

(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2009-520052  
(P2009-520052A)

(43) 公表日 平成21年5月21日(2009.5.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 4/6592 (2006.01)	CO8F 4/6592	4 J 1 0 0
CO8F 10/06 (2006.01)	CO8F 10/06	4 J 1 2 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2008-545590 (P2008-545590)	(71) 出願人	391024559 フィナ・テクノロジー・インコーポレーテッド FINA TECHNOLOGY, INCORPORATED アメリカ合衆国テキサス州77267-4412 ヒューストン・ピーオーボックス674412
(86) (22) 出願日	平成18年10月27日 (2006.10.27)	(74) 代理人	110000741 特許業務法人小田島特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成20年6月2日 (2008.6.2)	(72) 発明者	マリン, ウラディミル アメリカ合衆国テキサス州77064ヒューストン・ベクスードライブ8803
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/041686		
(87) 国際公開番号	W02007/078387		
(87) 国際公開日	平成19年7月12日 (2007.7.12)		
(31) 優先権主張番号	11/305,704		
(32) 優先日	平成17年12月16日 (2005.12.16)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アイソタクティックポリプロピレンを製造するための触媒組成物及び方法

(57) 【要約】

本発明は、オレフィン重合法を記述する。1つの具体例において、本方法は一般にプロピレンモノマーを反応域へ導入し、アイソ特異性メタロセン触媒を反応域内に配置し、但しアイソ特異性メタロセン触媒が式



[式中、Siはケイ素であり且つCp及びFlu間の構造架橋であり、Cpはシクロペンタジエニル基であり、Fluはフルオレニル基であり、Mは遷移金属であり、Aは離脱基であり、nはMの価数 - 2 に等しい整数であり、R<sup>A</sup>は水素、アルキル、芳香族、及びこれらの組合せから独立に選択され、R<sup>B</sup>は水素、アルキル、及びこれらの組合せから独立に選択され、そしてR<sup>C</sup>は水素、アルキル、芳香族、及びこれらの組合せから独立に選択される]

を有し、

該プロピレンモノマーを該アイソ特異性メタロセン触媒と接触させてアイソタクティックポリプロピレンを生成させ、そして

アイソタクティックポリプロピレンを反応域から回収する、ことを含む。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

プロピレンモノマーを反応域へ導入し、  
 アイソ特異性メタロセン触媒を反応域内に配置し、但し  
 アイソ特異性メタロセン触媒が式



[式中、Siはケイ素であり且つCp及びFlu間の構造架橋であり、Cpはシクロペンタジエニル基であり、Fluはフルオレニル基であり、Mは遷移金属であり、Aは離脱基であり、nはMの価数 - 2 に等しい整数であり、R<sup>A</sup>は水素、アルキル、芳香族、及びこれらの組合せから独立に選択され、R<sup>B</sup>は水素、アルキル、及びこれらの組合せから独立に選択され、そしてR<sup>C</sup>は水素、アルキル、芳香族、及びこれらの組合せから独立に選択される]

を有し、

該プロピレンモノマーを該アイソ特異性メタロセン触媒と接触させてアイソタクティックポリプロピレンを生成させ、そして

アイソタクティックポリプロピレンを反応域から回収する、  
 ことを含んでなる、オレフィンの重合法。

## 【請求項 2】

Aが塩素、臭素、フッ素、及びこれらの組合せから選択される、請求項 1 の方法。

## 【請求項 3】

Cpが、3位が置換されている、請求項 1 の方法。

## 【請求項 4】

Fluが3位及び6位が置換されている、請求項 1 の方法。

## 【請求項 5】

Fluが2位及び7位が置換されている、請求項 1 の方法。

## 【請求項 6】

Mがチタン、ジルコニウム、ランタン、及びバナジウムから選択される、請求項 1 の方法。

## 【請求項 7】

R<sup>B</sup>がtert-ブチルを含んでなる、請求項 1 の方法。

## 【請求項 8】

R<sup>C</sup>がtert-ブチルを含んでなる、請求項 1 の方法。

## 【請求項 9】

R<sup>A</sup>がアルキルから選択される、請求項 1 の方法。

## 【請求項 10】

アイソタクティックポリプロピレンがポリプロピレンのホモポリマーである、請求項 1 の方法。

## 【請求項 11】

アイソタクティックポリプロピレンが少なくとも90%のアイソタクティシティーを示す、請求項 10 の方法。

## 【請求項 12】

アイソタクティックポリプロピレンが少なくとも95%のアイソタクティシティーを示す、請求項 10 の方法。

## 【請求項 13】

アイソタクティックポリプロピレンが140 以上の融点を示す、請求項 10 の方法。

## 【請求項 14】

アイソタクティックポリプロピレンが150 以上の融点を示す、請求項 10 の方法。

## 【請求項 15】

アイソタクティックポリプロピレンが160 以上の融点を示す、請求項 10 の方法。

## 【請求項 16】

10

20

30

40

50

アイソタクティックポリプロピレンが約 95 以上の再結晶化温度を示す、請求項 10 の方法。

【請求項 17】

アイソタクティックポリプロピレンが少なくとも 95 J/g の、再結晶、熔融、及びこれらの組合せから選択されるエンタルピーを示す、請求項 10 の方法。

【請求項 18】

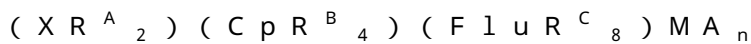
プロピレンモノマーを、ケイ素架橋を含んでなるアイソ特異性メタロセン触媒と接触させてアイソタクティックポリプロピレンを生成させ、そして

アイソタクティックポリプロピレンを回収し、但し該アイソタクティックポリプロピレンが同一条件下に炭素架橋を含んでなるアイソ特異性メタロセン触媒を用いて重合させたアイソタクティックポリプロピレンよりも高い熔融温度を示す、ことを含んでなる重合法。

10

【請求項 19】

アイソ特異性メタロセン触媒が式



[式中、XはCp及びFlu間の構造架橋であり、Cpはシクロペンタジエニル基であり、Fluはフルオレニル基であり、Mは遷移金属であり、Aは離脱基であり、nはMの価数 - 2 に等しい整数であり、R<sup>A</sup>は水素、アルキル、芳香族、及びこれらの組合せから独立に選択され、R<sup>B</sup>は水素、アルキル、及びこれらの組合せから独立に選択され、そしてR<sup>C</sup>は水素、アルキル、芳香族、及びこれらの組合せから独立に選択される]

20

を有する、請求項 18 の方法。

【請求項 20】

該アイソタクティックポリプロピレンが同一条件下にチーグラ-ナッタ触媒を用いて重合させたアイソタクティックポリプロピレンよりも高い再結晶化温度を示す、請求項 18 の方法。

【請求項 21】

該アイソタクティックポリプロピレンが同一条件下に炭素架橋を含んでなるアイソ特異性メタロセン触媒を用いて重合させたアイソタクティックポリプロピレンよりも高いタクティシティー、結晶化度、及びこれらの組合せから選択される性質を示す、請求項 18 の方法。

30

【請求項 22】

該アイソタクティックポリプロピレンが約 0.7%未満のキシレン可溶物含量を示す、請求項 18 の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般にアイソ特異性メタロセン触媒及びそれを用いて製造したポリマーに関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献に反映されているように、与えられた触媒の異なる立体異性体は異なる立体化学を持った生成物を与えることが知られている。例えばメタロセン触媒の1つの異性体はアタクティックポリプロピレンを生成し、一方その触媒の他の異性体はシンジオタクティックポリプロピレンを生成することができる。アイソタクティックポリプロピレンを生成しうるアイソ特異性メタロセン触媒は、その合成はかなりの努力が費やされてきた。しかしながら、そのようなアイソタクティックポリプロピレンは一般に所望より低い融点を有する。

40

【0003】

それ故に、高融点を有するアイソタクティックポリプロピレンの生成できるアイソ特異性メタロセン触媒を開発することは望ましい。

50

## 【発明の概略】

## 【0004】

本発明の具体例は、オレフィン重合法を含む。1つの具体例において、本方法は一般にプロピレンモノマーを反応域へ導入し、  
アイソ特異性メタロセン触媒を反応域内に配置し、但し  
アイソ特異性メタロセン触媒が式



[式中、Siはケイ素であり且つCp及びFlu間の構造架橋であり、Cpはシクロペンタジエニル基であり、Fluはフルオレニル基であり、Mは遷移金属であり、Aは離脱基であり、nはMの価数 - 2に等しい整数であり、R<sup>A</sup>は水素、アルキル、芳香族、及びこれらの組合せから独立に選択され、R<sup>B</sup>は水素、アルキル、及びこれらの組合せから独立に選択され、そしてR<sup>C</sup>は水素、アルキル、芳香族、及びこれらの組合せから独立に選択される]

を有し、

該プロピレンモノマーを該アイソ特異性メタロセン触媒と接触させてアイソタクティックポリプロピレンを生成させ、そして

アイソタクティックポリプロピレンを反応域から回収する、  
ことを含む。

## 【0005】

他の具体例において、本方法は一般にプロピレンモノマーをケイ素架橋のアイソ特異性メタロセン触媒と接触させてアイソタクティックポリプロピレン、即ち同一の条件下に炭素架橋を持つアイソ特異性メタロセン触媒を用いて重合させたアイソタクティックポリプロピレンよりも高い溶融温度のアイソタクティックポリプロピレンを製造し、そしてこのアイソタクティックポリプロピレンを回収することを含む。

## 【発明の詳細な記述】

## 【0006】

導入と定義

今や詳細に記述しよう。特許請求の範囲の各々は、別々に本発明を定義する。これらは特許侵害の目的に対して請求の範囲に特定する種々の要素または制限に対して等価体を包含するものとして認識される。これと関連して、以下の「本発明」に対するすべての指示内容は、いくつかの場合、ある特別な具体例だけを言及することがある。他の場合には、「本発明」に対する指示内容は請求の範囲のすべてではないが1つまたはそれ以上に引用された主題に触れることも認識されるであろう。今や本発明の各々は特別な具体例、態様、及び実施例を含んで以下に詳細に記述されるが、本発明は同業者が本特許の情報を、利用できる情報及び技術と組み合わせて発明を利用することを含め、該特別な具体例、態様、または実施例に限定されるものではない。

## 【0007】

本明細書で使用されるような種々の用語が以下に示される。請求の範囲に使用される用語は以下では定義されない程度まで、関連技術における者がその用語を印刷された刊行物及び発効した特許に反映されるように示した最も広い定義であるとするべきである。更に断らない限り、本明細書に記述されるすべての化合物は置換されていていなくてもよく、化合物のリストはその誘導体を含む。

## 【0008】

「活性」とは、一般に標準的な諸条件において、使用する触媒重量当りの、反応時間基準で生成する生成物の重量に関するものである（例えば、単位は生成物g/触媒g/時）。

## 【0009】

「置換された」とは、化学化合物において原子または基が水素に置き換わったことに関するものである。

## 【0010】

10

20

30

40

50

「均一重合」とは、反応系において反応物の、同一相で存在する触媒（例えば液相反応内における溶解触媒）との接触による重合に関するものである。

【0011】

「タクティシティー」とは、ポリマー中のペンダント基の配置に関するものである。例えばポリマーはそのペンダント基がポリマー鎖の両側にランダムに配置されている時「アタクティック」である。これに対して、すべてのペンダント基が鎖の同一側に配置されている時ポリマーは「アイソタクティック」であり、ペンダント基が鎖の反対側に交互に配置されている時「シンジオタクティック」である。

【0012】

本明細書で使用するような「アイソタクティシティー」は、メソペンタッドを用いて<sup>1</sup><sup>3</sup>C NMR分光法で測定され、メソペンタッドのパーセント（% mmm）として表示される。本明細書に使用するような「メソペンタッド」とは、ポリマー鎖の同一側に位置するメチル基の連続性に関するものである。

【0013】

本明細書で使用するごとき「分子量分布」とは、ポリマーの重量平均分子量と数平均分子量の比（Mw/Mn）である。

【0014】

本明細書で使用するような「溶融温度」とは示差走査熱量計（パーキン・エルマー DSC 7）で測定される。

【0015】

本発明の具体例は一般にオレフィンモノマーをメタロセン触媒と接触させてポリオレフィンを製造することを含む。

【0016】

触媒系

メタロセン触媒は一般に（置換されていてもいなくても良く、また各置換は同一でも異なってもよい）1つまたはそれ以上のシクロペンタジエニル（Cp）基が結合を通して遷移金属に配位した配位化合物として特徴付けられる。

【0017】

Cpの置換基は例えば直鎖、分岐鎖、または環式ヒドロカルビル基であってよい。このヒドロカルビル基は更に他の融合環構造を形成して良く、例えばインデニル、アズレニル、及びフルオレニル基も含む。これらの融合環構造はヒドロカルビル基、例えばC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>ヒドロカルビル基で置換されていても、いなくてもよい。

【0018】

本発明の具体例は、一般に例えば一般式



[式中、L<sup>A</sup>及びL<sup>B</sup>はそれぞれ一般にシクロペンタジエニル基（Cp）またはその誘導体を含む嵩高な基を示し、XはL<sup>A</sup>及びL<sup>B</sup>間の構造架橋であり、Mは遷移金属であり、Aは離脱基であり、そしてnはMの価数-2に等しい整数である]で記述される架橋されたメタロセン触媒を含む。

【0019】

配位子L<sup>A</sup>は一般に置換されたシクロペンタジエニル基である。この配位子L<sup>A</sup>は所望のポリマー生成物を生成しうる置換基をいずれかの数及び/または位置で有しうる。L<sup>A</sup>の置換基は同一でも異なっても良く、例えば水素ラジカル、アルキル（例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル（例えばtert-ブチル）、ペンチル、ヘキシル、フルオロメチル、フルオロエチル、ジフルオロエチル、ヨードプロピル、プロモヘキシル、ベンジル、フェニル、メチルフェニル、tert-ブチルフェニル、クロロベンジル、ジメチルホスフィン、及びメチルフェニルホスフィン）、アルケニル（例えば3-ブテニル、2-プロペニル、及び5-ヘキセニル）、アルキニル、シクロアルキル（例えばシクロペンチル及びシクロヘキシル）、アリール（例えばトリメチルシリル、トリメチルゲルミル、メチルジエチルシリル、アシル、アロイル、トリス（トリフルオロメチル）シリル、メチルビ

10

20

30

40

50

ス（ジフルオロメチル）シリル、及びプロモメチルジメチルゲルミル）、アルコキシ（例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、及びフェノキシ）、アリーロキシ、アルキルチオール、ジアルキルアミン（例えばジメチルアミン及びジフェニルアミン）、アルキルアミド、アルコキシカルボニル、アリーロキシカルボニル、カルボモイル、アルキル - 及びジアルキル - カルバモイル、アシロキシ、アシルアミノ、アロイルアミノ、有機金属基（例えばジメチルホウ素）、15族及び16族基（例えばメチルスルフィド及びエチルスルフィド）及びこれらの組合せであってよい。特別な具体例において、配位子  $L^A$  はCp基の3位がtert-ブチル基で置換されたシクロペンタジエニル基を含む。そのような具体例において、配位子  $L^A$  は更に置換されていてもいなくてもよい。

#### 【0020】

$L^B$  は一般に置換または未置換のフルオレニル基を含む。置換されている場合、 $L^B$  の置換基は同一でも異なっても良く、例えば一般に水素ラジカル、アルキル（例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル（例えばtert-ブチル）、ペンチル、ヘキシル、フルオロメチル、フルオロエチル、ジフルオロエチル、ヨードプロピル、プロモヘキシル、ベンジル、フェニル、メチルフェニル、tert-ブチルフェニル、クロロベンジル、ジメチルホスフィン、及びメチルフェニルホスフィン）、アルケニル（例えば3-ブテニル、2-プロベニル、及び5-ヘキセニル）、アルキニル、シクロアルキル（例えばシクロペンチル及びシクロヘキシル）、アリール（例えばトリメチルシリル、トリメチルゲルミル、メチルジエチルシリル、アシル、アロイル、トリス（トリフルオロメチル）シリル、メチルビス（ジフルオロメチル）シリル、及びプロモメチルジメチルゲルミル）、アルコキシ（例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、及びフェノキシ）、アリーロキシ、アルキルチオール、ジアルキルアミン（例えばジメチルアミン及びジフェニルアミン）、アルキルアミド、アルコキシカルボニル、アリーロキシカルボニル、カルボモイル、アルキル - 及びジアルキル - カルバモイル、アシロキシ、アシルアミノ、アロイルアミノ、有機金属基（例えばジメチルホウ素）、15族及び16族基（例えばメチルスルフィド及びエチルスルフィド）及びこれらの組合せであってよい。特別な具体例において、配位子  $L^B$  は3位及び6位が置換されているフルオレニル（Flu）基を含む。他の具体例においては、Flu基は例えば2位及び7位が置換されている。

#### 【0021】

架橋基「X」は一般に置換されていてもいなくてもよいケイ素を含む。この架橋基は例えばハロゲン基、アルキル基、及び芳香族基を含む上に定義したような置換基を含んでいてもよい。更に特別な架橋基の非限定的例は、 $R_2Si = , - Si(R)_2Si(R_2) -$  で表されえる。但しRは例えばヒドリド、ヒドロカルビル、ハロカルビル、ヒドロカルビル置換有機メタロイド、ハロカルビル置換有機メタロイド、ジ置換ホウ素原子、ジ置換15族原子、ジ置換16族原子、及びハロゲン基から独立に選択される。

#### 【0022】

他の架橋基の非限定的例は、ジメチルシリル、ジエチルシリル、メチル - エチルシリル、トリフルオロメチルシリル、ビス（トリフルオロメチル）シリル、ジ（n-ブチル）シリル、ジ（n-プロピル）シリル、ジ（i-プロピル）シリル、ジ（n-ヘキシル）シリル、ジシクロヘキシルシリル、ジフェニルシリル、シクロヘキシルフェニルシリル、t-ブチルシクロヘキシルシリル、ジ（t-ブチルフェニル）シリル、及びジ（p-トリル）シリルを含む。

#### 【0023】

本明細書及び特許請求の範囲を通して記述するようなメタロセン触媒化合物の金属原子「M」は、例えば3-12族原子及びランタニド族原子から、或いは3-10族原子から、或いはSc、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、及びNiから選択できる。金属原子「M」の価数は例えば0から+7の範囲であり、或いは+1、+2、+3、+4または+5である。金属原子「M」に結合する基は、式及び構造式で下に記述する化合物が断らない限り電氣的に中性となるようなものである。特別な具体例において、Mはジルコニウム、ハフニウム、チタニウム、及びバ

10

20

30

40

50

ナジウムから選択される。

【0024】

各離脱基「A」は、いずれかのイオン性離脱基、例えばハロゲン（例えば塩素及びフッ素）、ヒドリド、 $C_1 - C_{12}$ アルキル（例えばメチル、エチル、プロピル、フェニル、シクロブチル、シクロヘキシル、ヘプチル、トリル、トリフルオロメチル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、及びトリメチルフェニル）、 $C_2 - C_{12}$ アルケニル（例えば $C_2 - C_6$ フルオロアルケニル）、 $C_6 - C_{12}$ アリール（例えば $C_7 - C_{20}$ アルキルアリール）、 $C_1 - C_{12}$ アルコキシ（例えばフェノキシ、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、及びベンゾキシ）、 $C_6 - C_{16}$ アシロキシ、 $C_7 - C_{18}$ アルキルアリーロキシ及び $C_1 - C_{12}$ 含ヘテロ原子炭化水素及びその置換誘導体から独立に選択され、これらを含む。特別な具体例において、Aはハロゲンから選択される。

10

【0025】

離脱基の他の非限定的例は、例えばアミン、ホスフィン、エーテル、カルボキシレート（例えば $C_1 - C_6$ アルキルカルボキシレート、 $C_6 - C_{12}$ アリールカルボキシレート、及び $C_7 - C_{18}$ アルキルアリールカルボキシレート）、ジエン、アルケン（例えばテトラメチレン、ペンタメチレン、メチリデン）、炭素数1-20の炭化水素基（例えばペンタフルオロフェニル）及びこれらの組み合わせを含む。ある具体例において、2つまたはそれ以上の離脱基は、融合環または環系の一部を形成する。

【0026】

本明細書の記述と一致するメタロセン触媒成分の非限定的例は、例えばジメチルシラン（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチル-フルオレニル） $MA_n$ 及びジメチルシラン（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（2,7-ジフェニル-3,6-tert-ブチルフルオレニル）を含む。

20

【0027】

触媒はいずれか適当な方法で製造できる。例示の目的で、種々の触媒合成の非限定的例を実施例で例示する。

【0028】

メタロセン触媒は続く重合のためにメタロセン活性化剤で活性化できる。本明細書で使用するような「メタロセン活性化剤」は、シングルサイト触媒化合物（例えばメタロセン、15族含有触媒など）を活性化しうる担持または非担持のいずれかの化合物または複数の化合物の組合せであると定義される。これは触媒成分の金属中心からの少なくとも1つの離脱基（例えば上記式/構造式中のA基）の引抜きを含む。かくしてメタロセン触媒はそのような活性化剤を用いてオレフィンの重合に対して活性化される。

30

【0029】

そのような活性化剤の具体例は、ルイス酸、例えば環式またはオリゴマーポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド、非配位イオン性活性化剤「NCA」、イオン化活性化剤、化学両論的活性化剤、これらの組合せ、或いは中性メタロセン触媒成分をオレフィンの重合に関して活性であるメタロセンカチオンへ転化するいずれかの他の成分を含む。

【0030】

ルイス酸は例えばアルモキサン（例えば「MAO」）、改変アルモキサン（例えば「TIBAO」）及びアルキルアルミニウム化合物を含む。アルミニウムアルキル化合物の非限定的例は、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム及びトリ-n-オクチルアルミニウムを含むことができる。

40

【0031】

イオン化活性化剤は技術的に良く知られており、例えばユージンユーシアンチェン（Eugene You-Xian Chen）及びトビン（Tobin）J. マークス（Marks）、金属触媒オレフィン重合のための共触媒：活性化剤、活性化法、及び構造と活性の関係、ケミカルレビュー（Chemical Review）、100（4）、1391-1434（2000）に記述されている。中性イオン化活性化剤の例は、例えば

50

1 3 族トリ置換化合物、特にトリ置換ホウ素、テルル、ガリウム、及びインジウム化合物、及びこれらの混合物（例えばトリ（*n*-ブチル）アンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素及び/またはトリスパーフルオロフェニルホウ素メタロイドプレカーサー）を含む。この置換基は例えばアルキル、アルケニル、ハロゲン、置換アルキル、アリール、アリールハライド、アルコキシ及びハライドから独立に選択しうる。1つの具体例において、3つの基は例えばハロゲン、単環または多環式の（ハロ置換体を含む）アリール、アルキル、アルケニル化合物、及びこれらの混合物から独立に選択される。他の具体例において、3つの基は例えばC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルケニル、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルコキシ、C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>アリール、及びこれらの組合せから選択される。更に他の具体例において、3つの基は例えば高ハロゲン化C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、高ハロゲン化フェニル、及び高ハロゲン化ナフチル、及びこれらの混合物から選択される。ここに「高ハロゲン化」とは、水素の少なくとも50%がフッ素、塩素、及び臭素から選択されるハロゲン基で置換されていることを意味する。

10

20

30

40

50

#### 【0032】

イオン性のイオン化活性化剤の非限定的例は、例えばトリアルキル置換アンモニウム塩（例えばトリエチルアンモニウムテトラフェニルホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラフェニルホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（*p*-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（*o*-トリル）ホウ素、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）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（*o*, *p*-ジメチルフェニル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（*m*, *m*-ジメチルフェニル）ホウ素、トリブチルアンモニウムテトラ（*p*-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、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）ホウ素、及びトリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（*o*-トリル）ホウ素）、トリアンモニウムテトラフェニルホウ素、*N*, *N*-ジアルキルアニリニウム塩（例えば*N*, *N*-ジメチルアニリニウムテトラフェニルホウ素、*N*, *N*-ジエチルアニリニウムテトラフェニルホウ素、*N*, *N*-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルホウ素）、ジアルキルアンモニウム塩（例えばジアンモニウムテトラペンタフルオロフェニルホウ素及びジシクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルホウ素）、トリアリールホスホニウム塩（例えばトリフェニルホスホニウムテトラフェニルホウ素、トリメチルフェニルホスホニウムテトラフェニルホウ素、及びトリジメチルフェニルホスホニウムテトラフェニルホウ素）、及びこれらのアルミニウム等価体を含む。

#### 【0033】

更に他の具体例において、アルキルアルミニウム化合物はヘテロ環式化合物と一緒に使用できる。ヘテロ環式化合物の環は少なくとも1つの窒素、酸素、及び/または硫黄原子を含み、1つの具体例では少なくとも1つの窒素原子を含む。ヘテロ環式化合物は1つの具体例では4つまたはそれ以上の環員を含み、他の具体例では5つまたはそれ以上の環員を含む。

#### 【0034】

アルキルアルミニウム化合物と共に活性化剤として使用しうるヘテロ環式化合物は、未置換でも、1つまたはそれ以上の組合せの置換基で置換されていてもよい。適当な置換基の例は、例えばハロゲン、アルキル、アルケニル、またはアルキニル基、シクロアルキル基、アリール基、アリール置換アルキル基、アシル基、アロイル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルボモイル基、アルキル-またはジアルキル-カルバモイル基、アシロキシ基、アシルアミノ基、アロイルアミノ基、直鎖、分岐鎖、または環式アルキレン基、或いはこれらの組合せを含む。

#### 【0035】

炭化水素置換基の非限定的例は、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ベンジル、フェニル、フルオロメチル、フルオロエチル、ジフルオロエチル、ヨードプロピル、プロモヘキシル、またはクロロペ

ンジルを含む。

【0036】

使用されるヘテロ環式化合物の非限定的例は、例えば置換及び未置換のピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピロリン、ピロリジン、プリン、カルバゾール、インドール、フェニルインドール、2,5-ジメチルピロール、3-ペンタフルオロフェニルピロール、4,5,6,7-テトラフルオロインドール、または3,4-ジフルオロピロールを含む。

【0037】

本発明では、活性化剤の組合せ、例えばアルモキサンとイオン化活性化剤の組合せも考慮される。他の活性化剤は、例えばアルミニウム/ホウ素錯体、パークロレート、パーヨードート及びその水和物を含むヨードート、リチウム(2,2'-ビスフェニル-ジトリメチルシリケート)-4T-HF及び配位しない親和性アニオンと組み合わせたシリリウム塩を含む。上述の化合物の他に、例えば照射及び電気化学的酸化を用いる活性化法も、中性メタロセン型触媒化合物または前駆体を、オレフィンを重合しうるメタロセン型カチオンにする目的で活性化法として考慮できる(参照、米国特許第5,849,852号、米国特許第5,859,653号、米国特許第5,869,723号、及びWO第98/32775号)。

10

【0038】

触媒は同業者には公知のいずれかの方法で活性化できる。例えば触媒及び活性化剤は、例えば活性化剤と触媒のモル比1000:1-0.1:1、または300:1-1:1、または150:1-1:1、または50:1-1:1、または10:1-0.5:1、または3:1-0.3:1で組み合わせることができる。

20

【0039】

活性化剤は、例えばグレゴリー(Gregory)G.フラッキー(Hlatky)、オレフィン重合のための不均一シングルサイト触媒、ケミカルレビュー、100(4)、1347-1374(2000)に記述されているように、触媒(例えばメタロセン)と組み合わせてまたは触媒成分とは別にして、担体と組合せまたは担体に結合させても、させなくてもよい。

【0040】

メタロセン触媒は担持されていてもいなくてもよい。典型的な担体材料は、例えばタルク、無機酸化物、粘土及び粘土鉱物、イオン交換層状化合物、珪藻土化合物、ゼオライト、または樹脂質担体材料、例えばポリオレフィンを含むことができる。

30

【0041】

特別な無機酸化物は、例えばシリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、及びジルコニアを含む。担体材料として使用される無機酸化物は、30-600ミクロンまたは30-100ミクロンの平均粒子寸法、50-1000 $\text{m}^2/\text{g}$ または100-400 $\text{m}^2/\text{g}$ の表面積、及び0.5-3.5 $\text{cc}/\text{g}$ または0.5-2 $\text{cc}/\text{g}$ の細孔容量を有することができる。

【0042】

メタロセン触媒の担持法は、一般に技術的に公知である(本明細書に参考文献として引用される米国特許第5,643,847号、米国特許第09184358号、及び米国特許第09184389号を参照)。

40

重合法

【0043】

本明細書のいずれかで示すように、ポリオレフィン組成物を製造するために触媒系が使用される。上述したように及び/または同業者には公知のようにして触媒系を調製すると、その組成物を用いて種々の重合法を行なうことができる。製造装置、工程条件、反応物、添加剤、及び他の重合工程に使用される物質は、製造するポリマーの所望の組成及び性質に依存して変化するであろう。

【0044】

50

そのような方法は、例えば液相、気相、スラリー相、バルク相、高圧法、またはこれらの組合せを含んでよい。

【0045】

(本明細書に参考文献として引用される米国特許第5,525,678号、米国特許第6,420,580号、米国特許第6,380,328号、米国特許第6,359,072号、米国特許第6,346,586号、米国特許第6,340,730号、米国特許第6,339,134号、米国特許第6,300,436号、米国特許第6,274,684号、米国特許第6,271,323号、米国特許第6,248,845号、米国特許第6,245,868号、米国特許第6,245,705号、米国特許第6,242,545号、米国特許第6,211,105号、米国特許第6,207,606号、米国特許第6,180,735号、及び米国特許第6,147,173号を参照)。

10

【0046】

ある具体例において、上述した方法は一般にオレフィンモノマーを重合させてポリマーを生成させることを含む。オレフィンモノマーは例えば $C_2 - C_{30}$ オレフィンモノマー、または $C_2 - C_{12}$ オレフィンモノマー(例えばエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、メチルペンテン、ヘキセン、オクテン、及びデセン)を含むことができる。他のモノマーは例えばエチレン性不飽和モノマー、 $C_4 - C_{18}$ ジオレフィン、共役または非共役ジエン、ポリエン、ビニルモノマー、及び環式オレフィンを含む。他のモノマーの非限定的例は、例えばノルボルネン、ノルボルナジエン、イソブチレン、イソブレン、ビニルベンゾシクロブタン、スチレン、アルキル置換スチレン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、及びシクロペンテンを含むことができる。生成したポリマーは例えばホモポリマー、コポリマー、またはターポリマーであってよい。

20

【0047】

溶液法の例は本明細書に参考文献として引用される米国特許第4,271,060号、米国特許第5,001,205号、米国特許第5,236,998号、及び米国特許第5,589,555号に記述されている。

【0048】

気相重合法の1つの例は、循環ガス流(別に循環水蒸気または流動化媒体としても公知)を反応器中において重合熱で加熱する連続循環系を含む。この熱は他の循環系部分において反応器の外部にある冷却系により循環ガス流から除去される。1つまたはそれ以上のモノマーを含む循環ガス流は、反応条件の触媒存在下に流動床中を連続的に循環させることができる。循環ガス流は、一般的に流動床から取り出され、反応器へ再循環される。同時にポリマー生成物は反応器から取り除かれ、新しいモノマーが添加されて、重合したモノマーに取って代わる。気相法の反応器圧は、例えば約100 - 約500 psig、または約200 - 約400 psig、または約250 - 約350 psigで変化しうる。気相法における反応器温度は、例えば約30 - 約120、または約60 - 約115、または約70 - 約110、または約70 - 約95で変化しうる。(例えば本明細書に参考文献として引用される米国特許第4,543,399号、米国特許第4,588,790号、米国特許第5,028,670号、米国特許第5,317,036号、米国特許第5,352,749号、米国特許第5,405,922号、米国特許第5,436,304号、米国特許第5,456,471号、米国特許第5,462,999号、米国特許第5,616,661号、米国特許第5,627,242号、米国特許第5,665,818号、米国特許第5,677,375号、米国特許第5,668,228号を参照)。

30

40

【0049】

スラリー相法は、一般にモノマー及び随時水素を触媒と一緒に添加した液体重合媒体中で固体の粒状ポリマー懸濁液を生成させることを含む。(希釈剤を含んでよい)懸濁液は、間断的にまたは連続的に反応器から除去できる。揮発性成分はポリマーから分離され、随時蒸留後反応器へ再循環することができる。重合媒体で使用される液化希釈剤は、例えば $C_3 - C_7$ アルカン(例えばヘキサンまたはイソブテン)を含んでよい。使用される媒体は一般に重合条件下に液体で、比較的の不活性である。バルク相法は、スラリー

50

法と同様である。しかしながら、工程はバルク法、スラリー法、またはバルクスラリー法であってよい。

【0050】

前述したように、種々の理由のために水素を工程に添加することができる。例えば水素は添加により、例えば得られるポリマーのメルトフローを向上させ、または触媒活性を向上させることができる。

【0051】

特別な具体例において、スラリー法またはバルク法は、1つまたはそれ以上のループ反応器で連続的に行うことができる。触媒はスラリーとしてまたは乾燥自由流動性粉末として、例えばそれ自体希釈剤中において成長するポリマー粒子の循環スラリーで満たされた反応器ループに規則的に注入できる。随時水素は得られるポリマーの分子量制御のために工程に添加しうる。ループ反応器は、例えば約27 - 約45バールの圧力及び約38 - 約121の温度に維持できる。反応熱は、同業者には公知のいずれかの方法により、例えば二重ジャケットパイプにより、ループ壁から除去できる。

10

【0052】

他に、他の種類の重合法、例えば直列、並列、またはこれらの組合せの攪拌反応器が使用できる。ポリマーは、反応器から除去するとき、更なる工程、例えば添加剤の添加及び/または押出しのためにポリマー回収系へ送られる。

【0053】

ポリマー生成物

本明細書に記述する方法で製造されるポリマー（及びそのブレンド）は、例えばアイソタクティックポリプロピレン及びポリプロピレンコポリマーを含むが、これに限定はされない。

20

【0054】

1つの具体例において、本ポリマーはアイソタクティックポリプロピレンのホモポリマー（iPPホモポリマー）である。アイソタクティックポリプロピレンは一般に例えば約89 - 99%の、または少なくとも95%のアイソタクティシティーを示す。更に本明細書で使用する「アイソタクティックポリプロピレンのホモポリマー」とは、例えば少なくとも90重量%、または少なくとも95重量%、または少なくとも98重量%のアイソタクティックポリプロピレンを含むポリマーに関するものである。

30

【0055】

そのようなiPPホモポリマーは更に、狭い分子量分布を有してよい。例えばiPPホモポリマーは、例えば約1.5 - 約6、または約2 - 約5、または約2.5 - 約3.5の分子量分布を有することができる。

【0056】

本iPPホモポリマーは更に、高融点を有してよい。例えばiPPホモポリマーは例えば少なくとも約140、または約140 - 約175、または約150 - 約170の融点を有することができる。

【0057】

更に本iPPホモポリマーは、例えば約10 - 約1000 dg / 分、または約10 - 約250 dg / 分のメルトフロー速度を有することができる。一般にメルトフロー速度は分子量の上昇と共に低下し、その逆も見られる。

40

【0058】

本iPPホモポリマーはキシレン可溶物を低含量で有することが更に予期される。例えばiPPホモポリマーは約3%未満、または約0.7%未満のキシレン可溶物含量を有する。

【0059】

生成物の用途

本発明のポリマー及びブレンドは、同業者には公知の用途、例えば成形操作（例えばフィルム、シート、パイプ及び繊維押出し及び共押出し、並びにブロー成形、射出成形、及

50

びロータリー成形)に有用である。フィルムは、例えば食品と接触する及び食品以外と接触する用途における収縮フィルム、ラップ、延伸フィルム、シーリングフィルム、配向フィルム、スナック包装、高強度バッグ、食品袋、焼いた及び冷凍した食品の包装、医薬品包装、工業用裏打ち材、及び膜として有用な、共押しによりまたは積層により作られるブローまたはキャストフィルムを含む。繊維は、例えばフィルター、おしめ布、医者 の衣服及びジオテクスタイルを製造するための織り布または不織布に使用する溶融紡糸、溶液紡糸、及びメルトブロー繊維を含む。押し製品は、例えば医学用チューブ、ワイヤ及びケーブルの被覆物、ジオ膜及び池の裏打ち材を含む。成型品は例えばボトル、タンク、大きい中空品、硬質の食品容器及び玩具の形の、単層及び多層構造体を含む。

【0060】

実施例

以下の実施例において、ケイ素架橋した Cp - Flu 型の配位子を製造した。

【0061】

実施例1(配位子A): BuLi (3.8 ml, 1.6 M, 6.08ミリモル)を(3, 6 - tBu)<sub>2</sub>Flu (1.63 g, 5.86ミリモル)の Et<sub>2</sub>O (20 ml) 中溶液に -78 で添加して、Me<sub>2</sub>Si(3 - tBuCp)(3, 6 - (tBu)<sub>2</sub>Flu)を製造した。この反応混合物を室温まで暖め、次いで4時間攪拌した。次いで反応混合物を Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> (2.5 ml) の Et<sub>2</sub>O (20 ml) 中溶液に -78 で添加した。得られた混合物を室温まで暖め、次いで約14時間攪拌した。有機相を真空下に蒸発させ、黄色の個体を得た。有機層にエーテル(20 ml)を添加し、得られた懸濁液を0 まで冷却した。次いでこの懸濁液を tBuCpLi (0.84 g) に添加した。得られた混合物を室温で30分間攪拌した。有機層を真空下に蒸発させ、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン)で精製し、黄色の固体を2.5 g (93%)の収量で得た。

【0062】

実施例2(配位子B): NBS (2.7 g)を(3, 6 - tBu)<sub>2</sub>Flu (2.10 g, 7.55ミリモル)の C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (60 ml) 中溶液に添加して、Me<sub>2</sub>Si(3 - tBuCp)(2, 7 - Ph<sub>2</sub>)(3, 6 - (tBu)<sub>2</sub>Flu)を製造した。この反応混合物を70 - 75 の温度で6時間攪拌した。次いで反応混合物を H<sub>2</sub>O に添加し、ろ過し、水洗し、乾燥して固体を2.71 g (82%)の収量で得た。BuLi (1.5 ml, 1.6 M) のヘキサン(2.4ミリモル)中溶液を、反応混合物(0.927 g, 2.14ミリモル)の Et<sub>2</sub>O (20 ml) 中溶液に -78 で添加した。得られた混合物を室温まで暖め、次いで約20時間攪拌した。次いで反応混合物を Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> の溶液に添加した。次いで反応混合物を tBuCpLi に添加した。得られた混合物を約24時間攪拌した。有機層を急冷し、シリカゲルカラムに通し、固体を90%の収率で得た。

【0063】

次の実施例において、Cp - Flu 型触媒を製造した。

【0064】

実施例3(触媒A): Me<sub>2</sub>Si(3 - tBuCp)((3, 6 - (tBu)<sub>2</sub>)Flu)ZrCl<sub>2</sub>。精製時に、触媒Aは配位子A(0.98 g, 2.14ミリモル)のエーテル(20 ml)中溶液を、BuLi(2.8 ml, 1.6 M)のヘキサン(4.48ミリモル)中溶液に -78 で添加して製造した。この反応混合物を室温まで暖め、次いで5時間攪拌した。有機層を真空下に蒸発させた。この有機層を ZrCl<sub>4</sub> (0.49 g, 2.10ミリモル)に添加した。次いでトルエン(20 ml)を反応混合物に -78 で添加した。この反応混合物を室温まで暖め、次いで約14時間攪拌した。有機層を真空下に蒸発させ、桃橙色の固体を得た。

【0065】

次の実施例において、ケイ素架橋の Cp - Flu 型触媒の存在下にプロピレンを重合させた。

10

20

30

40

50

## 【0066】

実施例4：10Xマルチクレーブ(multi-clave)反応器に、バルクのプロピレンを仕込んだ。反応器にシリンジで触媒A(0.3mg, MAO(トルエン中30%)1.0mlで活性化)を添加した。反応時間30分間50で均一重合を続けた。ポリマーを真空下に回収(1.5g)し、活性、分子量、分子量分布、熔融温度、及び再結晶化温度を測定した。これを表1及び2に示す。

## 【0067】

実施例5：10Xマルチクレーブ反応器に、バルクのプロピレンを仕込んだ。反応器にシリンジで触媒A(0.9mg, MAO(トルエン中30%)2.0mlで活性化)を添加した。反応時間30分間20で均一重合を続けた。ポリマーを真空下に回収(3.0g)し、活性、分子量、分子量分布、熔融温度、及び再結晶化温度を測定した。これを表1及び2に示す。

10

## 【0068】

実施例6：4リットルの反応器にバルクのプロピレンを仕込んだ。この反応器に触媒A(13mg, MAO(トルエン中30%)5.0mlで活性化)を添加した。反応時間60分間60で均一重合を続けた。ポリマーを真空下に回収(50g)し、活性、分子量、分子量分布、メルトフロー、タクティシティー、再結晶化温度、及び熔融温度を測定した。これを表1及び2に示す。

## 【0069】

実施例7A：4リットルの反応器にバルクのプロピレンを仕込んだ。この反応器に触媒A(11.5mg, MAO(トルエン中30%)5.0mlで活性化)を添加した。更に水素(60ppm)を反応器に添加した。反応時間10分間60で均一重合を続けた。ポリマーを回収(200g)し、活性、分子量、分子量分布、メルトフロー、タクティシティー、再結晶化温度、及び熔融温度を測定した。これを表1及び2に示す。

20

## 【0070】

実施例7B：4リットルの反応器にバルクのプロピレンを仕込んだ。この反応器に触媒A(11.5mg, MAO(トルエン中30%)5.0mlで活性化)を添加した。更に水素(60ppm)を反応器に添加した。反応時間10分間60で均一重合を続けた。ポリマーを回収(200g)し、キシレン及びヘプタンで抽出し、活性、分子量、分子量分布、メルトフロー、タクティシティー、再結晶化温度、及び熔融温度を測定した。これを表1及び2に示す。キシレン可溶物値は0.7%であり、ヘプタン不溶物値は96.8%であった。

30

## 【0071】

実施例8A：4リットルの反応器にバルクのプロピレンを仕込んだ。この反応器に触媒A(5.5mg, MAO(トルエン中30%)3.0mlで活性化)を添加した。更に水素(20ppm)を反応器に添加した。反応時間30分間60で均一重合を続けた。ポリマーを回収(190g)し、活性、分子量、分子量分布、メルトフロー、タクティシティー、再結晶化温度、及び熔融温度を測定した。これを表1及び2に示す。

## 【0072】

実施例8B：4リットルの反応器にバルクのプロピレンを仕込んだ。この反応器に触媒A(5.5mg, MAO(トルエン中30%)3.0mlで活性化)を添加した。更に水素(20ppm)を反応器に添加した。反応時間30分間60で均一重合を続けた。ポリマーを回収(190g)し、キシレン及びヘプタンで抽出し、活性、分子量、分子量分布、メルトフロー、タクティシティー、再結晶化温度、及び熔融温度を測定した。これを表1及び2に示す。キシレン可溶物値は0.8%であり、ヘプタン不溶物値は96.2%であった。

40

## 【0073】

実施例9：6Xの並列反応器にバルクのプロピレンを仕込んだ。この反応器に触媒A(20mg, シリカに担持(2重量%))をスラリーにし、シリンジで添加した。更に水素(60ppm)を反応器に添加した。反応時間30分間60で均一重合を続けた。ポリ

50

マーを真空下に回収（5 g）し、活性、分子量、分子量分布、再結晶化温度、及び熔融温度を測定した。これを表 1 及び 2 に示す。

【表 1】

表 1:

実施例 番号	活性 (g/g/時)	T <sub>m</sub> (°C)	Mw/1000	Mw/Mn	Mz/Mw	MF (dg/分)	タクティシティー (%)	T <sub>c</sub> (°C)
4	6,600	170.4	460.9	4.6	2.7		95.7	128.3
5	3,300	167.0	402.3				95.7	111.9
6	3,460	156.6	220.4	2.9	2.0	10.5	96.6	110.6
7A	104,140	158.9	97.3	3.6	2.6	240	96.7	116.6
7B		158.4	102.8	2.8	2.3		97.1	102.8
8A	69,100	156.2	105.6	2.4	1.9	154	96.9	109.8
8B		159.0	111.7	2.4	2.0		97.2	115.0
9	500	151.7	35.8	3.4			95	112.0

10

【表 2】

表 2:

実施例 番号	ΔH <sub>再結晶化</sub> (J/g)	ΔH <sub>メルト2号</sub> (J/g)
4		
5	93.0	97.7
6		
7A	-102.1	103.3
7B	-100.6	93.9
8A	98.0	102.1
8B	-97.8	88.0
9		

20

## 【0074】

## 対照実施例

実施例 10：10 X マルチクレーブ反応器に、バルクのプロピレンを仕込んだ。反応器にイソプロピル（3-tBu-5-Me-Cp）（Flu）ZrCl<sub>2</sub>（0.5 mg, MAO（トルエン中30%）1.0 mlで活性化）を添加した。反応時間30分間60で均一重合を続けた。ポリマーを真空下に回収（1.5 g）し、活性、分子量、分子量分布、熔融温度、及び再結晶化温度を測定した。これを表 3 及び 4 に示す。

30

## 【0075】

実施例 11：6 X 並列反応器に、バルクのプロピレンを仕込んだ。反応器にイソプロピル（3-tBu-5-Me-Cp）（Flu）ZrCl<sub>2</sub>（10 mg, シリカ/MAOに担持（2重量%））をスラリーにし、反応器に添加した。更に水素（60 ppm）を反応器に添加した。反応時間30分間60で重合を続けた。ポリマーを真空下に回収（26 g）し、活性、分子量、分子量分布、熔融温度、及び再結晶化温度を測定した。これを表 3 及び 4 に示す。

40

## 【0076】

実施例 12：10 X マルチクレーブ反応器に、バルクのプロピレンを仕込んだ。反応器に1,1-エチル（3-tBuCp）（3,6-(tBu)<sub>2</sub>Flu）ZrCl<sub>2</sub>（0.2 mg, MAO（トルエン中30%）1.0 mlで活性化）を添加した。反応時間30分間60で均一重合を続けた。ポリマーを真空下に回収（1.0 g）し、活性、分子量、分子量分布、熔融温度、及び再結晶化温度を測定した。これを表 3 及び 4 に示す。

## 【0077】

実施例 13：チーグラ-ナッタ触媒で生成したアイソタクティックポリプロピレンの市販試料について、活性、分子量、分子量分布、メルトフロー、タクティシティー、再結晶化温度、及び熔融温度を測定した。これを表 3 及び 4 に示す。

50

【表 3】

表3:

実施例 番号	T <sub>m</sub> (°C)	Mw/1000	Mw/Mn	Mz/Mw	タクティシティ (%)	T <sub>c</sub> (°C)
10	148.7	370.2	5.1	2.7		104.6
11	147.5	149.4	2.7	2.3	90.5	105.3
12	153.7	160.0	3.6	2.0		110.6
13	161.0					111.9

【表 4】

表4:

実施例 番号	ΔH <sub>再結晶化</sub> (J/g)	ΔH <sub>メルト2号</sub> (J/g)
10	-80.4	51.7
11	-80.8	81.0
12	-92.7	76.8
13	-102.0	99.5

10

## 【0078】

予期せぬことに、ケイ素架橋した Cp - Flu 型触媒を用いたプロピレンの重合が一般に炭素架橋した Cp - Flu 型触媒を用いて生成したアイソタクティックポリプロピレンよりも、高い融点 (T<sub>m</sub>) を有するアイソタクティックポリプロピレンをもたらすことが発見された。ケイ素架橋に基づく触媒が炭素に基づく触媒で生成したポリマーよりも、例えば少なくとも約 4 %、または少なくとも 8 %、または少なくとも 10 %、または少なくとも 15 % 高い融点を有するポリマーをもたらすことが期待される。

20

## 【0079】

ケイ素架橋した Cp - Flu 型触媒が一般にチーグラ-ナッタ触媒で達成されるものと同様のまたはそれより高い結晶化エンタルピー及び結晶化温度 (T<sub>c</sub>) をもたらすことも更に発見された。例えばケイ素架橋した Cp - Flu 型触媒は一般に対照例よりも少なくとも 10 J/g 大きいエンタルピーを有するポリプロピレンを生成した (例えば結晶化度で少なくとも 5 % の相違)。

30

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 06/41686
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(8) - B01J 31/12 (2007.01) USPC - 502/102, 502/158, 502/152, 252/182.12 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) USPC: 502/102, 502/158, 502/152, 252/182.12. Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC: 502/102, 502/158, 502/152, 252/182.12. Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Electronic database searched: USPTO WEST (PGPUB, EPAB, JPAB, USPT), Thomson dialog, Google. Search Terms used: polymerization, olefin, propylene, monomer, metallocene, isospecific, olefin, catalyst, silicon, leaving group, cp, fluorine, hydrogen or alkyl of aromatics, chlorine or bromine or halogen, titanium or zirconium.		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X --- Y  Y	US 5,308,817 A (Reddy et al.) 03 May 1994 (03.05.1994) entire document, especially Abstract; Summary; col 1 - In 65 to col 11, In 13.  US 6,579,962 B1 (Wheat et al.) 17 June 2003 (17.06.2003), entire document, especially col 3, In 43 to col 4, In 50; table 1.	1-9 and 16-21  10-15 and 22  10-15 and 22
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* 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 28 February 2007 (28.02.2007)		Date of mailing of the international search report <b>16 MAY 2007</b>
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young  PCT Helpdesk: 571-272-4800 PCT Q&P: 571-272-7774

## 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, IS, IT, LT, LU, LV, 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, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ラザビ, アバス

ベルギー・ビー - 7 0 3 4 モン・ドメヌドラプリセー 3 5

Fターム(参考) 4J100 AA03P CA01 CA11 DA01 DA04 DA24 DA42 FA10 FA18 JA11  
 JA50 JA58 JA59  
 4J128 AA01 AB01 AC01 AC10 AC28 AD06 AD08 AD11 AD13 BA00A  
 BA01B BA02B BB00A BB01B BC12B BC13B BC15B BC25B CA24A CA25A  
 CA27A CA28A CA29A CA30A EA01 EB02 EB04 EB05 EB06 EB07  
 EB08 EB09 EB10 EB14 EB21 EB26 EC01 EC02 FA02 FA04  
 GA01 GA06 GA14 GA18 GA19