

(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2014-529624

(P2014-529624A)

(43) 公表日 平成26年11月13日 (2014. 11. 13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 67/14 (2006.01)	C07C 67/14	4H006
C08F 10/00 (2006.01)	C08F 10/00 510	4J128
C08F 4/654 (2006.01)	C08F 4/654	
C07C 69/78 (2006.01)	C07C 69/78	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2014-528414 (P2014-528414)
 (86) (22) 出願日 平成24年8月8日 (2012. 8. 8)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年4月30日 (2014. 4. 30)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/049935
 (87) 国際公開番号 W02013/032651
 (87) 国際公開日 平成25年3月7日 (2013. 3. 7)
 (31) 優先権主張番号 13/220, 910
 (32) 優先日 平成23年8月30日 (2011. 8. 30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル
 エルシー
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
 , ミッドランド, ダウ センター 204
 O
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100120134
 弁理士 大森 規雄
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内部電子供与体として使用するための置換フェニレンジベンゾエートの生成およびポリマー調製のためのプロ触媒

(57) 【要約】

本開示は、置換フェニレン芳香族ジエステル、特に 5 - tert - ブチル - 3 - メチル - 1 , 2 - フェニレンジベンゾエート (または「BMPD」) の生成を対象としている。本明細書で開示された方法により、液体 BMPD 生成物が生産される。液体 BMPD 生成物は、予想外なことに、生成ステップの数を削減して、BMPD 生成のために必要とされる試薬の量および / または数を削減することにより、生成効率を生じさせる。液体 BMPD 生成物はまた、プロ触媒の生成において利用することもでき、同様の生成効率が生じ得る。その後、プロ触媒組成物は、オレフィン重合のために使用される。

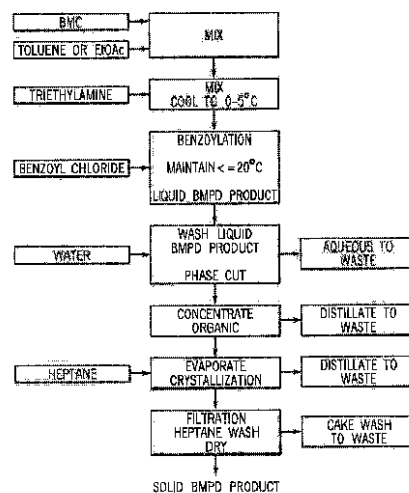


FIG. 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

5 - t e r t - ブチル - 3 - メチルカテコール (B M C)、トリエチルアミン、塩化ベンゾイルおよび非水溶性溶媒を反応混合物中の反応条件下で合わせること、ならびに液体 5 - t e r t - ブチル - 3 - メチル - 1 , 2 - フェニレンジベンゾエート (B M P D) 生成物を前記反応混合物中で形成することを含む方法。

【請求項 2】

トルエン、エチルアセテート、クロロベンゼン、オルトクロロトルエンおよびそれらの組合せからなる群から選択される非水溶性溶媒を前記反応混合物に加えることを含む、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記反応混合物に水を加えること、および前記液体 B M P D 生成物を水で洗浄することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記液体 B M P D 生成物を水から分離することを含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記液体 B M P D 生成物を濃縮すること、および固体 B M P D 生成物を形成することを含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

98 重量% ~ 99.9 重量% までの B M P D を有する固体 B M P D 生成物を形成することを含む、請求項 5 に記載の方法。

20

【請求項 7】

非水溶性溶媒、B M C、トリエチルアミンおよび塩化ベンゾイルを第 1 の反応混合物中の反応条件下で合わせること、

液体 B M P D 生成物を形成すること、

前記液体 B M P D 生成物を、プロ触媒前駆体、ハロゲン化剤およびクロロベンゼンを含む第 2 の反応混合物に反応条件下で加えること、ならびに

固体プロ触媒組成物を形成すること

を含む方法。

30

【請求項 8】

トルエン、エチルアセテート、オルトクロロトルエン、クロロベンゼンおよびそれらの組合せからなる群から選択される非水溶性溶媒を前記第 1 の反応混合物に加えることを含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

非水溶性溶媒オルトクロロトルエンを前記第 1 の反応混合物に加えることを含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

非水溶性溶媒クロロベンゼンを前記第 1 の反応混合物に加えることを含む、請求項 7 に記載の方法。

40

【請求項 11】

前記第 1 の反応混合物を前記第 2 の反応混合物に直接加えることを含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

液体 B M P D 生成物を形成すること、

前記液体 B M P D 生成物をプロ触媒前駆体、ハロゲン化剤およびクロロベンゼンに反応条件下で加えて、固体プロ触媒組成物を形成すること、

オレフィンと、前記固体プロ触媒組成物、共触媒および外部電子供与体とを重合条件下で接触させること、ならびに

オレフィン系ポリマーを形成すること

50

を含む方法。

【請求項 1 3】

トルエン、エチルアセテート、オルトクロロトルエン、クロロベンゼンおよびそれらの組合せからなる群から選択される非水溶性溶媒中で、前記液体 B M P D 生成物を形成することを含む、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

溶媒オルトクロロトルエン中で前記液体 B M P D 生成物を形成することを含む、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記オレフィンがプロピレンであり、0.5 重量% ~ 6 重量% までのキシレン可溶物含量を有するプロピレンホモポリマーを形成することを含む、請求項 1 2 に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、置換フェニレン芳香族ジエステルの生成、このジエステルを含有するプロ触媒、および、このプロ触媒によって生成されたポリマーに関する。

【背景技術】

【0002】

置換フェニレン芳香族ジエステルは、オレフィン系ポリマーの生成用のプロ触媒組成物の調製において、内部電子供与体として使用される。特に、内部電子供与体として 5 - t e r t - ブチル - 3 - メチル - 1 , 2 - フェニレンジベンゾエートを含むチーグラ - ナッタ触媒は、重合中に高い触媒活性および高い選択性を示す。さらに、このような触媒は、高いイソタクチシティーおよび中程度から広範な分子量分布を有する、オレフィン系ポリマー（プロピレン系ポリマー等）を生成する。

20

【0003】

当分野では、改善された特性を有するオレフィン系ポリマーおよびプロピレン系ポリマーに対する必要性を認識している。置換フェニレン芳香族ジエステルの費用効果および信頼性のある供給を確実にするために、置換フェニレン芳香族ジエステルの生成には、複数の合成経路および / または代替の合成経路が望ましい。

【発明の概要】

30

【0004】

本開示は、置換フェニレン芳香族ジエステル、特に 5 - t e r t - ブチル - 3 - メチル - 1 , 2 - フェニレンジベンゾエート（または「B M P D」）の生成を対象としている。その後、B M P D は、プロ触媒組成物の合成において、内部電子供与体として利用される。得られたプロ触媒組成物は、オレフィン系ポリマーの重合のために使用される。「オレフィン系ポリマー」という用語は、重合された形態において、ポリマーの合計重量に基づいて多数派の重量パーセントのオレフィン、例えばエチレンまたはプロピレンを含有する、ポリマーである。オレフィン系ポリマーの非限定的な例には、エチレン系ポリマーおよびプロピレン系ポリマーが挙げられる。

【0005】

40

前駆体すなわち 5 - t e r t - ブチル - 3 - メチルカテコールは、生成方法において使用される。本方法は、B M P D の生成を単純化し、かつ / またはプロ触媒組成物の生成を単純化して、経済的節約、生成資源の削減（エネルギー、設備、人的資源および / または生成用試薬）の削減）を実現する。これらの利点は、（1）B M P D、（2）B M P D を含んだプロ触媒組成物、および（3）B M P D を含んだオレフィンポリマーの大規模で効率的な生成を促進する。

【0006】

本開示は方法を提供する。一実施形態では、ある反応混合物中の反応条件下で、5 - t e r t - ブチル - 3 - メチルカテコール（B M C）、トリエチルアミン、塩化ベンゾイルおよび非水溶性溶媒を合わせることを含む方法が、提供される。本方法はまた、反応混合

50

物中で、液体 5 - t e r t - ブチル - 3 - メチル - 1 , 2 - フェニレンジベンゾエート (B M P D) 生成物を形成することを含む。

【 0 0 0 7 】

一実施形態では、非水溶性溶媒は、トルエン、エチルアセテート、クロロベンゼン、オルトクロロトルエンおよびそれらの組合せから選択される。

【 0 0 0 8 】

本開示は別の方法も提供する。一実施形態では、第 1 の反応混合物中の反応条件下で、非水溶性溶媒、B M C、トリエチルアミンおよび塩化ベンゾイルを合わせて、液体 B M P D 生成物を形成することを含む方法が、提供される。本方法は、反応条件下で、液体 B M P D 生成物を第 2 の反応混合物に加えることを含む。第 2 の反応混合物は、プロ触媒前駆体、ハロゲン化剤およびクロロベンゼンを含む。本方法は、固体プロ触媒組成物を形成することをさらに含む。

10

【 0 0 0 9 】

一実施形態では、非水溶性溶媒は、トルエン、エチルアセテート、オルトクロロトルエン、クロロベンゼンおよびそれらの組合せから選択される。

【 0 0 1 0 】

本開示は別の方法も提供する。一実施形態では、液体 B M P D 生成物を形成すること、および反応条件下で、液体 B M P D 生成物をプロ触媒前駆体、ハロゲン化剤およびクロロベンゼンに加えて、固体プロ触媒組成物を形成することを含む方法が、提供される。本方法は、重合条件下で、オレフィンと、固体プロ触媒組成物、共触媒および外部電子供与体とを接触させること、ならびにオレフィン系ポリマーを形成することを含む。

20

【 0 0 1 1 】

一実施形態では、本方法は、トルエン、エチルアセテート、オルトクロロトルエン、クロロベンゼンおよびそれらの組合せから選択される非水溶性溶媒中で、液体 B M P D 生成物を形成することを含む。

【 0 0 1 2 】

本開示の一利点は、5 - t e r t - ブチル - 3 - メチル - 1 , 2 - フェニレンジベンゾエート (B M P D)、置換フェニレン芳香族ジエステルの生成のための改良型の方法である。

【 0 0 1 3 】

本開示の一利点は、方法ステップを削減することにより生成効率を増大させる B M P D を生成するための方法である。

30

【 0 0 1 4 】

本開示の一利点は、フタレートを含んでいない触媒組成物、およびこの組成物から生成されるフタレートを含んでいないオレフィン系ポリマーの提供である。

【 0 0 1 5 】

本開示の一利点は、B M P D を含有するプロ触媒組成物の生成のための改良型の方法である。

【 0 0 1 6 】

本開示の一利点は、プロ触媒組成物を生成するために必要とされる方法ステップの数を削減しかつ / または試薬の数 / 量を削減する B M P D を含有する、プロ触媒組成物を生成するための方法である。

40

【 0 0 1 7 】

本開示の一利点は、B M P D の大規模生成のための方法である。

【 0 0 1 8 】

本開示の一利点は、環境的に安全で非毒性の B M P D 生成方法である。

【 0 0 1 9 】

本開示の一利点は、単純、時間的に有効かつ / または費用効果のある B M P D 精製方法である。

【 図面の簡単な説明 】

50

【 0 0 2 0 】

【 図 1 】 B M P D を生成するための方法を示す、流れ図である。

【 図 2 】 本開示の一実施形態に従って B M P D を生成するための方法を示す流れ図である。

【 図 3 】 本開示の一実施形態に従って B M P D を生成するための方法を示す流れ図である。

【 図 4 】 相異なる方法によって生成された B M P D を含有する触媒に関する触媒生成性を示すグラフである。

【 図 5 】 相異なる方法によって生成された B M P D を含有する触媒により生産された、プロピレン系ポリマーに関するキシレン可溶物を示すグラフである。

【 図 6 】 相異なる方法によって生成された B M P D を含有する触媒から生成された、プロピレン系ポリマー粒子のかさ密度を示すグラフである。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 1 】

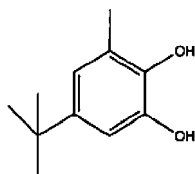
本開示は、置換フェニレン芳香族ジエステルの生成を対象としている。化合物 5 - t e r t - ブチル - 3 - メチルカテコール（または「 B M C 」）は、置換フェニレン芳香族ジエステル、5 - t e r t - ブチル - 3 - メチル - 1 , 2 - フェニレンジベンゾエート（または「 B M P D 」）の生成のために有効な前駆体であることが見出されている。B M P D は、オレフィン重合用のチーグラ- ナッタ触媒における、有効な内部電子供与体である。本明細書で開示された方法は、その商業的 / 工業的用途に関して許容される収率を有する、経済的（時間、資源、生成および貨幣経済）で、単純化されており、拡大可能な B M P D 合成用経路を有利に提供する。

【 0 0 2 2 】

化合物 5 - t e r t - ブチル - 3 - メチルカテコール（ B M C ）は、以下に提示されている構造（ I ）を有する。

【 化 1 】

(I)

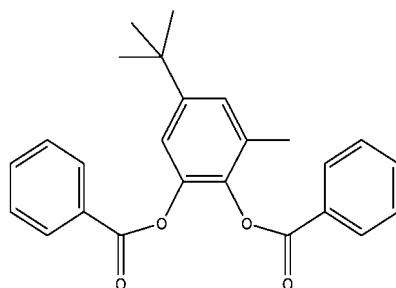


【 0 0 2 3 】

B M C は、5 - t e r t - ブチル - 3 - メチル - 1 , 2 - フェニレンジベンゾエート（ B M P D ）の生成において、有効な前駆体である。B M P D は、以下に提示されている構造（ I I ）を有する。

【 化 2 】

(II)



【 0 0 2 4 】

B M C および B M P D 用の合成経路は、公知である。B M C および / または B M P D 用の適切な生成の非限定的な例は、2009年12月31日に出願された米国特許出願 1 2

10

20

30

40

50

/ 6 5 1 , 1 4 2 および 2 0 1 1 年 3 月 2 9 日に出願された米国特許出願第 6 1 / 4 6 8 , 9 2 8 号において提供されており、各出願の全内容は、参照により本明細書に組み込まれている。

【 0 0 2 5 】

1 . 液体 B M P D 合成

本開示は方法を提供する。一実施形態では、ある反応混合物中の反応条件下で、5 - t e r t - ブチル - 3 - メチルカテコール (B M C)、トリエチルアミン、塩化ベンゾイルおよび非水溶性溶媒を合わせることを含む、5 - t e r t - ブチル - 3 - メチル - 1 , 2 - フェニレンジベンゾエート (B M P D) を生成するための方法が、提供される。本方法は、反応混合物中で液体 B M P D 生成物を形成することをさらに含む。

10

【 0 0 2 6 】

本明細書で使用されるとき、「反応条件」とは、試薬間の反応および得られる生成物の形成を促進する反応容器中での温度、圧力、反応物質濃度、溶媒濃度、反応物質混合変数 / 添加変数、および / またはその他の条件である。

【 0 0 2 7 】

本明細書で使用されるとき「非水溶性溶媒」とは、水と混和しないまたは実質的に混和しない液体である。水と混合されたとき、非水溶性溶媒相は水から分離する。一実施形態では、非水溶性溶媒は、標準の温度と圧力において、1 0 g / 水 1 0 0 g 未満の水への溶解度を有する。適切な非水溶性溶媒の非限定的な例には、トルエン、エチルアセテート、オルトクロロトルエン、クロロベンゼンおよびそれらの組合せが挙げられる。

20

【 0 0 2 8 】

B M C、トリエチルアミン、塩化ベンゾイルおよび非水溶性溶媒は、所望に応じた任意の順序で、反応容器に加えることができる。一実施形態では、B M C が、反応容器中で非水溶性溶媒に加えられる。続いてトリエチルアミンが加えられ、反応混合物は、0 ~ 5 までの温度に冷却される。

【 0 0 2 9 】

一実施形態では、塩化ベンゾイルが、B M C、トリエチルアミンおよび非水溶性溶媒を含有する反応容器に加えられる。塩化ベンゾイルの添加中、反応混合物の温度は、2 0 以下に維持される。

【 0 0 3 0 】

塩化ベンゾイルは B M C と反応して、5 - t e r t - ブチル - 3 - メチル - 1 , 2 - フェニレンジベンゾエート (B M P D) を形成する。トリエチルアミンは、反応の副生成物である H C l を吸収する。B M P D は、反応混合物中の液体生成物である。言い換えると、B M P D は、非水溶性溶媒中に可溶である。

30

【 0 0 3 1 】

一実施形態では、本方法は、反応混合物に水を加えること、および液体 B M P D 生成物を水で洗浄することを含む。洗浄は、攪拌および / またはかき混ぜにより水を反応混合物と混合することによって実施される。非水溶性溶媒は、水中に不溶である。したがって、液体 B M P D 生成物は、水洗中は非水溶性溶媒に溶解したままになり、この B M P D 生成物は液体相中に残留する。特定の理論に拘束されはしないが、水の添加は反応を停止させて、液体 B M P D 生成物および / または反応混合物から夾雑物および / または未反応の試薬を除去し、液体 B M P D 生成物および / または反応混合物からイオン状不純物および / またはイオン状副生成物を除去し、液体 B M P D 生成物を精製または清浄化する。

40

【 0 0 3 2 】

一実施形態では、本方法は、液体 B M P D 生成物を水から分離することを含む。水 / 反応混合物組合せは、水性 (水) 相および非水性相を有する二相系である。水 / 反応混合物組合せは、相分離するままにしておかれる。次いで、水性相が非水性相から除去される。分離は、デカンテーションによって実施される。

【 0 0 3 3 】

一実施形態では、本方法は、液体 B M P D 生成物を濃縮すること、および固体 B M P D

50

生成物を形成することを含む。液体BMPD生成物から固体BMPD生成物への濃縮は、ろ過、蒸発（回転蒸発）およびそれらの組合せによって行うことができる。

【0034】

一実施形態では、本方法は、固体BMPD生成物を精製することを含む。精製は、固体BMPD生成物を炭化水素（ヘプタン）により洗浄して有機副生成物／不純物／溶媒を除去し、任意選択により乾燥させることを含む。一実施形態では、本方法は、BMPDを精製すること、および98重量%、または98重量%超、または99重量%超～99.9重量%までのBMPDからなるBMPD組成物を形成することを含む。

【0035】

前記方法は、方法ステップを有利に削減する。BMPD合成中での非水溶性溶媒の利用は、有利なことに、BMPD沈殿物（固体）を反応混合物から単離および回収する必要を無くす。本方法は、反応混合物での固体生成物を回避することにより、反応混合物から固体反応粗生成物を回収し、続いて、粗生成物を溶解および再結晶させて、精製された生成物を生じさせる必要性を無くす。本方法は、液体として有利に洗浄される液体BMPD生成物を生じさせる。本方法は、固体相への単回縮減、すなわち濃縮ステップを有し（図2）、または固体相への縮減を有さない（図3）。したがって、本方法は、溶解ステップおよび／または再結晶ステップを必要としない。本方法は、有利なことに、生成ステップの数を削減して生成設備を削減し、BMPDを生成するために必要とされる人時を削減し、かつ／または、BMPD生成のために必要とされる試薬を削減する。

10

【0036】

BMCの他にも、本明細書で開示された方法は、出発試薬として、幅広いファミリーの置換カテコールを利用することができる。本方法における出発試薬として適したカテコールは、4-メチルカテコールおよび／または4-tert-ブチルカテコール等、4位が置換されたカテコールであり、これら是对応して4-メチル1,2-フェニレンジベンゾエートおよび4-tert-ブチル1,2-フェニレンジベンゾエートを生成する。その他の置換パターンを有するカテコールもまた、使用することができる。

20

【0037】

2. プロ触媒の生成

本開示は別の方法も提供する。一実施形態では、第1の反応混合物中の反応条件下で、非水溶性溶媒、BMC、トリエチルアミンおよび塩化ベンゾイルを合わせることを含む、プロ触媒組成物を生成するための方法が、提供される。第1の反応混合物中（非水溶性溶媒中）でBMCおよび塩化ベンゾイルが反応して、液体BMPD生成物を形成する。本方法は、反応条件下で、液体BMPD生成物を第2の反応混合物に加えることをさらに含む。第2の反応混合物は、プロ触媒前駆体、ハロゲン化剤、ならびに任意選択によりクロロベンゼンおよび／またはトルエンおよび／またはオルトクロロトルエンを含む。本方法は、固体プロ触媒組成物を形成することをさらに含む。

30

【0038】

一実施形態では、本方法は、トルエン、エチルアセテート、オルトクロロトルエン、クロロベンゼンおよびそれらの組合せから選択される非水溶性溶媒を第1の反応混合物に加えることを含む。

40

【0039】

一実施形態では、本方法は、非水溶性溶媒クロロベンゼンを第1の反応混合物に加えることを含む。

【0040】

一実施形態では、第1の反応混合物中の非水溶性溶媒、および第2の反応混合物中の溶媒は、クロロベンゼンである。第1の反応混合物から第2の反応混合物にわたってクロロベンゼンという共通の溶媒を有することにより、生成効率が生じる。さらなる純化または加工無しでも第1の反応混合物の反応生成物すなわち液体BMPD生成物を第2の反応混合物にすぐに加えられるため、生成効率が生じる。液体BMPDは、第1の反応混合物と第2の反応混合物の両方の中で液体である。

50

【 0 0 4 1 】

一実施形態では、第 2 の反応混合物は、クロロベンゼンを含まない。むしろ、第 1 の反応混合物からのクロロベンゼンが、第 2 の反応混合物中で溶媒として利用される。

【 0 0 4 2 】

一実施形態では、本方法は、非水溶性溶媒オルトクロロトルエンを第 1 の反応混合物に加えることを含む。

【 0 0 4 3 】

一実施形態では、第 1 の反応混合物中の非水溶性溶媒はオルトクロロトルエンであり、第 2 の反応混合物中の溶媒はクロロベンゼンである。第 1 の反応混合物中の溶媒としてのオルトクロロトルエン (OCT) の使用は、第 2 の反応混合物のクロロベンゼン溶媒および $TiCl_4$ を回収するとき、ならびにプロ触媒前駆体の塩素化中に形成される副生成物を回収するときに OCT が続いて分離剤として使用されるため、特に有利である。

10

【 0 0 4 4 】

第 2 の反応混合物は、プロ触媒前駆体を含む。プロ触媒前駆体は、マグネシウム部分化合物 (MagMo)、混合されたマグネシウムチタン化合物 (MagTi)、またはベンゾエート含有塩化マグネシウム化合物 (BenMag) である。一実施形態では、プロ触媒前駆体は、マグネシウム部分 (「MagMo」) 前駆体である。「MagMo 前駆体」は、唯一の金属成分としてマグネシウムを含有する。MagMo 前駆体はマグネシウム部分を含む。適切なマグネシウム部分の非限定的な例には、無水塩化マグネシウムおよび / またはそのアルコール付加体、マグネシウムアルコキシドもしくはアリアルオキシド、混合されたマグネシウムアルコキシハライド、および / またはカルボキシル化マグネシウムジアルコキシドもしくはアリアルオキシドが挙げられる。一実施形態では、MagMo 前駆体は、マグネシウムジ (C_{1-4}) アルコキシドである。さらなる実施形態では、MagMo 前駆体は、ジエトキシマグネシウムである。

20

【 0 0 4 5 】

一実施形態では、プロ触媒前駆体は、混合されたマグネシウム / チタン化合物 (「MagTi」) である。「MagTi 前駆体」は、式 $Mg_dTi(OR^e)_fX_g$ を有し、式中、 R^e は、1 個 ~ 14 個までの炭素原子を有する脂肪族もしくは芳香族の炭化水素ラジカルであり、または、 R' が 1 個 ~ 14 個までの炭素原子を有する脂肪族もしくは芳香族炭化水素ラジカルである COR' であり、各 OR^e 基は、同じであるかまたは異なり、 X は、独立して塩素、臭素またはヨウ素であり、好ましくは塩素であり、 d は、0.5 ~ 5.6 まで、または 2 ~ 4 までであり、 f は、2 ~ 11.6 まで、または 5 ~ 15 までであり、 g は、0.5 ~ 11.6 まで、または 1 ~ 3 までである。これらの前駆体は、それらの調製において使用された反応混合物からのアルコールの除去を介した、制御された沈殿によって調製される。一実施形態では、反応媒体は、芳香族液体、特に塩素化芳香族化合物、最も特にはクロロベンゼンと、アルカノール、特にエタノールとの混合物を含む。適切なハロゲン化剤は、四臭化チタン、四塩化チタンまたは三塩化チタンが挙げられ、特に四塩化チタンが挙げられる。ハロゲン化において使用された溶液からのアルカノールの除去により、特に望ましい形状および表面積を有する固体前駆体の沈殿が起きる。さらに、得られた前駆体は、特に粒径が均一である。

30

40

【 0 0 4 6 】

一実施形態では、プロ触媒前駆体は、ベンゾエート含有塩化マグネシウム材料 (「BenMag」) である。本明細書で使用されるとき、「ベンゾエート含有塩化マグネシウム」 (「BenMag」) は、ベンゾエート内部電子供与体を含むプロ触媒 (すなわち、ハロゲン化プロ触媒前駆体) であり得る。BenMag 材料はまた、ハロゲン化チタン等のチタン部分も含み得る。ベンゾエート内部供与体は不安定であり、プロ触媒および / または触媒の合成中に、BMPD またはその他の電子供与体によって置き換えられ得る。適切な安息香酸基の非限定的な例には、エチルベンゾエート、メチルベンゾエート、エチル p - メトキシベンゾエート、メチル p - エトキシベンゾエート、エチル p - エトキシベンゾエート、エチル p - クロロベンゾエートが挙げられる。一実施形態では、安息香酸基

50

はエチルベンゾエートである。適切な Ben Mag プロ触媒前駆体の非限定的な例には、The Dow Chemical Company、Midland、Michigan から入手可能な、SHAC（商標）103 および SHAC（商標）310 という商標の触媒が挙げられる。一実施形態では、Ben Mag プロ触媒前駆体は、ベンゾエート化合物の存在下での、任意のプロ触媒前駆体（すなわち、Mag Mo 前駆体または Mag Ti 前駆体）のハロゲン化の生成物であってよい。

【0047】

第2の反応混合物は、ハロゲン化剤を含む。本明細書で使用されるとき「ハロゲン化剤」とは、プロ触媒前駆体をハロゲン化物形態に変換する化合物である。第2の反応混合物はまた、チタン化剤も含み得る。本明細書で使用されるとき「チタン化剤」とは、触媒活性なチタン種を供給する化合物である。ハロゲン化およびチタン化は、プロ触媒前駆体中に存在するマグネシウム部分を、チタン部分（ハロゲン化チタン等）が堆積されることになるハロゲン化マグネシウム支持体に変換する。

10

【0048】

一実施形態では、ハロゲン化剤は、式 $Ti(OR^e)_f X_h$ を有するハロゲン化チタンであり、式中、 R^e および X は、上記のように規定されており、 f は0～3までの整数であり、 h は1～4までの整数であり、 $f + h$ は4である。このようにして、ハロゲン化チタンは、同時にハロゲン化剤でもチタン化剤でもある。さらなる実施形態では、ハロゲン化剤は $TiCl_4$ であり、ハロゲン化は、 $TiCl_4$ を用いたプロ触媒前駆体の塩素化によって起きる。 $TiCl_4$ は、同時に塩素化剤にもチタン化剤にもなり得る。塩素化（およびチタン化）は、溶媒であるクロロベンゼンの存在下で実施される。一実施形態では、塩素化（およびチタン化）は、クロロベンゼン中の40～60 vol % $TiCl_4$ 、またはクロロベンゼン中の45～55 vol % $TiCl_4$ の混合物の使用によって実施される。

20

【0049】

プロ触媒前駆体、ハロゲン化剤および BMPD の接触および / または第2の反応混合物への添加の様式は、所望に応じて変更することができる。一実施形態では、プロ触媒前駆体は最初に、クロロベンゼン中の $TiCl_4$ の混合物と接触する。得られた混合物は攪拌され、所望ならば加熱してもよい。次に、内部電子供与体（液体 BMPD 生成物）が、第2の反応混合物からプロ触媒前駆体を単離または回収することなく、同じ反応混合物に加えられる。

30

【0050】

一実施形態では、プロ触媒前駆体は、 $TiCl_4$ の添加前に液体 BMPD 生成物と接触される。

【0051】

一実施形態では、プロ触媒前駆体、BMPD および $TiCl_4$ は、同時または実質的に同時に、第2の反応混合物に加えられる。

【0052】

第2の反応混合物中では、 $TiCl_4$ は、内部電子供与体である BMPD の存在下、プロ触媒前駆体に接触してそれを塩素化し、プロ触媒前駆体を固体プロ触媒に変換する。 $TiCl_4$ は、プロ触媒前駆体中に存在するマグネシウム部分を、チタン部分（ハロゲン化チタン等）が堆積されることになる塩化マグネシウム支持体に変換する。本明細書で使用されるとき、「内部電子供与体」とは、プロ触媒組成物の形成中に加えられる化合物であり、内部電子供与体は、得られたプロ触媒組成物中に存在する1つまたは複数の金属に1対の電子を供与する。いかなる特定の理論にも拘束されることを望まないが、塩素化中は、内部電子供与体 BMPD が、(1) マグネシウム系支持体におけるチタンの位置を調節し、(2) マグネシウム部分およびチタン部分の各ハロゲン化物への変換を容易にし、(3) 変換中のハロゲン化マグネシウム支持体の結晶子サイズを調節すると考えられている。したがって、第2の反応混合物中での BMPD の供給により、高められた立体選択性を有するプロ触媒組成物が生じる。

40

50

【 0 0 5 3 】

プロ触媒前駆体と液体 B M P D との接触時間は、少なくとも 2 5 、または少なくとも 5 0 、または少なくとも 6 0 ~ 最大 1 5 0 の温度、または最大 1 2 0 、または最大 1 1 5 、または最大 1 1 0 の温度において、少なくとも 1 0 分、または少なくとも 1 5 分、または少なくとも 2 0 分、または少なくとも 1 時間である。

【 0 0 5 4 】

一実施形態では、第 2 の反応混合物は、塩素化中に、1 1 5 未満の温度、または約 9 0 ~ 1 0 0 以下までの温度に加熱される。驚くべきことに、出願人らは、予想外なことに、1 1 5 未満の温度範囲、特に 9 0 ~ 1 0 0 以下までの温度範囲におけるプロ触媒前駆体および B M P D の塩素化により、改善された選択性を有するプロ触媒組成物が生成されることを発見した。従来のプロ触媒組成物の調製中にハロゲン化温度を低下させると、プロ触媒選択性が低下または減少するため、この結果は予想外である。特に、フタレート系内部電子供与体（ジイソブチルフタレート等）の調製／ハロゲン化中に、ハロゲン化温度を 1 1 5 未満に低下させると、フタレート系プロ触媒組成物に関する選択性が低下または減少することが知られている。

10

【 0 0 5 5 】

一実施形態では、本方法は、第 1 の反応混合物を第 2 の反応混合物に直接加えることを含む。第 1 の反応混合物から第 2 の反応混合物にわたる共通の溶媒（クロロベンゼンおよび／またはトルエンおよび／または O C T ）は、純化および／または加工無しで第 1 の反応混合物を第 2 の反応混合物に直接加えることを有利に可能にする。共通の溶媒（クロロベンゼンおよび／またはトルエンおよび／または O C T ）は、いかなる中間ステップも必要とすることなく、液体 B M P D 生成物の直接移送および／または即時移送を促進する。溶媒の混合物の使用もまた、溶媒混合物として有利であり得、T i C l ₄ および溶媒回収システム／手順の効率を改善、増大させ得る。

20

【 0 0 5 6 】

本明細書で使用されるとき「直接加える」もしくは「直接添加」という用語または同様の用語は、いかなるその他の方法ステップにも第 1 の反応混合物が関与しない、第 2 の反応混合物への第 1 の反応混合物の添加である。言い換えると、第 1 の反応混合物は、「そのまま」で第 2 の反応混合物に直接加えられる。

【 0 0 5 7 】

塩素化手順は、単独または液体 B M P D の存在下のいずれかで、所望に応じて 1 回、2 回または 3 回以上繰り返すことができる。一実施形態では、得られた固体材料（プロ触媒材料）は、第 2 の反応混合物から回収され、溶媒としてクロロベンゼンを含んださらなる液体 B M P D 生成物の不在下（または存在下）で、さらなる T i C l ₄ と 1 回または複数回接触する。

30

【 0 0 5 8 】

一実施形態では、本方法は、さらなる量の T i C l ₄ による固体プロ触媒組成物の第 2 のハロゲン化を、任意選択によりさらなる液体 B M P D 生成物の存在下で、行うことを含む。固体プロ触媒組成物は、第 2 のハロゲン化前に第 2 の反応混合物から単離してもよいし、または単離しなくてもよい。

40

【 0 0 5 9 】

一実施形態では、本方法は、さらなる別の量の T i C l ₄ による固体プロ触媒組成物の第 3 のハロゲン化を、任意選択により液体 B M P D 生成物の存在下で、行うことを含む。固体プロ触媒組成物は、第 3 のハロゲン化前に単離してもよいし、または単離しなくてもよい。

【 0 0 6 0 】

前記方法（複数可）は、プロ触媒前駆体および B M P D を、B M P D が組み込まれたマグネシウム部分とチタン部分との組合せに変換する。マグネシウム部分は、塩化マグネシウムである。チタン部分は、塩化チタンである。

【 0 0 6 1 】

50

前記 1 つまたは複数のハロゲン化（塩素化）手順の後、得られた固体プロ触媒組成物は、反応混合物から例えばる過によって分離されて、湿ったる過ケーキを生成する。その後、湿ったる過ケーキは、所望ならば、液体状希釈液によりすすぎ洗いまたは洗浄して未反応の TiCl_4 を除去してもよく、乾燥させて残留している液体を除去してもよい。典型的には、得られた固体プロ触媒組成物は、イソペンタン、イソオクタン、イソヘキサン、ヘキサン、ペンタンまたはオクタン等の脂肪族炭化水素等の液体炭化水素である「洗浄液」により、1 回または複数回洗浄される。その後、固体プロ触媒組成物は、さらなる貯蔵または使用のために、分離して乾燥させることもできるし、または、炭化水素、特に鉱物油等の比較的重い炭化水素中でスラリー化することもできる。

【0062】

10

一実施形態では、得られた固体プロ触媒組成物は、合計固形分重量に基づいて、約 1.0 重量パーセント～約 6.0 重量パーセントまでの、または約 1.5 重量パーセント～約 4.5 重量パーセントまでの、または約 2.0 重量パーセント～約 3.5 重量パーセントまでのチタン含量を有する。固体プロ触媒組成物中のチタン対マグネシウムの重量比は、約 1:2～約 1:160 の間、または約 1:2.5～約 1:50 の間、または約 1:3～1:30 の間、または 1:3.5 であるのが適している。一実施形態では、BMPD は、約 0.005:1～約 1:1 までの、または約 0.01:1～約 0.4:1 までの BMPD 対マグネシウムのモル比にて、プロ触媒組成物中に存在し得る。重量パーセントは、プロ触媒組成物の合計重量に基づいている。

【0063】

20

一実施形態では、BMPD 対 Mg のモル比は、0.06:1 である。

【0064】

いかなる特定の理論にも拘束されることを望まないが、(1) 事前に形成された固体プロ触媒組成物をさらなる塩化チタンと接触させることによりさらにハロゲン化し、かつ/または (2) 事前に形成されたプロ触媒組成物を高温 (100～150) においてクロロベンゼンによりさらに洗浄すると、おそらくは、前記溶媒に可溶なある特定の不活性な金属化合物または望ましくない金属化合物の除去により、プロ触媒組成物の望ましい改質が起きると考えられている。

【0065】

プロ触媒組成物を生成するための本方法は、本明細書で開示されている 2 つ以上の実施形態を含み得る。

30

【0066】

3. 重合

前記プロ触媒組成物のいずれでも、オレフィン重合方法において使用することができる。一実施形態では、重合条件下でプロ触媒組成物 BMPD、共触媒、任意選択により外部電子供与体と、プロピレンおよび任意選択により 1 つまたは複数のオレフィンとを接触させることを含む重合方法が、提供される。重合は、6 重量%未満、または 4 重量%未満、または 3 重量%未満、または 2.5 重量%未満、または 1 重量%未満、または 0.1 重量%～4 重量%未満までの、または 0.1 重量%～2.5 重量%未満までのキシレン可溶物 (XS) を有する、プロピレン系ポリマー (プロピレンホモポリマー) を形成する。重量パーセント XS は、ポリマーの合計重量に基づいている。

40

【0067】

本明細書で使用されるとき、「共触媒」とは、プロ触媒を活性な重合触媒に変換できる物質である。共触媒には、アルミニウム、リチウム、亜鉛、スズ、カドミウム、ベリリウム、マグネシウムおよびそれらの組合せの水素化物、アルキルまたはアリアルを挙げることができる。一実施形態では、共触媒は、式 $\text{R}_n\text{AlX}_{3-n}$ によって表されるヒドロカルビルアルミニウム化合物であり、式中、 $n = 1, 2$ または 3 であり、R はアルキルであり、X はハロゲン化物またはアルコキシドである。一実施形態では、共触媒は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムおよびトリ-n-ヘキシルアルミニウムから選択される。

50

【0068】

適切なヒドロカルビルアルミニウム化合物の非限定的な例は、以下の通りである：メチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、ジエチルアルミニウムエトキシド、塩化ジイソブチルアルミニウム、テトラエチルジアルミノキサン、テトライソブチルジアルミノキサン、塩化ジエチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウム、二塩化メチルアルミニウム、塩化ジメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ - n - ヘキシルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化ジ - n - ヘキシルアルミニウム、二水素化イソブチルアルミニウム、二水素化 n - ヘキシルアルミニウム、ジイソブチルヘキシルアルミニウム、イソブチルジヘキシルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ - n - プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ - n - ブチルアルミニウム、トリ - n - オクチルアルミニウム、トリ - n - デシルアルミニウム、トリ - n - ドデシルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウムおよび水素化ジ - n - ヘキシルアルミニウム。

10

【0069】

一実施形態では、共触媒は、トリエチルアルミニウムである。アルミニウム対チタンのモル比は、約 5 : 1 ~ 約 500 : 1 まで、または約 10 : 1 ~ 約 200 : 1 まで、または約 15 : 1 ~ 約 150 : 1 まで、または約 20 : 1 ~ 約 100 : 1 までである。別の実施形態では、アルミニウム対チタンのモル比は、約 45 : 1 である。

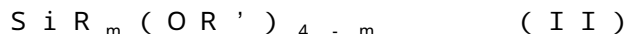
【0070】

本明細書で使用されるとき、「外部電子供与体」（または「EED」）とは、プロ触媒形成とは独立に添加されかつ一対の電子を金属原子に供与できる少なくとも 1 個の官能基を含む化合物である。特定の理論に拘束されはしないが、触媒組成物中での 1 つまたは複数の外部電子供与体の供給は、フォルマントポリマー（formant polymer）の下記の特性に影響すると考えられている：立体規則性のレベル（すなわち、キシレン可溶材料）、分子量（すなわち、メルトフロー）、分子量分布（MWD）、融点および/またはオリゴマーレベル。

20

【0071】

一実施形態では、EED は、一般式 (II) を有するケイ素化合物であり、



【0072】

式中、R は、出現毎に独立して、水素である、または、任意選択により 1 個もしくは複数の 14 族、15 族、16 族または 17 族のヘテロ原子を含有する 1 個もしくは複数の置換基により置換されたヒドロカルビルもしくはアミノ基である。R は、水素およびハロゲンを数えずに最大 20 個の原子を含有する。R' は C₁ ~ C₂₀ アルキル基であり、m は 0、1、2 または 3 である。一実施形態では、R は、C₆ ~ C₁₂ アリール、アルキルもしくはアルキルアリール、C₃ ~ C₁₂ シクロアルキル、C₃ ~ C₁₂ 分岐状アルキルまたは C₃ ~ C₁₂ 環式アミノ基であり、R' は C₁ ~ C₄ アルキルであり、m は 1 または 2 である。

30

【0073】

一実施形態では、シラン組成物は、ジシクロペンチルジメトキシシラン（DCPDMS）、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン（MChDMS）、または n - プロピルトリメトキシシラン（NPTMS）、およびそれらの任意の組合せである。

40

【0074】

重合反応は、プロピレンホモポリマーまたはプロピレンコポリマーを形成する。任意選択により、1 つまたは複数のオレフィンモノマーを、プロピレンと一緒に重合反応器中に導入してプロ触媒、共触媒および EED と反応させ、ポリマー、またはポリマー粒子の流動層を形成することができる。適切なオレフィンモノマーの非限定的な例には、エチレン、C₄ ~ C₂₀ - オレフィンが挙げられ、例えば 1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - デセンおよび 1 - ドデセン等が挙げられる。

【0075】

50

一実施形態では、重合方法は、予備重合ステップおよび／または予備活性化ステップを含み得る。

【0076】

一実施形態では、本方法は、外部電子供与体をプロ触媒組成物と混合することを含む。外部電子供与体は、触媒組成物とオレフィンとの間での接触前に、共触媒と複合体形成させて、プロ触媒組成物と混合しておく（予備混合する）ことができる。別の実施形態では、外部電子供与体は、独立に重合反応器に加えることができる。

【0077】

一実施形態では、本方法は、BMPDを含有するプロピレン系ポリマー（プロピレンホモポリマーまたはプロピレンコポリマー）を形成することを含む。プロピレン系ポリマーは、下記の特性のうち1つまたは複数を有する：

約0.01g/10分～約800g/10分までの、もしくは約0.1g/10分～約200g/10分までの、もしくは約0.5g/10分～約150g/10分までのメルトフローレート（MFR）、

約0.1重量％～約11重量％までの、もしくは約0.1重量％～約重量％までの、もしくは約0.1重量％～約4重量％までの、もしくは0.1重量％～2.5重量％未満までのキシレン可溶物含量、

約3.8～約15.0までの、もしくは約4.0～約10までの、もしくは約4.0～約8.0までの多分散度指数（PDI）、および／または

0.28g/cc超～約0.50g/ccまでのかさ密度を有する、上記ポリマーの粒子。

【0078】

プロピレン系ポリマーは、本明細書で開示されている2つ以上の実施形態を含み得る。

【0079】

一実施形態では、プロ触媒組成物および／またはこの組成物から生成されるポリマーは、フタレートを含んでおらず、またはそうでない場合は、フタレートおよびそれらの誘導体を含まず、もしくは欠いている。

【0080】

本開示は別の方法も提供する。一実施形態では、液体BMPD生成物を形成すること、および反応条件下で、液体BMPD生成物をプロ触媒前駆体、ハロゲン化剤およびクロロベンゼンに加えて、固体プロ触媒組成物を形成することを含む方法が、提供される。本方法は、重合条件下で、オレフィンと、固体プロ触媒組成物、共触媒および外部電子供与体とを接触させること、ならびにオレフィン系ポリマーを形成することをさらに含む。

【0081】

一実施形態では、オレフィンプロピレンである。本方法は、0.5重量％、または0.8重量％、または1.0重量％～6.0重量％、または5.5重量％、または5.0重量％、または4.5重量％、または4.0重量％までのキシレン可溶物含量を有する、プロピレンホモポリマーポリマーを形成することを含む。

【0082】

一実施形態では、オレフィンプロピレンおよびエチレンである。本方法は、0.5重量％～0.6重量％までのエチレン由来単位および3.5重量％～3.8重量％までのキシレン可溶物含量を有する、プロピレン／エチレンコポリマーを形成することを含む。

【0083】

一実施形態では、オレフィンプロピレンおよびエチレンである。本方法は、3.2重量％のエチレン由来単位および4.8重量％～5.9重量％までのキシレン可溶物含量を有する、プロピレン／エチレンコポリマーを形成することを含む。

【0084】

一実施形態では、オレフィンプロピレンおよびエチレンである。本方法は、5.7重量％のエチレン由来単位および10.5重量％のキシレン可溶物含量を有する、プロピレン／エチレンコポリマーを形成することを含む。

【0085】

一実施形態では、オレフィンはプロピレンである。本方法は、 0.27 g/cm^3 (181 lbs/ft^3) ~ 0.42 g/cm^3 (261 lbs/ft^3) までのかさ密度を有する、プロピレンホモポリマーの粒子を形成することを含む。

【0086】

定義

本明細書におけるすべての元素周期表への参照は、CRC Press, Inc. が2003年に出版し著作権を有する元素周期表を参照するものとする。さらに、1つの族または複数の族へのいずれの参照も、族の番号付けに関するIUPAC体系を用いてこの元素周期表に反映されている複数の族または複数の族に対するものとする。逆の記載がない限り、文脈から示唆されない限り、または当分野において慣例でない限り、すべての部およびパーセントは、重量に基づいている。米国特許の実施に関しては、本明細書で参照されたいずれの特許、特許出願または公報の内容も、特に合成技法、定義（本開示において提示されたいずれの定義とも矛盾しない程度で）および当分野における一般的知識の開示に関して、参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれている（またはその等価な米国版が参照によりそのように組み込まれている）。

10

【0087】

本明細書に列挙されたいかなる数値範囲も、任意の下限值と任意の上限値との間に少なくとも2単位の間隔があることを条件にして、1単位の増分で、下限値から上限値までのすべての値を含む。一例として、例えばブレンド成分の量、軟化温度、メルトインデックス等のような構成要素の量、または組成的特性もしくは物理的特性の値が1~100の間であると記載されているならば、1、2、3等のようなすべての個々の値、および1~20まで、55~70まで、197~100まで等のようなすべての部分範囲が、本明細書において明示的に列挙されることを意図されている。1未満の値に関しては、1単位は適宜、0.0001、0.001、0.01または0.1であるとみなされる。これらは、具体的に意図されているものの例にすぎず、列挙された下限値から上限値の間の数値のすべての可能性有る組合せは、本出願において明示的に記載されたとみなすべきである。言い換えると、本明細書において列挙されたいかなる数値範囲も、記載された範囲の中のあらゆる値または部分範囲を含む。数値範囲は、本明細書において論じたように、参照メルトインデックス、メルトフローレートおよびその他の特性について列挙されている。

20

30

【0088】

本明細書で使用されるとき「アルキル」という用語は、分岐状または非分岐状で飽和または不飽和の非環式炭化水素ラジカルを指す。適切なアルキルラジカルの非限定的な例には、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、2-プロペニル基（またはアリル基）、ビニル基、n-ブチル基、t-ブチル基、i-ブチル基（または2-メチルプロピル基）等が挙げられる。これらのアルキルは、1個および20個の炭素原子を有する。

【0089】

本明細書で使用されるとき「アリール」という用語は、単一の芳香族環、あるいは縮合しているか、共有結合しているかまたはメチレン部分もしくはエチレン部分等の共通の基に連結している複数の芳香族環であり得る、芳香族置換基を指す。芳香族環（複数可）には、とりわけ、フェニル、ナフチル、アントラセニルおよびビフェニルを挙げることができる。アリールは、1個および20個の炭素原子を有する。

40

【0090】

本明細書で使用されるとき「組成物」という用語は、この組成物を構成する材料の混合物、ならびに、この組成物の材料から形成された反応生成物および分解生成物を含む。

【0091】

「含む」という用語およびそれらの派生語は、あらゆるさらなる構成要素、ステップまたは手順の存在を、それらが本明細書において開示されているか否かにかかわらず、除外することを意図されていない。いかなる疑義も避けるために、「含む」という用語の使用

50

により本願において特許請求されるすべての組成物は、逆の記載がない限り、ポリマー性であるか否かにかかわらず、あらゆるさらなる添加剤、補助剤、または化合物を含み得る。対照的に、「から本質的になる」という用語は、任意の後続する列挙の範囲から、実現可能性にとって本質的でないものを除いて、あらゆるその他の構成要素、ステップまたは手順を除外する。「からなる」という用語は、具体的に描写または列挙されていない、あらゆる構成要素、ステップまたは手順を除外する。「または」という用語は、逆の記載がない限り、列挙された構成員を個別ならびに任意の組合せにおいて指す。

【0092】

本明細書で使用されるとき「エチレン系ポリマー」という用語は、(重合性モノマーの合計量に基づいて)多数派の重量パーセントの重合されたエチレンモノマーを含み、任意選択により少なくとも1つの重合されたコモノマーを含み得るポリマーを指す。

10

【0093】

「オレフィン系ポリマー」という用語は、重合された形態において、ポリマーの合計重量に基づいて多数派の重量パーセントのオレフィン、例えばエチレンまたはプロピレンを含有するポリマーである。オレフィン系ポリマーの非限定的な例には、エチレン系ポリマーおよびプロピレン系ポリマーが挙げられる。

【0094】

「ポリマー」という用語は、同じ種類または相異なる種類のモノマーの重合により調製された高分子化合物である。「ポリマー」は、ホモポリマー、コポリマー、ターポリマーおよびインターポリマー等を含める。「インターポリマー」という用語は、少なくとも2種類のモノマーまたはコモノマーの重合により調製されたポリマーを意味する。インターポリマーには、限定されるわけではないが、コポリマー(通常は、2つの相異なる種類のモノマーまたはコモノマーから調製されたポリマーを指す)、ターポリマー(通常は、3つの相異なる種類のモノマーまたはコモノマーから調製されたポリマーを指す)、およびテトラポリマー(通常は、4つの相異なる種類のモノマーまたはコモノマーから調製されたポリマーを指す)等が挙げられる。

20

【0095】

本明細書で使用されるとき「プロピレン系ポリマー」という用語は、(重合性モノマーの合計量に基づいて)多数派の重量パーセントの重合されたプロピレンモノマーを含み、任意選択により少なくとも1つの重合されたコモノマーを含み得るポリマーを指す。

30

【0096】

本明細書で使用されるとき「置換アルキル」という用語は、まさに記載したように、そのアルキルのいずれかの炭素に結合した1個または複数の水素原子がハロゲン基、アリール基、置換アリール基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル基、置換ヘテロシクロアルキル基、ハロゲン基、ハロアルキル基、ヒドロキシ基、アミノ基、ホスフィド基、アルコキシ基、アミノ基、チオ基、ニトロ基およびそれらの組合せ等の別の基によって置き換えられているアルキルを指す。適切な置換アルキルには、例えば、ベンジルおよびトリフルオロメチル等が挙げられる。

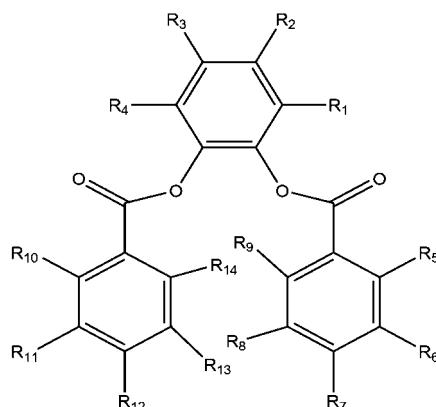
【0097】

「置換フェニレン芳香族ジエステル」という用語には、置換1,2-フェニレン芳香族ジエステル、置換1,3-フェニレン芳香族ジエステルおよび置換1,4-フェニレン芳香族ジエステルを含める。一実施形態では、置換フェニレンジエステルは、以下の構造(A)を有する1,2-フェニレン芳香族ジエステルである。

40

【化 3】

(A)



10

【0098】

式中、 $R_1 \sim R_{14}$ は、同じであるかまたは異なる。 $R_1 \sim R_{14}$ のそれぞれは、水素、1個～20個までの炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、1個～20個までの炭素原子を有する非置換ヒドロカルビル基、1個～20個までの炭素原子を有するアルコキシ基、ヘテロ原子およびそれらの組合せから選択される。 $R_1 \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つは、水素ではない。

【0099】

20

試験方法

^1H 核磁気共鳴(NMR)データを、 CDCl_3 中のBruker 400MHz分光計により(ppmにて)得る。

【0100】

メルトフローレート(MFR)を、プロピレン系ポリマーに関しては2.16kgの重りを用いて、ASTM D1238試験方法および230 に従って測定する。

【0101】

かさ密度を、ASTM D1895手順Bに従って決定し、かつ、下記の通りに測定する。

- 4オンスのスズ缶(約30グラム)にポリマー試料を満たす。
- 漏斗を介して樹脂を、事前に重さを量った金属製カップ(201g/100cc)の中に、樹脂がカップを一杯にするまで注ぎ込む。
- 大型のヘラを使用して、樹脂をカップの最上部に対して水平にする。カップを振ったり、ポリマーを詰め込んだりしてはならない。
- ポリマーを含んだカップの重さを量り、カップの重量を差し引く。
- かさ密度 = ポリマーのg/100cc。

30

【0102】

キシレン可溶物(XS)は、熱いキシレン中に樹脂を溶解させ、溶液を25℃まで冷めるままにしておいた後、その溶液中に留まっている樹脂の(樹脂の合計重量に基づいた)重量パーセントである。XSは、参照により本明細書に全内容が組み込まれている米国特許第5,539,309号において記載された、 ^1H NMR法を用いて測定する。XSはまた、1.0ml/分において流れるTHF移動相を有するViscotek ViscoGEL H-100-3078カラムを使用して、フローインジェクションポリマー分析によって測定することもできる。このカラムは、45℃において動作する光散乱式検出器、粘度計式検出器および屈折計式検出器を有する、Viscotek Model 302 Triple Detector Arrayに連結されている。機器校正は、Viscotek PolyCAL(商標)ポリスチレン標準物質によって維持する。

40

【0103】

限定ではなく例として、本開示の実施例を提供する。

【実施例】

50

【0104】

A. BMPD

比較試料 1。BMPD を、図 1 に示された流れ図に従って調製して精製し、「純化 BMPD」と名付ける。

【0105】

実施例 1。液体 BMPD 生成物を、図 2 に示された流れ図に従ってトルエンから調製して固体に濃縮し、「BMPD/T」と名付ける。

【0106】

実施例 2。液体 BMPD 生成物を、図 2 に示された流れ図に従ってエチルアセレートから調製して固体に濃縮し、「BMPD/EtOAc」と名付ける。

10

【0107】

実施例 3。液体 BMPD 生成物を、図 3 に示された流れ図に従ってクロロベンゼン中に調製し、「BMPD/CB」と名付ける。

【0108】

B. 触媒組成物

上記の 4 つの BMPD 試料のそれぞれが、各プロ触媒組成物中で内部電子供与体として使用される。実施例 1 および実施例 2（上記）において調製された固体 BMPD 試料をクロロベンゼン（CB）中に溶解して、0.88 M 溶液にする。実施例 3 の BMPD 溶液は、調製したままで使用する。

【0109】

プロ触媒組成物は、攪拌および電気加熱されているフリット製容器（fritted vessel）中で調製する。60 ml の 50 vol % TiCl_4 / CB を、室温において容器に加える。3 グラム、27 μm の Mag Ti 前駆体を、攪拌中に溶液に加えてスラリーを形成し、2 分後、スラリーを 50 分の期間にわたって 100 に加熱する。1.03 グラムの BMPD を含有する溶液を、温度が 75 に達したときにスラリーに加える。反応が 100 において 60 分かけて進行した後、第 1 の熱間ステップ（hot step）を、攪拌せずに上記フリットの底部を介して溶媒を抜き出すことによって終了させる。

20

【0110】

次いで、60 ml の TiCl_4 / CB をさらに加え、攪拌を再開する。0.47 グラムの BMPD 供与体を含有する溶液を加える。スラリーを 115 に加熱して 30 分間保ち、次いで、再びろ過する（第 2 の熱間ステップ）。

30

【0111】

第 3 の熱間ステップにおいては、60 ml の TiCl_4 / CB 溶液を加え、スラリーを 30 分かけて 115 に加熱する。3 回目の TiCl_4 / CB のろ過後、固体触媒を、室温において 60 ml のイソオクタンによって 3 回、すすぎ洗いしてろ過する。次いで、湿った触媒ケーキを窒素流下で乾燥させて、自在に流動する粉末にする。乾燥した粉末状プロ触媒組成物は、貯蔵および取り扱いのために、鉱物油中の 5 重量 % スラリーに分散させる。

【0112】

C. 重合

上記の 4 つのプロ触媒組成物のそれぞれを、液体プロピレン中で重合する。代替経路（図 2 ~ 3）により調製された触媒および原法により調製された触媒を用いて得られた触媒生成性およびポリマーキシレン可溶物（ポリマー中での立体規則性の尺度）および沈降かさ密度は、完全な精製（純化 BMPD）（図 1）を用いた原法により調製されたものと同等である。

40

【0113】

液体プロピレンは、1 ガロン型オートクレーブ反応器中の反応条件下で重合する。各プロ触媒組成物は、1 ガロン型オートクレーブ内の液体プロピレン中で重合する。反応器には、1375 g のプロピレンおよび 3000 standard cm^3 の水素を装入して、62 にする。0.10 ml の 5 重量 % スラリーの量におけるプロ触媒組成物を、イソ

50

オクタン中の 7.2 ml の 0.27 M トリエチルアルミニウム、および 20 μ l のジシクロペンチルジメトキシシランと 20 分間事前に接触させて、触媒組成物を形成する。次いで、触媒組成物を 62 において反応器中に注入して、重合を開始する。すべての触媒成分は、高圧式触媒注入ポンプを使用して、イソオクタンと共に反応器中に流し込む。発熱後、温度は、1 時間の運転の持続期間の間、67 に制御しておく。

【0114】

BMC および BC と トリエチルアミン 捕捉剤 との 反応 により、所望の BMPD 生成物中に副生成物が生じる。プロ触媒生成において使用するのに十分な純度の BMPD 品位を回復するために、反応副生成物の除去には、大規模な精製が必要になると予想されていた。しかしながら、予想外なことに、非水溶性溶媒を使用する液体 BMPD 生成物によって、BMPD 回収方法が単純化される（より短い生成時間、より低い原材料費用、およびより少ない廃棄物発生をもたらす）ことが発見されている。

10

【0115】

さらに、BMPD 生成は、プロ触媒組成物の生成に直接使用できる溶媒中で起こり得る。液体 BMPD 生成物の直接添加は、BMPD を固体として結晶化させて分離する必要性を無くすことにより、方法ステップを有利に省く。

【0116】

図 4 は、触媒効率（生産性）を示している。実施例 1 ~ 3 の手順により製造された、BMPD を含有する触媒組成物に関する生産性は、41 kg / g ~ 53 kg / g までの触媒効率を示している。

20

【0117】

図 5 は、比較試料 1 および実施例 1 ~ 3 の手順により生成された、BMPD を含有する触媒から製造されたプロピレンホモポリマーに關したキシレン可溶物含量を示している。実施例 1 ~ 3 により製造されたプロピレンホモポリマーに關しては、平均キシレン可溶物含量は、2.1 重量%から 2.5 重量%までである。

【0118】

図 6 は、比較試料 1 および実施例 1 ~ 3 の手順により生成された、BMPD を含有する触媒から製造されたポリマーに關したポリマー沈降かさ密度を示している。実施例 1 ~ 3 により製造されたプロピレンホモポリマーに關した平均沈降かさ密度は、0.375 g / cm^3 から 0.40 g / cm^3 までである。

30

【0119】

本開示は、本明細書の中に含まれている実施形態および例示に限定されないが、下記の請求項の範囲に含まれるような、実施形態の一部および相異なる実施形態の要素の組合せを含むこうした実施形態の修正形態を包含することが、具体的に意図されている。

【 図 1 】

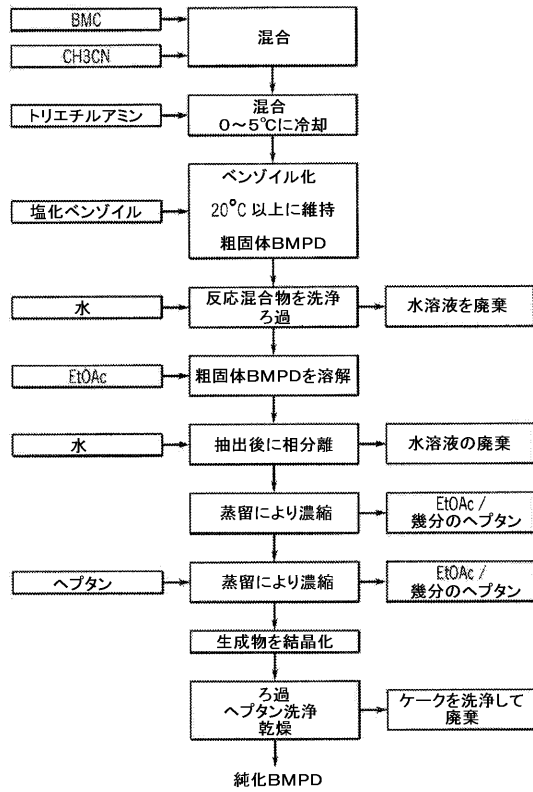


FIG. 1

【 図 2 】

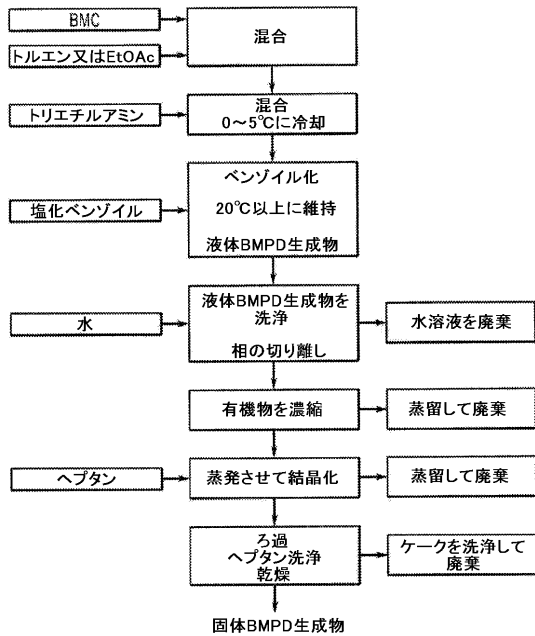


FIG. 2

【 図 3 】

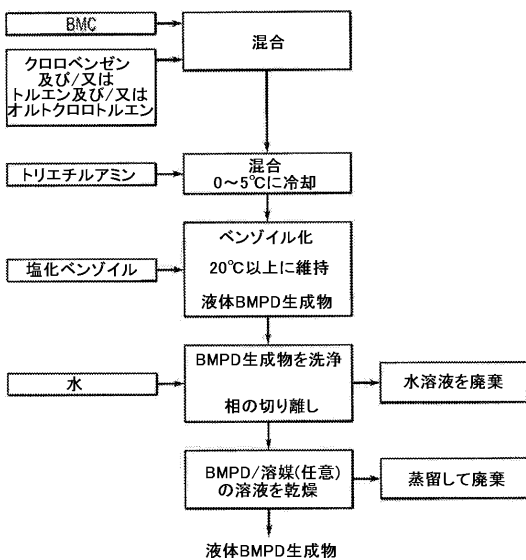
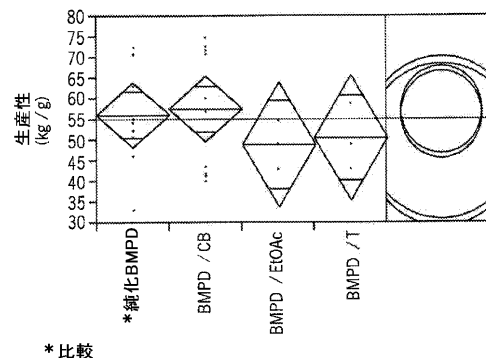


FIG. 3

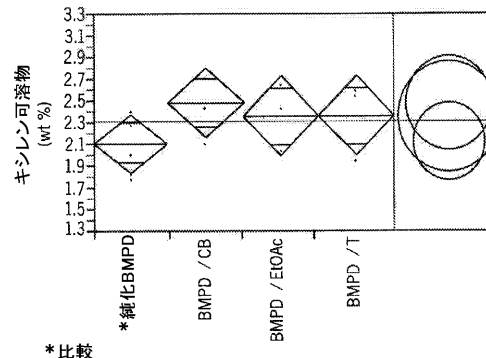
【 図 4 】



* 比較

FIG. 4

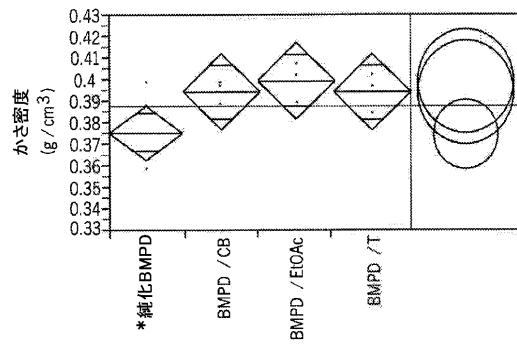
【 図 5 】



* 比較

FIG. 5

【 図 6 】



* 比較用

FIG. 6

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/049935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C67/14 C08F4/651 C08F10/00
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C C08F

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2010/204506 A1 (CHEN LINFENG [US] ET AL) 12 August 2010 (2010-08-12) paragraphs [0003], [0025], [0044], [0045], [0076], [0077], [0113], [0175], [0190] - [0192] page 17, table 1, line 2 -----	1,3-6 2,7-11, 13,14
X Y	US 2010/222530 A1 (CHEN LINFENG [US] ET AL) 2 September 2010 (2010-09-02) paragraphs [0004], [0005], [0168], [0207] - [0214]; claims 1,2,8,20; tables 1,3,5; compound IED2 -----	12,15 2,7-11, 13,14

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

* Special categories of cited documents :

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

E earlier application or patent but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 October 2012

Date of mailing of the international search report

23/10/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Lacombe, Céline

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/049935

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010204506 A1	12-08-2010	EP 2376423 A1 JP 2012514600 A KR 20110110276 A SG 172817 A1 US 2010204506 A1 WO 2010078519 A1	19-10-2011 28-06-2012 06-10-2011 29-08-2011 12-08-2010 08-07-2010
US 2010222530 A1	02-09-2010	CN 102325808 A EP 2373702 A2 JP 2012514125 A KR 20110110279 A SG 172447 A1 US 2010222530 A1 WO 2010078494 A2	18-01-2012 12-10-2011 21-06-2012 06-10-2011 29-08-2011 02-09-2010 08-07-2010

フロントページの続き

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

(72)発明者 ゲーロ, マイケル エフ.

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0, ミッドランド, ハンプデン コート 6 0 1

(72)発明者 ロス, ギャリイ アール.

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0, ミッドランド, イースト スチュワート ロード 1
2 5 0

(72)発明者 レオン, タク ダブリュ.

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 0 5 9, ヒューストン, カナリー グラス レーン 3 8 2 3

(72)発明者 ウィリアムズ, クラーク シー.

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 5 6 6, レイク ジャクソン, ライブ オーク レーン 1 2
2

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC48 AD15 AD16 AD17 BB11 BB12 BB17 BB21 BD60

BJ50 KA14 KC30

4J128 AA04 AB04 AC05 BA00A BA02B BB00A BB01B BC15B BC36B CA16A

EA01 EB04 EC01 FA01 GA09 GA21 GB01