

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】令和5年5月31日(2023.5.31)

【国際公開番号】WO2020/239603  
 【公表番号】特表2022-534281(P2022-534281A)  
 【公表日】令和4年7月28日(2022.7.28)  
 【年通号数】公開公報(特許)2022-137  
 【出願番号】特願2021-570533(P2021-570533)  
 【国際特許分類】

10

C 0 8 F 4/6592(2006.01)

C 0 8 F 10/00(2006.01)

【F I】

C 0 8 F 4/6592

C 0 8 F 10/00 5 1 0

【手続補正書】

【提出日】令和5年5月19日(2023.5.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

20

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

担持された触媒系を調製する方法であって、前記触媒系が、

( i ) メタロセン錯体；

( i i ) ホウ素含有助触媒とアルミノキサン助触媒とを含む助触媒系；及び

( i i i ) 多孔質無機支持体

を含み、

30

前記方法が、

a) 前記多孔質無機支持体をアルミノキサン助触媒と、炭化水素溶媒中で反応させて、アルミノキサン助触媒で処置された支持体を得ること；

b) 前記メタロセン錯体をアルミノキサン助触媒と、炭化水素溶媒中で反応させること、ここで、工程 a) において添加されたアルミノキサン助触媒の量が、アルミノキサン助触媒の総量の75.0~100.0重量%であり、及び工程 b) において添加されたアルミノキサン助触媒の量が、アルミノキサン助触媒の総量の3.0~25.0重量%である；

c) 前記ホウ素含有助触媒を、工程 b) において得られた溶液に添加して、メタロセン錯体、ホウ素含有助触媒及びアルミノキサン助触媒の溶液を得ること、ここで、前記ホウ素含有助触媒が、0.1:1~10:1の範囲の、供給量のホウ素/Mのモル比が達成される量で添加される；

40

d) 工程 c) において得られた前記溶液を、工程 a) において得られた、アルミノキサン助触媒で処置された支持体に添加すること；及び

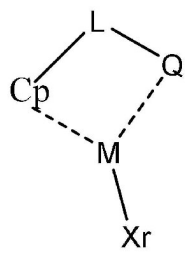
e) 任意的に、そのようにして得られた担持された触媒系を乾燥することの工程を含む、前記方法。

【請求項2】

前記メタロセン錯体が、下記の式(I)~(III)のものである

50

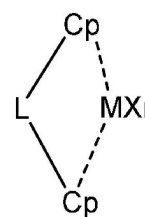
## 【化 1】



(I)

 $(Cp)_2MXr$  (II)

又は



(III)

10

ここで、各Xは独立して、シグマドナーリガンドであり；

Mは、Ti、Zr、Hf、Y、Sc、La又は、ランタニドからの元素であり；

各Cpは独立して、置換されていない若しくは置換されたシクロペンタジエニルを含有するリガンド、又は置換されていない若しくは置換された縮合シクロペンタジエニルを含有するリガンドであり；

Qは、-O又は-NW又は-PWであり；

Wは、有機基又はHであり；

Lは、炭素、ケイ素又はゲルマニウムに基づく架橋であり、該架橋において、1～4個の骨格原子が複数の該リガンドを結合する；及び

rは、金属の酸化状態が満たされるような整数である、

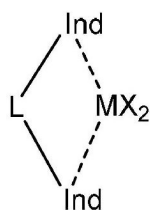
請求項1に記載の方法。

20

## 【請求項3】

前記メタロセン錯体が、下記の式(VI)のものである

## 【化 2】



(VI)

30

各Xは独立して、シグマドナーリガンドであり；

Mは、4族の金属であり；

Lは、炭素、ケイ素又はゲルマニウムに基づく架橋であり、該架橋において、1～4個の骨格原子が複数の該リガンドを結合する；及び

各Indは、置換された若しくは置換されていないインデニル、又は置換された若しくは置換されていない縮合インデニルである、

請求項1に記載の方法。

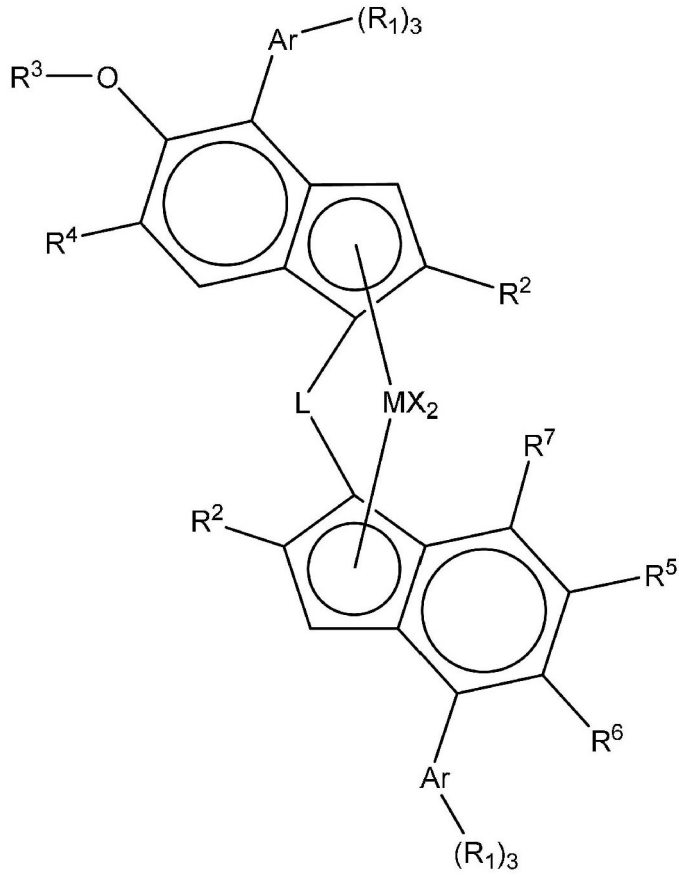
## 【請求項4】

前記メタロセン錯体が、下記の式(IV)のものである

40

50

## 【化 3】



10

20

ここで、

各Xは独立して、シグマドナーリガンドであり；

Mは、Zr又はHfであり；

Lは、炭素、ケイ素又はゲルマニウムに基づく二価架橋であり、該二価架橋において、1つ又は2つの骨格原子が複数の該リガンドを結合する；

30

各Arは、3～20個の炭素原子を有する、アリール又はヘテロアリール基、又は5或いは6員環のヘテロアリール環、であり；

各R<sup>1</sup>は独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ水素原子、直鎖状若しくは分岐状のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>-アルキル基、C<sub>7</sub>～20-アリールアルキル基、C<sub>7</sub>～20-アルキルアリール基若しくはC<sub>6</sub>～20-アリール基又はOY基であり、ここで、Yは、C<sub>1</sub>～10-ヒドロカルビル基であり、及び2つの隣接するR<sup>1</sup>基が、それらが結合しているフェニル炭素を含む環の一部であってもよい；

各R<sup>2</sup>は独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つCHR<sup>8</sup>-R<sup>8</sup>基であり、ここで、R<sup>8</sup>は、H又は、直鎖状若しくは分岐状のC<sub>1</sub>～6-アルキル基、C<sub>3</sub>～8-シクロアルキル基、C<sub>6</sub>～10-アリール基若しくは、1～3個のR<sup>1</sup>基によって置換されていてもよい3～20個の炭素原子を有するヘテロアリール基であり、及びR<sup>8</sup>は、H又はC<sub>1</sub>～6-アルキルである；

40

R<sup>3</sup>は、直鎖状若しくは分岐状のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>-アルキル基、C<sub>7</sub>～20-アリールアルキル基、C<sub>7</sub>～20-アルキルアリール基若しくはC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>-アリール基であり；

R<sup>4</sup>はC(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub>基であり、ここで、R<sup>9</sup>は、直鎖状若しくは分岐状のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>-アルキル基である；

R<sup>5</sup>は、水素原子又は、元素の周期表の14～16族からの1以上のヘテロ原子を含んでもよい脂肪族C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-ヒドロカルビル基であり；

R<sup>6</sup>は、水素原子又は、元素の周期表の14～16族からの1以上のヘテロ原子を含んでい

50

てもよい脂肪族 $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり；又は

$R^5$ 及び $R^6$ は、一緒になって、 $n$ 個の $R^{10}$ によって置換されていてもよい5員環の飽和炭素環を形成してもよく、ここで、 $n$ は0~4である；

各 $R^{10}$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基又は、元素の周期表の14~16族に属する1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であってもよい；

$R^7$ は、H又は、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_6$ -アルキル基、又は1~3個の $R^{11}$ によって置換されていてもよい、3~20個の炭素原子を有する、アリール若しくはヘテロアリール基、又は5或いは6員環のヘテロアリール環であり；及び

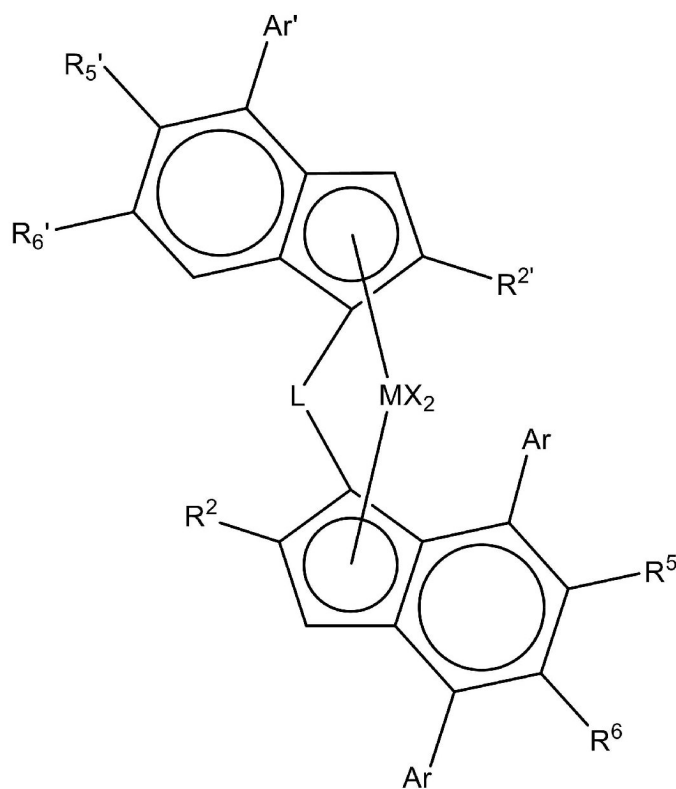
各 $R^{11}$ は独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ水素原子、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_6$ -アルキル基、 $C_7 \sim 20$ -アリールアルキル基、 $C_7 \sim 20$ -アルキルアリール基若しくは $C_6 \sim 20$ -アリール基又はOY基であり、ここで、Yは、 $C_1 \sim 10$ -ヒドロカルビル基である、

請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記メタロセン錯体が、下記の式(IX)のものである

【化4】



式(IX)

各Xは独立して、シグマドナーリガンドであり；

Mは、4族の金属であり；

Lは、炭素、ケイ素又はゲルマニウムに基づく二価架橋であり、該二価架橋において、1つ又は2つの骨格原子が複数の該リガンドを結合する；

$R^2$ 及び $R^{2'}$ は互いに独立して、H、 $-OSi(C_1 \sim 10\text{-ヒドロカルビル})_3$ 、 $CHR^8$ 、 $R^8$ 基であり、ここで、 $R^8$ は、H又は、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim 6$ -アルキル基、 $C_3 \sim 8$ -シクロアルキル基、 $C_6 \sim 10$ -アリール基又は、3~20個の炭素原子を有する、置換されていてもよいヘテロアリール基である；及び

$R^8$ は、H又は $C_1 \sim 6$ アルキルであり；

$R^{5 \sim 6}$ は独立して、水素原子又は、元素の周期表の14～16族からの1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり；

$R^{5' \sim 6}$ は独立して、水素原子又は、元素の周期表の14～16族からの1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり；又は

$R^5$ 及び $R^6$ は、一緒になって、 $n$ 個の $R^{10}$ によって置換されていてもよい5員環の飽和炭素環を形成してもよく、ここで、 $n$ は0～4である；又は

$R^{5'}$ 及び $R^6$ は、一緒になって、 $n$ 個の $R^{10}$ によって置換されていてもよい5員環の飽和炭素環を形成してもよく、ここで、 $n$ は0～4である；

各 $R^{10}$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基又は、元素の周期表の14～16族に属する1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であってもよい；

10

$Ar$ 及び $Ar'$ は、5以下の $R$ 基によって置換されていてもよい、フェニル、ナフチル、アントラセニル、ピリジル、チオフェニル、2-アルキルチオフェニル、ベンゾチオフェニル、ピロリル、フラニル、2-アルキルフラニルであり；及び

$R^1$ は独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ水素原子、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_6$ -アルキル基、 $C_7 \sim 20$ -アリールアルキル基、 $C_7 \sim 20$ -アルキルアリール基若しくは $C_6 \sim 20$ -アリール基又は $OY$ 基であり、ここで、 $Y$ は、 $C_1 \sim 10$ -ヒドロカルビル基である。

請求項1に記載の方法。

【請求項6】

20

担持された触媒系を調製する方法であって、前記触媒系が、

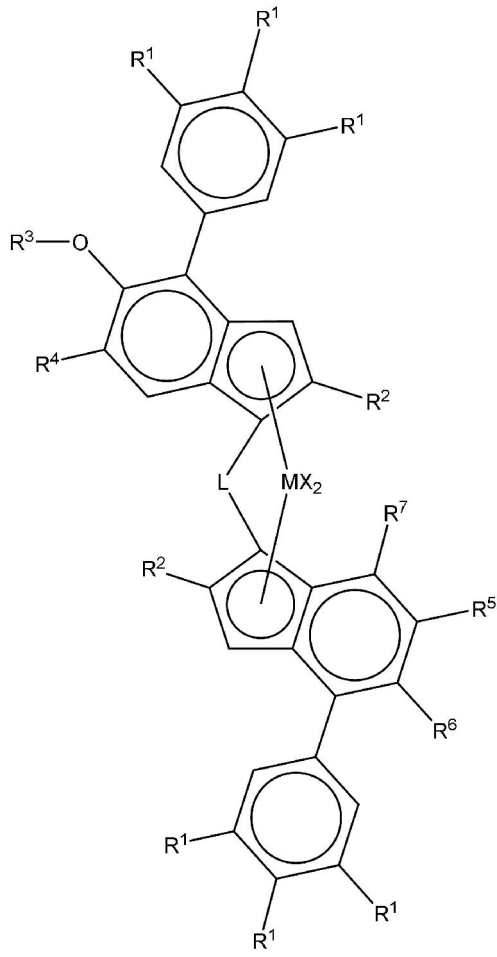
(i) 下記の式(V)のメタロセン錯体：

30

40

50

## 【化5】



式(V)

ここで、

Mは、Zr又はHfであり；

各Xは独立して、シグマドナーリガンドであり；

Lは、 $-R'_{2}C-$ 、 $-R'_{2}C-CR'_{2}-$ 、 $-R'_{2}Si-$ 、 $-R'_{2}Si-SiR'_{2}-$ 、 $-R'_{2}Ge-$ から選択される二価架橋であり、ここで、各R'は独立して、水素原子又は、周期表の14～16族の1以上のヘテロ原子若しくはフッ素原子を含んでいてもよい $C_{1} \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり、或いは2つのR'基が一緒になって環を形成してもよい；

各R<sup>1</sup>は独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ水素原子、直鎖状若しくは分岐状の $C_{1} \sim C_{6}$ -アルキル基、 $C_{7} \sim 20$ -アリアルアルキル基、 $C_{7} \sim 20$ -アルキルアリアル基若しくは $C_{6} \sim 20$ -アリアル基又はOY基であり、ここで、Yは、 $C_{1} \sim 10$ -ヒドロカルビル基であり、及び2つの隣接するR<sup>1</sup>基が、それらが結合しているフェニル炭素を含む環の一部であってもよい；

各R<sup>2</sup>は独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ $CH_{2}-R^{8}$ 基であり、ここで、R<sup>8</sup>は、H又は、直鎖状若しくは分岐状の $C_{1} \sim 6$ -アルキル基、 $C_{3} \sim 8$ -シクロアルキル基、 $C_{6} \sim 10$ -アリアル基である；

R<sup>3</sup>は、直鎖状若しくは分岐状の $C_{1} \sim C_{6}$ -アルキル基、 $C_{7} \sim 20$ -アリアルアルキル基、 $C_{7} \sim 20$ -アルキルアリアル基若しくは $C_{6} \sim C_{20}$ -アリアル基であり；

R<sup>4</sup>は $C(R^{9})_{3}$ 基であり、ここで、R<sup>9</sup>は、直鎖状若しくは分岐状の $C_{1} \sim C_{6}$ -アルキル基である；

R<sup>5</sup>は、水素原子又は、元素の周期表の14～16族からの1以上のヘテロ原子を含んでい

10

20

30

40

50

てもよい脂肪族 $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり；

$R^6$ は、水素原子又は、元素の周期表の14～16族からの1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい脂肪族 $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり；又は

$R^5$ 及び $R^6$ は、インデニルと縮合して5員環の一部として結合してもよく、該5員環は $n$ 個の $R^{10}$ 基によって置換されていてもよく、ここで、 $n$ は0～4である；

各 $R^{10}$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基又は、元素の周期表の14～16族に属する1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であってもよい；

$R^7$ は、H又は、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_6$ -アルキル基又は、6～20個の炭素原子を有する、1～3の $R^{11}$ 基によって置換されていてもよい、アリール若しくはヘテロアリール基であり； 10

各 $R^{11}$ は独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ水素原子、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_6$ -アルキル基、 $C_7 \sim 20$ -アリールアルキル基、 $C_7 \sim 20$ -アルキルアリール基若しくは $C_6 \sim 20$ -アリール基又はOY基であり、ここで、Yは、 $C_1 \sim 10$ -ヒドロカルビル基である、

(i i) ホウ素含有助触媒とアルミノキサン助触媒とを含む助触媒系、及び

(i i i) シリカ支持体

を含み、

ここで、前記方法が、

a) 前記シリカ支持体をアルミノキサン助触媒と、炭化水素溶媒中で反応させて、アルミノキサン助触媒で処置された支持体を得ること； 20

b) 前記式(V)のメタロセン錯体をアルミノキサン助触媒と、炭化水素溶媒中で反応させること、ここで、工程a)において添加されたアルミノキサン助触媒の量は、アルミノキサン助触媒の総量の75.0～97.0重量%であり、及び工程b)において添加されたアルミノキサン助触媒の量は、アルミノキサン助触媒の総量の3.0～25.0重量%である；

c) 前記ホウ素含有助触媒を前記工程b)において得られた前記溶液に添加して、式(V)のメタロセン錯体、ホウ素含有助触媒及びアルミノキサン助触媒の溶液を得ること、ここで、前記ホウ素含有助触媒が、0.1：1～10.0：1の範囲の、供給量のホウ素/Mのモル比が達成される量で添加される；

d) 工程c)において得られた前記溶液を工程a)において得られた、アルミノキサン助触媒で処置された支持体に添加すること；及び 30

e) そのようにして得られた担持された触媒系を乾燥すること

の工程を含む、前記方法。

#### 【請求項7】

前記メタロセン錯体(i)の式(V)において、各Xは、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ、水素原子、ハロゲン原子、直鎖状若しくは分岐状、環式若しくは非環式の、 $C_1 \sim 20$ -アルキル若しくは-アルコキシ基、 $C_6 \sim 20$ -アリール基、 $C_7 \sim 20$ -アルキルアリール基又は $C_7 \sim 20$ -アリールアルキル基であり；これらの基は、周期表の14～16族の1以上のヘテロ原子を含んでいてもよく；

Lは、 $-R'^2Si-$ 、エチレン又はメチレンであり、ここで、式 $-R'^2Si-$ において、各 $R'$ は独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり； 40

各 $R^1$ は独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ水素原子又は、メチル又はtert-ブチルのような、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_6$ -アルキル基であり；

$R^2$ の両方が同じであり、且つ $CH_2-R^8$ 基であり、ここで、 $R^8$ は、H又は、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_4$ -アルキル基である；

$R^3$ は、直鎖状若しくは分岐状の、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル基又は $C_6 \sim 20$ -アリール基であり；

$R^4$ は、 $C(R^9)_3$ 基であり、ここで、各 $R^9$ は同じであってもよく又は異なってもよく、ここで、 $R^9$ は、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_4$ -アルキル基である；

$R^5$ 及び $R^6$ は独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ水素原子又は、元素の周期表の14～16族からの1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい脂肪族 $C_1 \sim$  50

C<sub>20</sub>-ヒドロカルビル基であり；又は

R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、インデニルと縮合して5員環の一部として結合してもよく、該5員環はn個のR<sup>10</sup>基によって置換されているいてもよく、ここで、nは、0~4である、ここで、各R<sup>10</sup>は、同じであってもよく又は異なっているいてもよく、且つC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-ヒドロカルビル基又は、元素の周期表の14~16族に属する1以上のヘテロ原子を含んでいてもよいC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-ヒドロカルビル基であり；

R<sup>7</sup>は、H又は、1~3個のR<sup>11</sup>基によって置換されているいてもよい6~10個の炭素原子を有するアリール基であり、ここで、各R<sup>11</sup>は独立して、同じであってもよく又は異なっているいてもよく、且つ水素原子、直鎖状若しくは分岐状の、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-アルキル基若しくはC<sub>6</sub>~20-アリール基又はOY基であり、ここで、YはC<sub>1</sub>~4-ヒドロカルビル基である、  
請求項6に記載の方法。

10

【請求項8】

前記メタロセン(i)が、下記から選択されたものである、請求項1~7のいずれか1項に記載の方法

rac-ジメチルシランジイル-ビス-[2-メチル-4-(3',5'-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド、

rac-アンチ-ジメチルシランジイル[2-メチル-4-(4'-tert.-ブチルフェニル)-インデン-1-イル][2-メチル-4-(4'-tert.-ブチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド、

rac-アンチ-ジメチルシランジイル[2-メチル-4-(4'-tert.-ブチルフェニル)-インデン-1-イル][2-メチル-4-フェニル-5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド、

20

rac-アンチ-ジメチルシランジイル[2-メチル-4-(3',5'-tert-ブチルフェニル)-1,5,6,7-テトラヒドロ-s-インダセン1-イル][2-メチル-4-(3',5'-ジメチル-フェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド、

rac-アンチ-ジメチルシランジイル[2-メチル-4,8-ビス-(4'-tert-ブチルフェニル)-1,5,6,7-テトラヒドロ-s-インダセン1-イル][2-メチル-4-(3',5'-ジメチル-フェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド、

rac-アンチ-ジメチルシランジイル[2-メチル-4,8-ビス-(3',5'-ジメチルフェニル)-1,5,6,7-テトラヒドロ-s-インダセン1-イル][2-メチル-4-(3',5'-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド、

30

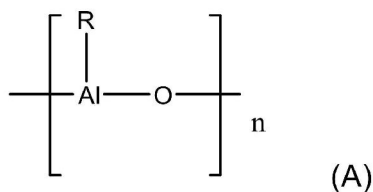
rac-アンチ-ジメチルシランジイル[2-メチル-4,8-ビス-(3',5'-tert-ブチル-フェニル)-1,5,6,7-テトラヒドロ-s-インダセン1-イル][2-メチル-4-(3',5'-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド、

又はそれらのハフニウム類似体。

【請求項9】

前記アルミノキサン助触媒が、下記の式(A)のものである、請求項1~8のいずれか1項に記載の方法

【化6】



40

ここで、nは6~20であり、及びRは、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>-アルキル若しくはC<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>-シクロアルキル、C<sub>7</sub>~C<sub>12</sub>-アリールアルキル若しくは-アルキルアリール、及び/又はフェニル

50

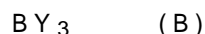
若しくはナフチルであってもよい。

【請求項 10】

前記アルミノキサン助触媒が MAO である、請求項 9 に記載の方法。

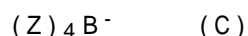
【請求項 11】

前記ホウ素含有助触媒が、下記の式 (B) のもの



ここで、Y は独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ水素原子、1 ~ 約 20 個の炭素原子を有するアルキル基、6 ~ 約 15 個の炭素原子を有するアリール基、アルキルアリール、アリールアルキル、ハロアルキル若しくはハロアリールであり、ここで、該アルキルラジカルのそれぞれが 1 ~ 10 個の炭素原子を有し、且つ該アリールラジカルのそれぞれが 6 ~ 20 個の炭素原子を有する、又はフッ素原子、塩素原子、臭素原子若しくはヨード原子を有し、

又は、下記の式 (C) の、アニオンを含むボレートのもの



ここで、Z は、置換されていてもよいフェニル誘導体、ここで、該置換基はハロ C<sub>1</sub> ~ 6-アルキル又はハロ基である、及び対イオンとして、プロトン化されたアミン又はアニリンの誘導体である

のうちのいずれかである、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

前記ホウ素含有助触媒が、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、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)ボレート又は 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)ボレートである、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記錯体中の金属イオン M に対するホウ素の供給量のモル比が、0.1 : 1 ~ 10 : 1 モル / モルの範囲にあり、及び / 又は前記錯体中の金属イオン M に対する前記アルミノキサン助触媒中のアルミニウムのモル比が、1 : 1 ~ 2000 : 1 モル / モルの範囲にある、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

前記支持体の平均粒子サイズが、10 ~ 100 μm である、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

前記支持体の平均孔サイズが 10 ~ 100 nm の範囲であってもよく、及び / 又は孔容積が 1 ~ 3 mL/g の範囲であってもよい、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

前記触媒系が、シリカ支持体の 1 グラム当たり 5 ~ 500 マイクロモルのジルコニウム又はハフニウムと、支持体の 1 グラム当たり 5 ~ 10 ミリモルの Al とを含む、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 17】

工程 a) において、

最初に、前記支持体が、適切な炭化水素溶媒中で懸濁され、

次に、アルミノキサン助触媒が、SiO<sub>2</sub> 又は他の支持体の 1 g 当たり 3 ~ 12 ミリモル Al の範囲で、支持体に対するアルミノキサン中の Al の合成化学量論で、前記懸濁液に添加され；

引き続き、該支持体 / 溶媒 / アルミノキサンの混合物を、80 ~ 120 の範囲の温度に加熱し、ここで、トルエンが炭化水素溶媒として使用される、

請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 18】

前記支持体が、工程 a) の前にか焼される、請求項 17 に記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 19】

工程 a) において、前記アルミノキサン助触媒で処置された支持体が、1 以上の回数、トルエンで、そして任意的に、ヘプタンで1回以上、70 ~ 115 の範囲の高められた温度で洗われ、その後乾燥工程に付される、請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 20】

工程 a) において、アルミノキサン助触媒の総量の 77.0 ~ 95.0 重量%が添加され、及び/又は工程 b) において、アルミノキサン助触媒の総量の 5.0 ~ 23.0 重量%が添加される、請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 21】

請求項 1 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の方法に従って得られた触媒系。

## 【請求項 22】

ポリエチレンホモポリマー又は1以上のC3 ~ 8のアルファオレフィンモノマーを用いてポリエチレンコポリマーを調製する方法であって、エチレン、及び任意的に1以上のC3 ~ C8のアルファオレフィンモノマー、を請求項 21 に記載の触媒系の存在下で重合させることを含む、前記方法。

## 【請求項 23】

ポリプロピレンホモポリマー又は1以上のC2 ~ 8アルファオレフィンモノマーを用いてポリプロピレンコポリマーを調製する方法であって、プロピレン、及び任意的に1以上のC2 ~ C8アルファオレフィンモノマー、を請求項 21 に記載の触媒系の存在下で重合させることを含む、前記方法。

## 【請求項 24】

プロピレンポリマーを製造するための、請求項 1 ~ 20 のいずれか 1 項に記載の方法によって得られた触媒系の使用方法。

## 【請求項 25】

前記プロピレンポリマーが、プロピレンホモポリマー、プロピレンランダムコポリマー又はヘテロ相プロピレンコポリマーである、請求項 23 に記載の方法。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0285

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0285】

上記の表から、本発明に従って調製された触媒系は、乳化/固化プロセス技術によって調製された触媒系と比較して、明らかにより高い金属活性を有することが分かる。加えて、本発明に従う調製方法ははるかに簡単である。

本発明の態様は下記の通りである。

[項 1]

担持された触媒系を調製する方法であって、前記触媒系が、

(i) メタロセン錯体；

(ii) ホウ素含有助触媒とアルミノキサン助触媒とを含む助触媒系；及び

(iii) 多孔質無機支持体

を含み、

前記方法が、

a) 前記多孔質無機支持体をアルミノキサン助触媒と、炭化水素溶媒中で反応させて、アルミノキサン助触媒で処置された支持体を得ること；

b) 前記メタロセン錯体をアルミノキサン助触媒と、炭化水素溶媒中で反応させること、ここで、工程 a) において添加されたアルミノキサン助触媒の量が、アルミノキサン助触媒の総量の 75.0 ~ 100.0 重量%であり、及び工程 b) において添加されたアルミノキサン助触媒の量が、アルミノキサン助触媒の総量の 3.0 ~ 25.0 重量%である；

10

20

30

40

50

c) 前記ホウ素含有助触媒を、工程 b) において得られた溶液に添加して、メタロセン錯体、ホウ素含有助触媒及びアルミノキサン助触媒の溶液を得ること、ここで、前記ホウ素含有助触媒が、0.1 : 1 ~ 10 : 1 の範囲の、供給量のホウ素 / M のモル比が達成される量で添加される；

d) 工程 c) において得られた前記溶液を、工程 a) において得られた、アルミノキサン助触媒で処置された支持体に添加すること；及び

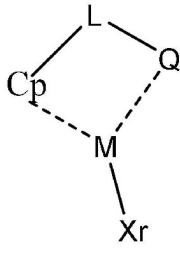
e) 任意的に、そのようにして得られた担持された触媒系を乾燥することの工程を含む、前記方法。

[ 項 2 ]

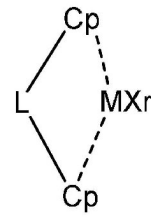
前記メタロセン錯体が、下記の式 (I) ~ (III) のものである

10

【化 2 6】



又は



20

ここで、各 X は独立して、シグマドナーリガンドであり；

M は、Ti、Zr、Hf、Y、Sc、La 又は、ランタニドからの元素、好ましくは Ti、Zr 又は Hf、であり；

各 Cp は独立して、置換されていない若しくは置換されたシクロペンタジエニルを含有するリガンド、又は置換されていない若しくは置換された縮合シクロペンタジエニルを含有するリガンドであり；

Q は、-O 又は -NW 又は -PW であり；

W は、有機基又は H であり；

L は、炭素、ケイ素又はゲルマニウムに基づく架橋であり、該架橋において、1 ~ 4 個の骨格原子が複数の該リガンドを結合する；及び

30

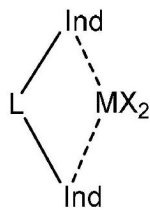
r は、金属の酸化状態が満たされるような整数である、

上記項 1 に記載の方法。

[ 項 3 ]

前記メタロセン錯体が、下記の式 (VI) のものである

【化 2 7】



40

各 X は独立して、シグマドナーリガンドであり；

M は、4 族の金属、例えば Zr 又は Hf、であり；

L は、炭素、ケイ素又はゲルマニウムに基づく架橋であり、該架橋において、1 ~ 4 個の骨格原子が複数の該リガンドを結合する；及び

各 Ind は、置換された若しくは置換されていないインデニル、又は置換された若しくは置換されていない縮合インデニル、例えば置換された若しくは置換されていないインダセニルリガンド、又は置換された若しくは置換されていないフルオレニルリガンド、である、

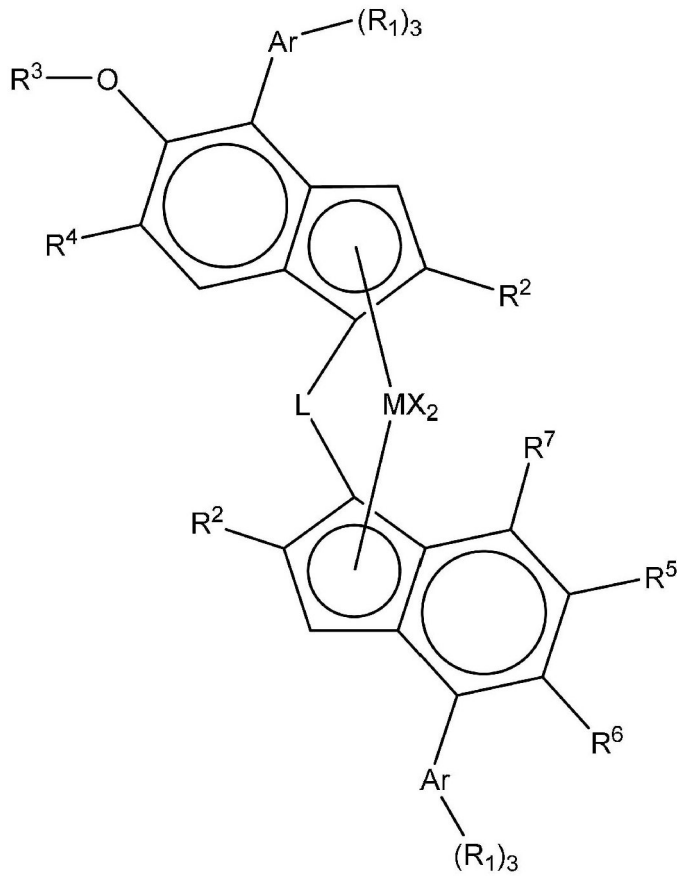
50

上記項 1 に記載の方法。

[ 項 4 ]

前記メタロセン錯体が、下記の式(IV)のものである

【化 2 8】



(IV)

ここで、

各Xは独立して、シグマドナーリガンドであり；

Mは、Zr又はHfであり；

Lは、炭素、ケイ素又はゲルマニウムに基づく二価架橋であり、該二価架橋において、1つ又は2つの骨格原子が複数の該リガンドを結合する；

各Arは、3～20個の炭素原子を有する、アリール又はヘテロアリール基、例えばフェニル環又は5或いは6員環のヘテロアリール環、であり；

各R<sup>1</sup>は独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ水素原子、直鎖状若しくは分岐状のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>-アルキル基、C<sub>7</sub>～20-アリールアルキル基、C<sub>7</sub>～20-アルキルアリール基若しくはC<sub>6</sub>～20-アリール基又はOY基であり、ここで、Yは、C<sub>1</sub>～10-ヒドロカルビル基であり、及び2つの隣接するR<sup>1</sup>基が、それらが結合しているフェニル炭素を含む環の一部であってもよい；

各R<sup>2</sup>は独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つCHR<sup>8</sup>、R<sup>8</sup>基であり、ここで、R<sup>8</sup>は、H又は、直鎖状若しくは分岐状のC<sub>1</sub>～6-アルキル基、C<sub>3</sub>～8-シクロアルキル基、C<sub>6</sub>～10-アリール基若しくは、1～3個のR<sup>11</sup>基によって置換されていてもよい3～20個の炭素原子を有するヘテロアリール基であり、及びR<sup>8</sup>は、H又はC<sub>1</sub>～6アルキルである；

R<sup>3</sup>は、直鎖状若しくは分岐状のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>-アルキル基、C<sub>7</sub>～20-アリールアルキル基、C<sub>7</sub>～20-アルキルアリール基若しくはC<sub>6</sub>～20-アリール基であり；

R<sup>4</sup>はC(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub>基であり、ここで、R<sup>9</sup>は、直鎖状若しくは分岐状のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>-アルキル基である；

10

20

30

40

50

$R^5$ は、水素原子又は、元素の周期表の14～16族からの1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい脂肪族 $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり；

$R^6$ は、水素原子又は、元素の周期表の14～16族からの1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい脂肪族 $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり；又は

$R^5$ 及び $R^6$ は、一緒になって、 $n$ 個の $R^{10}$ によって置換されていてよい5員環の飽和炭素環を形成してもよく、ここで、 $n$ は0～4である；

各 $R^{10}$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基又は、元素の周期表の14～16族に属する1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であってもよい；

$R^7$ は、H又は、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_6$ -アルキル基、又は1～3個の $R^{11}$ によって置換されていてよい、3～20個の炭素原子を有する、アリール若しくはヘテロアリール基、例えばフェニル環又は5或いは6員環のヘテロアリール環、であり；及び

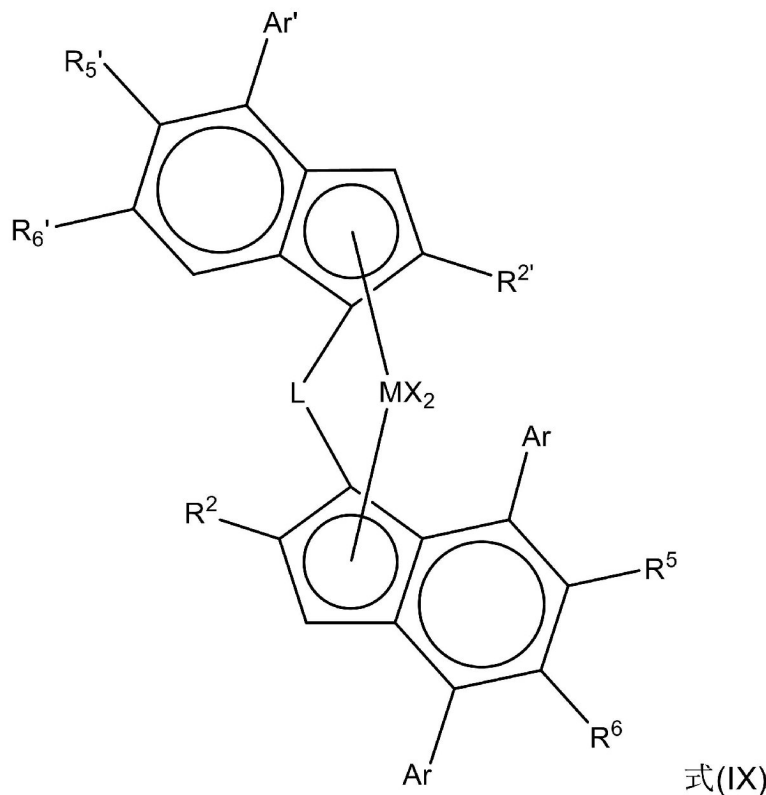
各 $R^{11}$ は独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ水素原子、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_6$ -アルキル基、 $C_7 \sim 20$ -アリールアルキル基、 $C_7 \sim 20$ -アルキルアリール基若しくは $C_6 \sim 20$ -アリール基又はOY基であり、ここで、Yは、 $C_1 \sim 10$ -ヒドロカルビル基である、

上記項1に記載の方法。

[項5]

前記メタロセン錯体が、下記の式(IX)のものである

【化29】



各Xは独立して、シグマドナーリガンドであり；

Mは、4族の金属、例えばZr又はHf、であり；

Lは、炭素、ケイ素又はゲルマニウムに基づく二価架橋であり、該二価架橋において、1つ又は2つの骨格原子が複数の該リガンドを結合する；

$R^2$ 及び $R^{2'}$ は互いに独立して、H、 $-OSi(C_1 \sim 10\text{-ヒドロカルビル})_3$ 、 $CHR^8$ 、 $R^8$ 基であり、ここで、 $R^8$ は、H又は、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim 6$ -アルキル基、 $C_3 \sim 8$ -シクロ

アルキル基、 $C_6 \sim 10$ -アリール基又は、3～20個の炭素原子を有する、置換されていてもよいヘテロアリール基である；及び

$R^{5'}$ は、H又は $C_1 \sim 6$ アルキルであり；

$R^{5 \sim 6}$ は独立して、水素原子又は、元素の周期表の14～16族からの1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり；

$R^{5' \sim 6}$ は独立して、水素原子又は、元素の周期表の14～16族からの1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり；又は

$R^5$ 及び $R^6$ は、一緒になって、 $n$ 個の $R^{10}$ によって置換されていてもよい5員環の飽和炭素環を形成してもよく、ここで、 $n$ は0～4である；又は

$R^{5'}$ 及び $R^{6'}$ は、一緒になって、 $n$ 個の $R^{10}$ によって置換されていてもよい5員環の飽和炭素環を形成してもよく、ここで、 $n$ は0～4である；

各 $R^{10}$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基又は、元素の周期表の14～16族に属する1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であってもよい；

Ar及びAr'は、5以下のR基によって置換されていてもよい、フェニル、ナフチル、アントラセニル、ピリジル、チオフェニル、2-アルキルチオフェニル、ベンゾチオフェニル、ピロリル、フラニル、2-アルキルフラニルであり；及び

$R^1$ は独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ水素原子、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_6$ -アルキル基、 $C_7 \sim 20$ -アリールアルキル基、 $C_7 \sim 20$ -アルキルアリール基若しくは $C_6 \sim 20$ -アリール基又はOY基であり、ここで、Yは、 $C_1 \sim 10$ -ヒドロカルビル基である。

上記項1に記載の方法。

[項6]

担持された触媒系を調製する方法であって、前記触媒系が、

(i) 下記の式(V)のメタロセン錯体；

10

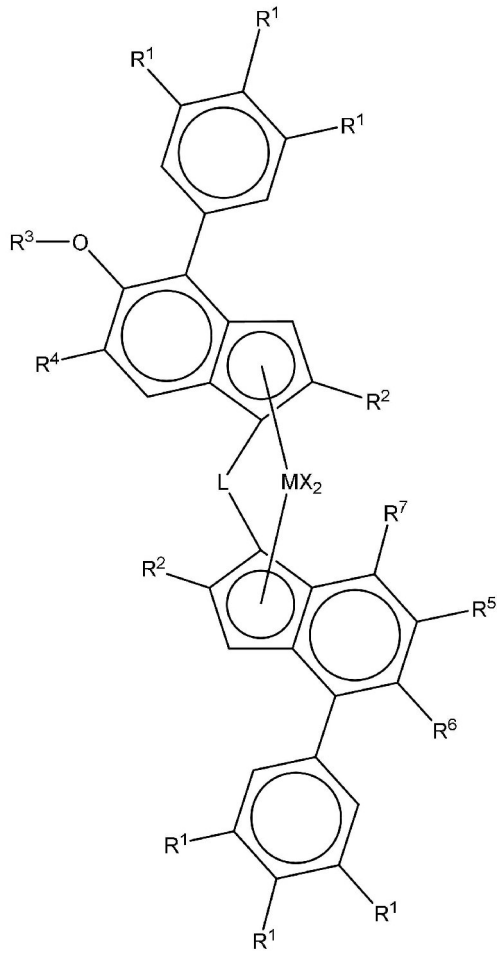
20

30

40

50

## 【化 3 0】



式(V)

ここで、

Mは、Zr又はHfであり；

各Xは独立して、シグマドナーリガンドであり；

Lは、 $-R'2C-$ 、 $-R'2C-CR'2-$ 、 $-R'2Si-$ 、 $-R'2Si-SiR'2-$ 、 $-R'2Ge-$ から選択される二価架橋であり、ここで、各R'は独立して、水素原子又は、周期表の14～16族の1以上のヘテロ原子若しくはフッ素原子を含んでいてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-ヒドロカルビル基であり、或いは2つのR'基が一緒になって環を形成してもよい；

各R<sup>1</sup>は独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ水素原子、直鎖状若しくは分岐状のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>-アルキル基、C<sub>7</sub>～20-アリールアルキル基、C<sub>7</sub>～20-アルキルアリール基若しくはC<sub>6</sub>～20-アリール基又はOY基であり、ここで、Yは、C<sub>1</sub>～10-ヒドロカルビル基であり、及び2つの隣接するR<sup>1</sup>基が、それらが結合しているフェニル炭素を含む環の一部であってもよい；

各R<sup>2</sup>は独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つCH<sub>2</sub>-R<sup>8</sup>基であり、ここで、R<sup>8</sup>は、H又は、直鎖状若しくは分岐状のC<sub>1</sub>～6-アルキル基、C<sub>3</sub>～8-シクロアルキル基、C<sub>6</sub>～10-アリール基である；

R<sup>3</sup>は、直鎖状若しくは分岐状のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>-アルキル基、C<sub>7</sub>～20-アリールアルキル基、C<sub>7</sub>～20-アルキルアリール基若しくはC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>-アリール基であり；

R<sup>4</sup>はC(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub>基であり、ここで、R<sup>9</sup>は、直鎖状若しくは分岐状のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>-アルキル基である；

R<sup>5</sup>は、水素原子又は、元素の周期表の14～16族からの1以上のヘテロ原子を含んでいて

10

20

30

40

50

もよい脂肪族 $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり；

$R^6$ は、水素原子又は、元素の周期表の14～16族からの1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい脂肪族 $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり；又は

$R^5$ 及び $R^6$ は、インデニルと縮合して5員環の一部として結合してもよく、該5員環は $n$ 個の $R^{10}$ 基によって置換されていてもよく、ここで、 $n$ は0～4である；

各 $R^{10}$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基又は、元素の周期表の14～16族に属する1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であってもよい；

$R^7$ は、H又は、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_6$ -アルキル基又は、6～20個の炭素原子を有する、1～3の $R^{11}$ 基によって置換されていてもよい、アリール若しくはヘテロアリール基であり；

各 $R^{11}$ は独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ水素原子、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_6$ -アルキル基、 $C_7 \sim 20$ -アリールアルキル基、 $C_7 \sim 20$ -アルキルアリール基若しくは $C_6 \sim 20$ -アリール基又はOY基であり、ここで、Yは、 $C_1 \sim 10$ -ヒドロカルビル基である、

(i i) ホウ素含有助触媒とアルミノキサン助触媒とを含む助触媒系、及び

(i i i) シリカ支持体

を含み、

ここで、前記方法が、

a) 前記シリカ支持体をアルミノキサン助触媒と、炭化水素溶媒中で反応させて、アルミノキサン助触媒で処置された支持体を得ること；

b) 前記式(V)のメタロセン錯体をアルミノキサン助触媒と、炭化水素溶媒中で反応させること、ここで、工程a)において添加されたアルミノキサン助触媒の量は、アルミノキサン助触媒の総量の75.0～97.0重量%であり、及び工程b)において添加されたアルミノキサン助触媒の量は、アルミノキサン助触媒の総量の3.0～25.0重量%である；

c) 前記ホウ素含有助触媒を前記工程b)において得られた前記溶液に添加して、式(V)のメタロセン錯体、ホウ素含有助触媒及びアルミノキサン助触媒の溶液を得ること、ここで、前記ホウ素含有助触媒が、0.1：1～10.0：1の範囲の、供給量のホウ素/Mのモル比が達成される量で添加される；

d) 工程c)において得られた前記溶液を工程a)において得られた、アルミノキサン助触媒で処置された支持体に添加すること；及び

e) そのようにして得られた担持された触媒系を乾燥すること

の工程を含む、前記方法。

[ 項 7 ]

前記メタロセン錯体(i)の式(V)において、各Xは、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、直鎖状若しくは分岐状、環式若しくは非環式の、 $C_1 \sim 20$ -アルキル若しくは-アルコキシ基、 $C_6 \sim 20$ -アリール基、 $C_7 \sim 20$ -アルキルアリール基又は $C_7 \sim 20$ -アリールアルキル基であり；これらの基は、周期表の14～16族の1以上のヘテロ原子を含んでいてもよく、より好ましくは、各Xは独立して、水素原子、ハロゲン原子、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim 6$ -アルキル若しくは $C_1 \sim 6$ -アルコキシ基、フェニル基又はベンジル基であり；

Lは好ましくは、 $-R'^2Si-$ 、エチレン又はメチレンであり、ここで、式 $-R'^2Si-$ において、各 $R'$ は好ましくは、独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり；

各 $R^1$ は好ましくは、独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ水素原子又は、メチル又はtert-ブチルのような、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_6$ -アルキル基であり；

好ましくは、 $R^2$ の両方が同じであり、且つ $CH_2-R^8$ 基であり、ここで、 $R^8$ は、H又は、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_4$ -アルキル基、より好ましくは、 $R^2$ の両方が同じであり、且つ $CH_2-R^8$ 基であり、ここで、 $R^8$ は、H又は、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_3$ -アルキル基である；

10

20

30

40

50

$R^3$ は、直鎖状若しくは分岐状の、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル基又は $C_6 \sim 20$ -アリール基、より好ましくは直鎖状の $C_1 \sim C_4$ -アルキル基、であり；

$R^4$ は、 $C(R^9)_3$ 基であり、ここで、各 $R^9$ は同じであってもよく又は異なってもよく、ここで、 $R^9$ は、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_4$ -アルキル基であり、好ましくは $R^9$ は同じであり且つ $C_1 \sim C_2$ -アルキル基である；

$R^5$ 及び $R^6$ は独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ水素原子又は、元素の周期表の14～16族からの1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい脂肪族 $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり；又は

$R^5$ 及び $R^6$ は、インデニルと縮合して5員環の一部として結合してもよく、該5員環は $n$ 個の $R^{10}$ 基によって置換されていてもよく、ここで、 $n$ は、0～4、好ましくは0又は2、より好ましくは0、である、ここで、各 $R^{10}$ は、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基又は、元素の周期表の14～16族に属する1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい $C_1 \sim C_{20}$ -ヒドロカルビル基であり、好ましくは、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_6$ -アルキル基であり；

$R^7$ は、H又は、1～3個の $R^{11}$ 基によって置換されていてもよい6～10個の炭素原子を有するアリール基であり、より好ましくは、 $R^7$ は、H又は、1～3個の $R^{11}$ 基によって置換されていてもよいフェニル基であり、ここで、各 $R^{11}$ は独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ水素原子、直鎖状若しくは分岐状の、 $C_1 \sim C_6$ -アルキル基若しくは $C_6 \sim 20$ -アリール基又はOY基であり、ここで、Yは $C_1 \sim 4$ -ヒドロカルビル基である、

上記項6に記載の方法。

[項8]

前記メタロセン(i)が、下記から選択されたものである、上記項1～7のいずれか1項に記載の方法

*rac*-ジメチルシランジイル-ビス-[2-メチル-4-(3',5'-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド、

*rac*-アンチ-ジメチルシランジイル[2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデン-1-イル][2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド、

*rac*-アンチ-ジメチルシランジイル[2-メチル-4-(4'-tert-ブチルフェニル)-インデン-1-イル][2-メチル-4-フェニル-5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド、

*rac*-アンチ-ジメチルシランジイル[2-メチル-4-(3',5'-tert-ブチルフェニル)-1,5,6,7-テトラヒドロ-s-インダセン1-イル][2-メチル-4-(3',5'-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド、

*rac*-アンチ-ジメチルシランジイル[2-メチル-4,8-ビス-(4'-tert-ブチルフェニル)-1,5,6,7-テトラヒドロ-s-インダセン1-イル][2-メチル-4-(3',5'-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド、

*rac*-アンチ-ジメチルシランジイル[2-メチル-4,8-ビス-(3',5'-ジメチルフェニル)-1,5,6,7-テトラヒドロ-s-インダセン1-イル][2-メチル-4-(3',5'-ジメチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド、

*rac*-アンチ-ジメチルシランジイル[2-メチル-4,8-ビス-(3',5'-tert-ブチルフェニル)-1,5,6,7-テトラヒドロ-s-インダセン1-イル][2-メチル-4-(3',5'-tert-ブチルフェニル)-5-メトキシ-6-tert-ブチルインデン-1-イル]ジルコニウムジクロリド、

又はそれらのハフニウム類似体。

[項9]

前記アルミノキサン助触媒が、下記の式(A)のものである、上記項1～8のいずれか1項に記載の方法

10

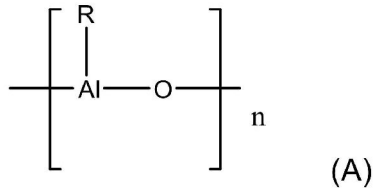
20

30

40

50

## 【化 3 1】

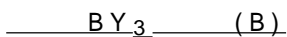


10

ここで、 $n$ は6～20であり、及びRは、 $C_1 \sim C_{10}$ -アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_5$ -アルキル、若しくは $C_3 \sim C_{10}$ -シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{12}$ -アリールアルキル若しくはアルキルアリール、及び/又はフェニル若しくはナフチル、好ましくはMAO、であってもよい。

## 〔項 1 0〕

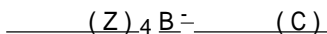
前記ホウ素含有助触媒が、下記の式(B)のもの



ここで、Yは独立して、同じであってもよく又は異なってもよく、且つ水素原子、1～約20個の炭素原子を有するアルキル基、6～約15個の炭素原子を有するアリール基、アルキルアリール、アリールアルキル、ハロアルキル若しくはハロアリールであり、ここで、該アルキルラジカルのそれぞれが1～10個の炭素原子を有し、且つ該アリールラジカルのそれぞれが6～20個の炭素原子を有する、又はフッ素原子、塩素原子、臭素原子若しくはヨード原子を有し、

20

又は、下記の式(C)の、アニオンを含むボレートのもの



ここで、Zは、置換されていてもよいフェニル誘導体、ここで、該置換基はハロ $C_1 \sim 6$ -アルキル又はハロ基である、及び対イオンとして、プロトン化されたアミン又はアニリンの誘導体、例えば、メチルアンモニウム、アニリニウム、ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、N-メチルアニリニウム、ジフェニルアンモニウム、N,N-ジメチルアニリニウム、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリ-n-ブチルアンモニウム、メチルジフェニルアンモニウム、ピリジニウム、p-ブromo-N,N-ジメチルアニリニウム、p-ニトロ-N,N-ジメチルアニリニウム、又はトリフェニルカルベニウムイオン、である

30

のうちのいずれかである、上記項1～9のいずれか1項に記載の方法。

## 〔項 1 1〕

前記ホウ素含有助触媒が、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、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)ボレート又は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、より好ましくは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、である、上記項10に記載の方法。

40

## 〔項 1 2〕

前記錯体中の金属イオンMに対するホウ素の供給量のモル比が、0.1：1～10：1モル/モル、好ましくは0.3：1～7：1、より好ましくは0.3：1～5：1モル/モル、特に0：3：1～3：1、の範囲にあり、及び/又は前記錯体中の金属イオンMに対する前記アルミノキサン助触媒中のアルミニウムのモル比が、1：1～2000：1モル/モル、好ましくは10：1～1000：1、より好ましくは50：1～600：1モル/モル、の範囲にある、上記項1～11のいずれか1項に記載の方法。

## 〔項 1 3〕

前記支持体、例えばシリカ支持体、の平均粒子サイズが、10～100 $\mu\text{m}$ 、好ましくは15～80 $\mu\text{m}$ 、である、上記項1～12のいずれか1項に記載の方法。

50

## [ 項 1 4 ]

前記支持体、例えばシリカ支持体、の平均孔サイズが10~100nmの範囲であってもよく、孔容積が1~3mL/gの範囲であってもよい、上記項1~13のいずれか1項に記載の方法。

## [ 項 1 5 ]

前記触媒系が、シリカ支持体の1グラム当たり5~500マイクロモル、好ましくは10~1000マイクロモル、のジルコニウム又はハフニウムと、支持体、例えばシリカ支持体、の1グラム当たり5~10ミリモルのAlとを含む、上記項1~14のいずれか1項に記載の方法。

## [ 項 1 6 ]

工程 a ) において、

最初に、前記支持体、例えばシリカ支持体、が、適切な炭化水素溶媒中で懸濁され、ここで、前記支持体、例えばシリカ支持体、が好ましくは、工程 a ) の前にか焼され、次に、アルミノキサン助触媒、好ましくはMAO、が、SiO<sub>2</sub>又は他の支持体の1g当たり3~12ミリモルAlの範囲で、支持体、例えばシリカ支持体、に対するアルミノキサン中のAlの合成化学量論で、前記懸濁液に添加され；

引き続き、該支持体(例えば、シリカ)/溶媒/アルミノキサンの混合物を、80 ~ 120、好ましくは95 ~ 115、の範囲の温度に加熱し、ここで、トルエンが炭化水素溶媒として使用される、

上記項1~15のいずれか1項に記載の方法。

## [ 項 1 7 ]

工程 a ) において、前記アルミノキサン助触媒で処置された支持体、例えばシリカ支持体、が好ましくは、1以上の回数、例えば1回若しくは2回、より好ましくは2回、トルエンで、そして任意的に、ヘプタンで1回以上、70 ~ 115、好ましくは80 ~ 110、より好ましくは90 ~ 100、の範囲の高められた温度で洗われ、その後乾燥工程に付される、上記項1~16のいずれか1項に記載の方法。

## [ 項 1 8 ]

工程 a ) において、アルミノキサン助触媒の総量の好ましくは77.0~95.0重量%、より好ましくは85.0~92.0重量%、が添加され、及び工程 b ) において、アルミノキサン助触媒の総量の好ましくは5.0~23.0重量%、より好ましくは8.0~13.0重量%、が添加される、上記項1~17のいずれか1項に記載の方法。

## [ 項 1 9 ]

上記項1~18のいずれか1項に記載の方法に従って得られた触媒系。

## [ 項 2 0 ]

ポリエチレンホモポリマー又は1以上のC3~8のアルファオレフィンモノマーを用いてポリエチレンコポリマーを調製する方法であって、エチレン、及び任意的に1以上のC3~8のアルファオレフィンモノマー、を上記項19に記載の触媒系の存在下で重合させることを含む、前記方法。

## [ 項 2 1 ]

ポリプロピレンホモポリマー又は1以上のC2~8アルファオレフィンモノマーを用いてポリプロピレンコポリマーを調製する方法であって、プロピレン、及び任意的に1以上のC2~8アルファオレフィンモノマー、を上記項19に記載の触媒系の存在下で重合させることを含み、特に前記ポリプロピレンが、プロピレンホモポリマー、プロピレンランダムコポリマー又はヘテロ相プロピレンコポリマー、好ましくはプロピレンホモポリマー、である、前記方法。

## [ 項 2 2 ]

プロピレンポリマー、例えば、プロピレンホモポリマー、プロピレンランダムコポリマー又はヘテロ相プロピレンコポリマー、好ましくはプロピレンホモポリマー、を製造する為の、上記項1~18のいずれか1項に記載の方法によって得られた触媒系の使用方法。

10

20

30

40

50