリメチル-ペンチル)アルモキサン(TIOAO)、テトラ-(2,3-ジメチルブチル)アルモキサン(TDMBAO)、及びテトラ-(2,3,3-トリメチルブチル)アルモキサン(TTMBAO)である。

## 【0038】

特に興味がある助触媒は、アルキル及びアリール基が特異的な分枝パターンを持つ、W0

50

99/21899及びWO 01/21674に記載されたものである。

WO 99/21899及びWO 01/21674に記載された、水と反応して適切なアルモキサン(b)を与えるアルミニウム化合物の限定しない例は：

トリス(2,3,3-トリメチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-ヘキシル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-ヘプチル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-エチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-エチル-ヘキシル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-エチル-ヘプチル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-プロピル-ヘキシル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3-メチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3-メチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジエチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2-プロピル-3-メチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-イソプロピル-3-メチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-イソブチル-3-メチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2,3,3-トリメチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3,3-ジメチル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3,3-ジメチル-ペンチル)アルミニウム、トリス(2-イソプロピル-3,3-ジメチル-ブチル)アルミニウム、

10

【0039】

トリス(2-トリメチルシリル-プロピル)アルミニウム、トリス(2-メチル-3-フェニル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-エチル-3-フェニル-ブチル)アルミニウム、トリス(2,3-ジメチル-3-フェニル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-フェニル-プロピル)アルミニウム、トリス[2-(4-フルオロ-フェニル)-プロピル]アルミニウム、トリス[2-(4-クロロ-フェニル)-プロピル]アルミニウム、トリス[2-(3-イソプロピル-フェニル)-プロピル]アルミニウム、トリス(2-フェニル-ブチル)アルミニウム、トリス(3-メチル-2-フェニル-ブチル)アルミニウム、トリス(2-フェニル-ペンチル)アルミニウム、トリス[2-(ペンタフルオロフェニル)-プロピル]アルミニウム、トリス[2,2-ジフェニル-エチル]アルミニウム及びトリス[2-フェニル-2-メチル-プロピル]アルミニウムとともに、1つのヒドロカルビル基が1つの水素原子に置換された対応する化合物、及び1つ又は2つのヒドロカルビル基がイソブチル基に置換されたもの

20

である。

【0040】

上記のアルミニウム化合物のうち、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリイソブチルアルミニウム(TIBA)、トリス(2,4,4-トリメチル-ペンチル)アルミニウム(TIOA)、トリス(2,3-ジメチルブチル)アルミニウム(TDMBA)及びトリス(2,3,3-トリメチルブチル)アルミニウム(TTMBA)が好ましい。

30

【0041】

アルキルメタロセンカチオンを形成することができる化合物の限定しない例は、式D<sup>+</sup>E<sup>-</sup>(式中、D<sup>+</sup>は、プロトンを供与し、式(I)のメタロセンの置換基Xと不可逆的に反応することができるブレンステッド酸であり、そしてE<sup>-</sup>は、2つの化合物の反応を起源とする活性触媒種を安定化することができ、オレフィン性モノマーにより除去するために充分に変化しやすい互換性アニオンである)の化合物である。好ましくは、アニオンE<sup>-</sup>は、1つ以上のホウ素原子を含む。より好ましくは、アニオンE<sup>-</sup>は、BAr<sub>4</sub><sup>(-)</sup>(式中、置換基Arは同一又は異なって、フェニル、ペンタフルオロフェニル又はビス(トリフルオロメチル)フェニルのようなアリール基である)のアニオンである。WO 91/02012に記載されるようなテトラキス-ペンタフルオロフェニルボレートは、特に好ましい化合物である。さらに、式BAr<sub>3</sub>の化合物も好適に用いることができる。このタイプの化合物は、例えば国際特許出願WO 92/00333に記載されている。

40

【0042】

アルキルメタロセンカチオンを形成することができる化合物の他の例は、式BAr<sub>3</sub>P(式中、Pは置換又は非置換のピロール基である)の化合物である。これらの化合物は、WO 01/62764に記載される。

【0043】

50

ホウ素原子を含有する化合物は、DE-A-19962814及びDE-A-19962910号の記載に従って、好適に担持されることが可能である。ホウ素原子を含有するこれらの全ての化合物は、約1:1～約10:1の間；好ましくは1:1～2.1の間；より好ましくは約1:1に含まれるホウ素とメタロセンの金属との間のモル比において、用いることができる。

## 【0044】

式D<sup>+</sup>E<sup>-</sup>の化合物の限定しない例は：

トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ボレート、  
 トリブチルアンモニウムテトラ(フェニル)ボレート、  
 トリメチルアンモニウムテトラ(トリル)ボレート、  
 トリブチルアンモニウムテトラ(トリル)ボレート、  
 トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
 トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、  
 トリプロピルアンモニウムテトラ(ジメチルフェニル)ボレート、  
 トリブチルアンモニウムテトラ(トリフルオロメチルフェニル)ボレート、  
 トリブチルアンモニウムテトラ(4-フルオロフェニル)ボレート、  
 N,N-ジメチルベンジルアンモニウム-テトラキスペンタフルオロフェニルボレート、  
 N,N-ジメチルヘキシルアンモニウム-テトラキスペンタフルオロフェニルボレート、  
 N,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ボレート、  
 N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ボレート、  
 N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
 N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、  
 N,N-ジメチルベンジルアンモニウム-テトラキスペンタフルオロフェニルボレート、  
 N,N-ジメチルヘキシルアンモニウム-テトラキスペンタフルオロフェニルボレート、  
 ジ(プロピル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
 ジ(シクロヘキシル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
 トリフェニルホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、  
 トリエチルホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、  
 ジフェニルホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、  
 トリ(メチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、  
 トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(フェニル)ボレート、  
 トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
 トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート、  
 トリフェニルカルベニウムテトラキス(フェニル)アルミネート、  
 フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、  
 フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミネート  
 トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、及び  
 N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート  
 である。

## 【0045】

化合物iii)として用いられる有機アルミニウム化合物は、上記の式H<sub>j</sub>AlU<sub>3-j</sub>又はH<sub>j</sub>Al<sub>2</sub>U<sub>6-j</sub>のものである。

## 【0046】

好ましくは、工程a)は、予備重合工程a-1)をさらに含む。

予備重合工程a-1)は、触媒系をエチレン プロピレン又は式CH<sub>2</sub>=CHT<sup>1</sup> (ここで、T<sup>1</sup>はC<sub>2</sub>～C<sub>20</sub>アルキル基である)の1種以上の-オレフィンと接触させることにより行うことができる。好ましくは、該-オレフィンはプロピレン又はエチレンであり、触媒系1グラム当たり5～500gのポリマーを好ましくは含有する予備重合された触媒系を得るために、-20～70の範囲の温度である。

## 【0047】

よって、好ましくは、工程a)は、

10

20

30

40

50

a-1) 触媒系1グラム当たり5~500 gのポリマーを好ましくは含有する予備重合された触媒系を得るために、上記の触媒系をエチレン及び/又はプロピレン及び/又は式 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$  (ここで、 $T^1$ は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基である)の1種以上の-オレフィン、好ましくはプロピレン又はエチレンと接触させることを含み；

a-2) プロピレンと任意に、エチレン及び式 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$  (ここで、 $T^1$ は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基である)の-オレフィンから選択される1又はそれより多い種のモノマーとを、工程a-1)で得られた予備重合された触媒系の存在下に重合することを含む。

【0048】

本発明の工程a)は、重合媒体が不活性炭化水素溶媒であり得るか、又は重合媒体が液体プロピレンであり得る液相において、任意に、不活性炭化水素溶媒の存在下、及びエチレン又は式 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ の1種以上のコモノマーの存在下に行うことができるか、あるいは工程a)は、気相で行うことができる。上記の炭化水素溶媒は、芳香族(例えばトルエン)又は脂肪族(例えばプロパン、ヘキサン、ヘプタン、イソブタン、シクロヘキサン及び2,2,4-トリメチルペンタン)のいずれかであり得る。

【0049】

好ましくは、重合媒体は液体プロピレンである。これは、少量(20重量%まで、好ましくは10重量%まで、より好ましくは5重量%まで)の不活性炭化水素溶媒又は1種以上のコモノマー、例えばエチレン又は式 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ の-オレフィンを任意に含み得る。

【0050】

工程a)は、水素の存在下で行うことができる。重合反応中に存在する水素の量は、反応器中に存在するプロピレンに対して好ましくは1 ppmより高く、より好ましくは5~2000 ppm、さらにより好ましくは6~500 ppmである。水素は、重合反応の最初に加えることができるか、又は予備重合工程が行われた後の、後の段階で加えることもできる。

【0051】

工程a)で得られるプロピレンポリマーは、プロピレンホモポリマー又はエチレン若しくは式 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ の1種以上の-オレフィンに由来する単位を20モル%まで、好ましくは0.1~10モル%、より好ましくは1~5モル%含有するプロピレンコポリマーである。本発明の方法において用い得る式 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ の-オレフィンの限定しない例は、1-ブテン、1-ペントン、4-メチル-1-ペントン、1-ヘキセン、1-オクテン、4,6-ジメチル-1-ヘプテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン及び1-エイコセンである。好ましいコモノマーは、エチレン又は1-ブテンである。

【0052】

工程a)で得られるポリマーの量は、方法全体で得られる全ポリマーの5~90重量%の範囲であり、好ましくは方法全体で得られる全ポリマーの30~70重量%の範囲であり、より好ましくは方法全体で得られる全ポリマーの30~50重量%の範囲である。

【0053】

好ましくは、工程a)においてプロピレンホモポリマーが製造される。

【0054】

工程b)は、気相、好ましくは流動床反応器又は連続攪拌タンク反応器(continuous stirrer tank reactor)において行われる。重合温度は通常、-100~+200、適切には10~+100 の間に含まれる。重合圧力は、0.5~100バールの間に通常含まれる。工程b)で得られるポリマーの量は、方法全体で得られるポリマーの10~95重量%の範囲であり、好ましくは方法全体で得られるポリマーの30~70重量%の範囲であり、より好ましくは方法全体で得られるポリマーの50~70重量%の範囲である。

【0055】

工程b)において、4モル%~90モル%、好ましくは5.5モル%~60モル%の式 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ のコモノマーに由来する単位と、任意に、20%までの非共役ジエンに由来する単位とを有するエチレンコポリマーが製造される。本発明の工程b)で用い得る式 $\text{CH}_2=\text{CHT}^1$ のコモノマーの例は、1-ブテン、1-ペントン、4-メチル-1-ペントン、1-ヘキセン、1-オクテン、4,6-

10

20

30

40

50

ジメチル-1-ヘプテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン及び1-エイコセンである。好ましいコモノマーは、1-ブテンである。

#### 【0056】

工程b)で得られるポリマーは、20モル%までの非共役ジエンを任意に含有し得る。非共役ジエンは、6~20の炭素原子を有する直鎖状、分枝鎖状又は環状の炭化水素ジエンであり得る。適切な非共役ジエンの例は、

- 直鎖状非環式ジエン、例えば1,4-ヘキサジエン及び1,6-オクタジエン；
- 分枝鎖状非環式ジエン、例えば5-メチル-1,4-ヘキサジエン、3,7-ジメチル-1,6-オクタジエン、3,7-ジメチル-1,7-オクタジエン、並びにジヒドロミリセン(dihydro myricene)及びジヒドロオシネン(dihydroocinene)の混合異性体；
- 単環脂環式ジエン、例えば1,3-シクロペンタジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,5-シクロオクタジエン及び1,5-シクロドデカジエン；
- 多環脂環式の縮環及び架橋環ジエン、例えばテトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ-(2,2,1)-ヘプタ-2,5-ジエン；並びに
- アルケニル、アルキリデン、シクロアルケニル及びシクロアルキリデンノルボルネン、例えば5-メチレン-2-ノルボルネン(MNB)、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-(4-シクロペンテニル)-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン及びノルボルナジエンである。

#### 【0057】

好ましいジエンは、1,4-ヘキサジエン(HD)、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)、5-ビニリデン-2-ノルボルネン(VNB)、5-メチレン-2-ノルボルネン(MNB)及びジシクロペンタジエン(DCPD)である。特に好ましいジエンは、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)及び1,4-ヘキサジエン(HD)である。

#### 【0058】

存在する場合、非共役ジエンは、通常、0.1~約20モル%、好ましくは1~15モル%、より好ましくは2~7モル%の量でポリマーに組み込まれる。所望により、1種より多いジエン、例えばHD及びENBを、上記の限度内の全ジエンの組込みで同時に組み込むことができる。

#### 【0059】

本発明の方法は、1つの反応器又は2つ若しくはそれより多い一連の反応器で行うことができる。

以下の実施例は、本発明を説明するものであり、限定するものではない。

#### 【実施例】

#### 【0060】

実施例

一般的な特徴づけ

X.S.の測定

ポリマー2.5 gを、o-キシレン250 ml中に攪拌下に135℃で30分間溶解し、溶液を25℃に冷却して、30分後に不溶性ポリマーをろ過した。得られた溶液を窒素気流中で蒸発させ、残渣を乾燥させ、秤量して可溶性ポリマー(X.S.)、そして差により不溶物(X.I.)のパーセンテージを決定した。

#### 【0061】

NMR

ポリマーのプロトン及び炭素のスペクトルを、Bruker DPX 400分光計を用い、それぞれ400.13 MHz及び100.61 MHzで、フーリエ変換モードで120℃で運転して得た。試料は、C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>に溶解した。基準として、<sup>1</sup>HスペクトルでのC<sub>2</sub>DCl<sub>4</sub>の残存ピーク(5.95 ppm)及び<sup>13</sup>Cスペクトルでのmmmmペンタッドのピーク(21.8 ppm)を用いた。プロトンスペクトルは、45°のパルス及び5秒のパルス間隔の遅延で得られた。256のトランジエントを各スペクトルについて保存した。炭素スペクトルは、90°のパルス及び12秒(エチレンベースのポリマ

10

20

30

40

50

ーについては15秒)のパルス間隔の遅延で、CPD(ワルツ(waltz) 16)で<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>Cカップリングを除いて得られた。各スペクトルについて約3000のトランジエントを保存した。

【0062】

極限粘度数(intrinsic viscosity; I.V.)を、テトラヒドロナフタレン(THN)中に、135度測定した。

【0063】

多孔度(水銀)は、既知の量の試料を、膨張計中の既知の量の水銀に浸漬し、水銀の圧力を液圧的に徐々に増加することにより測定する。孔への水銀の導入の圧力は、孔の直径の関数である。測定は、ポロシメーター"Porosimeter 2000 Series" (Carlo Erba)を用いて行なった。全多孔度を、水銀の容積の減少及び加えた圧力の値から算出した。

10

【0064】

空隙のパーセンテージ(%V/V<sub>1</sub>)で表される多孔度は、圧力下での水銀の吸収により測定される。吸収された水銀の容積は、孔の容積に相当する。この測定について、水銀のリザーバー及び高真空ポンプ( $1 \times 10^{-2}$ ミリバール)に接続された校正済みの膨張計(直径3 mm)CD3 (Carlo Erba)を用いる。秤量した試料(約0.5 g)を膨張計内におく。次いで、装置を高真空(<0.1 mm Hg)にし、この条件で10分間保持する。次いで膨張計を水銀のリザーバーに接続し、膨張計の10 cmの高さに印をつけたレベルに水銀が到達するまで水銀をその中にゆっくり流入させる。膨張計を真空ポンプに接続するバルブを閉じ、窒素を用いて装置を加圧する(2.5 Kg/cm<sup>2</sup>)。圧力の影響の下、水銀は孔の中に侵入し、材料の多孔度に応じてレベルが下がる。水銀が安定したレベルを膨張計で一旦測定すると、孔の容積は、 $V = R^2 H$  (ここで、Rは膨張計の半径であり、Hは、膨張計での水銀の最初と最後のレベルの差(cm)である)の等式から算出される。膨張計、膨張計+水銀、膨張計+水銀+試料を測定することにより、孔への侵入の前の試料の見かけの容積V<sub>1</sub>値が算出できる。試料の容積は:

$$V_1 = [P_1 - (P_2 - P)] / D$$

(Pは試料の重量(g)であり、P<sub>1</sub>は膨張計+水銀の重量(g)であり、P<sub>2</sub>は膨張計+水銀+試料の重量(g)であり、Dは水銀の密度(25度 = 13.546 g/cc)である)により与えられる。多孔度のパーセンテージは:

$$X = (100V)/V_1$$

の関係により得られる。

20

【0065】

孔分布曲線及び平均孔サイズは、水銀の容積減少と加えた圧力値の関数である積分(integral)孔分布曲線から直接算出される(これらの全てのデータは、C. Erbaからの "MILESTONE 200/2.04" プログラムを備えた、ポロシメーターに接続されたコンピュータにより得られ、算出される)。

30

【0066】

高密度(PBD)は、DIN-53194に従って測定した。

【0067】

ヘーズは、ASTM D10003-61に従って測定した。

【0068】

メタロセン化合物

rac-ジメチルシリルビス(2-メチル-4-(パラ-tert-ブチルフェニル)-インデニル)-ジルコニウム二塩酸塩(rac-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4(4tBuPh)Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>) (A-1)を、WO 98/40331 (実施例65)に従って製造した。

40

【0069】

有機多孔性担体

ポリエチレンプレポリマー(担体A)を、以下の条件下で、WO 95/26369の実施例1に記載された方法に従って製造した。重合温度0度、Al<sub>2</sub>Bu<sub>3</sub> (Al<sub>2</sub>Bu<sub>3</sub>/ZN触媒 = 1 (w/w))、1.5バル- $\text{g}$ のエチレン(40 g<sub>P,E</sub>/g<sub>cat</sub>の変換)。担体は、PBD 0.285 g/ml、多孔度0.507 cc/gであり、0.1 μm (1000) ~ 2 μm (20000)の間に含まれる直径を有する孔のパーセンテー

50

ジが76.19%である。

#### 【0070】

触媒系の製造

触媒A

上記の担体A 4.6gを、MgCl<sub>2</sub>/Tiベースの触媒を失活させるために、ヘキサン中に分散させたH<sub>2</sub>Oで処理し、窒素流中で乾燥させた。担体を、トルエン1.5 mLで希釈したMAO溶液(トルエン中に30%w) 0.5mLと接触させて、不純物及び残存の水を取り除く。

#### 【0071】

触媒錯体を、MAO溶液(トルエン中に30% w/w) 4.1mL中にメタロセン(A-1) 42mgを加えることにより得た。

このようにして得られた触媒混合物を、WO 01/44319に記載された方法に従って、担体A(上記のようにして処理)に含浸させる。

得られた担持された触媒系は、イオン結合プラズマ(Ion Coupled Plasma)で測定して、アルミニウム8.0 %w及びジルコニウム0.072%を含有する。

#### 【0072】

重合実施例1~4

一般的な重合方法

重合は、ステンレス鋼流動床反応器で行った。

重合の間、エチレン、プロピレン及び水素の量を測定するために、各反応器内の気相をガスクロマトグラフィーにより連続的に分析した。エチレン、プロピレン、1-ブテン及び水素は、重合の期間の間に気相におけるそれらの濃度が一定のままであるような様式で、モノマーの流量の測定及び/又は調節をする装置を用いて供給した。

運転は二段階での連続であり、各段階は気相でのモノマーの重合を含む。

#### 【0073】

プロピレンは、75リットルのステンレス鋼ループ反応器において、内部温度35 で、上記のようにして製造した触媒系の存在下(供給した触媒の量は表1に報告する)に、液体プロパン中で予備重合された。

#### 【0074】

第一段階 - このようにして得られたプレポリマーを、75 の温度で24バールの圧力の第一気相反応器中に入れた。トリエチルアルミニウムを掃去剤(scavenger)として供給した。その後、水素とプロピレンと不活性ガスを、表1に報告する比及び量で供給した。滞留時間は、表1に報告する。

#### 【0075】

第二段階 - 試料を回収して種々の分析を行った後に、ポリマーをバージしてプロピレンを除き、65 の温度と表1に示す圧力の第二相反応器に入れた。その後、水素、エチレン、1 - ブテン及び不活性ガスを表1に報告する比及び量で供給し、表1に報告する気相の組成物を得た。滞留時間は、表1に報告する。

#### 【0076】

10

20

30

【表1】

|                                      | Ex. 1 | Ex. 2 | Ex. 3* | Ex. 4 <sup>#</sup> |
|--------------------------------------|-------|-------|--------|--------------------|
| 予備重合                                 | 触媒 A  | 触媒 A  | 触媒 A   | 触媒 A               |
| 供給した触媒 (g/h)                         | 22.0  | 30    | 25     | 26.7               |
| 供給したプロパン (mol)                       | 27    | 27    | 27     | 27                 |
| プロパン/プロピレン重量比                        | 4.4   | 4.4   | 4.4    | 4.4                |
| 滞留時間 (min)                           | 16    | 16    | 16     | 16                 |
| 第一段階(気相)                             |       |       |        |                    |
| スプリット(%wt.)                          | 62    | 70    | 28     | 63                 |
| 供給したトリアルキルアルミニウム (g/h)               | 20.0  | 20.0  | 15     | 20                 |
| H <sub>2</sub> /プロピレン ppm            | 6     | 8     | 6      | 6                  |
| 気相中のプロピレン (%mol)                     | 19    | 19    | 30     | 20                 |
| 盛込嵩密度(Bulk poured density)<br>g(/cc) | 0.429 | 0.420 | 0.460  | 0.431              |
| 滞留時間 (min)                           | 93    | 62    | 64.5   | 89                 |
| Sol. Xyl. (%wt)                      | 0.23  | 0.30  | 0.50   | 0.26               |
| 第二段階(気相)                             |       |       |        |                    |
| スプリット (%wt)                          | 38    | 30    | 66.5   | 37                 |
| H <sub>2</sub> /エチレン ppm             | 137   | 84    | 130    | 0                  |
| 1-ブテン/(エチレン+1-ブテン)                   | 0.023 | 0.029 | 0.023  | 0.024              |
| 滞留時間 (min)                           | 170   | 69    | 174    | 172                |
| コポリマー中の1-ブテン (wt%)                   | 9.5   | 11.8  | 12.9   | 9.8                |
| ポリマー分析                               |       |       |        |                    |
| 生産量 Kg/g                             | 5.0   | 3.5   | 5.0    | 4.6                |
| 全エチレン (%wt)                          | 34.2  | 26.2  | 58.8   | 34.5               |
| 全1-ブテン (wt%)                         | 3.6   | 3.5   | 8.6    | 3.7                |
| ヘーズ 厚さ 1 mm のプラック % (ASTM D 1003)    | 18.2  | 20.1  | 43.3   | <b>50.3</b>        |

\* 第二段階の温度は 75°C であった。

# 比較

【0077】

実施例1と比較例4とを比較することにより、本発明に従って重合方法の第二段階に水素

10

20

30

40

50

を加えることにより、より低いヘーズ値を有するポリマーが得られることが明らかである。

## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT  |   | International Application No<br>PCT/EP2004/008903                              |
|--|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<br>IPC 7 C08F297/08 C08F2/00 C08F4/643   |   |  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |   |  |
| B. FIELDS SEARCHED<br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 7 C08F  |   |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  |   |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)<br>EPO-Internal   |   |  |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT   |   |  |
| Category   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.  |
| X  | US 2003/149200 A1 (KIMURA MASAMI ET AL)<br>7 August 2003 (2003-08-07)<br>paragraph '0002!<br>paragraph '0183!<br>paragraph '0204! – paragraph '0206!<br>example 5<br>examples | 1-19   |
| X  | EP 0 704 463 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND)<br>3 April 1996 (1996-04-03)<br>page 9, line 29 – line 39; examples   | 1-19   |
| A  | US 6 492 465 B1 (LI ROBERT TAN ET AL)<br>10 December 2002 (2002-12-10)<br>claims; examples<br>column 6, line 3 – line 6   | 1-19   |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.  |   | <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. |
| <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> |   |  |
| Date of the actual completion of the international search  | Date of mailing of the international search report  |  |
| 27 October 2004  | 05/11/2004  |  |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5016 Patenlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  | Authorized officer<br>Thomas, D   |  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2004/008903

| Patent document cited in search report |    | Publication date |  | Patent family member(s)  |  | Publication date |
|--|----|------------------|--|--|--|------------------|
| US 2003149200                          | A1 | 07-08-2003       | DE<br>JP   | 10235883 A1<br>2004002259 A  | 17-04-2003<br>08-01-2004   |                  |
| EP 0704463                             | A  | 03-04-1996       | CA<br>DE<br>DE<br>EP<br>US<br>CN<br>DE<br>DE<br>EP<br>WO<br>US   | 2157399 A1<br>69511023 D1<br>69511023 T2<br>0704463 A1<br>5753769 A<br>1130915 A , B<br>69518094 D1<br>69518094 T2<br>0816395 A2<br>9527741 A1<br>5969049 A  | 12-10-1995<br>02-09-1999<br>27-01-2000<br>03-04-1996<br>19-05-1998<br>11-09-1996<br>24-08-2000<br>22-03-2001<br>07-01-1998<br>19-10-1995<br>19-10-1999   |                  |
| US 6492465                             | B1 | 10-12-2002       | AT<br>BR<br>BR<br>CA<br>CA<br>CN<br>CN<br>DE<br>EP<br>EP<br>JP<br>JP<br>WO<br>US<br>WO<br>US<br>US<br>US | 264336 T<br>0108150 A<br>0108195 A<br>2398509 A1<br>2398529 A1<br>1398272 T<br>1406241 T<br>60102805 D1<br>1263764 A1<br>1254186 A1<br>2003522194 T<br>2003522259 T<br>0158913 A1<br>2003220190 A1<br>0158970 A1<br>6384142 B1<br>2001034411 A1<br>2002086947 A1 | 15-04-2004<br>21-01-2003<br>25-02-2003<br>16-08-2001<br>16-08-2001<br>19-02-2003<br>26-03-2003<br>19-05-2004<br>11-12-2002<br>06-11-2002<br>22-07-2003<br>22-07-2003<br>16-08-2001<br>27-11-2003<br>16-08-2001<br>07-05-2002<br>25-10-2001<br>04-07-2002 |                  |

---

フロントページの続き

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

(72)発明者 トンティ,マリア,シリヴィア  
イタリア、アイ-44100 フェラーラ、ヴィア パグリア、1/エ-

(72)発明者 レスコニ,ルイジ  
イタリア、アイ-44100 フェラーラ、ヴィア パレストロ 101  
F ターム(参考) 4J026 HA04 HA27 HA35 HA38 HB02 HB03 HB20 HB45 HB48 HE01  
4J128 AA01 AB00 AC01 AC10 AC28 AD06 AD11 AD13 AD17 BA00A  
BA01B BB00A BB01B BC25B CB08A CB08B DA02 DA08 EB04 EC01  
ED01 ED03 ED09 EF04 GA04 GA15 GA21