

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4642306号
(P4642306)

(45) 発行日 平成23年3月2日(2011.3.2)

(24) 登録日 平成22年12月10日(2010.12.10)

(51) Int.Cl.	F I	
CO8F 4/60 (2006.01)	CO8F 4/60	
CO8F 2/08 (2006.01)	CO8F 2/08	
CO8F 2/34 (2006.01)	CO8F 2/34	
CO8F 10/00 (2006.01)	CO8F 10/00	510

請求項の数 9 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2001-544808 (P2001-544808)	(73) 特許権者	599168648
(86) (22) 出願日	平成12年5月15日 (2000.5.15)		ユニバーション・テクノロジーズ・エルエルシー
(65) 公表番号	特表2003-517058 (P2003-517058A)		アメリカ合衆国77056テキサス州ヒューストン、スイート1950、サンフェリーペ5555
(43) 公表日	平成15年5月20日 (2003.5.20)	(74) 復代理人	110000523
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/013308		アクシス国際特許業務法人
(87) 国際公開番号	W02001/044321	(74) 代理人	100067817
(87) 国際公開日	平成13年6月21日 (2001.6.21)		弁理士 倉内 基弘
審査請求日	平成16年6月24日 (2004.6.24)	(72) 発明者	ジョン エイチ. オスカム
審査番号	不服2007-34675 (P2007-34675/J1)		アメリカ合衆国 08822 ニュージャージー、フレミントン、フォーン ドライブ 14
審査請求日	平成19年12月25日 (2007.12.25)		
(31) 優先権主張番号	09/464,114		
(32) 優先日	平成11年12月16日 (1999.12.16)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

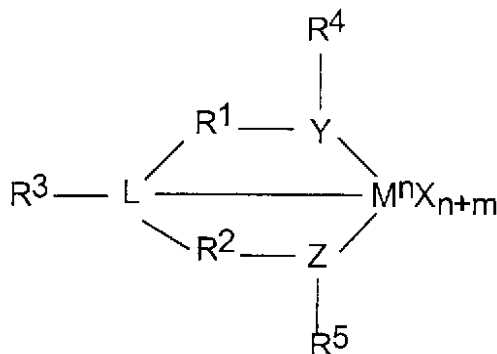
(54) 【発明の名称】 重合方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

鉍油、粒状充填剤、第4族遷移金属のメタロセン触媒化合物、活性剤及び次式で表わされる触媒化合物：

【化1】



{ ここで、Mはジルコニウム又はハフニウムであり、
各Xは独立的にアニオン脱離基であり、
nはMの酸化状態であり、
mはY、Z及びLを含むリガンドの形式電荷であり、
Yは窒素元素であり、

Zは窒素元素であり、
 Lは窒素元素であり、
 R^1 及び R^2 は独立的に直鎖状又は分枝鎖状 $C_2 \sim C_6$ アルキレン基であり、
 R^3 は水素、炭化水素基、ハロゲン又はヘテロ原子含有基であり、
 R^4 及び R^5 は独立的にアルキル基、アリール基、置換アリール基、環状アルキル基又は置換環状アルキル基である。}

を含むスラリーから成るオレフィン重合用触媒組成物であって、

前記活性剤がアルキルアルミニウム化合物、アルモキサン、変性アルモキサン、非配位アニオン、ボラン類、ホウ酸塩、イオン化用化合物又はそれらの組合せ物より成る群から選択され、

前記粒状充填剤がシリカから成り、

前記粒状充填剤が $0.001 \sim 1 \mu m$ の平均粒子寸法を有し、

前記活性剤、粒状充填剤及び触媒化合物が噴霧乾燥された、前記触媒組成物。

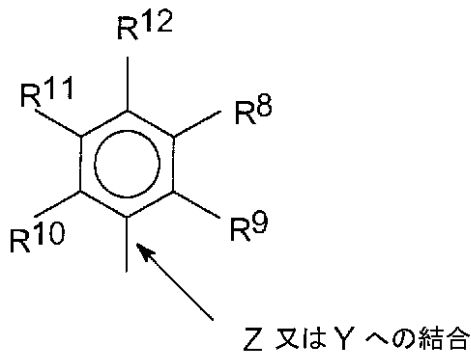
【請求項2】

前記メタロセン化合物がジルコノセン又はハフノセンメタロセン化合物である、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

R^4 及び R^5 が独立的に次式で表わされる基である、請求項1に記載の組成物。

【化2】



(ここで、 $R^8 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立的に水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、ヘテロ原子又は40個までの炭素原子を有するヘテロ原子含有基であり、 $R^8 \sim R^{12}$ の内の任意の2個の基は一緒になって環式基又はヘテロ環式基を形成することもできる。)

【請求項4】

固形物のスラリーであり、固形分濃度が $10 \sim 15$ 重量%の範囲である、請求項1に記載の組成物。

【請求項5】

$2.5 \mu m$ までの粒子寸法を有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項6】

前記粒状充填剤がヒュームドシリカである、請求項1に記載の組成物。

【請求項7】

前記粒状充填剤がシリカを含み、前記活性剤がアルモキサンを含み、ここで、前記シリカが乾燥担体、触媒化合物及び活性剤組成物の $50 \sim 60$ 重量%を占める、請求項6に記載の組成物。

【請求項8】

気相又はスラリー相反応器中でオレフィンを請求項1～7のいずれかに記載の触媒組成物と一緒にすることを含む、重合方法。

【請求項9】

気相又はスラリー相反応器中でオレフィンを請求項1～7のいずれかに記載の触媒組成物と一緒にすることを含む、 200000 ダルトン以上の分子量を有するポリオレフィンの製造方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、噴霧乾燥されたオレフィン重合触媒及びポリオレフィンを製造するために気相又はスラリー相中でそれらを使用することに関する。

【0002】

発明の背景

メタロセンポリオレフィン触媒（メタロセンはシクロペンタジエニルをベースとする遷移金属触媒化合物である）の熱心な商品化は、非メタロセン均一触媒（特に経済的な気相及びスラリー相法において用いるためのもの）の設計における広い関心につながっている。気相又はスラリー相中の新規の非メタロセン触媒は従来入手可能な製品へのより容易でより経済的な経路をもたらし、気相又はスラリー相中でのメタロセン触媒の能力を超える製品及び方法見込みをももたらすことができるので、この分野は学術的な好奇心以上のものがある。

【0003】

しかしながら、新規の触媒は気相中で自動的に利用可能ではない。ある触媒は活性過ぎて反応器を汚染してしまう。別のある触媒は担持させることができず、汚染が起こらないような状態で反応器中に導入することができない。かくして、当技術分野には、気相又はスラリー相反応器に触媒（特に担持させるのが困難であったり不可能であったりする触媒）を提供する方法についての要望がある。

【0004】

Schrockらは米国特許第5889128号明細書に、金属原子と2個の15族原子及び1個の16族原子を有するリガンド又は3個の15族原子を有するリガンドとを有する開始剤を用いた溶液状でのオレフィンのリビング重合方法を開示している。特に、 $\{[NON]ZrMe\}[MeB(C_6F_5)_3]$ 又は $\{[NON]ZrMe(PhNMe_2)\}[B(C_6F_5)_4]$ を用いたエチレンの溶液相重合が例9及び10に開示されている。

【0005】

ヨーロッパ特許公開第893454号公報には、担持されていない遷移金属アミド化合物を活性剤と組み合わせて溶液相中でオレフィンを重合するために用いることが開示されている。

三井石油化学工業はヨーロッパ特許公開第893454号公報に、オレフィンを重合するための活性剤と組み合わせられた遷移金属アミドを開示している。

ヨーロッパ特許公開第874005号公報には、重合触媒として用いるためのイミン置換基を持つフェノキシド化合物が開示されている。

ヨーロッパ特許公開第893454号公報には、溶液相中でオレフィンを重合するために活性剤と組み合わせて用いられる担持されていない遷移金属アミド化合物が開示されている。

【0006】

1999年5月17日付け米国特許出願第09/312878号明細書には、担持されたビスアミド触媒を用いる気相又はスラリー相重合法が開示されている。

特開平10-330416号公報には、チーグラール・ナッタ触媒と組み合わせられた遷移金属アミド触媒が開示されているようである。特開平10-330412号公報には、第4族遷移金属シクロペンタジエニル触媒と組み合わせられた遷移金属アミド触媒が開示されているようである。

【0007】

Repoらは「Macromolecules」、1997、30、171-175で、エチレンを重合するために、担体上に担持されたメチルアルミノキサンと組み合わせられたエチレンビス（サリチリデンイミナト）ジルコニウムジクロリド及びその担持されていないものを用いている。

米国特許第5672669号明細書、同第5674795号明細書及びヨーロッパ特許公開第0668295B1号公報には、気相重合に用いるための噴霧乾燥された充填メタ

10

20

30

40

50

ロセン触媒組成物が開示されている。

【0008】

発明の概要

本発明は、触媒分子、並びに粒状充填剤、活性剤及び金属触媒化合物を含む噴霧乾燥された触媒系に関する。

【0009】

1つの局面において、粒状充填剤は、任意の既知の粒状充填剤であってよく、これにはカーボンブラック、タルク；シリカのような無機酸化物；塩化マグネシウム、アルミナ、シリカ-アルミナ；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、架橋ポリスチレンのようなポリマー材料等が包含される。

10

【0010】

好ましい活性剤には、慣用の助触媒、アルキルアルミニウム化合物（例えばジエチルアルミニウムクロリド）、アルモキサン、変性アルモキサン、非配位アニオン、非配位第13族金属又はメタロイドアニオン、ボラン類、ホウ酸塩等が包含される。活性剤としてアルモキサン若しくは変性アルモキサンを用いること、並びにノ又は中性若しくはイオン性の電離性活性剤、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）ホウ素若しくはトリスペルフルオロフェニルホウ素メタロイド前駆体（中性メタロセン化合物をイオン化するもの）を用いることも、本発明の範囲内である。その他の有用な化合物には、トリフェニルホウ素、トリエチルホウ素、トリ-*n*-ブチルアンモニウムテトラエチルボレート、トリアリールボラン等が包含される。その他の有用な化合物には、アルミン酸塩も同様に包含される。

20

【0011】

ここで用いることができる多くの金属触媒化合物の内のいくつかには、以下に記載する第15族含有金属化合物又は以下に記載するフェノキシドをベースとする触媒が包含される。

【0012】

発明の詳しい説明

本発明は、粒状充填剤、活性剤及び1種以上の金属触媒化合物を含む噴霧乾燥された触媒系に関する。この金属触媒化合物は、充填剤で不動態化させて活性剤によって活性化させることができるという驚くべき性質、並びに驚異的な強靭さ及び触媒活性を示す。

30

【0013】

ここでの1つの好ましい具体例において、粒状充填剤はヒュームドシリカである。この充填剤は、Cabot社から入手できるCabosil TS-610であるのが好ましく、これは寸法7~30nmの粒子のヒュームドシリカであり、大半のヒドロキシル基がキャップされるようにジメチルシリルジクロリドで処理されたものである。噴霧乾燥された粒子は一般的に鉱油スラリーとして重合反応器中に供給される。油中の固形分濃度は約10~15重量%であり、11~14重量%であるのが好ましい。ある具体例において、噴霧乾燥された粒子は、実験室規模のビューヒ噴霧乾燥器からでは約10µm以下の寸法であり、他方、スケールアップされた回転式噴霧器は約25µmまでの粒子を作り出すことができ、慣用の担持された触媒が約50µmまでであるのとは対照的である。好ましい具体例において、粒状充填剤は0.001~1µmの平均粒子寸法を有し、0.001~0.1µmの平均粒子寸法を有するのが好ましい。

40

【0014】

1つの好ましい具体例において、金属触媒化合物は、1種以上の以下の触媒を含む。

【0015】

触媒：

ここで用いることができる好ましい触媒又は触媒系には、以下に記載する第15族含有金属化合物及びノ又はフェノキシド触媒が包含される。第15族含有金属化合物及びノ又はフェノキシド触媒と組み合わせて用いることができるその他の触媒には、粗大（嵩張った、bulky）リガンドメタロセンタイプの触媒（随意に活性剤と共に）が包含される。

50

【0016】

ここに記載される触媒は、噴霧乾燥されてから、その他のもっと慣用的な触媒と一緒にして反応器に導入することができる。例えば、噴霧乾燥された触媒又は触媒混合物は、鉱油中の慣用の遷移金属タイプの触媒（例えば1種以上のチーグラール・ナッタ触媒、バナジウム触媒及び/又はクロム触媒）と一緒にして、スラリー状で反応器中に導入することができる。

【0017】

慣用の遷移金属タイプの触媒についてのさらなる情報については、「Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations」、John Boor、米国ニューヨーク州所在のAcademic Press社（1979年）を参照されたい。慣用の遷移金属タイプの触媒の例はまた、米国特許第4115639号、同第4077904号、同第4482687号、同第4564605号、同第4721763号、同第4879359号、同第4960741号、同第4302565号、同第4302566号、同第5317036号、同第3709853号、同第3709954号、同第3231550号、同第3242099号、同第4077904号、同第4124532号、同第4302565号、同第4302566号、同第4376062号、同第4379758号、同第5066737号、同第5763723号、同第5849655号、同第5852144号、同第5854164号、同第5869585号、同第3487112号、同第4472559号、同第4182814号及び同第4689437号の各明細書並びにヨーロッパ特許公開第0416815A2及び同第0420436A1並びに英国特許2105355号明細書でも議論されている。

10

20

【0018】

本発明の目的のためには、シクロペンタジエニル基はインデニル及びフルオレニルを包含すると規定される。

【0019】

第15族含有金属化合物

本発明の混合触媒組成物は、第15族含有金属化合物を含む。第15族含有金属化合物は一般的に、第3～14族金属原子、好ましくは第3～7族、より一層好ましくは第4～6族、さらにより一層好ましくは第4族金属原子を、少なくとも1個の脱離基に結合し且つ少なくとも2個の第15族原子（そのうちの少なくとも1つは別の基を介して第15又は16族原子にも結合する）にも結合した状態で含む。

30

【0020】

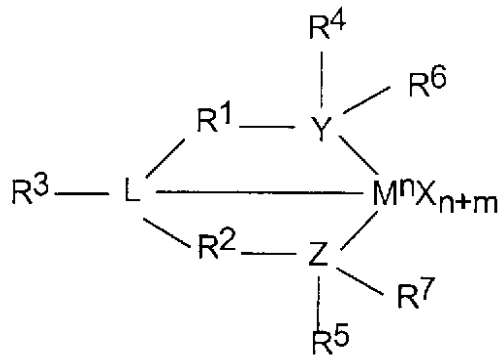
1つの好ましい具体例において、第15族原子の内の少なくとも1つが第15又は16族原子に結合する際に介在する前記の別の基は、 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基、ヘテロ原子含有基、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛又はリンであることができ、前記の第15又は16族原子はまた何にも結合しなくてもよく、水素、第14族原子含有基、ハロゲン又はヘテロ原子含有基に結合していてもよく、2個の第15族原子のそれぞれが環式基に結合していてもよく、随意に水素、ハロゲン、ヘテロ原子若しくはヒドロカルビル基又はヘテロ原子含有基に結合していてもよい。

【0021】

好ましい具体例において、本発明の第15族含有金属化合物は、次の式I:

40

【化12】

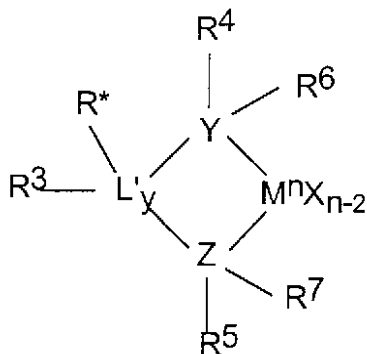


I

10

又は式II:

【化13】



II

20

{ これら式中、Mは第3～12族遷移金属又は第13若しくは14族主要金属であり、第4、5又は6族金属であるのが好ましく、第4族金属であるのがより一層好ましく、ジルコニウム、チタン又はハフニウムであるのが特に好ましく、

各Xは独立的に脱離基、好ましくはアニオン脱離基であり、水素、ヒドロカルビル基、ヘテロ原子又はハロゲンであるのがより一層好ましく、アルキルであるのが特に好ましく、

yは0又は1であり(yが0である場合には基L'は存在しない)、

nはMの酸化状態であり、+3、+4又は+5であるのが好ましく、+4であるのがより一層好ましく、

30

mはYZL又はYZL'リガンドの形式電荷であり、0、-1、-2又は-3であるのが好ましく、-2であるのがより一層好ましく、

Lは第15又は16族元素であり、窒素であるのが好ましく、

L'は第15若しくは16族元素又は第14族(好ましくは炭素、ケイ素若しくはゲルマニウム)含有基であり、

Yは第15族元素であり、窒素又はリンであるのが好ましく、窒素であるのがより一層好ましく、

Zは第15族元素であり、窒素又はリンであるのが好ましく、窒素であるのがより一層好ましく、

40

R¹及びR²は独立的にC₁～C₂₀炭化水素基、20個までの炭素原子を有するヘテロ原子含有基、ケイ素、ゲルマニウム、錫、鉛、ハロゲン又はリンであり、C₂～C₂₀アルキル、アリール又はアルアルキル基であるのが好ましく、直鎖状、分枝鎖状又は環状C₂～C₂₀アルキル基であるのがより一層好ましく、C₂～C₆炭化水素基であるのが特に好ましく、

また、R¹及びR²は互いに相互連結することもでき、

R³は存在しないか又は炭化水素基、水素、ハロゲン若しくはヘテロ原子含有基であるかであり、1～20個の炭素原子を有する直鎖状、環状又は分枝鎖状アルキル基であるのが好ましく、R³は存在しないか又は水素若しくはアルキル基であるかのいずれかであるのがより一層好ましく、水素であるのが特に好ましく、

50

R^4 及び R^5 は独立的にアルキル基、アリール基、置換アリール基、環状アルキル基、置換環状アルキル基、環状アルアルキル基、置換環状アルアルキル基又は多環系であり、20個までの炭素原子を有するものが好ましく、3~10個の炭素原子を有するのがより一層好ましく、 $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{20}$ アリール基若しくは $C_1 \sim C_{20}$ アルアルキル基、又はヘテロ原子含有基、例えば PR_3 （ここで、Rはアルキル基である）であるのがさらにより一層好ましく、

R^1 及び R^2 は互いに相互連結することもでき、且つ/又は R^4 及び R^5 は互いに相互連結することもでき、

R^6 及び R^7 は独立的に存在しないか又は水素、アルキル基、ハロゲン、ヘテロ原子若しくはヒドロカルビル基であるかであり、1~20個の炭素原子を有する直鎖状、環状又は分枝鎖状アルキル基であるのが好ましく、存在しないのがより一層好ましく、

R^8 は存在しないか又は水素、第14族原子含有基、ハロゲン若しくはヘテロ原子含有基であるかである }

で表わすことができる。

【0022】

「YZL又はYZL'リガンドの形式電荷」とは、金属及び脱離基Xがない全体のリガンドの電荷を意味する。

【0023】

「 R^1 及び R^2 は・・・相互連結することもでき」とは、 R^1 及び R^2 が互いに直接結合することもでき、別の基を介して互いに結合することもできるということを意味する。「 R^4 及び R^5 は・・・相互連結することもでき」とは、 R^4 及び R^5 互いに直接結合することもでき、別の基を介して互いに結合することもできるということを意味する。

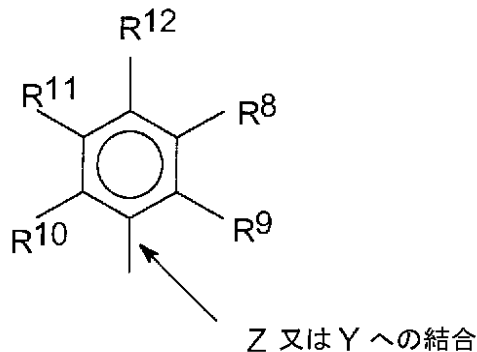
【0024】

アルキル基は、直鎖状若しくは分枝鎖状アルキル基、若しくはアルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基若しくはアリール基、アシル基、アローイル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、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、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル-若しくはジアルキルカルバモイル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アローイルアミノ基、直鎖状、分枝鎖状若しくは環状アルキレン基、又はそれらの組合せであることができる。アルアルキル基とは、置換アリール基であると定義される。

【0025】

好ましい具体例において、 R^4 及び R^5 は独立的に次の式1：

【化14】



式1

{ここで、 $R^8 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立的に水素、 $C_1 \sim C_{40}$ アルキル基、ハライド、ヘテロ原子又は40個までの炭素原子を有するヘテロ原子含有基であり、 $C_1 \sim C_{20}$ 直鎖状又は分枝鎖状アルキル基（好ましくはメチル、エチル、プロピル又はブチル基）であるのが好ましく、任意の2個のR基は環式基及び/又はヘテロ環式基を形成することもできる}で表わされる基である。上記環式基は、芳香族であることができる。好ましい具体例にお

10

20

30

40

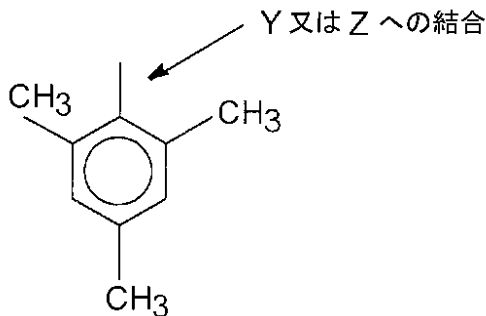
50

いて、 R^9 、 R^{10} 及び R^{12} は独立的にメチル、エチル、プロピル又はブチル基（すべての異性体を包含する）であり、好ましい具体例において、 R^9 、 R^{10} 及び R^{12} はメチルであり且つ R^8 及び R^{11} は水素である。

【0026】

特に好ましい具体例において、 R^4 及び R^5 は共に次の式2：

【化15】



10

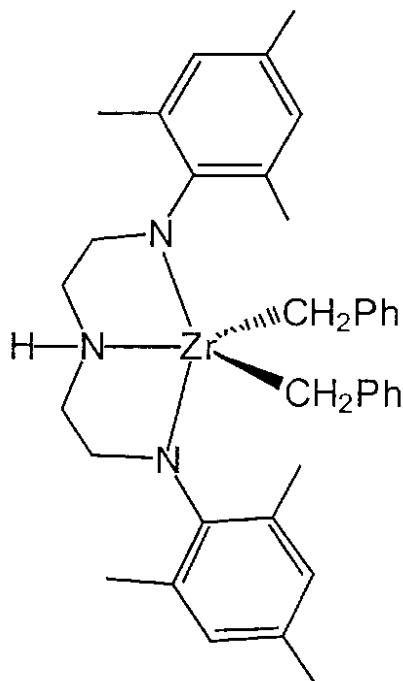
で表わされる基である。この具体例において、Mは第4族金属であり、ジルコニウム、チタン又はハフニウムであるのが好ましく、ジルコニウムであるのがより一層好ましく、L、Y及びZはそれぞれ窒素であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ $-CH_2-CH_2-$ であり、 R^3 は水素であり、 R^6 及び R^7 は存在しない。

20

【0027】

特に好ましい具体例において、第15族含有金属化合物は、次式：

【化16】



30

40

化合物 I

で表わされる。化合物Iにおいて、Phはフェニルである。

【0028】

本発明の第15族含有金属化合物は、当技術分野において周知の方法、例えばヨーロッパ特許公開第0893454A1号公報及び米国特許第5889128号明細書、並びに米国特許第5889128号明細書において引用されている文献に記載されたものによっ

50

て調製されるので、必要ならばこれらを参照されたい。1999年5月17日付け米国特許出願第09/312878号明細書には、担持されたビスアミド触媒を用いる気相又はスラリー相重合法が開示されているので、必要ならばこれも参照されたい。

【0029】

これらの化合物の好ましい直接合成は、中性リガンド（例えば式1又は2中のYZL又はYZL'）と式 M^nX_n （Mは第3～14族金属であり、nはMの酸化状態であり、各Xはアニオン性基、例えばハライドである）とを非配位性又は弱配位性溶媒、例えばエーテル、トルエン、キシレン、ベンゼン、塩化メチレン及びノ若しくはヘキサン又はその他の60以上の沸点を有する溶媒中で、約20～約150（好ましくは20～100）において、好ましくは24時間以上反応させ、次いでこの混合物を過剰量（例えば4当量以上）のアルキル化剤、例えばエーテル中の臭化メチルマグネシウムで処理することから成る。このマグネシウム塩は、濾過によって取り除かれ、金属錯体は標準的な技術によって単離される。

10

【0030】

1つの具体例において、第15族含有金属化合物は、中性リガンド（例えば式1又は2中のYZL又はYZL'）と式 M^nX_n （Mは第3～14族金属であり、nはMの酸化状態であり、各Xはアニオン性脱離基である）で表わされる化合物とを非配位性又は弱配位性溶媒中で、約20以上、好ましくは約20～100において反応させ、次いでこの混合物を過剰量のアルキル化剤で処理し、次いで金属錯体を回収することから成る方法によって調製される。好ましい具体例において、溶媒は60以上の沸点を有するもの、例えばトルエン、キシレン、ベンゼン及びノ又はヘキサンである。別の具体例において、溶媒はエーテル及びノ又は塩化メチレンから成り、いずれか一方が好ましい。

20

【0031】

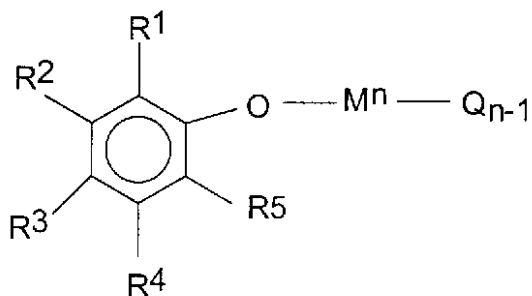
第15族含有金属化合物のさらなる情報については、オレフィンを重合するための活性剤と組み合わせられた遷移金属アミドを開示した三井石油化学工業のヨーロッパ特許公開第893454A1号公報を参照されたい。

【0032】

フェノキシド触媒

本発明の方法において用いることができる別の群の触媒には、次式：

【化17】

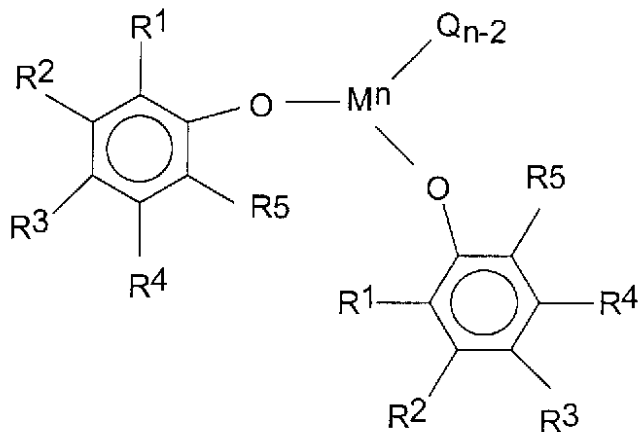


30

又は次式

【化18】

40



10

で表わされる1種以上の触媒が包含される。ここで、 R^1 は水素又は $C_4 \sim C_{100}$ 基（好ましくは第3級アルキル基）（好ましくは $C_4 \sim C_{20}$ アルキル基、好ましくは $C_4 \sim C_{20}$ 第3級アルキル基）（好ましくは中性 $C_4 \sim C_{100}$ 基）であって、Mに結合しても結合していなくてもよく、 $R^2 \sim R^5$ の内の少なくとも1つはヘテロ原子含有基であり、 $R^2 \sim R^5$ の残りのものは独立的に水素又は $C_1 \sim C_{100}$ 基（好ましくは $C_4 \sim C_{20}$ アルキル基）（好ましくはブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、イソヘキシル、オクチル、イソオクチル、デシル、ノニル又はドデシル）であって、 $R^2 \sim R^5$ の内のいずれかがMに結合

していても結合していなくてもよく、Oは酸素であり、Mは第3～10族遷移金属又はランタニド金属、好ましくは第4族金属、好ましくはTi、Zr又はHfであり、nは金属Mの原子価状態であり、2、3、4又は5であるのが好ましく、Qはアルキル、ハロゲン、ベンジル、アミド、カルボキシレート、カルバメート、チオレート、ヒドリド若しくはアルコキシド基、又はヘテロ原子含有基R（これは $R^1 \sim R^5$ のいずれであってもよい）への結合である。ヘテロ原子含有基は、任意のヘテロ原子又は炭素シリカ若しくは別のヘテロ原子に結合したヘテロ原子であってよい。好ましいヘテロ原子には、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、窒素、リン、砒素、錫、鉛、アンチモン、酸素、セレン、テルルが包含される。特に好ましいヘテロゲン誌には、窒素、酸素、リン及び硫黄が包含される。さらにより一層好ましいヘテロ原子には、酸素及び窒素が包含される。このヘテロ原子はそれ自体、フェノキシド環に直接結合することもでき、フェノキシド環に結合した別の原子に結合することもできる。ヘテロ原子含有基は、1個以上の同一又は異なるヘテロ原子を含有することができる。好ましいヘテロ原子基には、イミン、アミン、オキシド、ホスフィン、エーテル、ケテン、オキサゾリン類ヘテロ環、オキサゾリン、チオエーテル等が包含される。特に好ましいヘテロ原子基には、イミン類が包含される。任意の2個の隣接したR基が環構造、好ましくは5員又は6員環を形成することもできる。同様に、R基は多環構造を形成することもできる。1つの具体例において、どの2個以上のR基も5員環を形成しない。

20

30

【0033】

これらのフェノキシド触媒は、活性剤で活性化することができ、この活性剤には、アルキルアルミニウム化合物（例えばジエチルアルミニウムクロリド）、アルモキサン、変性アルモキサン、非配位アニオン、非配位第13族金属又はメタロイドアニオン、ボラン類、ホウ酸塩等が包含される。活性剤についてのさらなる情報については、下記の「活性剤」の項を参照されたい。

40

【0034】

本発明はまた、ヨーロッパ特許公開第874005A1号公報に開示された触媒を用いて実施することができる。必要ならばこれを参照されたい。

【0035】

活性剤

ここに記載される触媒、好ましくは第15族金属化合物及び/又はフェノキシド触媒は

50

、1種以上の活性剤と組み合わせてオレフィン重合触媒系を形成させるのが好ましい。好ましい活性剤には、アルキルアルミニウム化合物（例えばジエチルアルミニウムクロリド）、アルモキサン、変性アルモキサン、非配位アニオン、非配位第13族金属又はメタロイドアニオン、ボラン類、ホウ酸塩等が包含される。活性剤としてアルモキサン若しくは変性アルモキサンを用いること、並びに/又は中性若しくはイオン性の電離性活性剤、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)ホウ素若しくはトリスペルフルオロフェニルホウ素メタロイド前駆体(中性メタロセン化合物をイオン化するもの)を用いることも、本発明の範囲内である。その他の有用な化合物には、トリフェニルホウ素、トリエチルホウ素、トリ-n-ブチルアンモニウムテトラエチルボレート、トリアリールボラン等が包含される。その他の有用な化合物には、アルミン酸塩も同様に包含される。

10

【0036】

1つの具体例において、変性アルモキサンを触媒と組み合わせて触媒系を形成させる。好ましい具体例においては、MMAO3A(ヘプタン中の変性メチルアルモキサンで、Akzo Chemicals社よりModified Methylalumoxane type 3Aの商品名で商品として入手でき、米国特許第5041584号で権利保護されている)を第1及び第2の金属化合物と組み合わせて触媒系を形成させる。また、MMAO-4及びMMAO-12を用いることもできる。

【0037】

アルモキサン及び変性アルモキサンを調製するための方法には非常に様々なものがあり、その非限定的な例は、米国特許第4665208号、同第4952540号、同第5091352号、同第5206199号、同第5204419号、同第4874734号、同第4924018号、同第4908463号、同第4968827号、同第5308815号、同第5329032号、同第5248801号、同第5235081号、同第5157137号、同第5103031号、同第5391793号、同第5391529号、同第5041584号、同第5693838号、同第5731253号、同第5041584号及び同第5731451号の各明細書並びにヨーロッパ特許公開第0561476A号、同第0279586B1号及び同第0594218A号の各公報並びに国際公開WO94/10180号パンフレットに記載されている。

20

【0038】

電離性化合物は、活性プロトンを含むものであることもでき、電離性化合物の残りのイオンと会合ししかしその残りのイオンと配位結合しない又はごく弱く配位結合しただけのその他のあるカチオンを含むものであることもできる。かかる化合物及び類似物は、ヨーロッパ特許公開第0570982A号、同第0520732A号、同第0495375A号、同第0426637A号、同第500944A号、同第0277003A号及び同第0277004号の各公報、並びに米国特許第5153157号、同第5198401号、同第5066741号、同第5206197号、同第5241025号、同第5387568号、同第5384299号、同第5502124号及び同第5643847号の各明細書に記載されているので、必要ならばこれらを参照されたい。その他の活性剤には、トリス(2, 2', 2''-ノナフルオロビフェニル)フルオロアルミネートのよ

30

40

【0039】

2つの異なる触媒を用いる場合、第1の触媒化合物と第2の触媒化合物とは、1:1000~1000:1のモル比で組み合わせることができ、1:99~99:1のモル比で組み合わせるのが好ましく、10:90~90:10のモル比で組み合わせるのがもっと好ましく、20:80~80:20のモル比で組み合わせるのがより一層好ましく、30

50

: 70 ~ 70 : 30 で組み合わせるのがさらにより一層好ましく、40 : 60 ~ 60 : 40 のモル比で組み合わせるのがさらにより一層好ましい。選択される比は、所望の最終製品及び/又は活性化方法に依存するであろう。どの比が所望のポリマーを得るのに最良かを定めるための1つの実用的な方法は、1 : 1 の比から初めて、製造される生成物における所望の特性を測定し、それに応じて比を調節するものである。

【0040】

ある具体例においては、上記の1種以上の金属触媒化合物を粗大リガンドメタロセン化合物(上に列挙した活性剤で活性化したもの)と組み合わせ用いることができる。

【0041】

粗大リガンドメタロセンタイプの化合物

粗大リガンドメタロセンタイプの化合物(以下、メタロセンとも称する)もまた、本発明の実施において有用であり得る。

【0042】

一般的に、粗大リガンドメタロセンタイプの化合物には、少なくとも1個の金属原子に結合した粗大リガンドを1個以上有する半又は全サンドイッチ化合物が包含される。典型的な粗大リガンドメタロセンタイプの化合物は一般的に、1個以上の粗大リガンド及び1個以上の脱離基を少なくとも1個の金属原子に結合した形で含有するものと記載される。1つの好ましい具体例においては、少なくとも1個の粗大リガンドは、金属原子に対して - 結合したものであり、金属原子に対して ⁵ - 結合したものであるのがより一層好ましい。

【0043】

粗大リガンドは一般的に1個以上の開いた、非環状の若しくは縮合した環若しくは環系又はそれらの組合せによって表わされる。これらの粗大リガンド(好ましくは環又は環系)は、元素周期表第13 ~ 16族原子から選択される原子から成るのが典型的であり、これらの原子は、炭素、窒素、酸素、ケイ素、硫黄、リン、ゲルマニウム、ホウ素及びアルミニウム又はそれらの組合せより成る群から選択されるのが好ましい。前記環又は環系は、炭素原子から成るもの、例えばシクロペンタジエニルリガンド若しくはシクロペンタジエニルタイプのリガンド構造、又はペンタジエン、シクロオクタテトラエンジイル若しくはイミドリリガンドのようなその他の類似の官能性リガンド構造(これらに限定されるものではない)のものであるのが特に好ましい。金属原子は、元素周期表の第3 ~ 15族及びランタニド又はアクチニド系から選択されるのが好ましい。この金属は、第4 ~ 12族からの遷移金属であるのが好ましく、第4、5及び6族からの遷移金属であるのがより一層好ましく、この遷移金属は、第4族からのものであるのが特に好ましい。

【0044】

1つの具体例において、粗大リガンドメタロセンタイプの触媒化合物は、次式:



で表わされるものである。ここで、Mは元素周期表からの金属原子であり、元素周期表の第3 ~ 12族金属又はランタニド若しくはアクチニド群のものであり、Mは第4、5又は6族遷移金属であるのが好ましく、Mは第4族遷移金属であるのがより一層好ましく、Mはジルコニウム、ハフニウム又はチタンであるのがさらにより一層好ましい。粗大リガンド L^A 及び L^B は、開いた、非環状の又は縮合した環又は環系であり、非置換の又は置換されたシクロペンタジエニルリガンド又はシクロペンタジエニルタイプのリガンド、ヘテロ原子置換及び/又はヘテロ原子含有シクロペンタジエニルタイプのリガンドを包含する任意の補助リガンド系である。粗大リガンドの非限定的な例には、シクロペンタジエニルリガンド、シクロペンタフェナントレニルリガンド、インデニルリガンド、ベンズインデニルリガンド、フルオレニルリガンド、オクタヒドロフルオレニルリガンド、シクロオクタテトラエンジイルリガンド、シクロペンタシクロドデセンリガンド、アゼニルリガンド、アズレンリガンド、ペンタレンリガンド、ホスホイールリガンド、ホスフィンイミン(国際公開WO99/40125号パンフレット)、ピロリルリガンド、ピロゾリルリガンド、カルバゾリルリガンド、ボラベンゼンリガンド等(それらの水素化体、例えば

10

20

30

40

50

テトラヒドロインデニルリガンドを含む)が包含される。1つの具体例において、 L^A 及び L^B は、Mに対して 1 - 結合することができる任意のその他のリガンド構造であることができ、Mに対して 3 - 結合することができる任意のその他のリガンド構造であるのが好ましく、5 - 結合することができる任意のその他のリガンド構造であるのが特に好ましい。さらに別の具体例において、 L^A 又は L^B の原子分子量(MW)は60 amuを超え、65 amuより大きいのが好ましい。別の具体例において、 L^A 及び L^B は1個以上のヘテロ原子、例えば窒素、ケイ素、ホウ素、ゲルマニウム、硫黄及びリンを、炭素原子と組み合わせて含んで、開いた、非環状の又は好ましくは縮合した環又は環系、例えばヘテロシクロペンタジエニル補助リガンドを形成することもできる。他の粗大リガンド L^A 及び L^B は、粗大アミド、ホスフィド、アルコキシド、アリーロキシド、イミド、カルボリド、ポロリド、ポルフィリン、フタロシアニン、コリン及びその他のポリアゾマクロサイクルが包含されるが、これらに限定されるものではない。独立的に、各 L^A 及び L^B はMに結合した同一の又は異なるタイプの粗大リガンドであることができる。式(III)の1つの具体例においては、 L^A 又は L^B の一方だけが存在する。

【0045】

独立的に、 L^A 及び L^B はそれぞれ置換されていなくてもよく、置換基Rの組合せで置換されていてもよい。置換基Rの非限定的な例には、水素、直鎖状若しくは分枝鎖状アルキル基、若しくはアルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、又はアリール基、アシル基、アローイル基、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、カルバモイル基、アルキル - 若しくはジアルキルカルバモイル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アローイルアミノ基、直鎖状、分枝鎖状若しくは環状アルキレン基、又はそれらの組合せから選択される1つ以上の基が包含される。好ましい具体例において、置換基Rは50個までの水素以外の原子、好ましくは1~30個の炭素原子を有し、これはハロゲン又はヘテロ原子等に置き換えられていてもよい。アルキル置換基Rの非限定的な例には、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、ベンジル又はフェニル基等(それらのすべての異性体、例えばt-ブチル、イソプロピル等を含む)が包含される。その他のヒドロカルビル基には、フルオルメチル、フルオルエチル、ジフルオルエチル、ヨードプロピル、ブロムヘキシル、クロルベンジル及びヒドロカルビル置換有機メタロイド基(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等を含む)；並びにハロカルビル置換有機メタロイド基(トリス(トリフルオルメチル)シリル、メチルビス(ジフルオルメチル)シリル)、ブロムメチルジメチルゲルミル等を含む)；並びに二置換ホウ素基(例えばジメチルホウ素を含む)；並びに二置換プニクトゲン基(ジメチルアミン、ジメチルホスフィン、ジフェニルアミン、メチルフェニルホスフィンを含む)、カルコゲン基(メトキシ、エトキシ、プロポキシ、フェノキシ、メチルスルフィド及びエチルスルフィドを含む)が包含される。非水素置換基Rには、炭素、ケイ素、ホウ素、アルミニウム、窒素、リン、酸素、錫、硫黄、ゲルマニウム等の原子が包含され、オレフィンが包含され、これにはオレフィン性不飽和置換基(ビニルを末端基とするリガンド、例えば3-ブテニル、2-プロペニル、5-ヘキセニル等)が包含される。また、少なくとも2個のR基、好ましくは2個の隣接したR基が一緒になって、炭素、窒素、酸素、リン、ケイ素、ゲルマニウム、アルミニウム、ホウ素又はそれらの組合せから選択される3~30個の原子を有する環構造を形成することもある。また、1-ブタニルのような置換基R基は金属Mに対して炭素結合を形成することもできる。

【0046】

金属Mには、少なくとも1個の脱離基Qのようなその他のリガンドも結合することができる。1つの具体例において、QはMに対する結合を有する一アニオン性の不安定なリガンドである。金属の酸化状態に応じて、nの値は、上記式(III)が中性の粗大リガンドメタロセンタイプの触媒化合物を表わすように、0、1又は2となる。

【0047】

Qリガンドの非限定的な例には、弱塩基、例えばアミン、ホスフィン、エーテル類、カ

10

20

30

40

50

ルボキシレート、ジエン、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、ヒドリド若しくはハロゲン等又はそれらの組合せが包含される。別の具体例においては、2個以上のQが縮合環又は環系の一部を構成する。Qリガンドのその他の例には、上記のようなRについての置換基が包含され、シクロブチル、シクロヘキシル、ヘプチル、トリル、トリフルオルメチル、テトラメチレン、ペンタメチレン、メチリデン、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、フェノキシ、ビス(N-メチルアニリド)、ジメチルアミド、ジメチルホスフィド基等が包含される。

【0048】

2個のL基は以下に規定するように基Aによって一緒になって橋渡しされることもできる。

【0049】

1つの具体例において、本発明の粗大リガンドメタロセンタイプの触媒化合物には、式(III)において L^A 及び L^B が少なくとも1個の橋渡し基Aによって互いに橋渡しされたものが包含され、例えばその式は次のように表わされる。



【0050】

式(IV)で表わされるこれらの橋渡し化合物は、橋渡しされた粗大リガンドメタロセンタイプ触媒化合物と称される。 L^A 、 L^B 、M、Q及びnは上で定義したとおりである。橋渡し基Aの非限定的な例には、少なくとも1個の第13～16族原子、例えば炭素、酸素、窒素、ケイ素、アルミニウム、ホウ素、ゲルマニウム及び錫原子又はそれらの組合せ内の少なくとも1つ(これらに限定されるものではない)を含有する橋渡し基(しばしば二価部分と称される)が包含される。橋渡し基Aは、炭素、ケイ素又はゲルマニウム原子を含有するものであるのが好ましく、少なくとも1個のケイ素原子又は少なくとも1個の炭素原子を含有するものであるのが特に好ましい。橋渡し基Aはまた、上で定義したような置換基Rを含有することもでき、これにはハロゲン及び鉄が包含される。橋渡し基Aの非限定的な例は、 R'_2C 、 R'_2Si 、 $R'_2SiR'_2Si$ 、 R'_2Ge 、 R'_2P で表わすことができ、ここで、 R' は独立的にヒドリド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ハロカルビル、置換ハロカルビル、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、二置換ホウ素、二置換プニクトゲン、置換カルコゲン又はハロゲンである基であり、また、2個以上の R' が一緒になって環又は環系を形成することもできる。1つの具体例において、式(IV)の橋渡しされた粗大リガンドメタロセンタイプ触媒化合物は、2個以上の橋渡し基Aを有する(ヨーロッパ特許公開第664301B1号公報)。

【0051】

1つの具体例において、粗大リガンドメタロセンタイプ触媒化合物は、式(III)及び(IV)の粗大リガンド L^A 及び L^B 上のR置換基がそれぞれの粗大リガンド上について同じ数又は異なる数の置換基で置換されたものである。別の具体例において、式(III)及び(IV)の粗大リガンド L^A 及び L^B は、互いに異なるものである。

【0052】

本発明において有用なその他の粗大リガンドメタロセンタイプ触媒化合物及び触媒系には、以下のものに記載されたものが包含され得る：米国特許第5064802号、同第5145819号、同第5149819号、同第5243001号、同第5239022号、同第5276208号、同第5296434号、同第5321106号、同第5329031号、同第5304614号、同第5677401号、同第5723398号、同第5753578号、同第5854363号、同第5856547号、同第5858903号、同第5859158号、同第5900517号及び同第5939503号の各明細書、並びに国際公開WO93/08221号、同WO93/08199号、同WO95/07140号、同WO98/11144号、同WO98/41530号、同WO98/41529号、同WO98/46650号、同WO99/02540及び同WO99/14221号の各パンフレット並びにヨーロッパ特許公開第0578838A号、同第0638595A号、同第0513380B号、同第0816372A1号、同第0839834

10

20

30

40

50

A 2号、同第0632819B1号、同第0748821B1号及び同第0757996B1号公報。必要ならばこれらを参照されたい。

【0053】

1つの具体例において、本発明において有用な粗大リガンドメタロセンタイプ触媒化合物は、橋渡しヘテロ原子、モノ粗大リガンドメタロセンタイプ触媒化合物を包含する。これらのタイプの触媒及び触媒系は、例えば国際公開WO92/00333号、同WO94/07928号、同WO91/04257号、同WO94/03506号、同WO96/00244号、同WO97/15602号及び同WO99/20637号の各パンフレット並びに米国特許第5057475号、同第5096867号、同第5055438号、同第5198401号、同第5227440号及び同第5264405号の各明細書並びにヨーロッパ特許公開第0420436A号公報に記載されているので、必要ならばこれらを参照されたい。

10

【0054】

この具体例において、粗大リガンドメタロセンタイプの触媒化合物は、次式によって表わされる。



(ここで、Mは元素周期表第3～16族金属原子又はアクチニド及びランタニド群から選択される金属であり、第4～12族遷移金属であるのが好ましく、第4、5又は6族遷移金属であるのがより一層好ましく、任意の酸化状態の第4族遷移金属であるのが特に好ましく、チタンであるのが特に好ましく、

20

L^C はMに結合した置換又は非置換粗大リガンドであり、
 JはMに結合し、
 AはM及びJに結合し、
 Jはヘテロ原子補助リガンドであり、
 Aは橋渡し基であり、
 Qは一価アニオン性リガンドであり、
 nは整数0、1又は2である。)

上記の式(V)において、 L^C 、A及びJは縮合環系を形成する。1つの具体例において、式(V)の L^C は L^A について上で定義した通りであり、式(V)のA、M及びQは式(III)において上で定義した通りである。

30

【0055】

式(V)において、Jはヘテロ原子含有リガンドであり、ここでJは元素周期表第15族からの配位数3の元素又は第16族からの配位数2の元素である。Jは、窒素、リン、酸素又は硫黄原子を含有するのが好ましく、窒素が特に好ましい。

【0056】

本発明の1つの具体例において、粗大リガンドメタロセンタイプ触媒化合物は、粗大リガンド、環又は環系が1個以上のヘテロ原子又はそれらの組合せを含むヘテロ環式リガンド錯体である。ヘテロ原子の非限定的な例には、第13～16族元素が包含され、窒素、ホウ素、硫黄、酸素、アルミニウム、ケイ素、リン及び錫が好ましい。これらの粗大リガンドメタロセンタイプ触媒化合物の例は、国際公開WO96/33202号、同WO96/34021号、同WO97/17379号及び同WO98/22486号並びにヨーロッパ特許公開0874005A1号公報並びに米国特許第5637660号、同第5539124号、同第5554775号、同第5756611号、同第5233049号、同第5744417号及び同第5856258号の各明細書に記載されているので、必要ならばこれらを参照されたい。

40

【0057】

1つの具体例において、粗大リガンドメタロセンタイプ触媒化合物は、1998年6月23日付け米国特許出願第09/103620号明細書に記載されたもののような、ピリジン又はキノリン部分を含有する二座リガンドを基とする遷移金属触媒と称される錯体である。必要ならばこの特許出願明細書を参照されたい。別の好ましい具体例において、粗

50

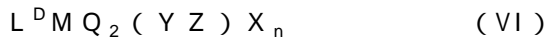
大リガンドメタロセンタイプ触媒化合物は、国際公開WO 99 / 0 1 4 8 1号及びWO 98 / 4 2 6 6 4号の各パンフレットに記載されたものであり、必要ならばこれらを参照されたい。

【 0 0 5 8 】

好ましい具体例において、粗大リガンドメタロセンタイプ触媒化合物は、米国特許第 5 2 7 7 5 2号及び同第 5 7 4 7 4 0 6号の各明細書並びにヨーロッパ特許公開第 0 7 3 5 0 5 7 B 1号公報に記載されたもののような、金属（好ましくは遷移金属）、粗大リガンド（好ましくは置換又は非置換 結合リガンド）及び1種以上のヘテロアリル部分の錯体である。必要ならば上記刊行物を参照されたい。

【 0 0 5 9 】

特に好ましい具体例において、もう一方の金属化合物、即ち第2の金属化合物は、次式：



（ここで、Mは第13～16族金属、好ましくは第4～12族遷移金属、特に好ましくは第4、5又は6族遷移金属であり、

L^D はMに結合した粗大リガンドであり、

各Qは独立的にMに結合し、

$Q_2 (Y Z)$ はリガンド、好ましくは単一装填多座リガンドを形成し、

A又はQはこれもMに結合した一価アニオン性リガンドであり、

Xはnが2である場合には一価アニオン基であり、nが1である場合には二価アニオン基であり、

nは1又は2である）

で表わされる粗大リガンドメタロセンタイプ触媒化合物である。

【 0 0 6 0 】

式(VI)において、L及びMは式(III)について上で定義した通りである。Qは式(II)について上で定義した通りであり、-O-、-NR-、-CR₂-及び-S-より成る群から選択されるのが好ましく、YはC又はSであり、Zは-OR-、-NR₂-、-CR₃-、-SR、-SiR₃、-PR₂、-H及び置換又は非置換アリアル基より成る群から選択され、但しQが-NR-である時にはZは-OR-、-NR₂-、-SR、-SiR₃、-PR₂及びHより成る群の1つから選択され、Rは炭素、ケイ素、窒素、酸素及び/又はリンを含有する基から選択され、好ましくはRは1～20個の炭素原子を有する炭化水素基、特に好ましくはアルキル、シクロアルキル又はアリアル基であり、nは1～4の整数、好ましくは1又は2であり、Xはnが2である場合には一価アニオン基、nが1である場合には二価アニオン基であり、好ましくはXはカルバメート、カルボキシレート又はQ、Y及びZの組合せによって記載されるその他のヘテロアリル部分である。

【 0 0 6 1 】

噴霧乾燥

金属化合物及び/又は活性剤は次いで好ましくは粒状充填剤材料と一緒にされ、次いで噴霧乾燥されて、好ましくは易流動性粉末を形成する。

【 0 0 6 2 】

噴霧乾燥は、当技術分野において周知の任意の手段によることができる。ヨーロッパ特許公開第 0 6 6 8 2 9 5 B 1号公報、米国特許第 5 6 7 4 7 9 5号明細書及び同第 5 6 7 2 6 6 9号明細書を参照されたい。これらは特に担持された触媒の噴霧乾燥を記載している。一般的に、金属触媒化合物及び活性剤を溶液状にし、それらを反応させ、次いでシリカ又はCabosil（商品名）のような充填剤材料を添加し、次いでその溶液を高圧においてノズルを通すことによって触媒を噴霧乾燥することができる。触媒は表面上に吹き付けることもでき、液滴が空中で乾燥するように噴霧することもできる。一般的に採用される方法は、シリカをトルエン中に分散させ、活性剤溶液中で攪拌し、次いで触媒前駆体溶液中で攪拌するものである。典型的なスラリー濃度は約5～8重量%である。この処方物は、噴霧乾燥する前に懸濁液として保つためには穏やかに攪拌し又は手で振り混ぜることによ

10

20

30

40

50

って、30分ほどの長さの時間の間スラリーとしてあることができる。1つの好ましい具体例において、乾燥材料の構成は、活性剤（好ましくはアルモキサン）約40～50重量%、SiO₂50～60重量%及び金属触媒化合物約2重量%までである。

【0063】

簡単な金属触媒化合物混合物については、2種以上の金属触媒化合物を最後の工程において所望の比で一緒に添加することができる。別の具体例においては、もっと複雑な手順も可能であり、例えば第1の金属触媒化合物を活性剤/充填剤混合物に特定の反応時間tの間添加し、次いで第2の金属触媒化合物溶液を添加して別の特定時間xの間混合し、その後混合物と一緒に噴霧する。最後に、第1の金属触媒化合物を添加する前に活性剤/充填剤混合物中に約10容量%の1-ヘキセンのような別の添加剤を存在させることができる。

10

【0064】

別の具体例においては、粗大リガンドメタロセンタイプ化合物及び随意としての活性剤を本発明の噴霧乾燥させた触媒と一緒にし、次いで反応器中に導入することができる。

【0065】

別の具体例においては、混合物にバインダーが添加される。これらは粒子の形態を改善する、即ち粒子寸法分布を狭くし、粒子の多孔度を低くし、アルモキサンの量を減らすことを可能にする手段として添加することができ、これは「バインダー」としての働きをする。

【0066】

20

本発明の重合プロセス

上に記載した触媒及び触媒系は、本発明の重合法で使用するのに好適である。本発明の重合法は、溶液、気相若しくはスラリー相重合法又はそれらの組み合わせ、最も好ましくは気相又はスラリー相重合法を包含する。

【0067】

1つの具体例では、本発明は、2～30個の炭素原子、好ましくは2～12個の炭素原子、そしてより好ましくは2～8個の炭素原子を有する1種又はそれ以上の単量体の重合を含めたスラリー若しくは気相重合又は共重合反応に向けられている。本発明は、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、3-メチルペンテン-1、3,5,5-トリメチルヘキセン-1及び環状オレフィンのうちの1種又はそれ以上のオレフィン単量体又はこれらの組み合わせの重合を含めた共重合反応に特によく適合する。他の単量体としては、ビニル単量体、ジエンの如きジオレフィン、ポリエン、ノルボルネン、ノルボルナジエン単量体を挙げることができる。好ましくは、エチレンの共重合体が製造されるが、この場合には共単量体は、4～15個の炭素原子、好ましくは4～12個の炭素原子、より好ましくは4～8個の炭素原子そして最も好ましくは4～7個の炭素原子を有する少なくとも1種のオレフィンである。別の具体例では、ここに記載した発明を使用して、WO98/37107に開示されるgem-二置換オレフィンを重合又は共重合させることができる。

30

【0068】

他の具体例では、エチレン又はプロピレンが少なくとも2種の異なる共単量体と重合されて三元重合体を生成する。好ましい共単量体は、4～10個の炭素原子、より好ましくは4～8個の炭素原子を有するオレフィン単量体と、随意成分としての少なくとも1種のジエン単量体との組み合わせである。好ましい三元重合体としては、エチレン/ブテン-1/ヘキセン-1、エチレン/プロピレン/ブテン-1、プロピレン/エチレン/ヘキセン-1、エチレン/プロピレン/ノルボルネンなどの如き組み合わせが挙げられる。

40

【0069】

特に好ましい具体例では、本発明の方法は、エチレンと4～8個の炭素原子好ましくは4～7個の炭素原子を有する少なくとも1種の共単量体との重合に関する。特に、共単量体は、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1及びオクテン-1であり、そ

50

して最も好ましいのがヘキセン - 1 及びノ又はブテン - 1 である。

【0070】

典型的には、気相重合法では連続サイクルが用いられるが、この場合には反応器系のサイクルの1つの部分において循環ガス流れ（再循環流れ又は流動化用媒体としても知られる）が反応器において重合熱によって加熱される。この熱は、サイクルの他の部分において反応器の外部にある冷却系によって再循環組成物から除去される。一般には、重合体を製造するための気相流動床法では、1種又はそれ以上の単量体を含有するガス状流れが触媒の存在下に反応条件下で流動床を連続的に循環される。ガス状流れは流動床から抜き出され、そして反応器に再循環して戻される。同時に、反応器から重合体生成物が抜き出され、そして重合した単量体を置き換えるために新鮮な単量体に加えられる（例えば、米国特許4543399、4588790、5028670、5317036、5352749、5405922、5436304、5453471、5462999、5616661及び5668228を参照されたい）。

10

【0071】

気相法での反応器圧は、約10 psig (69 kPa) ~ 約500 psig (3,448 kPa)、好ましくは約100 psig (670 kPa) ~ 約400 psig (2,759 kPa) の範囲内、より好ましくは約200 psig (1,379 kPa) ~ 約400 psig (2,759 kPa) の範囲内、そしてより好ましくは約250 psig (1,724 kPa) ~ 約350 psig (2,414 kPa) の範囲内を変動することができる。

20

【0072】

気相法における反応器温度は、約30 ~ 約120、好ましくは約60 ~ 約115、より好ましくは約70 ~ 約110 の範囲内、そして最も好ましくは約70 ~ 約95 の範囲内を変動することができる。

【0073】

触媒又は触媒系の生産性は、主単量体の分圧によって影響を受ける。主単量体であるエチレン又はプロピレン好ましくはエチレンの好ましいモル%は約25 ~ 90モル%であり、そしてその単量体の分圧は約75 psia (517 kPa) ~ 約300 psia (2069 kPa) の範囲内である（これらは、気相重合法における典型的な条件である）。

30

【0074】

好ましい具体例では、本発明で使用される反応器及び本発明の方法は、500ポンド/hr (227 Kg/hr) ~ 約200,000ポンド/hr (90,900 Kg/hr) 又はそれ以上の重合体、好ましくは1,000ポンド/hr (455 Kg/hr) ~、より好ましくは10,000ポンド/hr (4,540 Kg/hr) ~、より一層好ましくは25,000ポンド/hr (11,300 Kg/hr) ~、なおより一層好ましくは35,000ポンド/hr (15,900 Kg/hr) ~、更になお一層好ましくは50,000ポンド/hr (22,700 Kg/hr) ~、そして最も好ましくは65,000ポンド/hr (29,000 Kg/hr) ~ 100,000ポンド/hr (45,500 Kg/hr) の重合体を製造することができる。

40

【0075】

本発明の方法によって使用することが意図される他の気相法としては、米国特許5627242、5665818及び5677375、並びにヨーロッパ公開EP-A-0794200、EP-A-0802202及びEP-B-634421に記載されるものが挙げられるので、必要ならばこれらの公報を参照されたい。

【0076】

スラリー重合法では、一般には、約1 ~ 約50気圧及びそれ以上さえの範囲内の圧力、並びに0 ~ 約120 の範囲内の温度が使用される。スラリー重合では、液状重合希釈剤媒体中において固体粒状重合体の懸濁液が形成され、そして、これにエチレン及び共単量体そしてしばしば水素が触媒と一緒に添加される。反応器から希釈剤を含む懸濁液が断続的に又は連続的に取り出され、ここで重合体から揮発性成分が分離され、そして随意の

50

蒸留後に反応器に再循環される。重合媒体中に使用される液状希釈剤は、典型的には、3～7個の炭素原子を有するアルカン、好ましくは分岐アルカンである。使用される媒体は、重合条件下に液状で且つ比較的不活性であるべきである。プロパン媒体を使用する場合には、プロセスは、反応希釈剤の臨界温度及び圧力よりも上で操作されなければならない。好ましくは、ヘキサン又はイソブタン媒体が使用される。

【0077】

1つの具体例では、本発明の好ましい重合技術は、粒子形態重合法、又は温度を重合体が溶液状態になるときの温度よりも低く保つスラリー法と称される。かかる技術は斯界において周知であり、そして例えば米国特許3248179に記載されているので、必要ならばそれを参照されたい。粒子形態重合法における好ましい温度は、約185°F(85)～約230°F(110)の範囲内である。スラリー法のための2つの好ましい重合法は、ループ反応器を使用するもの、及び複数の攪拌機付反応器を連続、平行又はそれらの組み合わせで使用するものが挙げられる。限定するものではないが、スラリー法の例としては、連続ループ又は攪拌機付タンク法が挙げられる。また、スラリー法の他の例については米国特許4613483に記載されているので、必要ならばそれを参照されたい。

10

【0078】

他の具体例では、スラリー法は、ループ反応器において連続的に実施される。触媒は、イソブタン中のスラリーとして又は乾燥したさらさらの粉末として反応器のループに定期的に注入される。このループ自体は、単量体及び共単量体を含有するイソブタンの希釈剤中における生長する重合体粒子の循環スラリーで充填されている。随意成分として、水素を分子量調節剤として加えることができる。反応器は、所望の重合体密度に依存して、約525psig～625psig(3,620kPa～4,309kPa)の圧力及び約140°F～約220°F(約60～104)の範囲内の温度に維持される。反応熱はループ壁を経て除去される。というのは、反応器の多くは二重ジャケットパイプの形態にあるからである。スラリーは、イソブタン希釈剤並びにすべての未反応単量体及び共単量体の除去のために反応器を規則的な間隔で又は連続に出て加熱した低压フラッシュ容器、回転式乾燥器及び窒素パージ塔に順次送られる。次いで、得られた炭化水素不含粉末は、種々の用途で使用するために配合される。

20

【0079】

1つの具体例では、本発明のスラリー法で使用する反応器及び本発明の方法は、2,000ポンド/hr(907Kg/hr)以上、好ましくは5,000ポンド/hr(2,268Kg/hr)以上、そして最も好ましくは10,000ポンド/hr(4,540Kg/hr)以上の重合体を製造することができる。他の具体例では、本発明の方法で使用するスラリー反応器は、15,000ポンド/hr(6,804Kg/hr)～、好ましくは25,000ポンド/hr(11,340Kg/hr)～約100,000ポンド/hr(45,500Kg/hr)の重合体を製造することができる。

30

【0080】

本発明のスラリー法における他の具体例では、全反応器圧は、400psig(2,758kPa)～800psig(5,516kPa)、好ましくは450psig(3,103kPa)～約700psig(4,827kPa)、より好ましくは500psig(3,448kPa)～約650psig(4,482kPa)、そして最も好ましくは約525psig(3,620kPa)～625psig(4,309kPa)の範囲内である。

40

【0081】

本発明のスラリー法における更に他の具体例では、反応器の液状媒体中のエチレンの濃度は、約1～10重量%、好ましくは約2～約7重量%、より好ましくは約2.5～約6重量%、そして最も好ましくは約3～約6重量%の範囲内である。

【0082】

本発明の好ましい方法は、その方法、好ましくは、スラリー又は気相法をトリエチルア

50

ルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム及びトリ - n - ヘキシルアルミニウム、並びにジエチルアルミニウムクロリド、ジブチル錫などのようなスカベンジャーの不在下に又はいかなるスカベンジャーも本質上含めずに操作する場合である。この好ましい方法は、PCT公開WO96/08520、及び米国特許5712352に記載されているので、必要ならばそれらを参照されたい。

【0083】

他の好ましい具体例では、触媒のうちの1種又は全部が触媒、担体及びステアリン酸金属の重量を基にして10重量%までそして好ましくは2~3重量%のステアリン酸金属(好ましくはステアリン酸アルミニウム、より好ましくはアルミニウムジステアレート)と組み合わせられる。別の具体例では、ステアリン酸金属の溶液が反応器に供給される。他の具体例では、ステアリン酸金属は触媒と混合され、そして反応器に別々に供給される。これらの化学剤は触媒と混合させることができ、又は、触媒系若しくはその成分を含む又は含まない溶液で反応器に供給されることもできる。

10

【0084】

好ましい具体例では、回収されるポリオレフィン、典型的には、ASTM D-1238、Condition Eによって190で測定して3000g/10分又はそれ以下のメルトインデックスを有する。好ましい具体例では、ポリオレフィンはエチレン単独重合体又は共重合体である。フィルム、成型品などの如きある種の用途に対して好ましい具体例では、100g/10分又はそれ以下のメルトインデックスが好ましい。いくらかのフィルム及び成型品では、10g/10分のメルトインデックスが好ましい。好ましい具体例では、製造される重合体は200,000ダルトン又はそれ以上の分子量を有する。

20

【0085】

好ましい具体例では、先に記載した触媒系を使用して、0.88~0.970g/cm³の密度(ASTM 2839によって測定して)、及び1.0g以下/10分又はそれ以下のメルトインデックス(ASTM D-1238、Condition E、190によって測定して)を有する高密度ポリエチレンが作られる。0.01~10dg/分のメルトインデックスを有するポリエチレンが製造されるのが好ましい。いくつかの具体例では0.915~0.940g/cm³の密度が好ましく、そして他の具体例では0.930~0.960g/cm³の密度が好ましい。

30

【0086】

ポリオレフィンは、次いで、フィルム、成形品、シート、ワイヤ及びケーブル被覆などに作ることができる。フィルムは、押出、共押出、積層、吹込及び流延を含めた斯界に知られた慣用技術のうちのいずれかによって形成することができる。また、フィルムはフラットフィルム又はチューブラー法によって得ることができ、次いでフィルムの平面において単軸方向で又は2つの互いに垂直の方向で同じ又は異なる程度に配向させることができる。配向は両方の方向において同じ程度にすることができ、又は異なる程度にしてもよい。重合体をフィルムに成形するための特に好ましい方法としては、吹込又は流延フィルムラインでの押出又は共押出が挙げられる。

【0087】

製造されたフィルムは、スリップ剤、粘着防止剤、酸化防止剤、顔料、充填剤、防曇剤、UV安定剤、帯電防止剤、重合体加工助剤、中和剤、滑剤、界面活性剤、顔料、染料及び核剤の如き添加剤を更に含有することができる。好ましい添加剤としては、二酸化珪素、合成シリカ、二酸化チタン、ポリジメチルシロキサン、炭酸カルシウム、ステアリン酸金属、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、タルク、BaSO₄、珪藻土、ワックス、カーボンブラック、難燃剤、低分子量樹脂、炭化水素樹脂、ガラスビーズなどが挙げられる。これらの添加剤は、0.001重量%~10重量%の如き斯界に周知の典型的に有効な量で存在させることができる。

40

【0088】

更に、本発明は、上記の式によって表わされる複数の金属化合物のライブラリー(library)に関する。これらのライブラリーは、好ましくは異なる化合物の相対能力を決定す

50

るためにライブラリーを1種又はそれ以上のオレフィンと組み合わせることによって触媒の同時平行スクリーニングに対して使用されることができる。

【0089】

実施例

Mn及びMwは、示差屈折率検出器を備えたウォーターズ150 GPC装置でゲル透過クロマトグラフィーによって測定された。GPCカラムは一連の狭いポリスチレン標準物を流動させることによって較正され、そして分子量は問題の重合体に対してマーク・ホーウィック(Mark Houwink)係数を使用して計算された。

密度は、ASTM D1505に従って測定された。

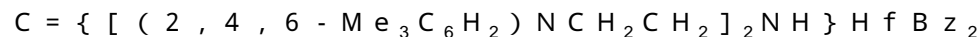
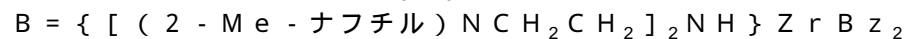
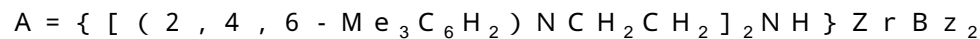
メルトインデックス(MI)I₂及びI₂₁は、ASTM D-1238、Condition Eに従って190で測定された。

メルトインデックス比(MIR)は、ASTM D-1238によって測定したI₂₁対I₂の比率である。

共単量体重量%は、プロトンNMRによって測定された。

$$NWD = Mw / Mn$$

【0090】



【0091】

例1

[(2 , 4 , 6 - Me_3C_6H_2) NHCH_2CH_2]_2NH配位子の製造

磁気攪拌棒を備えた2Lの枝付シュレンクフラスコに、ジエチレントリアミン(23.450g、0.227モル)、2-ブロムメシチレン(90.51g、0.455モル)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(1.041g、1.14モル)、ラセミ-2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ピナフチル(ラセミBINAP)(2.123g、3.14ミリモル)、ナトリウムt-ブトキシド(65.535g、0.682モル)及びトルエン(800mL)を乾燥した酸素不含窒素の下に仕込んだ。この反応混合物を攪拌し、そして100に加熱した。18時間後に、反応は、プロトンNMR分光分析法によって判断すると完了していた。残りのすべての操作は空気中で実施することができる。すべての溶剤を真空下に除去し、そして残留物をジエチルエーテル(1L)中に溶解させた。エーテルを水(3x250mL)で次いで飽和NaCl水溶液(500mL中に180g)で洗浄し、そして硫酸マグネシウム(30g)で乾燥させた。エーテルを真空で除去すると、赤色油が得られたので、これを70で真空下に12時間乾燥させた(収量:71.10g、92%)。¹H NMR(C₆D₆): 6.83(s, 4), 3.39(br s, 2), 2.86(t, 4), 2.49(t, 4), 2.27(s, 12), 2.21(s, 6), 0.68(br s, 1)。

【0092】

例2(触媒Aの製造)

{ [(2 , 4 , 6 - Me_3C_6H_2) NCH_2CH_2]_2NH } Zr (CH_2Ph)_2の製造

磁気攪拌棒を備えた500mLの丸底フラスコに、テトラベンジルジルコニウム(ボールダー・サイエンティフィック)(41.729g、91.56ミリモル)及び300mLのトルエンを乾燥した酸素不含窒素の下に仕込んだ。固体HN3配位子(例1)(32.773g、96.52ミリモル)を攪拌しながら1分間にわたって添加した(所望の化合物が沈殿する)。スラリーの容積を100mLに減じ、そして300mLのペンタンを攪拌しながら添加した。ろ過によって黄オレンジ色の固体生成物を集め、そして真空下に乾燥させた(44.811g、80%収率)。¹H NMR(C₆D₆): 7.22-6.81(m, 12), 5.90(d, 2), 3.38(m, 2), 3.11(m, 2), 3.01(m, 1), 2.49(m, 4), 2.43(s, 6), 2.41(s, 6), 2.18(s, 6), 1.89(s, 2), 0.96(s, 2)。

【 0 0 9 3 】

例 3 (触媒 C の製造)

{ [(2 , 4 , 6 - M e ₃ C ₆ H ₂) N C H ₂ C H ₂] ₂ N H } H f (C H ₂ P h) ₂ の製造

磁気攪拌棒を備えた 250 mL の丸底フラスコに、テトラベンジルハフニウム (4 . 0 6 3 g , 7 . 4 8 2 ミリモル) 及び 150 mL のトルエンを乾燥した酸素不含窒素の下に仕込んだ。固体 H N 3 配位子 (例 1) (2 . 5 4 5 g , 7 . 4 9 5 ミリモル) を攪拌しながら 1 分間にわたって添加した (所望の化合物が沈殿する) 。スラリーの容積を 30 mL に減じ、そして 120 mL のペンタンを攪しながら添加した。ろ過によって淡黄色の固体生成物を集め、そして真空下に乾燥させた (4 . 5 6 2 g , 8 7 % 収率) 。¹H N M R (C ₆ D ₆) : 7 . 2 1 - 6 . 7 9 (m , 1 2) , 6 . 1 6 (d , 2) , 3 . 3 9 (m , 2) , 3 . 1 4 (m , 2) , 2 . 6 5 (s , 6) , 2 . 4 0 (s , 6) , 2 . 3 5 (m , 2) , 2 . 2 3 (m , 2) , 2 . 1 9 (s , 6) , 1 . 6 0 (s , 2) , 1 . 2 6 (s , 2) , 不明瞭な N H 。

10

【 0 0 9 4 】

例 4

[(2 - メチルナフチル) N H C H ₂ C H ₂] ₂ N H 配位子の製造

磁気攪拌棒を備えた 1 L の枝付シュレンクフラスコに、ジエチレントリアミン (6 . 0 2 6 g , 5 8 . 4 1 ミリモル) 、 2 - プロム - 2 - メチルナフタリン (2 5 . 8 2 9 g , 1 1 6 . 8 ミリモル) 、 トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0 . 2 6 8 g , 0 . 2 9 2 ミリモル) 、 ラセミ - 2 , 2 ' - ビス (ジフェニルホスフィノ) - 1 , 1 ' - ピナフチル (ラセミ B I N A P) (0 . 5 4 7 g , 0 . 8 7 8 ミリモル) 、 ナトリウム t - ブトキシド (1 6 . 9 0 g , 1 7 5 . 8 ミリモル) 及びトルエン (4 0 0 mL) を乾燥した酸素不含窒素の下に仕込んだ。この反応混合物を攪拌し、そして 100 ° に加熱した。18 時間後に、反応は、プロトン N M R 分光分析法によって判断すると完了していた。残りのすべての操作は空気中で実施することができる。すべての溶剤を真空下に除去し、そして残留物をジエチルエーテル (5 0 0 mL) 中に溶解させた。エーテルを水 (3 × 1 0 0 mL) で次いで飽和 N a C l 水溶液 (2 5 0 mL 中に 9 0 g) で洗浄し、そして硫酸マグネシウム (1 5 g) で乾燥させた。エーテルを真空で除去すると、赤色油が得られたので、これを 70 ° で真空下に 12 時間乾燥させた (収量 : 1 9 . 1 0 g , 8 5 %) 。¹H N M R (C ₆ D ₆) : 8 . 3 2 (d , 2) , 7 . 7 1 (d , 2) , 7 . 4 0 - 7 . 1 8 (m , 8) , 3 . 9 1 (t , 2) , 2 . 9 9 (d t , 4) , 2 . 4 1 (d t , 4) , 2 . 3 0 (s , 6) , 0 . 6 9 (五重項 , 1) 。

20

30

【 0 0 9 5 】

例 5 (触媒 C の製造)

{ [(2 - メチルナフチル) N C H ₂ C H ₂] ₂ N H } Z r (C H ₂ P h) ₂ の製造

磁気攪拌棒を備えた 500 mL の丸底フラスコに、テトラベンジルジルコニウム (ボー ルダー・サイエンティフィック) (3 , 0 0 0 g , 6 . 5 8 2 ミリモル) 及び 300 mL のトルエンを乾燥した酸素不含窒素の下に仕込んだ。溶液 H N 3 - 2 配位子 (例 4) (6 5 mL , 0 . 1 0 2 M , 6 . 6 3 ミリモル) を攪拌しながら 1 分間にわたって添加した (所望の化合物が沈殿する) 。スラリーの容積を 40 mL に減じ、そして 150 mL のペンタンを攪拌しながら添加した。ろ過によって黄オレンジ色の固体生成物を集め、そして真空下に乾燥させた (3 . 0 6 0 g , 7 1 % 収率) 。この生成物は、2 - メチルナフチル基の配向から生じる 4 種の異性体の混合物である。¹H N M R (C ₆ D ₆) : 8 . 5 0 (d) , 8 . 3 9 (d) , 8 . 3 5 (d) , 7 . 7 0 (d) , 7 . 6 6 - 6 . 7 0 (m) , 6 . 5 3 (t) , 6 . 2 2 (t) , 5 . 6 3 (m) , 5 . 1 8 (d) , 4 . 7 0 (d) , 3 . 6 2 (m) , 3 . 5 0 (m) , 3 . 3 0 - 3 . 1 1 (m) , 2 . 6 8 (m) , 2 . 6 0 (s) , 2 . 5 5 (m) , 2 . 5 2 (s) , 2 . 5 0 (s) , 2 . 1 0 (s) , 1 . 6 1 (s) , 1 . 2 9 (A B 四重項) , 1 . 0 3 (s) , 1 . 0 1 (s) , 1 . 0 0 (A B 四重項) , 他の共鳴は不明瞭。

40

【 0 0 9 6 】

50

例 6

[オルト - 3 , 5 - ジ - t - B u - (C₆H₂) (O H) C H = N C H M e₂] の合成

10 mL のイソプロピルアミンに 3 , 5 - ジ - t - ブチルサリチルアルデヒド (3 . 0 0 g) を加えた。溶液は、急速に明るい黄色に変わった。周囲温度において 3 時間撹拌した後、揮発分を真空下に除去して明るい黄色の結晶質固体 (9 7 % 収率) を得た。

【 0 0 9 7 】

例 7 (触媒 D の製造)

{ [オルト - 3 , 5 - ジ - t - B u - (C₆H₂) (O) C H = N C H M e₂]₂ Z r (C H₂ P h)₂ の合成

Z r (C H₂ P h)₄ (5 0 0 m g 、 1 . 1 ミリモル) を 5 0 m L のトルエン中に溶解させた溶液に、N - イソ - P r - 3 , 5 - ジ - t - ブチルサリチルイミン (6 0 5 m g 、 2 . 2 ミリモル) を 5 m L のトルエン中に溶解させた溶液を徐々に加えた。得られた暗黄色の溶液を 3 0 分間撹拌した。溶剤を真空で除去して赤褐色の固体を得た。¹H N M R (C₆D₆) : 8 . 0 7 (s , H C = N , 1 H) , 7 . 7 7 (d , J = 2 . 4 H z , サリチルイミン) , 7 . 1 - 6 . 9 5 (m , 5 H , アリール) , 6 . 7 3 (t , J = 7 . 2 H z , 1 H , ベンジル) , 4 . 1 7 (七重項 , J = 6 . 6 H z , 1 H , C H M e₂) , 2 . 7 6 (A B , J = 1 0 . 2 H z , 2 H , Z r C H₂ P h) , 1 . 7 8 (s , 9 H , t - B u) , 1 . 2 9 (s , 9 H , t - B u) , 0 . 7 6 (d , J = 6 . 6 H z , 3 H , N C H M e_A M e_B) , 0 . 5 2 (d , J = 6 . 6 H z , 3 H , N C H M e_A M e_B) 。

【 0 0 9 8 】

触媒 1 . { [(2 , 4 , 6 - M e₃C₆H₂) N C H₂C H₂]₂N H } Z r B z₂ の噴霧乾燥

110 mL のトルエンに、100 よりも高い温度で真空下に脱水した 5 . 0 g の「Cabosil TS-610」を加えた。このスラリーに、メチルアルモキサンの溶液 (20 重量 % の M A O をトルエン中に溶解させた溶液 26 mL) を加えた。このスラリーに、0 . 0 7 5 g の { [(2 , 4 , 6 - M e₃C₆H₂) N C H₂C H₂]₂N H } Z r B z₂ を約 20 mL のトルエン中に溶解させた触媒前駆物質溶液を加え、そして約 30 分間撹拌 / 渦流させた。この混合物を、不活性雰囲気ドライボックス中に収容されたブッチ・シリーズ・190 ミニ・スプレー・ドライヤーにおいて噴霧乾燥させた。次の条件、即ち、0 . 7 mm 直径噴霧ノズルカップ、0 . 5 mm 混合ニードル、噴霧流れに対して 16 . 7 L / 分で流動する窒素ガス、20 に設定したアスピレーター、120 の入口温度、80 ~ 90 の出口温度及び 0 . 6 L / h r の触媒混合物供給量を使用した。収集された固体は、合計で 6 . 5 5 g (6 8 %) であった。I C P は、0 . 1 3 重量 % の Z r 及び 5 3 6 : 1 の A l : Z r 比を示した。

【 0 0 9 9 】

触媒 2 . { [(2 - M e ナフチル) N C H₂C H₂]₂N H } Z r B z₂ の噴霧乾燥

110 mL のトルエンに、100 よりも高い温度で真空下に脱水した 5 . 0 g の「Cabosil TS-610」を加えた。このスラリーに、メチルアルモキサンの溶液 (20 重量 % の M A O をトルエン中に溶解させた溶液 26 mL) を加えた。このスラリーに、0 . 0 8 3 g の { [(2 - M e - ナフチル) N C H₂C H₂]₂N H } Z r B z₂ を約 20 mL のトルエン中に溶解させた触媒前駆物質溶液を加え、そして約 30 分間撹拌 / 渦流させた。この混合物を上記の如くして噴霧乾燥させた。収集された固体は、合計で 5 . 7 7 g (5 9 %) であった。I C P は、0 . 1 5 重量 % の Z r 及び 4 5 8 : 1 の A l : Z r 比を示した。

【 0 1 0 0 】

触媒 3 . { [(2 , 4 , 6 - M e₃C₆H₂) N C H₂C H₂]₂N H } Z r B z₂ の噴霧乾燥

110 mL のトルエンに、100 よりも高い温度で真空下に脱水した 4 . 0 g の「Cabosil TS-610」を加えた。このスラリーに、メチルアルモキサンの溶液 (20 重量 % の M A O をトルエン中に溶解させた溶液 26 mL) を加えた。このスラリーに、0 . 2 0 g の { [(2 , 4 , 6 - M e₃C₆H₂) N C H₂C H₂]₂N H } Z r B z₂ を約 20 mL のトルエン中に溶解させた触媒前駆物質溶液を加え、そして約 30 分間撹拌 / 渦流させた。この混合物を上記の如くして噴霧乾燥させた。収集された固体は、合計で 5 . 1 8 g (5 8 %

10

20

30

40

50

)であった。ICPは、0.36重量%のZr及び196:1のAl:Zr比を示した。

【0101】

触媒4. { [(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}HfBz₂の噴霧乾燥

140mlのトルエンに、100よりも高い温度で真空下に脱水した4.6gの「Cabosil TS-610」を加えた。このスラリーに、メチルアルモキサンの溶液(20重量%のMAOをトルエン中に溶解させた溶液20.8ml)を加えた。このスラリーに、0.229gの{[(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}HfBz₂を約20mlのトルエン中に溶解させた触媒前駆物質溶液を加え、そして約30分間攪拌/渦流させた。この混合物を上記の如くして噴霧乾燥させた。

【0102】

触媒5. { [(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂の噴霧乾燥

280mlのトルエンに、100よりも高い温度で真空下に脱水した12.4gの「Cabosil TS-610」を加えた。このスラリーに、メチルアルモキサンの溶液(20重量%のMAOをトルエン中に溶解させた溶液57ml)を加えた。このスラリーに、0.55gの{[(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂を約20mlのトルエン中に溶解させた触媒前駆物質溶液を加え、そして約30分間攪拌/渦流させた。この混合物を上記の如くして噴霧乾燥させた。収集された固体は、合計で13g(56%)であった。ICPは、0.38重量%のZr及び152:1のAl:Zr比を示した。

【0103】

触媒6. { [(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}HfBz₂の噴霧乾燥

125mlのトルエンに、100よりも高い温度で真空下に脱水した6.0gの「Cabosil TS-610」を加えた。このスラリーに、メチルアルモキサンの溶液(20重量%のMAOをトルエン中に溶解させた溶液27ml)を加えた。このスラリーに、0.30gの{[(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}HfBz₂を約20mlのトルエン中に溶解させた触媒前駆物質溶液を加え、そして約30分間攪拌/渦流させた。この混合物を上記の如くして噴霧乾燥させた。収集された固体は、合計で7.0g(63%)であった。ICPは、0.72重量%のHf及び120:1のAl:Hf比を示した。

【0104】

触媒7. { [オルト-3,5-ジ-t-Bu-(C₆H₂)(O)CH=NCHMe₂]₂Zr(CH₂Ph)₂の噴霧乾燥

75mlのトルエンに、100よりも高い温度で真空下に脱水した2.6gの「Cabosil TS-610」を加えた。このスラリーに、メチルアルモキサンの溶液(20重量%のMAOをトルエン中に溶解させた溶液12.4ml)を加えた。このスラリーに、0.168gの{[オルト-3,5-ジ-t-Bu-(C₆H₂)(O)CH=NCHMe₂]₂}Zr(CH₂Ph)₂を約20mlのトルエン中に溶解させた触媒前駆物質溶液を加え、そして約30分間攪拌/渦流させた。この混合物を上記の如くして噴霧乾燥させた。

【0105】

触媒8. 1:1 { [(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂及び(n-C₃H₇-C₅H₄)(Me₅C)ZrCl₂の噴霧乾燥

110mlのトルエンに、100よりも高い温度で真空下に脱水した4.0gの「Cabosil TS-610」を加えた。このスラリーに、メチルアルモキサンの溶液(20重量%のMAOをトルエン中に溶解させた溶液26ml)を加えた。このスラリーに、0.10gの{[(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂及び0.067gの(n-C₃H₇-C₅H₄)(Me₅C)ZrCl₂を約20mlのトルエン中に溶解させた触媒前駆物質溶液を加え、そして約30分間攪拌/渦流させた。この混合物を上記の如くして噴霧乾燥させた。収集された固体は、合計で5.31g(60%)であった。ICPは、0.37重量%のZr及び202:1のAl:Zr比を示した。

【0106】

触媒9. 1:1 { [(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂及び(n-C₃H₇-C₅H₄)ZrCl₂の噴霧乾燥

10

20

30

40

50

110mlのトルエンに、100 よりも高い温度で真空下に脱水した4.0gの「Cabosil TS-610」を加えた。このスラリーに、メチルアルモキサンの溶液(20重量%のMAOをトルエン中に溶解させた溶液26ml)を加えた。このスラリーに、0.10gの{[(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂及び0.056gの(n-C₃H₇-C₅H₄)₂ZrCl₂を約20mlのトルエン中に溶解させた触媒前駆物質溶液を加え、そして約30分間攪拌/渦流させた。この混合物を上記の如くして噴霧乾燥させた。

【0107】

触媒10.3.4:1{[(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂及び(n-C₃H₇-C₅H₄)ZrCl₂の噴霧乾燥

10

540mlのトルエンに、100 よりも高い温度で真空下に脱水した21.4gの「Cabosil TS-610」を加えた。このスラリーに、メチルアルモキサンの溶液(20重量%のMAOをトルエン中に溶解させた溶液97ml)を加えた。このスラリーに、0.80gの{[(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂及び0.143gの(n-C₃H₇-C₅H₄)₂ZrCl₂を約60mlのトルエン中に溶解させた触媒前駆物質溶液を加え、そして約30分間攪拌/渦流させた。この混合物を上記の如くして噴霧乾燥させた。収集された固体は、合計で21g(53%)であった。ICPは、0.44重量%のZr及び128:1のAl:Zr比を示した。

【0108】

触媒11.5:1{[(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂及び(n-C₃H₇-C₅H₄)ZrCl₂の噴霧乾燥

20

570mlのトルエンに、100 よりも高い温度で真空下に脱水した25.8gの「Cabosil TS-610」を加えた。このスラリーに、メチルアルモキサンの溶液(20重量%のMAOをトルエン中に溶解させた溶液116ml)を加えた。このスラリーに、0.93gの{[(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂及び0.114gの(n-C₃H₇-C₅H₄)₂ZrCl₂を約40mlのトルエン中に溶解させた触媒前駆物質溶液を加え、そして約30分間攪拌/渦流させた。この混合物を上記の如くして噴霧乾燥させた。収集された固体は、合計で29g(60%)であった。ICPは、0.39重量%のZr及び156:1のAl:Zr比を示した。

【0109】

触媒12.3:1{[(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}HfBz₂及び(n-C₃H₇-C₅H₄)ZrCl₂の噴霧乾燥

30

570mlのトルエンに、100 よりも高い温度で真空下に脱水した25.8gの「Cabosil TS-610」を加えた。このスラリーに、メチルアルモキサンの溶液(20重量%のMAOをトルエン中に溶解させた溶液116ml)を加えた。このスラリーに、0.96gの{[(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}HfBz₂及び0.17gの(n-C₃H₇-C₅H₄)₂ZrCl₂を約40mlのトルエン中に溶解させた触媒前駆物質溶液を加え、そして約30分間攪拌/渦流させた。この混合物を上記の如くして噴霧乾燥させた。収集された固体は、合計で32g(67%)であった。ICPは、0.51重量%のHf、0.094重量%のZr及び161:1のAl:M比を示した。

40

【0110】

重合例1~15

スラリー反応器での重合を次の如くして実施した。適当な焼き乾かし期間及びその後の窒素下での冷却後に、1リットルのオートクレーブ反応器に490ccのヘキサンを仕込んだ。反応器に加熱に先立って、ヘキセン(もしあるならば)、0.87ミリモルのトリイソブチルアルミニウムをヘプタン中に溶解させた0.17ccの溶液(スカベンジャーとして)そして水素(もしあるならば)を加えた。反応器の内容物を所望の温度に加熱した。10ccのヘキサンを加えた20ccのボンベに嵌合された10ccのボンベに噴霧乾燥触媒を装填した。各ボンベを窒素で加圧してから、反応器に取り付けた。噴霧乾燥触媒を加圧下に反応器に注入し、その直後にヘキサンを放出した。この態様で、定量的移送

50

を確実にすることができた。エチレンが系を直ちに満たしが、これはその後必要時に供給された。重合は30分間実施された。

【0111】

比較重合

反応器を準備し、そしてそれにヘキサン、ヘキセン、水素及び上記の如きスカベンジャーを仕込んだ。比較1では次の調製が一般的である。即ち、2.1mgの{[(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂の原溶液を4.5ccのトルエン中に溶解させた。0.50ccのアリコートを取り出し、そして0.5Mのメチルアルモキサン(MAO)をトルエン中に溶解させた0.50ccの溶液に加えた。これらの溶液を約5分間混合してから、所望時に反応器に注入し、その後エチレンを直ちに導入し、その後必要時に供給した。すべての重合は30分間実施された。データを次の表に報告する。

【0112】

【表1】

例	触媒	M ミレル	貯蔵 (日数)	Al/ Zr	実験 温度 (°C)	H ₂ cc	C ₆ cc	PP C ₂	PE g	活性度 ¹	I ₂₁ ²	Mw 10 ⁵	PDI ³
1	1	0.38	15		65	0	0	128	45.7	187900			
2	1	0.38	15		65	0	0	77	34.2	233800			
3	1	0.50	33		65	0	20	60	27.9	186000	10.3	1.98	4.01
4	1	0.50	34		65	0	10	56	28.1	200700	2.36	3.07	5.55
5	1	0.38	55		65	0	0	62	23.8	202000			
6	1	0.50	56		85	0	0	60	12.2	81300	051		
7	2	2.3			65	0	0	128	10.3	7000			
8	2	3.0			65	0	20	129	12.4	6400			
9	3	0.50			65	0	0	57	24.3	170500			
10	3	0.50			65	0	10	58	24.6	169700	1.67	3.14	4.51
11	3	0.50			85	0	0	55	18.4	133800			
12	8	0.50			65	0	0	55	26.6	193400	nf		
13	8	0.50			65	0	10	57	21.9	153700	1.29	3.21	3.81
14	8	0.50			85	0	0	54	9.9	73300	nf		
15	9	0.50			65	100	0	65	8.7	53500			
比較例1	A	0.38		667	65	0	0	62	22.1	187600			
比較例2	A	0.38		667	65	0	20	60	29.1	255300			
比較例3	B	3.0		500	65	0	0	135	3.2	1580			
比較例4	B	3.0		500	65	0	20	135	3.2	1580			

¹ 活性度単位 gPE ミリモル M⁻¹hr⁻¹100 psi C₂⁻¹ ²nf=流れなし ³PDI = Mw/Mn.

A = {[(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂, MAO 活性化溶液として注入

B = [(2-Me-ナフチル)NCH₂CH₂]₂NH]ZrBz₂, MAO 活性化溶液として注入

【0113】

重合例16~21

4Lの側部攪拌機付実験室的気相反応器の適当な焼乾かし及び窒素下での冷却後に、反応器に「Davison 955-600」シリカを出発床として装填した。水素、1-ヘキセン及びスカベンジャーを加えてから、85℃に加熱した。水素を加える場合には、それは、50ccのポンベに5% H₂/N₂を150psig(1.03MPa)まで充填しそしてそれを

反応器に僅かに高い周囲圧で排出させることによって装填された。スラリー反応器への触媒注入のために使用されたと同じ装置を使用して噴霧乾燥触媒を反応器に注入した。触媒の注入時に直ちに、エチレンを反応器に導入しそして操作の残りに対して必要時に供給した。エチレン分圧は100 psig (0.69 MPa)であった。

【0114】

比較重合

先に記載したと同じ態様で担持触媒を実験した。溶液触媒をスラリー重合に対すると同じ態様で注入した。データを次の表に報告する。

【0115】

【表2】

例	触媒/ 前駆物質	M ミレル	Al/M	H ₂	TIBA ml	C ₆ ml	シカ g	PE g	時間 分
16	4	4.0		無	5	1.2	30	210	66
17	4	2.0		有	4	0.6	30	141	94
18	5	4.0		無	5	1.2	50	120	60
19	5	20		有	4	0.6	30	107	75
20	7	2.0		有	4	0.6	30	148	60
21	8	2.0		有	4	0.6	30	174	62
比較例5	C	2.0	120	有	4	0.6	30	31	60
比較例6	C	2.0	200	有	4	0.6	30	56	132
比較例7	C'	2.0	120	有	4	0.6	30	38	62
比較例8	D	2.0	200	有	4	0.6	30	15	60

C = {(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}HfBz₂, MAO 活性化溶液として注入

C' = {(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}HfBz₂, Davison 948 シカに担持,
0.38 μmol Hf/gm, Al/Hf=120.

D = {カト -3,5-ジ-t-Bu-(C₆H₂)O)CH=NCHMe₂]₂Zr(CH₂Ph)₂, MAO 活性溶液として注入

【0116】

重合例 22 ~ 28

重合操作

比較例9及び例22~28では、水平混合型反応器の攪拌される床において種々の触媒組成物を使用してポリエチレンを調製した。以下の表は、各例についての重合条件を要約したものである。

【0117】

図1は、比較例9及び例22~28で使用した水平混合型反応器系を示す。反応器は、二相(気/固)攪拌床の逆混合型反応器であった。反応器110内の粒子を機械的に流動化した状態に保つために180 rpmで回転する中心軸に一組の4個の“すき(プラウ)”100を水平に取り付けた。これらのすきによって掃除される反応器シリンダーは、寸法が長さ40.6 cm (16インチ) × 直径39.7 cm (15.36インチ)であって、46リットル(1.6 ft³)の機械的流動化可能な容積をもたらす。垂直円筒室による機械的に流動化可能な容積よりも大きいガス容積は合計で54.6リットル(1.93 ft³)であった。

【0118】

10

20

30

40

50

各例における反応器圧は2.4 MPaであった。エチレン単量体、ヘキセン共単量体及び水素（分子量制御用）を反応器に管路120から制御弁を経て連続的に供給した。エチレン単量体の分圧は1.5 MPaであった。ポリエチレン生成物中の共単量体含量は、供給量を調整して気相に一定の共単量体/単量体モル比（表に示される）を維持することによって制御された。気体の組成は、ガスクロマトグラフ分析器によって1～4分の間隔で測定された。ポリエチレンの分子量は、水素供給量を調整して気相に一定の水素対単量体モル比を維持することによって制御された。窒素が反応器中のガスの組成の残りの大半を構成するが、これは、管路130を経て触媒組成物と共に入りそして気化された溶剤を含めて反応器ガスと共に小さい通気孔140を経て出る。通気孔の開放は、反応器に一定の全圧を維持するようにコンピューターによって調整された。

10

【0119】

反応器は、冷却されたグリコールの外部ジャケットによって冷却された。床の温度は、内部にセットされたすきとすきとの間において水平よりも60°上向きで床に突出するサーモウエルに配置した温度プローブ150を使用して測定された。比較例9における反応器温度は85であり、これに対して例22～28での反応器温度は80であった。

【0120】

比較例9では、触媒Aをトルエン中に混合することによって触媒の溶液を調製し、そして得られた溶液を管路160に連結した溜めに貯蔵した。触媒溶液を管路160によってショット毎に計量し、そして管路170を経て導入される変性メチルアルミノキサン助触媒溶液の連続流れと混合した。イソペンタン中のAkzo MMAO type 3Aの濃度は2.1%であり、そしてMMAOの使用量は反応器中のAl/Zr比が200になるほどのものであった。触媒とMMAO溶液との混合物を1/8インチ（0.32 cm）管のコイル180を通して供給し、ここで触媒及び助触媒を約4分間反応させた。この予備接触コイルを出たときに、触媒組成物の混合溶液を管路130からの窒素の一定流れによって反応器中に噴霧させた。

20

【0121】

例22～28では、触媒粉末を軽質鉱油と混合することによって噴霧乾燥触媒のスラリーを調製し、そして得られたスラリーを管路160に連結した攪拌機付溜めに貯蔵した。触媒スラリーを管路160によってショット毎に計量し、そして管路170を経て導入される変性メチルアルミノキサン助触媒溶液の連続流れと混合した。これらの例では、コイル180は、長さ約4インチで1/8インチ外径の直管で置き換えられた。イソペンタン中のAkzo MMAO type 3Aの濃度は2.1%であり、そしてMMAO溶液の供給量は約50 ml/hrで一定に保たれた。触媒スラリーとMMAO溶液との混合物は、その混合物を分散させるために一定の窒素流れを使用して1/8インチ（0.32 cm）外径の注入管を経て反応器に供給された。

30

【0122】

反応器は、連続方式及びバッチ方式の両方で実施された。反応器における顆粒状ポリエチレンの典型的なバッチ収量は7～20ポンドであった。各実験は、典型的には、3～6時間続けられた。連続方式では、顆粒状重合体は参照数字190において典型的には0.4ポンド（0.2 kg）部分で抜き出されたが、この間に重合は進行していた。連続方式では、生成物の排出系は、床の重量が徐々に増加した後に12～20ポンド（5.4～9.1 kg）まで可能にされ、そして排出速度は物質収支によって計算したときに一定の床重量を維持するように変更された。

40

【0123】

比較例9及び例22～28の各々において、重合プロセスは、単量体を反応器に仕込みそして供給量を所望のガス組成に達するまで調整することによって開始された。反応器中に存在するすべての毒を掃去するために、助触媒の初期仕込物を加えてから触媒の供給を開始した。触媒供給が開始した後、ガスの濃度及び比率を維持するのに十分な量で単量体を反応器に加えた。触媒の保留量が徐々に増加するにつれて、ポリエチレンの生産速度は5～10ポンド/hr（2.3～4.5 kg/hr）に増加し、この点において触媒供給

50

量を調整して一定のポリエチレン生産速度を維持した。比較例 9 では、助触媒供給量は触媒の供給量に応じるように維持された。所望のバッチ重量が達成された後、反応器を急速にガス抜きし、そしてポリエチレン樹脂から単量体を窒素でパージした。次いで、バッチを弁 190 を経て開放大気に排出させた。

【 0 1 2 4 】

【表 3】

例	触媒	温度 (°C)	H ₂ / C ₂	C ₆ / C ₂	収量 lb	収量 kg	MI dg/分	FI dg/分	密度 g/cc
比較例9	A	85	0.0015	0.0057	6.6	3.0	0.413	20.2	0.937
22	5	80	0.0013	0.0030	15.9	7.2	-	1.15	0.935
23	10	80	0.0013	0.0057	36.7	16.7	2.62	101.2	0.942
24	11	80	0.0013	0.0046	37.9	17.2	1.58	70.4	0.946
25	11	80	0.0012	0.0041	27.7	12.6	0.71	30.1	0.944
26	6	80	0.0020	0.0045	6.6	3.0	-	0.2	0.937
27	12	80	0.0019	0.0048	15.9	7.2	1.71	130.7	0.935
28	12	80	0.0008	0.0055	36.7	16.7	1.56	49.2	0.942

10

20

A = {[{(2,4,6-Me₃C₆H₂)NCH₂CH₂]₂NH}ZrBz₂, MMAO-3A 活性化溶液として注入

【 0 1 2 5 】

インデニルジルコニウムトリスピバレートはここに記載した如くして噴霧乾燥させると、重合体を生成したが、しかし低い活性度を有していた。

【 0 1 2 6 】

優先権書類及びノ又は試験操作を含めて本明細書中に記載したすべての文献を、ここに参照の対象として挙げる。上記の一般的な説明及び特定の具体例から明らかであるように、本発明のいくつかの形態を例示説明したけれども、本発明の精神及び範囲から逸脱せず

30

に本発明に対して幾多の変更修正をなし得る。従って、本発明をこれらによって限定するつもりはないことを理解されたい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 比較例 9 及び例 22 ~ 28 で使用した水平混合型反応器系である。

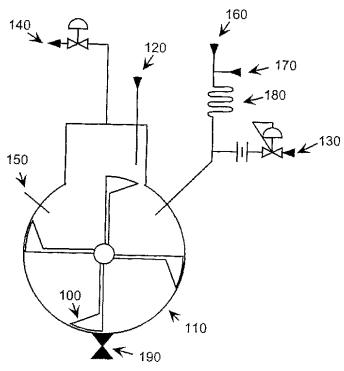
【符号の説明】

- 100・・・すき
- 110・・・反応器
- 120・・・管路
- 130・・・管路
- 140・・・通気孔
- 150・・・温度プローブ
- 160・・・管路
- 170・・・管路
- 180・・・コイル
- 190・・・弁

40

【 図 1 】

Figure 1



フロントページの続き

- (72)発明者 ティモシー アール・リン
アメリカ合衆国 07840 ニュージャージー、ハケッツタウン、ロックポート ロード 57
5
- (72)発明者 ビンセント ピー・モリソン
アメリカ合衆国 08854 ニュージャージー、ピスカタウェイ、ウィンウッド アベニュー
4

合議体

審判長 松浦 新司

審判官 吉 澤 英一

審判官 小野寺 務

- (56)参考文献 特開平10-330412(JP,A)
特開平07-258324(JP,A)
Journal of the American Chemical Society, 19
99年, 第121巻, 第24号, 第5797~5798頁

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F4/00-4/82

C08F2/00-2/60