

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6963350号
(P6963350)

(45) 発行日 令和3年11月5日 (2021. 11. 5)

(24) 登録日 令和3年10月19日 (2021. 10. 19)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 4/6592 (2006.01)

C O 8 F 4/6592

請求項の数 10 (全 58 頁)

(21) 出願番号	特願2017-559011 (P2017-559011)	(73) 特許権者	399016927
(86) (22) 出願日	平成28年5月9日 (2016. 5. 9)		ダブリュー・アール・グレイス・アンド・カンパニー・コネチカット
(65) 公表番号	特表2018-520225 (P2018-520225A)		アメリカ合衆国21044メリーランド州
(43) 公表日	平成30年7月26日 (2018. 7. 26)		コロンビア、グレイス・ドライブ7500番
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/031464		
(87) 国際公開番号	W02016/183006	(74) 代理人	110000741
(87) 国際公開日	平成28年11月17日 (2016. 11. 17)		特許業務法人小田島特許事務所
審査請求日	平成31年3月14日 (2019. 3. 14)	(72) 発明者	ジェンセン, マイケル・ディー
(31) 優先権主張番号	62/159, 555		アメリカ合衆国メリーランド州20723
(32) 優先日	平成27年5月11日 (2015. 5. 11)		ローレル・スカッグスビルロード10329
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質粘土を生成するプロセス、担持メタロセン重合触媒、生成された触媒及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オレフィン重合メタロセン触媒組成物用の触媒担持活性剤を生成するプロセスであって、前記担持活性剤は、アルミニウムと、(i)ランタン及びセリウムから選択される少なくとも1種の希土類若しくはランタニド族金属、又は(ii)前記(i)と同じ少なくとも1種の希土類若しくはランタニド族金属及びガリウム、を含む、架橋を有するインターカレートされたスメクタイト粘土とを含み、前記粘土は、マグネシウム及び亜鉛から選択される少なくとも1種のイオン交換された金属イオンを含むものであり、かつ、

(A) スメクタイト粘土を含む水性スラリーを、アルミニウムと、(i)ランタン及びセリウムから選択される少なくとも1種の希土類若しくはランタニド族金属、又は(ii)前記(i)と同じ少なくとも1種の希土類若しくはランタニド族金属及びガリウムと、を含む水性架橋剤 (pillaring agent) と接触させて固体含有相及び水相を形成する工程と、

(B) (A) で形成される前記水相から前記固体含有相を分離する工程と、

(C) (B) における前記固体含有相の分離に続いて、前記固体含有相を、前記固体からの分離時に前記分離した水が(i)前記水性架橋剤中に最初から存在する残留アニオン、又は(ii)未消費架橋剤若しくはそれらの副生成物、又は(iii)(i)及び(ii)の両方、を含まないか又は実質的に含まなくなるまで水により少なくとも1回抽出する工程と、

(D) (C) で得られる前記分離した固体を、少なくとも1種の $Me_t m X_n$ を含む水性

10

20

$Me t_m X_n$ 組成物と少なくとも 1 回接触させて固体含有相及び水相を含む混合物を形成する工程であって、かつ、Me t は、マグネシウム及び亜鉛から選択される少なくとも 1 種の金属イオンであり、X は、少なくとも 1 種のアニオン種を含み、 m 及び n は、 $Me t_m$ と X_n との組み合わせに関して価数要件を共に満たす数字である、工程と、

(E) 新たな固体含有相を形成するために (D) で形成される前記水相を分離する工程と、

(F) (E) における前記固体含有相の分離に続いて、前記新たな固体含有相を、水により少なくとも 1 回抽出する工程であって、該水抽出は、前記固体からの分離時に前記分離された水が (i) 前記 $Me t_m X_n$ 組成物中に最初から存在する残留アニオン、又は (i i) 未消費 $Me t_m X_n$ 組成物若しくはその副生成物、又は (i i i) (i) 及び (i i) の両方、を含まないか又は実質的に含まなくなるまで繰り返される、工程と、

10

(G) 乾燥固体を得るために (F) 由来の前記分離された固体含有相を乾燥し、前記乾燥固体を乾燥した粒子形態に粉末化する工程と、

(H) (G) 由来の乾燥した粒子を力焼し、粒子形態の乾燥した架橋固体触媒担体活性剤を形成する工程と、を含み、かつ、

前記水抽出工程 (C) 及び (F) において、含まないか又は実質的に含まないかは、 $20,000 \mu S/cm$ 未満の伝導度値若しくは陰性の $AgNO_3$ 試験結果、又はその両方によって確認され、かつ、

前記触媒担持活性剤は、 18.5 オングストローム以上かつ 100 オングストローム以下の底面間隔を特徴とし、かつ、

20

前記触媒担持活性剤は、アルミノキサン又はボレート活性剤の不存在下でオレフィン重合メタロセン触媒組成物の活性を提供する、プロセス。

【請求項 2】

X は、クロライド、ヨーダイド、フルオライド及びブロマイドからなる群から選択されるハロゲン化物イオン；プロメート；クロレート；パークロレート；サルフェート；サルファメート；カーボネート；ヒドロジェンカーボネート；カルバメート；ナイトライト；ナイトレート；オキサレート；ホスフェート；セレナート；サルファメート；アジド；アルコキシド； NR_2 又は $R[CON(R)]_a$ を含むアミドであって、 R は、独立して H 又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $a = 1 \sim 4$ である、アミド；及び $R[CO_2]_b$ を含むカルボキシレートであって、 R は、独立して H 又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $b = 1 \sim 4$ である、カルボキシレート；からなる群から独立に選択される少なくとも 1 種のアニオン種を含むか、又は、 $Me t_m X_n$ は、 MgF_2 、 $MgCl_2$ 、 $Mg(OAc)_2$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnSO_4$ 及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載のプロセス。

30

【請求項 3】

$Me t_m X_n$ との接触は、 $2 \sim 10$ 回行われ、1 回より多い接触工程に使用される $Me t_m X_n$ は、その前の接触工程で使用された $Me t_m X_n$ と同じか又は異なり、(E) におけるような分離工程を 1 回以上の接触工程間を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 4】

40

前記架橋剤は、塩基性アルミニウム錯体、塩基性ジルコニウム錯体、塩基性クロム錯体及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 5】

オレフィン重合メタロセン触媒組成物を生成するプロセスであって、前記プロセスは、

(1) 少なくとも 1 種の有機金属化合物と、

(2) 少なくとも 1 種の有機アルミニウム化合物と、

(3) 少なくとも 1 種の触媒担持活性剤と、を接触させることを含み、

前記触媒組成物は、有機ボレート及びアルミノオキシサンの不存在下で少なくとも 1 種のオレフィンを重合するための触媒活性を有し、

50

(I) 前記有機金属化合物は、以下の一般式
 $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$ を有し
 [式中、 M^1 は、チタン、ジルコニウム又はハフニウムからなる群から選択され、
 (X^1) は、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、置換シクロペンタジエニル、置換インデニル及び置換フルオレニルからなる群から独立に選択され、
 (X^1) の置換シクロペンタジエニル、置換インデニル及び置換フルオレニル上の置換基は、脂肪族基、環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、シリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化物、有機金属基、リン基、窒素基、ケイ素、リン、ホウ素又はゲルマニウムからなる群から選択され、

(X^1) 上の少なくとも1つの置換基は、 (X^1) と (X^2) とを連結する橋かけ基 (bridging group) とすることができ、

(X^3) 及び (X^4) は、ハロゲン化物、脂肪族基、置換脂肪族基、環状基、置換環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と環状基との組み合わせ、脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、アミド基、置換アミド基、ホスフィド基、置換ホスフィド基、アルキルオキシド基、置換アルキルオキシド基、アリールオキシド基、置換アリールオキシド基、有機金属基及び置換有機金属基からなる群から独立に選択され、かつ (X^3) 及び (X^4) は共に、ジエン部位若しくはポリエン部位又はメタラサイクルを形成してもよいが、又は結合されて環を形成してもよく、

(X^2) は、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、置換シクロペンタジエニル、置換インデニル、置換フルオレニル、ハロゲン化物、脂肪族基、置換脂肪族基、環状基、置換環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と環状基との組み合わせ、脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、アミド基、置換アミド基、ホスフィド基、置換ホスフィド基、アルキルオキシド基、置換アルキルオキシド基、アリールオキシド基、置換アリールオキシド基、有機金属基及び置換有機金属基から選択され、

(X^2) 上の置換基は、脂肪族基、環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、シリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化物、有機金属基、リン基、窒素基、ケイ素、リン、ホウ素、及びゲルマニウムからなる群から選択され、

(X^2) 上の少なくとも1つの置換基は、 (X^1) と (X^2) とを連結する架橋基とすることができる]、

(I I) 前記有機アルミニウム化合物は、一般式

$A_1(X^5)_n(X^6)_{3-n}$ を有し

[式中、

(X^5) は、ヒドリド又は1~20個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり、

(X^6) は、クロライド、ヨーダイド、フルオライド及びブロマイドからなる群から選択されるハロゲン化物イオン；プロメート；クロレート；パークロレート；サルフェート；サルファメート；カーボネート；ハイドロジェンカーボネート；カルバメート；ナイトライト；ナイトレート；オキサレート；ホスフェート；セレナート；サルファメート；アジド；アルコキシド； NR_2 又は $R[CON(R)]_a$ を含むアミドであって、Rは、独立してH又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $a = 1 \sim 4$ である、アミド；及び $R[CO_2]_b$ を含むカルボキシレートであって、Rは、独立してH又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $b = 1 \sim 4$ である、カルボキシレート；からなる群から独立に選択されるアニオン種であり、

nは、1~3の全体を含む数字である]、

(I I I) 前記触媒担持活性剤は、

(A) スメクタイト粘土を含む水性スラリーを、アルミニウムと、(i) ランタン及びセリウムから選択される少なくとも1種の希土類若しくはランタニド族金属、又は(i i) 前記(i) と同じ少なくとも1種の希土類若しくはランタニド族金属及びガリウムと、を含む水性架橋剤と接触させて固体含有相及び水相を形成する工程と、

(B) (A) で形成される前記水相から前記固体含有相を分離する工程と、

(C)(B)における前記固体含有相の分離に続いて、前記固体含有相を、前記固体からの分離時に前記分離した水が(i)前記水性架橋剤中に最初から存在する残留アニオン、又は(ii)未消費架橋剤若しくはそれらの副生成物、又は(iii)(i)及び(ii)の両方、を含まないか又は実質的に含まなくなるまで水により少なくとも1回抽出する工程と、

(D)(C)で得られる前記分離した固体を、少なくとも1種の $Me t_m X_n$ を含む水性 $Me t_m X_n$ 組成物と少なくとも1回接触させて固体含有相及び水相を含む混合物を形成する工程であって、かつ、Me tは、マグネシウム及び亜鉛から選択される少なくとも1種の金属イオンであり、Xは、少なくとも1種のアニオン種を含み、m及びnは、 $Me t_m$ と X_n との組み合わせに関して価数要件を共に満たす数字である、工程と、

10

(E)新たな固体含有相を形成するために(D)で形成される前記水相を分離する工程と、

(F)(E)における前記固体含有相の分離に続いて、前記新たな固体含有相を、水により少なくとも1回抽出する工程であって、該水抽出は、前記固体からの分離時に前記分離された水が(i)前記 $Me t_m X_n$ 組成物中に最初から存在する残留アニオン、又は(ii)未消費 $Me t_m X_n$ 組成物若しくはその副生成物、又は(iii)(i)及び(ii)の両方、を含まないか又は実質的に含まなくなるまで繰り返される、工程と、

(G)乾燥固体を得るために(F)由来の前記分離された固体含有相を乾燥し、前記乾燥固体を乾燥した粒子形態に粉末化する工程と、

(H)(G)由来の乾燥した粒子を焼く、粒子形態の乾燥した架橋固体触媒担体活性剤を形成する工程と、を含み、かつ、

20

前記水抽出工程(C)及び(F)において、含まないか又は実質的に含まないかは、20,000 $\mu S/cm$ 未満の伝導度値若しくは陰性の $AgNO_3$ 試験結果、又はその両方によって確認され、かつ、

前記触媒担持活性剤は、18.5オングストローム以上かつ100オングストローム以下の底面間隔を特徴とし、かつ、

前記触媒担持活性剤は、アルミノキサン又はボレート活性剤の不存在下でオレフィン重合メタロセン触媒組成物の活性を提供する、プロセス。

【請求項6】

30

Xは、クロライド、ヨーダイド、フルオライド及びブロマイドからなる群から選択されるハロゲン化物イオン；プロメート；クロレート；パークロレート；サルフェート；サルファメート；カルボネート；ハイドロジェンカルボネート；カルバメート；ナイトライト；ナイトレート；オキサレート；ホスフェート；セレナート；サルファメート；アジド；アルコキシド； NR_2 又は $R[CON(R)]_a$ を含むアミドであって、Rは、独立してH又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $a = 1 \sim 4$ である、アミド；及び $R[CO_2]_b$ を含むカルボキシレートであって、Rは、独立してH又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $b = 1 \sim 4$ である、カルボキシレート；からなる群から独立に選択される少なくとも1種のアニオン種を含むか、又は $Me t_m X_n$ は、 MgF_2 、 $MgCl_2$ 、 $Mg(OAc)_2$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnSO_4$ 及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項5に記載のプロセス。

40

【請求項7】

$Me t_m X_n$ との接触は、2～10回行われ、1回より多い接触工程に使用される $Me t_m X_n$ は、その前の接触工程で使用された $Me t_m X_n$ と同じか又は異なり、(E)におけるような分離工程を1回以上の接触工程間を含む、請求項5に記載のプロセス。

【請求項8】

前記架橋剤は、塩基性アルミニウム錯体、塩基性ジルコニウム錯体、塩基性クロム錯体及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項5～7のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項9】

50

有機金属化合物又はプロ触媒化合物と、有機アルミニウム化合物と、アルミニウム並びに (i) ランタン及びセリウムから選択される少なくとも 1 種の希土類若しくはランタニド族金属、又は (i i) 前記 (i) と同じ少なくとも 1 種の希土類若しくはランタニド族金属及びガリウム、を含む、架橋を有するインターカレートされた力焼スメクタイト粘土を含む触媒担持活性剤と、を含み、前記粘土は、マグネシウム及び亜鉛から選択される少なくとも 1 種のイオン交換された金属イオンを含むオレフィン重合メタロセン触媒組成物であって、アルミノオキサン又はボレート活性剤が存在せず、前記触媒担持活性剤は、18.5 オングストローム以上かつ 100 オングストローム以下の底面間隔を特徴とし、かつ、請求項 5 ~ 8 記載のいずれか一項に記載のプロセスにより得られる、オレフィン重合メタロセン触媒組成物。

10

【請求項 10】

請求項 5 に記載のプロセスであって、工程 (H) は取り込まれた空気を除去することを含む、プロセス。

【発明の詳細な説明】

【関連出願に対する相互参照】

【0001】

本願は、その開示が参照により本明細書に組み込まれる出願番号第 62 / 159 , 555 号 (名称「PROCESS TO PRODUCE MODIFIED CLAY, SUPPORTED METALLOCENE POLYMERIZATION CATALYST, CATALYST PRODUCED AND USE THEREOF」、2015 年 5 月 11 日出願) の利益を主張する。

20

【背景技術】

【0002】

ホモポリマー及び共重合体又はコポリマーを含むポリマーは、世界的規模で非常に大量に生産されている。特に、オレフィンポリマーは、そのような世界的規模の生産の大部分を占めている。触媒技術は、そのようなポリマーの生産に必要であり、研究は、そのような触媒の改善を見出すために続けられている。

【0003】

オレフィン重合の分野における触媒の主要な群は、メタロセンとして既知であり、多数の個々の触媒を含む。所望のポリマー性質をもたらすとはいえ、不均一メタロセン触媒は、より高い活性を有するメタロセン触媒又は触媒システムを得るために、アルミノオキサン又はボレートなどの活性剤と組み合わせることで一般的に使用される。しかし、アルミノオキサン及びボレート活性剤は、両方とも高価で、特に商業的利用には取り扱いが困難であり、したがって、改善された活性剤が絶えず求められている。

30

【0004】

不均一メタロセン触媒は、基体上に一般的に担持される。そのような基体又は担体の 1 つは、様々な形態の粘土を含む。担体に使用される粘土の一形態は、インターカレート粘土又は架橋粘土として既知である。架橋粘土などの担体の性質を活性剤の性質と組み合わせることにより、不均一メタロセン触媒を更に改善できる。

【0005】

40

本明細書において、触媒担体並びに架橋粘土及び更に修飾された粘土に関連するそのような担体を調製する方法における進歩を提供し、その担体は、不均一ポリマー触媒及び特に不均一メタロセン触媒の分野における問題及び継続的な要求に対処するために役立つ。

【発明の概要】

【0006】

本発明の実施形態では、アルミノオキサン若しくはボレート活性剤を含まないか又は実質的に含まないオレフィン重合触媒組成物用の触媒担持活性剤が提供され、その担持活性剤は、アルミニウムと、任意選択的に (i) 少なくとも 1 種の希土類若しくはランタニド族金属、又は (i i) 少なくとも 1 種の希土類若しくはランタニド族金属及びガリウムと、を含む架橋 (pillars) を有するインターカレートされたスメクタイト粘土を含み、そ

50

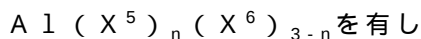
の粘土は、アルミニウム、バリウム、カルシウム、セリウム、セシウム、銅、クロム、ガドリニウム、ガリウム、ゲルマニウム、ハフニウム、ホルミウム、鉄（ⅠⅠ及びⅠⅠⅠ）、ランタン、リチウム、マグネシウム、マンガン、ネオジウム、カリウム、プラセオジウム、ルビジウム、サマリウム、銀、セレン、ナトリウム、ストロンチウム、テルル、テルビウム、タリウム、トリウム、スズ、チタン、ウラン、イッテルビウム、イットリウム、亜鉛及びジルコニウムからなる群から選択される少なくとも１種のイオン交換された金属イオンを含む。

【 0 0 0 7 】

本発明の別の実施形態では、オレフィン重合触媒組成物の使用に好適な触媒担持活性剤を生成するプロセスが提供され、そのプロセスは、（Ａ）スメクタイト粘土を含む水性スラリーを、アルミニウムと、任意選択的に（ⅰ）少なくとも１種の希土類若しくはランタニド族金属、又は（ⅱ）少なくとも１種の希土類若しくはランタニド族金属及びガリウムと、を含む水性架橋剤（pillaring agent）と接触させて固体含有相及び水相を形成する工程と、（Ｂ）（Ａ）で形成される水相から固体含有相を分離する工程と、（Ｃ）（Ｂ）で得られる分離した固体を、少なくとも１種の $Me_t m X_n$ を含む水性 $Me_t m X_n$ 組成物と少なくとも１回接触させて固体含有相及び水相を含む混合物を形成する工程と〔式中、 $Me_t m$ は、アルミニウム、バリウム、カルシウム、セリウム、セシウム、クロム、コバルト、銅、クロム、ガドリニウム、ガリウム、ゲルマニウム、ハフニウム、ホルミウム、鉄（ⅠⅠ及びⅠⅠⅠ）、ランタン、リチウム、マグネシウム、マンガン、ネオジウム、ニッケル、カリウム、プラセオジウム、ルビジウム、サマリウム、銀、セレン、ナトリウム、ストロンチウム、テルル、テルビウム、タリウム、トリウム、スズ、チタン、ウラン、イッテルビウム、イットリウム、亜鉛及びジルコニウムからなる群から選択される少なくとも１種の金属イオンであり、 X_n は、少なくとも１種のアニオン種を含み、 m 及び n は、 $Me_t m$ と X_n との組み合わせに関して価数要件を共に満たす数字である〕、（Ｄ）新たな固体含有相を形成するために（Ｃ）で形成される水相を分離する工程と、（Ｅ）乾燥固体を得るために（Ｄ）由来の分離された固体含有相を乾燥し、その乾燥固体を乾燥した粒子形態に粉末化する工程と、（Ｆ）（Ｅ）由来の乾燥した粒子を力焼（calcining）し、粒子形態の乾燥した架橋固体触媒担持活性剤を形成する工程と、を含む。

【 0 0 0 8 】

本発明の代替実施形態は、（１）少なくとも１種のプロ触媒化合物と、（２）少なくとも１種の有機アルミニウム化合物と、（３）少なくとも１種の触媒担持活性剤との接触生成物を含む、オレフィン重合触媒組成物を提供し、触媒組成物は、有機ボレート及びアルミノオキシサンの不存在的下又は実質的に不存在的下で少なくとも１種のオレフィンモノマーを重合するための触媒活性を有し、プロ触媒化合物は、アルミノオキサン又はホウ素含有活性剤によって活性化されるとき、少なくとも１種のオレフィンを重合することができ、有機アルミニウム化合物は、一般式



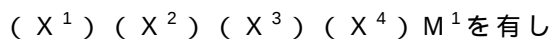
【 0 0 0 9 】

〔式中、 (X^5) は、ヒドリド又は１～約２０個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり、 (X^6) は、クロライド、ヨーダイド、フルオライド及びブロマイドからなる群から選択されるハロゲン化物イオン；プロメート；クロレート；パークロレート；サルフェート；サルファメート；カーボネート；ハイドロジェンカーボネート；カルバメート；ナイトライト；ナイトレート；オキサレート；ホスフェート；セレナート；サルファメート；アジド；アルコキシド； NR_2 又は $R[CON(R)]_a$ を含むアミドであって、 R は、独立して H 又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $a = 1 \sim 4$ である、アミド；及び $R[CO_2]_b$ を含むカルボキシレートであって、 R は、独立して H 又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $b = 1 \sim 4$ である、カルボキシレート；からなる群から独立に選択されるアニオン種であり、 n は、１から３までの全体を含む数字である〕、触媒担持活性剤は、（ⅰ）アルミニウムと、任意選択的に（ⅱ）少なくとも１種の希土類若しくはランタニド族金属、又は（ⅲ）少なくとも１種の希土類

若しくはランタニド族金属及びガリウムと、を含む架橋、並びに (b) アルミニウム、バリウム、カルシウム、セリウム、セシウム、銅、クロム、ガドリニウム、ガリウム、ゲルマニウム、ハフニウム、ホルミウム、鉄 (II 及び III)、ランタン、リチウム、マグネシウム、マンガン、ネオジム、カリウム、プラセオジム、ルビジウム、サマリウム、銀、セレン、ナトリウム、ストロンチウム、テルル、テルビウム、タリウム、トリウム、スズ、チタン、ウラン、イッテルビウム、イットリウム、亜鉛及びジルコニウムからなる群から選択される少なくとも 1 種のイオン交換された金属イオン、を有するインターカレートされたカ焼スメクタイト粘土を含む。

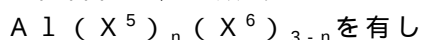
【0010】

本発明の更なる実施形態は、(1) 少なくとも 1 種の有機金属化合物と、(2) 少なくとも 1 種の有機アルミニウム化合物と、(3) 少なくとも 1 種の触媒担持活性剤と、の接触生成物を含む、オレフィン重合触媒組成物を提供し、触媒組成物は、有機ボレート及びアルミノオキシソンの不存在下又は実質的に不存在下で触媒活性を有し、有機金属化合物は、以下の一般式



【0011】

[式中、 M^1 は、チタン、ジルコニウム又はハフニウムからなる群から選択され、(X^1) は、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、置換シクロペンタジエニル、置換インデニル及び置換フルオレニルからなる群から独立に選択され、(X^1) の置換シクロペンタジエニル、置換インデニル及び置換フルオレニル上の置換基は、脂肪族基、環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、シリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化物、有機金属基、リン基、窒素基、ケイ素、リン、ホウ素又はゲルマニウムからなる群から選択され、(X^1) 上の少なくとも 1 つの置換基は、(X^1) と (X^2) とを連結する橋かけ基 (bridging group) とすることができ、(X^3) 及び (X^4) は、ハロゲン化物、脂肪族基、置換脂肪族基、環状基、置換環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と環状基との組み合わせ、脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、アミド基、置換アミド基、ホスフィド基、置換ホスフィド基、アルキルオキシド基、置換アルキルオキシド基、アリールオキシド基、置換アリールオキシド基、有機金属基及び置換有機金属基からなる群から独立に選択され、かつ (X^3) 及び (X^4) は共に、ジエン部位若しくはポリエン部位又はメタラサイクルを形成してもよい、又は結合されて環を形成してもよく、(X^2) は、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、置換シクロペンタジエニル、置換インデニル、置換フルオレニル、ハロゲン化物、脂肪族基、置換脂肪族基、環状基、置換環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と環状基との組み合わせ、脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、アミド基、置換アミド基、ホスフィド基、置換ホスフィド基、アルキルオキシド基、置換アルキルオキシド基、アリールオキシド基、置換アリールオキシド基、有機金属基及び置換有機金属基から選択され、(X^2) 上の置換基は、脂肪族基、環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、シリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化物、有機金属基、リン基、窒素基、ケイ素、リン、ホウ素、ゲルマニウム及びそれらの混合物からなる群から選択され、(X^2) 上の少なくとも 1 つの置換基は、(X^1) と (X^2) とを連結する橋かけ基とすることができる]、有機アルミニウム化合物は、一般式



【0012】

[式中、(X^5) は、ヒドリド又は 1 ~ 約 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり、(X^6) は、クロライド、ヨーダイド、フルオリド及びブロマイドからなる群から選択されるハロゲン化物イオン；プロメート；クロレート；パークロレート；サルフェート；サルファメート；カーボネート；ハイドロジェンカーボネート；カルバメート；ナイトライト；ナイトレート；オキサレート；ホスフェート；セレナート；サルファメート；アジド；アルコキシド； NR_2 又は $R[CON(R)]_a$ を含むアミドであって、R は、

独立してH又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $a = 1 \sim 4$ である、アミド；及び $R [CO_2]_b$ を含むカルボキシレートであって、Rは、独立してH又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $b = 1 \sim 4$ である、カルボキシレート；からなる群から独立に選択されるアニオン種であり、nは、1～3の全体を含む数字である]、触媒担持活性剤は、(a)アルミニウムと、任意選択的に(i)少なくとも1種の希土類若しくはランタニド族金属、又は(ii)少なくとも1種の希土類若しくはランタニド族金属及びガリウムと、を含む架橋、並びに(b)アルミニウム、バリウム、カルシウム、セリウム、セシウム、銅、クロム、ガドリニウム、ガリウム、ゲルマニウム、ハフニウム、ホルミウム、鉄(II及びIII)、ランタン、リチウム、マグネシウム、マンガン、ネオジム、カリウム、プラセオジム、ルビジウム、サマリウム、銀、セレン、ナトリウム、ストロンチウム、テルル、テルビウム、タリウム、トリウム、スズ、チタン、ウラン、イッテルビウム、イットリウム、亜鉛及びジルコニウムからなる群から選択される少なくとも1種のイオン交換された金属イオン、を有するインターカレートされた力焼スメクタイト粘土を含む。

10

【0013】

本発明の別の実施形態では、プロセスは、オレフィン重合触媒組成物を生成するために提供され、そのプロセスは、(1)少なくとも1種の有機金属化合物と、(2)少なくとも1種の有機アルミニウム化合物と、(3)少なくとも1種の触媒担持活性剤と、を接触させることを含み、触媒組成物は、有機ボレート及びアルミノオキシサンの不存在的下又は実質的な不存在的下で少なくとも1種のオレフィンを重合するための触媒活性を有し、その有機金属化合物は、以下の一般式

20

$(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$ を有し

【0014】

[式中、 M^1 は、チタン、ジルコニウム又はハフニウム及びそれらの混合物からなる群から選択され、 (X^1) は、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、置換シクロペンタジエニル、置換インデニル及び置換フルオレニルからなる群から独立に選択され、 (X^1) の置換シクロペンタジエニル、置換インデニル及び置換フルオレニル上の置換基は、脂肪族基、環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、シリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化物、有機金属基、リン基、窒素基、ケイ素、リン、ホウ素、ゲルマニウム及びそれらの混合物からなる群から選択され、 (X^1) 上の少なくとも1つの置換基は、 (X^1) と (X^2) とを連結する橋かけ基とすることができ、 (X^3) 及び (X^4) は、ハロゲン化物、脂肪族基、置換脂肪族基、環状基、置換環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と環状基との組み合わせ、脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、アミド基、置換アミド基、ホスフィド基、置換ホスフィド基、アルキルオキシド基、置換アルキルオキシド基、アリールオキシド基、置換アリールオキシド基、有機金属基及び置換有機金属基からなる群から独立に選択され、かつ (X^3) 及び (X^4) は共に、ジエン部位若しくはポリエン部位又はメタラサイクルを形成してもよいが、又は結合されて環を形成してもよく、 (X^2) は、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、置換シクロペンタジエニル、置換インデニル、置換フルオレニル、ハロゲン化物、脂肪族基、置換脂肪族基、環状基、置換環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と環状基との組み合わせ、脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、アミド基、置換アミド基、ホスフィド基、置換ホスフィド基、アルキルオキシド基、置換アルキルオキシド基、アリールオキシド基、置換アリールオキシド基、有機金属基及び置換有機金属基から選択され、 (X^2) 上の置換基は、脂肪族基、環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、シリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化物、有機金属基、リン基、窒素基、ケイ素、リン、ホウ素、ゲルマニウム及びそれらの混合物からなる群から選択され、 (X^2) 上の少なくとも1つの置換基は、 (X^1) と (X^2) とを連結する橋かけ基とすることができる]、有機アルミニウム化合物は、一般式

30

40

$Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$ を有し

50

【 0 0 1 5 】

〔式中、 (X^5) は、ヒドリド又は1～約20個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり、 (X^6) は、クロライド、ヨーダイド、フルオライド及びブロマイドからなる群から選択されるハロゲン化物イオン；プロメート；クロレート；パークロレート；サルフェート；サルファメート；カーボネート；ハイドロジェンカーボネート；カルバメート；ナイトライト；ナイトレート；オキサレート；ホスフェート；セレナート；サルファメート；アジド；アルコキシド； NR_2 又は $R[CON(R)]_a$ を含むアミドであって、Rは、独立してH又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $a = 1 \sim 4$ である、アミド；及び $R[CO_2]_b$ を含むカルボキシレートであって、Rは、独立してH又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $b = 1 \sim 4$ である、カルボキシレート；からなる群から独立に選択されるアニオン種であり、nは、1～3の全体を含む数字である〕、触媒担持活性剤は、(A)スメクタイト粘土を含む水性スラリーを、アルミニウムと、任意選択的に(i)少なくとも1種の希土類若しくはランタニド族金属、又は(ii)少なくとも1種の希土類若しくはランタニド族金属及びガリウムと、を含む水性架橋剤と接触させて固体含有相及び水相を形成する工程と、(B)(A)で形成される水相から固体含有相を分離する工程と、(C)固体含有相及び水相を含む混合物を形成するために、(B)で得られる固体を水性 $Me_t m X_n$ 組成物と少なくとも1回接触させる工程と〔式中、 $Me_t m$ は、アルミニウム、バリウム、カルシウム、セリウム、セシウム、銅、クロム、ガドリニウム、ガリウム、ゲルマニウム、ハフニウム、ホルミウム、鉄(II及びIII)、ランタン、リチウム、マグネシウム、マンガン、ネオジム、カリウム、プラセオジム、ルビジウム、サマリウム、銀、セレン、ナトリウム、ストロンチウム、テルル、テルビウム、タリウム、トリウム、スズ、チタン、ウラン、イッテルビウム、イットリウム、亜鉛及びジルコニウムからなる群から選択される少なくとも1種の金属イオンであり、 X_n は、少なくとも1種のアニオン種を含み、m及びnは、 $Me_t m$ と X_n との組み合わせに関して価数要件を共に満たす数字である〕、(D)新たな固体含有相を形成するために(C)で形成される水相を分離する工程と、(E)乾燥固体を得るために(D)由来の分離された固体含有相を乾燥し、その乾燥固体を乾燥した粒子形態に粉末化する工程と、(F)(E)由来の乾燥した粒子を力焼し、取り込まれた空気を任意選択的に除去して、粒子形態の乾燥した固体触媒担持活性剤を形成する工程と、を含むプロセスによって生成される。

【 0 0 1 6 】

別の実施形態は、有機金属化合物又はプロ触媒化合物と、有機アルミニウム化合物と、アルミニウム並びに任意選択的に(i)少なくとも1種の希土類若しくはランタニド族金属、又は(ii)少なくとも1種の希土類若しくはランタニド族金属及びガリウム、を含む架橋、を有するインターカレートされた力焼スメクタイト粘土を含む触媒担持活性剤と、を含む、オレフィン重合触媒組成物を提供し、その粘土は、アルミニウム、バリウム、カルシウム、セリウム、セシウム、銅、クロム、ガドリニウム、ガリウム、ゲルマニウム、ハフニウム、ホルミウム、鉄(II及びIII)、ランタン、リチウム、マグネシウム、マンガン、ネオジム、カリウム、プラセオジム、ルビジウム、サマリウム、銀、セレン、ナトリウム、ストロンチウム、テルル、テルビウム、タリウム、トリウム、スズ、チタン、ウラン、イッテルビウム、イットリウム、亜鉛及びジルコニウムからなる群から選択される少なくとも1種のイオン交換された金属イオンを含み、その触媒組成物は、アルミノオキサン又はホウ素含有活性剤が存在しないか又は実質的に存在しない。

【 0 0 1 7 】

また、更なる実施形態は、少なくとも1種のオレフィンモノマーと1つ以上の上記実施形態を含む触媒組成物とを重合条件下で接触させてポリマーを生成することを含む、重合プロセスを含む。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 8 】

層状の天然産及び合成スメクタイトなど、ベントナイト、モンモリロナイト及びヘクト

10

20

30

40

50

ライトなどの粘土は、ケイ酸塩四面体の2つの外層、シート又は小板と、アルミナ又は水酸化物八面体の内層、シート若しくは小板とからなる「サンドイッチ」として視覚化されてもよく、そのような構造はまた、2:1粘土として粘土を特徴付けるために使用される。これらの「サンドイッチ」又は層は、他のものと重なって粘土粒子を生じる。通常は、この配列は、約9.5オングストロームごとの繰り返し構造を生じる。架橋粘土又はインターカレート粘土は、無機酸化物材料の「架橋」をこれらの層間に挿入して元の粘土層間により大きな空間をもたらすことによって生成される。

【0019】

本発明は、より広い層間隔を有する架橋粘土を生成する方法を提供し、その層間隔は、金属塩とのイオン交換によって更に改質されて、アルミノオキサン又はボレート活性剤の不存在下又は実質的に不存在下であっても顕著な重合活性を呈するメタロセン触媒担体を提供する。そのような担体は、場合により、活性剤担体又は担持活性剤とも称する。

10

【0020】

本発明の生成物は、粘土の分子層間に介在する複数の架橋を有する拡張された分子層を有し、かつ亜鉛又はマグネシウムなどのイオン交換された金属によって更に改質された、層状のコロイド様粘土を含む安定な微多孔性触媒組成物であるが、以下に開示されるように、他のイオン交換金属もまた好適である。架橋、及び/又はインターカレートされた層自体は、アルミニウム、少なくとも1種の希土類又はランタニド族元素若しくは金属、イオン交換された金属及び酸素を通常含む。生じる生成物は、比較的大きな孔を有し、かなりの容積の内部空隙率を有する。本発明のインターカレートカ焼粘土は、メタロセン重合触媒を調製するための優れた担体をもたらす。インターカレーション時に、材料は、乾燥され、熱処理を受けて拡張された層を安定化させる。拡張された粘土の隙間がある多孔性ネットワークは、粘土の中間層間のインターカレートされたアルミニウム - 希土類又はランタニド族元素 - 酸素構造によって安定化される。架橋粘土は、例えば、亜鉛塩又はマグネシウム塩による更なるイオン交換を受ける。三次元架橋粘土は、(i)アルミニウム又は他の(複数の)架橋金属と、(ii)希土類又は(複数の)ランタニド族元素と、(iii)酸素と、(iv)アルミニウム、アンチモン、ヒ素、バリウム、ベリリウム、カルシウム、セリウム、セシウム、クロム、コバルト、銅、クロム、ガドリニウム、ゲルマニウム、ハフニウム、ホルミウム、鉄(II及びIII)、ランタン、リチウム、マグネシウム、マンガン、ネオジム、ニッケル、オスミウム、カリウム、プラセオジム、ルビジウム、サマリウム、銀、セレン、ナトリウム、ストロンチウム、テルル、テルビウム、タリウム、トリウム、スズ、チタン、ウラン、イットリウム、イットリウム、亜鉛及びジルコニウムからなる群から選択される少なくとも1種のイオン交換された金属イオンと、の安定な無機構造を含み、好ましい実施形態では、イオン交換された金属は、亜鉛又はマグネシウムである。

20

30

【0021】

用語「インターカレーション」は、粘度基材の層間での材料の挿入を表す専門用語である。認められる範囲で参照により本明細書に組み込まれるJ. R. McCauley出願の米国特許第5,202,295号は、本明細書において同様に使用されかつ理解される用語を使用する参考文献の例である。

40

【0022】

追加の定義

【0023】

本明細書で使用される用語及び語句をより明確に定義するために、以下の定義を提示する。参照により本明細書に組み込まれる任意の文書によって提供される任意の定義又は使用が、本明細書で提供される定義又は使用と相反する場合に限り、本明細書で提供される定義又は使用が優先する。

【0024】

用語「約」は、変数、特性若しくは状態に関する修飾語として又は共に使用されるとき、本明細書に開示される数字、範囲、特性及び状態が変化すること、明記された範囲の外

50

にあるか又は単一の明記された値とは異なる、温度、速度、回数、濃度、量、含有量、底面間隔、細孔サイズ、細孔容積、表面積などを含むサイズなどの性質を使用する当業者による本発明の実施が所望の結果又は本願に記載されたような結果、すなわち、定義された特性を有する多孔性触媒担持粒子の調製及び活性オレフィン重合触媒の調製におけるその使用及びそのような触媒を使用するオレフィン重合プロセスを達成することとなることを、示唆することが意図されている。

【0025】

用語「a」、「an」、「the」などは、特に指示がない限り、複数の選択肢、例えば、少なくとも1つを含むことが意図されている。例えば、「触媒担持活性剤」、「有機アルミニウム化合物」又は「メタロセン化合物」の開示は、それぞれ、触媒担持活性剤、
10
有機アルミニウム化合物又はメタロセン化合物の、1種又は混合物又は1種より多くの種類の組み合わせを包含することを意味する。

【0026】

語句「底面間隔」又は「底面 d_{001} 間隔」は、モンモリロナイトなどのスメクタイト粘土との関連で使用されるとき、通常オングストローム又はナノメートルで表される、粘土構造における隣接層の類似面との間の距離を指す。したがって、例えば、モンモリロナイトを含むスメクタイト粘土の2:1型では、底面距離は、四面体シートの頂部から次に隣接する四面体シートの頂部までの距離であり、(改質若しくは架橋を有するか又は有さない)介在する八面体シートを含んでいる。底面間隔値は、 d_{001} 面のX線回折分析(XRD)を使用して測定される。ベントナイトにおける例として見出されたような天然モンモ
20
リロナイトに関する一般的な参考文献は、約12 ~ 約15 の範囲の底面間隔を開示している。(例えば、Fifth National Conference on Clays and Clay Minerals, National Academy of Sciences, National Research Council, Publication 566, 1958: Proceedings of the Conference: 'Heterogeneity In Montmorillonite', J. L. McAttee, Jr., 279~88, p. 282, Table 1を参照されたい)。国際純正・応用化学連合(IUPAC)は、X線回折を使用して測定されるような底面間隔の好適な定義を提供している。

「底面間隔。溶媒の除去後、例えば、水の除去のために120 °にて空气中又は N_2 (
30
又はAr又はHe)中で加熱後の粉末XRDパターン。XRDパターンは、 d_{001} 線を明確に示す必要があるが、 d_{001} 線の系列は必要ではない。」(Pillared Clays and Pillared Layered Solids, R. A. Schoonheydt et al., Pure Appl. Chem., Vol. 71, No. 12, pp. 2367~2371, 2369(1999))

底面間隔を決定するためのXRD試験法は、例えば、米国特許第5,202,295号(McCauley)のカラム27、22~43行に開示されている。

【0027】

「含む(comprise)」又は「含んでいる(comprising)」: 特許請求の範囲を含めて明細書全体を通して、語「含む(comprise)」並びに「含んでいる(comprising)」及び「含む(comprises)」などのその語の語尾変化形、また同様に「有する(have)」、「有している(having)」、「含む(includes)」、「含む(include)」、及び「含んでいる(including)」並びにそれらの語尾変化形は、指定された工程、要素、成分又は材料が必須であることを指すが、これに他の工程、要素、成分又は材料が加えられてもよいこと、請求項又は本開示の範囲内で構成概念を更に形成してもよいことを意味する。本発明の記載及び請求項において記載されるとき、本発明及び特許請求の範囲がその後述べる
40
こととなる、かつ潜在的にそれ以上となることと考えられる。これらの用語は、特に請求項に適用されるとき、包括的又は非限定的であり、追加の言及されていない要素、成分又は方法工程を排除しない。

【0028】

10

20

30

40

50

「族 (Group)」又は「複数の族 (Groups)」：元素周期表の族又は複数の族のいかなる参照も、元素の族を番号付けするための IUPAC システムを使用する元素周期表において反映される 1 ~ 18 族の族又は複数の族を参照することが望ましい。しかし、例えば、「Hawley's Condensed Chemical Dictionary」(2001) (「CAS」システム) で発表されたような元素周期表に基づくローマ数字によって識別される族の場合には、混乱を避けるためかつ数字の IUPAC 識別番号との相互参照が提供されるように、その族の 1 つ以上の元素を更に同定することとなる。

【0029】

用語「ヒドロカルビル」は、炭化水素ラジカル基を特定するために使用され、アリール、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、シクロアルカジエニル、アルキニル、アラルキル、アラルケニル、アラルキニルなどが挙げられるがこれらに限定されず、それらの置換、無置換、分岐鎖、直鎖、ヘテロ原子置換誘導体のすべてを含む。

【0030】

用語「触媒組成物」、「触媒混合物」、「触媒システム」などは、特許請求された触媒組成物 / 混合物 / システムの初期成分の接触又は反応から生じる実際の生成物又は組成物、活性触媒部位の性質、又は共触媒の結果物 (fate)、(複数の) メタロセン化合物若しくは活性剤 (例えば、担持活性剤) には、これらの成分の混合後に依存しない。したがって、用語「触媒組成物」、「触媒混合物」、「触媒システム」などは、組成物の初期出発組成物及びこれらの初期出発組成物との接触から生じてよいあらゆる (複数の) 生成物を包含し、これは、均一系及び不均一系の両方の触媒システム又は組成物を含む。用語「触媒」及び「触媒システム」又は触媒組成物は、場合により、本明細書において互換的に使用され、その使用は、本開示の文脈から明らかになる場合がある。

【0031】

用語「共触媒」は、触媒組成物の一成分を構成してもよい有機アルミニウム化合物を指すために本明細書において概ね使用されるが、本明細書に開示されるようなアルミノオキサン、有機ホウ素化合物又はイオン化合物が挙げられるがこれらに限定されない触媒組成物の任意選択的成分もまた指す。一態様では、共触媒は、式 $Al(X^5)_n(X^6)_{3-n}$ の有機アルミニウム化合物であってもよい [式中、 (X^5) は、ヒドリド又は 1 ~ 約 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり、 (X^6) は、クロライド、ヨーダイド、フルオライド及びブロマイドからなる群から選択されるハロゲン化物イオン；プロメート；クロレート；パークロレート；サルフェート；サルファメート；カーボネート；ハイドロジェンカーボネート；カルバメート；ナイトライト；ナイトレート；オキサレート；ホスフェート；セレナート；サルファメート；アジド；アルコキシド； NR_2 又は $R[CON(R)]_a$ を含むアミドであって、R は、独立して H 又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $a = 1 \sim 4$ である、アミド；及び $R[CO_2]_b$ を含むカルボキシレートであって、R は、独立して H 又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $b = 1 \sim 4$ である、カルボキシレート；からなる群から独立に選択されるアニオン種であり、n は、1 から 3 までの全体を含む数字である]。用語共触媒は、化合物の実際の機能又は化合物が作用し得る任意の化学機構とは無関係に使用されてもよい。

【0032】

用語「メタロセン」は、本明細書で使用する時、少なくとも 1 つの $\eta^3 \sim \eta^5$ -シクロアルカジエニル型部位を含む化合物を表し、 $\eta^3 \sim \eta^5$ -シクロアルカジエニル部位として、シクロペンタジエニル配位子、インデニル配位子、フルオレニル配位子などが挙げられ、部分飽和若しくは置換誘導体又はこれらのうちの任意の類似体を含む。これらの配位子上の可能な置換基は、H (水素原子) を含んでもよく、したがって、本発明は、テトラヒドロインデニル、テトラヒドロフルオレニル、オクタヒドロフルオレニル、部分飽和インデニル、部分飽和フルオレニル、置換部分飽和インデニル、置換部分飽和フルオレニルなどの部分飽和配位子を含む。いくつかの文脈では、メタロセンは、用語「共触媒」が、例えば、有機アルミニウム化合物を指すために本明細書において使用されることとほとんど同じように、単に「触媒」と称する。

【 0 0 3 3 】

用語「活性剤」は、本明細書で使用する時、メタロセン成分をオレフィンの重合ができる触媒に変換可能な、又はメタロセン成分と、メタロセンに活性化可能な配位子（例えば、アルキル、ヒドリド）を、メタロセン化合物がそのような配位子をまだ含まないときに提供する成分と、の接触生成物をオレフィンの重合ができる触媒に変換可能な物質を概ね指す。この用語は、実際の活性化機構とは無関係に使用される。例示的な活性剤として、担持活性剤、アルミノオキサン、有機ホウ素又は有機ボレート化合物、イオン化合物などが挙げられる。アルミノオキサン、有機ホウ素又は有機ボレート化合物及びイオン化合物は、担持活性剤が存在するが、1種以上のアルミノオキサン、有機ホウ素、有機ボレート又はイオン化合物によって補助される触媒組成物で 사용되는場合、活性剤と称することができる。触媒組成物が担持活性剤を含む場合には、アルミノオキサン、有機ホウ素又は有機ボレート化合物及びイオン化合物は、共触媒と一般的に称する。

10

【 0 0 3 4 】

用語「活性」又は「触媒組成物活性」は、本明細書に開示される架橋され、イオン交換された乾燥/カ焼粘土を含む触媒組成物の重合活性を指し、重合時間あたりに（メタロセン及び有機アルミニウム化合物などの金属含有触媒成分を含まない）触媒粘土担持活性剤の重量あたりに重合されるポリマーの重量として一般的に表される。言い換えると、架橋され、イオン交換された乾燥/カ焼粘土の重量で除した時間あたりに生成されるポリマーの重量、すなわち、 $g/g/時$ である。基準又は比較触媒組成物の活性は、架橋及びイオン交換を両方とも受けていない触媒組成物を参照する。本明細書に開示される方法及び組成物に従って生成される触媒の活性は、同じ有機金属又はメタロセン化合物及び同じ有機アルミニウム化合物を使用し、かつ希土類又はランタニド系金属を任意選択的に含むが本明細書に開示されるようにイオン交換されていない架橋粘土を使用する触媒組成物よりも高い。更に、本明細書に開示される「増加又は改善された活性」は、本明細書に示されるような架橋され、イオン交換された乾燥/カ焼粘土を含む触媒組成物の活性が、後述する実施例に記載されるようにエチレンホモ重合条件の標準設定を使用して、架橋され、イオン交換され、かつカ焼された粘土のグラム数あたりの時間あたりのポリエチレンポリマーのグラム数（ $g/g/時$ ）で約300以上であることを意味する。そのような条件として、通常500rpmに設定されるマリン型インペラを備える2Lステンレス鋼反応器、1Lの精製イソブタン希釈剤を含むスラリー重合条件、90の重合温度、3.1総MPa（450総psi）のエチレン圧、60分の連続運転時間（通常）、トリイソブチルアルミニウム（TIBAL）共触媒を伴い（1-Bu-3-MeCp）₂ZrCl₂を含み、約 $7 \times 10^{-5} mmol$ メタロセン/ mg カ焼粘土のメタロセン対粘土比をもたらす量で加えられるTIBALを含むメタロセン保存溶液を好ましくは使用するメタロセン触媒組成物が挙げられる。

20

30

【 0 0 3 5 】

用語「接触生成物」は、特定の順序が明記されているか又は本開示の文脈によって暗示されない限り、成分が任意の順序で、任意の手法で、かつ任意の時間長をかけて一緒に接触される組成物を表すために本明細書で使用する。例えば、成分は、配合又は混合によって接触させることができる。更に、任意の成分の接触は、特に明記するか又は本開示の文脈によって暗示しない限り、本明細書に開示される組成物の任意の他の成分の存在下又は不存在下で生じ得る。追加の材料又は成分を組み合わせることは、任意の好適な方法によって行うことができる。更に、用語「接触生成物」として、混合物、配合物、溶液、スラリー、反応生成物など又はそれらの組み合わせが挙げられる。「接触生成物」は、反応生成物を含むことができるが、それぞれの成分が互いに反応することは、必須ではない。同様に、用語「接触している（contacting）」は、配合され、混合され、スラリー化され、溶解され、反応され、処理されてもよいが、あるいはいくつかの他の手法で接触されてもよい材料を指すために本明細書で使用する。

40

【 0 0 3 6 】

「メジアン孔径」（MPD）は、例えば、容積、表面積に基づいて又は細孔サイズ分布

50

データに基づいて計算できる。容積によって計算されるメジアン孔径は、全細孔容積の半分が存在する孔径を意味し、表面積によって計算されるメジアン孔径は、全細孔表面積の半分が存在する孔径を意味する。また、細孔サイズ分布に基づいて計算されるメジアン孔径は、本明細書の他の個所に記載されるように、例えば、水銀圧入を使用して決定される細孔サイズ分布に従って、細孔の半数がより大きな直径を有する孔径を意味する。

【0037】

「ミクロ細孔」は、本明細書で使用する時、本発明のプロセスに従って生成される触媒又は触媒担体に存在する細孔が、200 未満の直径を有することを意味する。

【0038】

「メソ細孔」は、本明細書で使用する時、本発明のプロセスに従って生成される触媒又は触媒担体に存在する細孔が、200 ~ 1000 未満の直径を有することを意味する。

10

【0039】

「マクロ細孔」は、本明細書で使用する時、本発明のプロセスに従って生成される触媒又は触媒担体に存在する細孔が、1000 以上の直径を有することを意味する。

【0040】

ミクロ細孔、メソ細孔及びマクロ細孔の上記定義のそれぞれは、重なることがないように、かつ任意の所与の試料に関する細孔サイズの分布における百分率又は値を合計するとき、細孔が2度計数されないように区別されていると見なされる。

【0041】

20

「d50」は、水銀圧入法によって測定されるメジアン孔径を意味する。したがって、d50は、細孔サイズ分布に基づいて計算されるメジアン孔径に相当し、細孔の半数がより大きな直径を有する孔径である。本明細書で公表されるd50値は、E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda (「BJH」), 「The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms」, J. Am. Chem. Soc., 1951, 73(1), pp 373~380によって記載された公知の計算法を使用する窒素脱着に基づいている。

【0042】

30

「全細孔容積」は、本明細書で使用する時、窒素脱着又は水銀圧入（ポロシメトリー）法とも称する水銀侵入のいずれかによって識別できるすべての細孔のcc/g単位での積算容積を意味する。触媒担体又は担持粒子に関して、また特にアルミナ粉末に関して、孔径分布及び細孔容積は、S. Brunauer, P. Emmett, and E. Tellerによってthe Journal of American Chemical Society, 60, pp 209~31.9(1939)に記載されたようなB. E. T. (又はBET)法による（円筒形細孔を仮定する）窒素脱着等温線を参照して計算できる。窒素BET法を使用する表面積の決定手順と同一である、ASTM D 3037も参照されたい。

【0043】

40

ASTM D4284-07、「A Standard Test Method for Determining Pore Volume Distribution of Catalysts by Mercury Intrusion Porosimetry」は、細孔への入口の見かけの直径に関して触媒及び触媒担体又は担持粒子での細孔の容積分布を決定するために使用される一般に認められた試験である。上述したように、触媒における細孔のサイズ及び容積は両方とも概ね、触媒の性能に影響する。したがって、細孔容積分布は、触媒性能を理解する上で有用であり、所望するように作用することが期待できる触媒に特異的な特性の1つであってもよい。全細孔容積又は全圧入容積を含む細孔容積の値並びに様々なサイズ範囲内の細孔の百分率及び細孔モードなどの細孔容積分布の様々な属性は、水銀圧入法に基づいている。

50

【 0 0 4 4 】

孔径分布は、式

【 数 1 】

$$\text{孔径 (オングストローム単位)} = \frac{150,000}{\text{絶対水銀圧 (バール単位)}}$$

を用い、かつ (H. L. Ritter and L. C. Drake によって Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition 17, 787 (1945) に記載されたように) 0.1 ~ 200 MPa (1 ~ 2000 バール) の水銀圧を使用する水銀侵入法に従って計算できる。水銀侵入は、直径が < 60 の細孔の量が、例えば、凝集塊における場合のように少ないときに選択される方法である。

10

【 0 0 4 5 】

試料の全 N_2 細孔容積は、上述の窒素脱着法によって決定されるような窒素細孔容積の合計である。同様に、試料の全水銀細孔容積は、例えば、130° の接触角、485 ダイン / cm の表面張力、及び 13.5335 グラム / cc の Hg 密度を使用する上述の水銀侵入法によって決定されるような水銀細孔容積の合計である。

【 0 0 4 6 】

「表面積」は、本明細書では、粉末か又は凝集形態かにかかわらず、上述したように BET 法を使用して窒素吸着によって決定される特定の表面積を指す。

20

【 0 0 4 7 】

細孔容積、PV (cc / g) 又は表面積、(SA) (m² / g) などの重量を含むすべての形態学的性質は、当該技術分野で公知の手順に従って金属非含有基準に対して正規化できる。しかし、本明細書に公表される形態学的性質は、金属含有量について修正していない「実測定」基準に基づいている。

【 0 0 4 8 】

「周期表」：本明細書での元素周期表へのすべての参照は、国際純正・応用化学連合 (IUPAC) によって発行され、http://old.iupac.org/reports/periodic_table/ にてオンラインで公開された、2010年2月19日付版の元素周期表を指す。

30

【 0 0 4 9 】

用語「ポリマー」は、オレフィンホモポリマー、コポリマー及びテルポリマーなどを含むために概ね本明細書で使用される。コポリマーは、オレフィンモノマーと1種のオレフィンコモノマーとから誘導されるが、テルポリマーは、オレフィンモノマーと2種のオレフィンコモノマーとから誘導される。したがって、「ポリマー」は、本明細書に開示される任意のオレフィンモノマーと(複数の)コモノマーとから誘導されるコポリマー、テルポリマーなどを包含する。同様に、エチレンポリマーは、エチレンホモポリマー、エチレンコポリマー、エチレンテルポリマーなどを含むこともある。例として、エチレンコポリマーなどのオレフィンコポリマーは、エチレンと、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン又は1-オクテンなどのコモノマーとから誘導できる。モノマー及びコモノマーがそれぞれエチレン及び1-ヘキセンであった場合、生じるポリマーは、エチレン/1-ヘキサンコポリマーに分類されるであろう。加えて、用語「ポリマー」は、改質粘土における架橋の調製及び形成に関する無機組成物に適用するために本明細書で使用される。例えば、架橋は、(「クロロヒドロール」としても知られている) アルミニウムクロロヒドロキシド錯体などの高分子カチオン性ヒドロキシ金属錯体の使用に基づくスメクタイト粘土において形成されることが既知である。そのような錯体を含むコポリマーもまた開示されている。(例えば、米国特許第4176090号及び米国特許第4248739号、D. E. W. Vaughan et al. を参照されたい) 更に、特に明示的に明記しない限り、用語ポリマーは、分子量によって制限されず、したがって、場合によりオリゴマーと称するより低分子量のポリマー及びより高分子量のポリマーの両方を包含する。比較の用語

40

50

「より低い」及び「より高い」又は「低い」及び「高い」は、当業者によって、またその用語が適用される文脈において一般的に理解される。

【 0 0 5 0 】

同様にして、用語「重合」の範囲は、ホモ重合、共重合、テル重合などを含む。したがって、共重合プロセスは、1種のオレフィンモノマー（例えば、エチレン）と1種のオレフィンコモノマー（例えば、1-ヘキセン）とを接触させてコポリマーを生成することに関与するであろう。

【 0 0 5 1 】

用語「プロ触媒」は、本明細書で使用する時、アルミノオキサン、ボラン、ボレート又は他の酸性活性剤（すなわち、ルイス酸又はブレンステッド酸）によって活性化される
10
ときか、又は式 $M(G)_n$ に従って更に定義される化合物などの本明細書で開示されるような担持活性剤によって活性化されるとき、オレフィンを重合化、オリゴマー化又は水素化できる化合物を意味し、ここで、Mは、周期表の3~10族由来の遷移金属であり、Gは、同じか又は異なっているよく、水素であるか又は周期表の13~17族の少なくとも1種の原子を介してMに結合する原子若しくは官能基であり、 $n = 1 \sim 20$ である。

【 0 0 5 2 】

「希土類」元素：希土類元素は、元素の2つの系列、ランタニド系列（又は族）及びアクチニド系列（又は族）から構成されていると理解される。本発明の目的のために、希土類元素についての言及は、ランタニド系列又は族の元素のみを意味し、したがって、本開示における希土類元素についての言及は、ランタニド系列又は族の元素、特に、ランタン
20
、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムのうちの1種以上の元素を意味し、またその逆も同様であることが理解されよう。

【 0 0 5 3 】

「実質的に」：特定の性質、特性又は変数に関して特に定義しない限り、用語「実質的に」は、性質、特性又は変数などの任意の基準に適用されるとき、達成すべき利益又は所望の条件若しくは性質の値が満たされると当業者が理解するであろう程度で、明記された基準を満たすことを意味する。例えば、アルミノオキサン又はボレート活性剤の実質的に
30
不存在下でのメタロセン触媒又は触媒システムの記載と関連する用語「実質的に」の使用について、下記を参照されたい。あるいは、例えば、アルミノオキサン又はボレート活性剤に対する語句「を実質的に含まない」は、同じ概念、条件又は結果を意味するために使用される。言い換えると、用語「実質的に」は、対象物の範囲が本発明の分野の技術者によって理解されることとなるように対象物を記載するため、及び特許請求される対象物を先行技術から区別するために合理的に目的を果たす。

【 0 0 5 4 】

何らかの理由で、例えば、出願人が本願の出願の時点で認識していない恐れがある参考文献を考慮するために、出願人が本開示の全範囲未満を特許請求することを選択する場合、出願人は、範囲又は任意の類似の方法に従って特許請求され得る任意のそのような群の
40
任意の個々の構成物を、その群内の任意の下位範囲又は下位範囲の組み合わせを含んで、条件付けて除く又は排除する権利を留保する。更に、何らかの理由で、例えば、出願人が本願の出願の時点で認識していない恐れがある参考文献を考慮するために、出願人が本開示の全範囲未満を特許請求することを選択する場合、出願人は、任意の個々の置換基、類縁体、化合物、配位子、構造若しくはそれらの群、又は特許請求される群の任意の構成物を条件付けて除く又は排除する権利を留保する。

【 0 0 5 5 】

出願人は、本発明において様々な種類の範囲を開示する。その範囲には、原子の数の範囲、底面間隔の範囲、重量比の範囲、モル比の範囲、温度の範囲などが挙げられるが、これらに限定されない。出願人が任意の種類の範囲を開示又は特許請求するとき、出願人の意図は、そのような範囲が、その範囲の両端並びに任意の下位範囲及びその範囲に包含さ
50

れた下位範囲の組み合わせを含んで合理的に包含できるであろう、個々のそれぞれ可能な数を開示又は特許請求することである。例えば、出願人が特定の数の炭素原子を有する化学的部位を開示又は特許請求するとき、出願人の意図は、そのような範囲が包含できるであろう個々のあらゆる可能な数を、本明細書における開示と一致して開示又は特許請求することである。例えば、部位が $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基である開示、又は別の表現では 1 ~ 12 個の炭素原子を有する部位は、本明細書で使用する時、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 又は 12 個の炭素原子を有するアルキル基及びこれらの 2 つの数字間の任意の範囲（例えば、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基）から独立に選択することができ、またこれらの 2 つの数字間の範囲の任意の組み合わせ（例えば、 $C_2 \sim C_4$ 及び $C_6 \sim C_8$ アルキル基）も含む部位を指す。

10

【0056】

本明細書に開示される任意の特定の化合物について、提示される任意の一般構造又は特定構造はまた、特に明記しない限り、置換基の特定の組から生じてよいすべての配座異性体、位置異性体及び立体異性体も包含する。同様に、特に明記しない限り、一般構造又は特定構造はまた、当業者によって理解されるであろうように、すべてのエナンチオマー、ジアステレオマー及びエナンチオマー型かラセミ型かに関わらず他の光学異性体、並びに立体異性体の混合物も包含する。

【0057】

架橋粘土又はインターカレート粘土の調製

【0058】

本発明は、三価希土類塩及び Al^{+3} などの多価カチオンの加水分解から誘導されるオリゴマー分子を用いて拡張可能なコロイド様粘土鉱物に層間挿入することによって多孔質材料を調製することに基づく。本発明の様々な実施形態で使用するための好適な架橋粘土又はインターカレート粘土の調製は、本明細書に完全に又は法に従って認められる限り組み込まれる米国特許第 5,202,295 号 (J. R. McCauley、本明細書において発明者の 1 人) に包括的に詳細に記載されている。その特許及び以下でも更に記載するように、他の調製方法、他の架橋金属及び他の酸化状態を有する希土類塩を使用できる。インターカレート粘土は、重合活性触媒又は触媒システムを、特に好適なアルミニウム含有共触媒との組み合わせで使用したときに形成させるため、以下に更に記載するように、例えば、メタロセン又は他の好適なプロ触媒又は共触媒と使用して好適な活性担体又は基質を得るためにイオン交換される。

20

30

【0059】

アルミニウム - 酸素 (アルミニウム及び酸素だけの) 誘導体に基づく架橋を有するスメクタイト粘土の形態は、18 の d_{001} 間隔を示し得る。本明細書の架橋粘土は、概ね約 20 超 ~ 約 40、50、60 以上の細孔及び / 又は架橋の高さを有し得る。(異なる粘土及び架橋はまた、異なる細孔サイズをもたらす得る。) 約 21 超の細孔高さは、いくつかの状況では望ましい場合があり、約 20 ~ 60 又は 22 ~ 40 の層間間隔をもたらすことができ、大きな細孔又はチャンネルが必要なときに実用性を見出し得る。モンモリロナイトにより通常確保される細孔高さは、約 18 である (これは特に有用である場合がある)。アルミニウム - 酸素オリゴマーにより架橋されるモンモリロナイトが約 8.5 の細孔高さ (すなわち、層間距離) を有するとき、架橋内のアルミニウム及び酸素による希土類元素の包接は、 $Al-O$ 架橋粘土にわたる拡張を 2 倍以上にする。

40

【0060】

本発明の一実施形態は、少なくとも 1 種の希土類又はランタニド族金属を含む架橋を有するインターカレートされたスメクタイト粘土であることを特徴としてもよく、また約 18.5 オングストローム以上、あるいは 18.5 以上かつ約 100 オングストローム以下の層間間隔を特徴としてもよい。

【0061】

本発明の他の実施形態は、(a) インターカレートされたスメクタイト粘土、又は (b) 触媒担持活性剤、又は (c) 触媒担持活性剤を作製するプロセス、又は (d) オレフィ

50

ン重合触媒組成物、又は(e)オレフィン重合触媒組成物を生成するためのプロセス、又は(f)オレフィン重合触媒組成物、又は(g)少なくとも1種のオレフィンを重合するためのプロセス、又は(h)オレフィン重合触媒を使用するプロセスで重合されるオレフィンポリマーを特徴としてもよく、(a)~(h)のそれぞれにおいて、インターカレートされたスメクタイト粘土は、少なくとも1種の希土類又はランタニド族金属を含む架橋を含み、その粘土は、約18.5、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40又は更に1ずつ増加する、言い換えると、41、42など、最大約100オングストロームまでに等しい底面 d_{001} 間隔を特徴とするか、あるいは、そのような底面 d_{001} 間隔は、例えば、約19~約80オングストローム、約20~約60オングストローム、約21~約70オングストローム、約21~約58オングストローム、約22~約50オングストロームなどの、続けて列挙した中のより小さい値及びより大きい値のいずれかによって表現される範囲内である。

10

【0062】

本発明の更に別の実施形態は、希土類又はランタニド族金属を含む架橋を有するインターカレート粘土を特徴としてもよく、架橋及び/又は粘土は、アルミニウム、アンチモン、ヒ素、バリウム、ベリリウム、カルシウム、セリウム、セシウム、クロム、コバルト、銅、クロム、ガドリニウム、ゲルマニウム、ハフニウム、ホルミウム、鉄(II及びIII)、ランタン、リチウム、マグネシウム、マンガン、ネオジム、ニッケル、オスミウム、カリウム、プラセオジム、ルビジウム、サマリウム、銀、セレン、ナトリウム、ストロンチウム、テルル、テルビウム、タリウム、スズ、チタン、イッテルビウム、イットリウム、亜鉛及びジルコニウムからなる群から選択される少なくとも1種のイオン交換された金属を含み、また約18.5オングストローム以上、あるいは、約18.5以上かつ約100オングストローム以下の層間間隔、すなわち、底面 d_{001} 間隔を特徴とする。あるいは、そのような間隔は、直前のパラグラフに列挙された間隔に相当し、個々の値及び範囲の任意を含む。

20

【0063】

別の実施形態では、約9.0オングストローム超~約18オングストロームの架橋高さを示す改質スメクタイト粘土が調製され、その粘土は、約9.0、9.5、10、11、12、13、14、15、16、17又は18オングストロームに等しい底面 d_{001} 間隔を特徴とするか、あるいは、そのような底面 d_{001} 間隔は、例えば、約9.5~約18オングストローム、約10~約17オングストローム、約11~約16オングストローム、約12~約18オングストローム、約12~約15オングストロームなどの連続して列挙した中のより小さい値及びより大きい値のいずれかによって表現される範囲内である。上述のように、そのような粘土は、当該技術分野で公知の方法に従ってアルミニウムクロロヒドロール(又はACH)を使用して調製できる。

30

【0064】

本発明において有用な粘土は、結晶性の拡張可能なコロイド様粘土又は粘土鉱物であり、イオン交換能を有する。粘土は、三層型、すなわち、ケイ酸塩四面体の2つの層と1つの中心アルミナ八面体又は三八面体の層とからなるシート構造体であるものとする。この種類の粘土として、等方的に拡張する格子型(例えば、モンモリロナイト及びソーコナイトなどのモンモリロナイト族)及び縦長に拡張する格子型(例えば、ノントロナイト、サボナイト及びヘクトライトなどのモンモリロナイト族)が挙げられる。有用な粘土は、天然型又は合成型である場合がある。バーミキュライトは、本発明において有用ではないと考えられる。

40

【0065】

本発明は、スメクタイトとして一般的に既知の膨潤性粘土である粘土に特に有用である。モンモリロナイトなどのスメクタイトの単位層は、2つのケイ酸塩四面体シートと中心アルミナ八面体シートとからなり、この種類の粘土は、2:1層状粘土と表現される。単純化した式は、格子置換を考慮せずに、 $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ であり、nは

50

、通常あらゆる数字である。実際には、しかし、格子内で同形置換、例えば、マグネシウム又は鉄によるアルミニウムの交換、また特にアルミニウムによるケイ素の置換がある。これは、スメクタイト層上に実効負電荷をもたらし、その実効負電荷は、単位層間にある交換可能なカチオンによって相殺される。

【 0 0 6 6 】

別の実施形態では、インターカレート粘土は、異なる触媒の組み合わせ及び／又は粘土の層間空間の内側に取り込まれたイオンを含むことができる。又は言い換えると、触媒活性は、以下に記載するように、メタロセン及びアルミニウム含有メタロセン共触媒並びに他の金属などの異なる触媒的活性金属、金属化合物若しくは誘導体又はそれらの組み合わせからなる必須成分を、そのような層間空間に取り込むことによって、そのような層間空間にもたすることができる。そのような触媒が意外にも高いオレフィン重合活性を有するのは、特にそのような活性がアルミノオキサン又はボレート化合物の不存在下で観察されるからである。架橋粘土の横方向細孔サイズは、インターカレート粘土の調製においてオリゴマー及び粘土の量を変えることによって概ね約 1 1 ～ 約 3 5 の範囲をとることができる。

【 0 0 6 7 】

一実施形態では、安定なインターカレート粘土は、可溶希土類塩をアルミニウムのカチオン性金属錯体と共重合することによって調製されるオリゴマーと 2 : 1 層状粘土を反応させることによって調製される。好ましい 2 : 1 層状粘土は、約 0 . 5 ～ 1 の層電荷 x を有する。それに対して、パーミキュライトは、約 1 ～ 1 . 5 の層電荷 x を有する。また、パーミキュライトは、コロイド様粘土ではない。好ましくは、粘土は、オリゴマーの溶液に加える。別の実施形態では、架橋粘土は、A C H をスメクタイト粘土と一緒に使用して調製される。

【 0 0 6 8 】

理論に束縛されるものではないが、例えば、セリウムカチオンがアルミニウムクロロヒドロキシド (A C H) と、又はより広範に、加水分解された A 1 カチオンと錯体形成するか若しくは反応する場合、セリウムは、オリゴマーの構造内に取り込まれることとなると考えられる。このことは、おそらく、障壁を通るカチオン移動を防止することによって安定化効果を有すると考えられる。

【 0 0 6 9 】

本発明の実施形態に従って形成される架橋粘土は、高分子カチオン性ヒドロオキシ無機金属錯体、ポリマー又はコポリマーを、生じるオリゴマー又はポリマーの調製において、すなわち、好ましくは又は代替的に 1 種以上の可溶希土類塩と共に利用する。好ましい高分子カチオン性ヒドロオキシ無機金属錯体は、アルミニウム塩の加水分解によって形成される塩基性アルミニウム錯体、ジルコニウム塩の加水分解によって形成される塩基性ジルコニウム錯体及びクロム塩の加水分解によって形成される塩基性クロム錯体である。最も好ましい高分子カチオン性ヒドロオキシ無機金属錯体は、塩基性アルミニウム錯体であり、最も好ましい塩基性アルミニウム錯体は、アルミニウムクロロヒドロールであり、場合により単にクロロヒドロール又は A C H と称する。

【 0 0 7 0 】

本発明の実施において使用されるアルミニウムクロロヒドロール溶液は、商業的供給源から入手可能であり、式 $Al_2(OH)_5Cl \cdot (H_2O)_2$ で一般的に表される。アルミニウムクロロヒドロール溶液はまた、当該技術分野では高分子カチオン性ヒドロキシアルミニウム錯体又はアルミニウムクロロヒドロキシドともしばしば称され、これらは、一般式 $Al_2(OH)_5Cl \cdot (H_2O)_n$ 、 $n = 0 \sim 10$ を有する単量体前駆体から形成されるポリマーである。アルミニウムクロロヒドロール溶液の調製は、米国特許第 2 , 1 9 6 , 0 1 6 号及び同第 4 , 1 7 6 , 0 9 0 号に開示されている。一般的に、アルミニウムクロロヒドロールの調製は、上記で示した式を有する組成物を生成する量でアルミニウム金属と塩酸とを反応させることを伴う。更に、アルミニウムクロロヒドロールは、アルミナ (Al_2O_3)、粘土並びに／又はアルミナ及び／若しくは粘土のアルミニウム金属との混合物

などの様々なアルミニウム源を使用して得てもよい。顕著により希薄な濃度が好適に使用できるが、特に時間及び温度を含む他の反応条件が適切に調整される場合、一般的に、本発明の実施において使用されるアルミニウムクロロヒドロール水溶液は、約 15 ~ 30 重量パーセントの Al_2O_3 の含有量を有する。代替的な濃度として、 Al_2O_3 の wt % で表すと、例えば、0.1 ~ 30、0.5 ~ 30、1.0 ~ 29、2 ~ 28、3 ~ 27、4 ~ 26、5 ~ 25 が挙げられ、0.1 ~ 30 wt % の間の 10 分の 1 単位で表されるそれぞれの個々の濃度を含み、それぞれの範囲は、10.1 ~ 26.5 などの 0.1 ~ 30 の範囲から選択される、10 分の 1 単位の、より低い値及びより高い値からなる。

【0071】

架橋粘土を調製するための好ましい方法では、アルミニウムクロロヒドロール 24 % Al_2O_3 (市販で入手可能) を $Al/La = 25$ となるように塩化ランタンと混合するか又は接触させる。あるいは、他の好ましい実施形態では、塩化セリウム (III) 又は硝酸セリウムを使用する。次いで、この溶液は、例えば、テフロン製 Parr 圧力容器内に、例えば 130 の高温にて長時間、一般的に 1 日以上、例えば、4 日間置くことができる。この手順の変形として、溶液の pH の調整又は異なる種類のオリゴマーを生成するために他のイオン種を加えることが挙げられる。

【0072】

所望のアルミナ含有希土類オリゴマーは、90 ~ 150 (加圧下で 104 超) の温度にて 1 ~ 40 日間で形成でき、130 にて 4 日間が好ましい一条件である。希土類塩を使用するとき、希土類に対するアルミナのモル比は、一般的に 1 ~ 100 であり、25 が好ましい。反応物の濃度は、24 % (飽和) ~ 2.4 % Al_2O_3 で変化することができ、24 % が好ましい。

【0073】

オリゴマーの形成に使用される希土類の種類は、生じる粘土及び/又は架橋構造に顕著な効果を与える場合がある。オリゴマーの結晶化度 (米国特許第 5202295 号の図 23 ~ 図 26 を参照されたい) は、ランタン (最も高い結晶性) からネオジム (最も低い結晶性) へと減少する。

【0074】

加えて、カチオン (例えば、鉄、ニッケル、ケイ素及びマグネシウム) は、アルミニウムの同形置換を生じることができ、それによりオリゴマーの特性を変化させる。交換の範囲は、平衡によって決定される。しかし、アルミニウムの置換は、類似のサイズ及び電荷の元素によって熱力学的に優先される。リチウムなどの他のカチオンもまた、その濃度に応じて構造を変化させる場合がある。また、アニオン (ホスフェート、フルオライド、ハイドロオキサイド及びカーボネート) は、オリゴマーの構造からクロライドを置き換えることができ、それによりオリゴマーの構造を変化させる。変化したオリゴマーから生じる架橋粘土は、未変化オリゴマーを含む架橋粘土とは異なる化学的性質及び物理的性質を示すことができる。オリゴマー中の少ない量のフルオライド ($Al/F = 1000$) は、異なる酸性度及び結合特性を有する架橋粘土をもたらすことができる。

【0075】

代替実施形態では、反応物溶液のアルミニウム部分がジルコニウム、クロム及びチタンによって全部又は一部置換される場合もあるのは、これらの元素もまた大きな高分子種を形成することが既知だからである。

【0076】

アルミニウムカチオン種が pH、濃度及び温度の関数として互いに平衡にあるため、未知の構造が存在することが期待されると理論化される。ACH 又はアルミナ - 希土類オリゴマーの濃度及び pH 範囲で存在し、かつアルミニウムに対して同形置換をすることが可能な任意のカチオンは、共重合されて、そのオリゴマーの構造内に取り込まれる場合もある。オリゴマーの好ましい組成は、アルミニウム、希土類、酸素及び/又はハロゲンを含む。

【0077】

アルミニウム、ジルコニウム及びクロムの錯体は、単独で又は組み合わせて使用できる。更に、オリゴマーを形成する（例えば、アルミニウム、ジルコニウム又はクロムの）塩の濃度及びpHで存在できる任意のカチオン、アニオン又はコロイド様材料を共重合して、オリゴマーの構造内に取り込むことができる。理論に束縛されるものではないが、その化学種がカチオン移動を妨害するか又は阻害するならば、安定化された系が形成されることが考えられる。

【0078】

好適な種類の無機アルミニウム錯体又はポリマーは、一般式 $Al_{2+n}(OH)_{3n}X_6$ を有するものであり、 n は、約4～12の値を有し、 X は、通常Cl、Br及び/又は NO_3 である。これらの無機金属ポリマーは、およそ2000以上の平均分子量を有すると概ね考えられる。好ましい無機アルミニウム錯体は、アルミニウムクロロヒドロキシドである。

10

【0079】

架橋された挿入粘土生成物を調製するために使用される好適な種類のジルコニウム錯体は、次の一般式 $[Zr_4(OH)_{12}(H_2O)_{12}]^{+4}$ を有する。塩化ジルコニル $ZrOCl_2$ の水溶液は、 $[Zr_4(OH)_{16-n}O_n]^{n+}$ の種類の四量体ヒドロオキソ錯体を含み、Zr原子当たりの電荷は、 $n/4$ である。

【0080】

アルミニウム、ジルコニウム及びクロムの錯体並びにポリマーの調製は、当業者に概ね既知であり、例えば、米国特許第5202295号に開示されている。

20

【0081】

本明細書におけるインターカレート粘土の調製では、粘土は、オリゴマーの溶液に好ましくは加える。粘土のスラリー、懸濁液、分散液などもまた使用できる。

【0082】

加水分解-重合は、反応混合物のpHをアルミニウムポリマーに対して好ましい2.9～4.0のpH範囲に変化させる塩基又は酸の存在下で行うことができる。出発溶液のpHは、3.1になり、ある溶液は、pH4にて開始することができ、3.1になり、3.1未満の開始pHもまた3.1になるが、pH移動は長くかかる。開始pHが3.1から更に離れるにつれて、オリゴマーの生成に必要な時間が長くなる。水酸化アンモニウム及び水酸化ナトリウムなどの塩基又はマグネシウム金属などの塩基生成反応物は、錯体当量当たり約0.5～3当量の範囲の塩基の量で、金属錯体の加熱溶液に加える。加水分解重合反応が塩基存在下で行われる場合には、溶液は、約50℃～100℃の温度にて約0.1～24時間の期間で通常反応させる。

30

【0083】

更なる実施形態では、高分子量ポリマーは、アルミニウム、ジルコニウム、クロム又は他の架橋金属の錯体を、例えば、ケイ酸ナトリウム、 $ZrOCl_2$ 、 $MgCl_3$ 、塩化ジルコニウム、ホウ酸又はホウ酸ナトリウムとして反応混合物中に含むことができる、 SiO_3^{-2} 、 ZrO_2^{+2} 又は BO_3^{+3} などの共重合化反応物と共重合することによって調製できる。反応は、最大50重量パーセントまでの固体を含む水溶液中で行われ、かつおよそ80～190℃の温度にて1時間～100時間の期間行われる。使用される温度は、時間に依存するため、好適な時間に対する有効温度の補償を使用するものとする。結果生じるインターカレート粘土の表面積は、反応溶液中の固体含有量に依存する。例えば、約250 m^2/g の表面積は、40重量パーセントの固体含有量から生じ、約300 m^2/g の表面積は、35重量パーセントの固体含有量から生じ、約400 m^2/g の表面積は、25重量パーセントの固体含有量から生じる。

40

【0084】

更に開示するように、アルミニウム、ジルコニウム、クロム又は他の金属の錯体を調製する上述の方法は、その調製で少なくとも1種の希土類塩の使用を含むように改変でき、以下に記載するイオン交換工程に従って、その後更に改変される。

【0085】

50

任意の好適な可溶希土類塩が使用できるが、水溶性希土類塩が好ましい。好ましい水溶性希土類塩は、 LaCl_3 である。好ましい種類の水溶性希土類塩は、水溶性セリウム塩であり、別の好ましい種類は、水溶性ランタン塩である。最も好ましい可溶希土類塩は、 LaCl_3 であり、 CeCl_3 は、その次に好ましい。しかし、天然では、希土類は、混合形態で（そのような混合物においてCeが最も豊富であり、Laが次に豊富である）通常生じ、分離するには費用がかかることに留意する必要があるため、商業的環境では、希土類塩の混合物が最もよく使用され、好適であろう。したがって、希土類塩の混合物は、商業的観点から特に好ましい。

【0086】

希土類は、希土類元素（又は希土類金属）の金属酸化物である。希土類元素は、ランタン系列、すなわち、原子番号57～71の元素を含む。（希土類元素は、主として三価である。）ランタン系列として、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuが挙げられる。

【0087】

好ましい希土類塩は、（複数の）希土類原子が三価（すなわち、+3の酸化状態）である塩である。他の酸化状態の希土類元素を有する希土類塩もまた有用であってもよい。

【0088】

好適な可溶性の希土類のナイトレート为例として、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 及び $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ が挙げられる。好適な可溶希土類ハロゲン化物の例として、 LaBr_3 、 LaCl_3 、 LaI_3 、 CeBr_3 、 CeCl_3 、 CeF_3 、 PrCl_3 、 PrI_3 、 NdBr_3 、 NdCl_3 、 NdI_3 、 SmCl_3 、 EuBr_3 、 EuI_3 、 GdBr_3 、 GdCl_3 、 GdI_3 、 TbBr_3 、 TbCl_3 、 TbI_3 、 TbI_3 、 DyI_3 、 DyCl_3 、 DyBr_3 、 HoI_3 、 HoCl_3 、 ErI_3 、 ErCl_3 、 ErBr_3 、 TmI_3 、 TmCl_3 、 TmBr_3 、 YbBr_3 、 YbCl_3 、 YbI_3 、 LuBr_3 、 LuI_3 、 LuCl_3 、 YCl_3 、 YI_3 、 YBr_3 及び ScCl_3 などのクロライド、ブロマイド、ヨーダイド及びフルオライドが挙げられる。好適な可溶性の希土類のサルフェートの例として、 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3$ が挙げられる。好適な可溶性の希土類のセレナートの例として、 $\text{Ce}_2(\text{SeO}_4)_3$ 、 $\text{Pr}_2(\text{SeO}_4)_3$ 、 $\text{Gd}_2(\text{SeO}_4)_3$ 及び $\text{Dy}_2(\text{SeO}_4)_3$ が挙げられる。他の好適な可溶希土類塩の例として、シュウ酸セリウム、酢酸セリウム（III）、酢酸プラセオジウム、酢酸ネオジウム、酢酸サマリウム、臭素酸サマリウム、臭素酸ジスプロシウム、酢酸ジスプロシウム、酢酸イットリウム、臭素酸イットリウム及び酢酸イッテルビウムが挙げられる。希土類のナイトレート及びクロライドは、希土類塩のうちで最も水に可溶であることから好ましい。希土類塩は、少なくとも溶解度定数 K_{sp} を有し、その溶解度定数は、希土類塩を十分に溶液とし、迅速なオリゴマー形成をさせる。

【0089】

代替実施形態では、 $\text{Me t}_m \text{X}_n$ 塩及び化合物の水和形態もまた、それらが入手可能である限りにおいて、有用である。

【0090】

そのような触媒の調製で用いるのに好適な大きな細孔を含む担持触媒を生成する方法を提供するために、熱分解に対する架橋の安定化が好ましく、無機ポリマー又はオリゴマーの構造内への希土類の取り込みは、熱分解に対する架橋の安定化をもたらすことができる。

【0091】

オリゴマーの合成は、好ましくは水中で行われる。あるいは、合成は、非水有機又は無機溶媒中で行うことができる。有用な非水溶媒の例は、アセトン（好ましい）、ベンゼン

、トルエン、シクロヘキサン、ヘキサメチルシロキサン、エチルエーテル、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール及びベンジルアルコールなどのアルコール、ケトン、有機酸、有機酸の無水物又はエステル、ケトン、トルエン、ニトロベンゼン、ピリジン、エチレングリコール、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトニトリル並びにメチルイソブチルケトンである。好ましくは、非水溶媒は、高極性溶媒である。溶媒は、不活性であるものとする。溶媒の混合物を使用することができ、そのうち一方の溶媒は、希土類塩に、もう一方の溶媒は金属錯体に使用することができ、異なる溶媒が使用されるとき、両方の溶媒は、相溶性であるか又は混合可能であるものとする。

【 0 0 9 2 】

本発明の架橋を形成する態様は、少なくとも 1 種の架橋金属を使用し、その架橋金属は、少なくとも 1 種の希土類と共に水熱安定性及び少なくとも 19 . 6 、好ましくは少なくとも 25 、及びより好ましくは少なくとも 30 の d_{001} 値をもたらす。これは、架橋金属が大きな高分子カチオン性ヒドロオキソ無機金属錯体を形成することを意味する。アルミニウムは、13 個までのアルミニウム原子を有するそのような大きな錯体をもたらすため好ましい。クロム及びジルコニウムもまた好適であるが、比較的より小さな錯体をもたらす。例えば、Ti、Mg、As、Sb、Co、Mn 及び / 又は Zn は、Al、Cr 及び Zr 及び / 又は他の架橋金属と共に使用できる。架橋金属は、加水分解して錯体を形成する金属部位を形成する必要がある。アルミニウムクロロヒドロキシド及び可溶希土類塩は、例えば、27 . 4 の d_{001} 値をもたらすことができ、この値は、アルミニウムクロロヒドロキシド単独の使用と比較して細孔開口部又は架橋高さを顕著に増加させる。架橋粘土が特に安定であるため、アルミニウム錯体を使用されるとき、1400 ° F にて 5 時間の蒸気処理後 (100 パーセント) であっても、約 400 m² / cm の表面積が残存していることが観察され、27 . 4 の細孔サイズは、固有の強度を示すことが観察される。

【 0 0 9 3 】

d_{001} 間隔に対する温度効果の観察は、層間挿入粘土の熱安定性及び水熱安定性を研究する簡便な方法である。架橋粘土に適用されるブラッグの式 (又は法則) は、

$$n \lambda = 2 d \cdot \sin \theta$$

であり、 n は、反復数であり、 λ は、1 . 5418 であり、 d は、 d_{001} であり、 θ は、入射角である。

【 0 0 9 4 】

カチオン性オリゴマーは、上記で示したように、約 3 . 1 の pH にて形成する。共重合及び加水分解は、約 8 までの pH にて生じ得る。これらの pH 値は、アルミニウム - 希土類元素 - 酸素オリゴマーに対して成り立つ。

【 0 0 9 5 】

概ね、オリゴマーでは低い Cl レベルが望ましいため、Cl は、可能な限り又はできる限り低いレベルまで、洗浄によって通常は除去される。言い換えると、塩化物イオンは、実質的に存在しない。

【 0 0 9 6 】

架橋粘土の調製用の出発物質として利用できる粘土又は層状材料は、膨潤できるコロイド様格子粘土鉱物及びそれらのコロイド様合成類縁体である。好適な天然膨潤性粘土は、モンモリロナイトであり、好適な合成膨潤性粘土は、特定のフルオルヘクトライト (fluorhectorite) 又はフルオロヘクトライトである (両方とも本明細書ではフルオルヘクトライトと称する)。好適な粘土として、拡張可能なスメクタイト及び電荷減少したモンモリロナイトなどのそれらの合成型が挙げられる。合成粘土を調製する方法は、当該技術分野において公知である。天然又は合成膨潤性粘土が使用できる。

【 0 0 9 7 】

粘土は、2 ミクロン以下の粒径を好ましくは有する。

【 0 0 9 8 】

本発明において有用な粘土は、結晶質の拡張可能なコロイド様粘土又は粘土鉱物である

。粘土は、三層型、すなわち、ケイ酸塩四面体の2つの層と1つの中心アルミナ2八面体又は3八面体の層とからなるシート構造体であるものとする。この種類の粘土として、等方的に拡張する格子型（例えば、モンモリロナイト及びソーコナイトなどのモンモリロナイト族）及び縦長に拡張する格子型（例えば、ノントロナイト、サポナイト及びヘクトライトなどのモンモリロナイト族）が挙げられる。パーミキュライトは、本発明において有用であるとは考えられない。上述のように、有用な粘土は、天然型又は合成型である場合がある。

【0099】

スメクタイトは、格子電荷を帯び、水及びアルコール、中でも注目すべきはエチレングリコール及びグリセロールと溶媒和するとき、特徴的に拡張する2：1層状粘土であり、以下の式によって一般的に表現され、



【0100】

ここで、pは、+3電荷を有するカチオンでは4であり、+2電荷を有するカチオンでは6であり、IVは、他の4個のイオンへのイオン配位を示し、VIは、他の6個のイオンへのイオン配位を示す。Mは、通常は Si^{4+} であり、 Al^{3+} 及び/又は Fe^{3+} などの他のイオン並びに P^{5+} 、 B^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Be^{2+} などの他のいくつかの四配位イオンによって任意選択的に部分的に置換される。M'は、通常は Al^{3+} 又は Mg^{2+} であるが、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Li^+ などの六配位イオンと部分的に置換してもよい。これらの四配位及び六配位カチオン位置への様々な置換によって生じる電荷不足は、構造単位間に位置する1個又は数個のカチオンによって補償される。水もまたこれらの構造単位に配位でき、水和殻として構造それ自体又はカチオンのいずれかと結合できる。水和したとき、上記構造単位は、X線回折によって測定したとき、約9～12の繰り返し距離又は層間間隔を有する。好適なスメクタイトの例として、モンモリロナイト、ベントナイト、バイデライト、ヘクトライト、サポナイト、ソーコナイト、ノントロナイト、クロライト及びそれらの類縁体が挙げられる。2八面体及び3八面体スメクタイトの両方が使用できる。

【0101】

粘土は、通常はアルカリ金属型であり、ナトリウムモンモリロナイトなど、ナトリウム型が好ましい。粘土は、Ca、他のアルカリ土類金属、Ce、Ni、Fe、Cr、Be、Ti、Bなどの他の金属形態をとることができる。例えば、使用されるモンモリロナイトがCaよりも高いNa濃度を好ましくは有するのは、Naは、より容易なイオン交換及びより良好な層拡張をもたらすからである。

【0102】

膨潤剤、すなわち、水、エチレングリコール及びアミンなどの極性分子は、層間空間に進入してラメラ層を押し広げるように作用する膨潤剤の吸収によって粘土の層間層の間の距離を実質的に増加させる。

【0103】

好ましいスメクタイト粘土は、約0.5～1の層電荷xを有する。

【0104】

希土類金属塩を使用するとき、重合前溶液中のアルミニウムに対する希土類金属、例えば、セリウムのモル比は、 $CeO_2 : Al_2O_3$ として測定され、生成物にいかなる明白な影響を与えることなく一般的に1：52～1：1の範囲となる。それは、完成した架橋では1：52のみとなるからである（すなわち、過剰のセリウムは洗浄中に失われる）。モル比が高すぎる場合（例えば、1：78）、オリゴマー形成に対して悪影響があり、そのとき、Alのみからなり希土類金属がない、より小さな架橋、又は $Al^{(3+)}$ モノマー自体は、所望の希土類含有架橋と競合する恐れがあり、より小さな底面間隔を与える。約24重量パーセント固体でのクロロヒドロール溶液の反応温度は、好ましくは145から還流の間で十分な結果を伴う（約106での還流が最も好ましい）。温度の上限及び下限は、概ね約5～約200の範囲とすることができる。そのような温度範囲内で、

結果は、24時間以内に観察できる。100時間後、結果は、1000時間超の反応時間での結果と同一であることが報告されている。粘土がインターカレートされた後、粘土は、構造が分解することなく10日以上まで熟成できる。しかし、オリゴマーを室温まで冷却する場合、良好な生成物を確保するために、オリゴマーは、粘土と1日以内に（すなわち、オリゴマーが分解する前に）反応させるものとする。粘土に対するオリゴマーの比は、変化させることができ、異なる材料、すなわち、部分的又は完全にインターカレートされた粘土を生じ、粘土のグラム当たり約3ミリモルのAlを使用して報告された最適安定性を有する。

【0105】

概ね、インターカレート粘土の調製では、オリゴマーの溶液が最初に調製される。オリゴマーの調製から生じる溶液が使用できる。粘土は、オリゴマー溶液に加えることができる。水又は他の不活性液体希釈剤は、オリゴマー溶液を調製するために使用できる。粘土を好ましくはオリゴマー溶液に加える。完全な攪拌を使用するものとする。架橋を形成するために使用される粘土懸濁液とオリゴマー溶液との混合物における濃度は、架橋の形成を生じるために十分高いものとする。オリゴマー形成用に上記に開示した溶媒は、粘土溶液、懸濁液又はスラリーを調製するために液体媒体として使用できるが、水が好ましい。

【0106】

最終混合物中、すなわち、オリゴマー溶液及び初期粘土懸濁液の混合後の粘土濃度は、大量の混合物を取り扱わなくても済むように十分に高いものとするが、混合物中の高すぎる粘土濃度は、その後の取扱の困難を生むであろうことから、過剰に高くないものとする。最終混合物中の粘土濃度は、好ましくは、例えば、1～20重量パーセントの範囲である。

【0107】

インターカレート粘土の調製では、2：1層状粘土基質に、粘土の層間に三次元支持構造（架橋）を生じさせるオリゴマー反応物を含浸させる。均一な架橋の確保に影響する恐れがある因子として、反応時間、反応温度、粘土の純度及粘土粒子サイズが挙げられ、これらは、それぞれのオリゴマー／粘土系に対して容易に決定可能である。粘土をオリゴマー反応物で処理するとき、オリゴマーは、粘土の層の間に拡散し、粘土中の元からある金属イオンとのイオン交換を介するなどのイオン結合によって、又は物理的吸収（例えば、ファンデアワールス型結合又は水素結合）によって層に結合される。架橋は、水の除去時に粘土層を開くように支える機能を果たし、内部で相互接続された微多孔質構造を層間全体にわたって形成する。

【0108】

粘土が架橋剤に含浸される温度は、重要であるとは考えられない。好ましくは、温度は、約106℃であるが、架橋剤を含む溶液の凝固点から沸点までの範囲の温度が条件を満たしていると報告されている。

【0109】

粘土基質は、インターカレート構造を与えるために十分な量の架橋剤と接触させるか、交換させるか又は反応させる。層内部のインターカレートされた材料の量は、拡張された粘土の離間を保持するために少なくとも十分な量であるものとし、微多孔質系の形成を防止するほど多くないものとする。

【0110】

架橋剤を含む溶液のpHは、最適なインターカレーション、例えば、形成の時間を提供するために調整する必要があってもよく、容易に決定できる。

【0111】

インターカレート粘土スラリーは、少なくとも10日間室温にて好ましくは熟成されるが、経済性は、熟成するか又はしないか、かつどの程度長く行うかの重要な因子となる場合がある。高温、例えば、66℃（150°F）は、熟成時間の期間を低減する。インターカレート粘土スラリーは、洗浄でき、好ましくは洗浄されて、例えば、Cl⁻などの有害成分、言い換えると、改質粘土上にその後担持される触媒成分を妨害する又は不活性化

10

20

30

40

50

する恐れがある化合物又はイオンを除去する。

【0112】

あるいは、低濃度の架橋組成物を用いることにより、複数の洗浄工程を行う必要性を回避し得るか、又はこの時点での洗浄の必要性を回避し得る。言い換えると、残存した未反応又は副生成物の成分若しくは組成物若しくはアニオンのレベルは、十分に低くできるため、その結果、インターカレート粘土スラリーは、堆積した担持触媒又は架橋粘土上に担持された触媒成分の許容される機能化を妨害する恐れがある所望しない成分又は組成物を「実質的に含まない」と考え得る。

【0113】

架橋粘土を洗浄することが好ましいものとする場合、固体含有湿潤架橋粘土相は、未使用の蒸留水又は好ましくは脱イオン水中に再分散されて洗浄される。残留アニオン又は未消費の取り込まれていないか若しくは残留した（複数の）反応物を含まないか又は実質的に含まない架橋粘土をもたらすために、このプロセスは、十分な回数繰り返される。十分な状態は、例えば、上澄み液の伝導度を測定することによって、又は、塩化物イオンが所望しない若しくは有害な成分として存在するとき、陰性の AgNO_3 結果が得られるまで水相を試験することによって判定できる。

【0114】

上澄み液又は水相の伝導度を使用して架橋された洗浄粘土が所望しない又は有害なアニオンを含まないか又は実質的に含まないことを確認するとき、上澄みの伝導度は、例えば、Radiometer Analytical から提供されるなどの市販の伝導度計を使用して、かつ試験がその試験装置により提供される取扱説明書及び参照文献に従って行われて、 $20,000 \mu\text{S}/\text{cm}$ 未満である。好ましくは、上澄みの伝導度は、 $10,000 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、より好ましくは $1,000 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、最も好ましくは $500 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 5 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、 $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 未満又は $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ 未満又 $50 \mu\text{S}/\text{cm}$ 未満又は $25 \mu\text{S}/\text{cm}$ で、それぞれ $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ まで又は $0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ までなどである。あるいは、好適に架橋され、洗浄された粘土由来の上澄み液は、 $10,000 \sim 0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ で 0.1 間隔の任意の単一の伝導度値を示し得る。

【0115】

架橋された層間挿入粘土は、その後、遠心分離、風乾、スプレードライ、凍結乾燥又はろ過などによる従来の手段によって反応媒体から分離できる。

【0116】

加熱及び/又は力焼工程は、溶媒を除き、粘土の拡張された層又は架橋状態を固定するために使用される。そのような加熱又は力焼は、水和金属錯体を安定な無機酸化物の架橋へと分解する。

【0117】

通常、少なくとも 110°C 、例えば、 $200 \sim 800^\circ\text{C}$ 以上の力焼温度を使用できる。

【0118】

力焼時に、層間挿入された金属錯体は、分解されるか又は脱ヒドロキシル化されて、拡張された粘土層間に「無機酸化物架橋」を形成する。生じる架橋された層間挿入粘土は、特徴的に相互接続された内部微多孔質構造を有する。空気中又は蒸気中の高温での力焼もまた、粘土内の有機部分を除去する。安定化の温度は、粘度の種類に依存する。脱ヒドロキシル化温度は、粘度のそれぞれの種類により異なる場合がある。

【0119】

力焼後、架橋は、分離した非連続的無機酸化物粒子として定義することができる。

【0120】

米国特許第 5,202,295 号は、5 重量部の 50 パーセントアルミニウムクロロヒドロキシドを 1 部の 60 パーセント $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 混合する、インターカレート粘土を調製する代表的方法を開示している。次いで、この溶液をテフロン製 Parr 圧力容器内に 13

10

20

30

40

50

0 にて100時間置く。次いで、内容物を1000部の H_2O に注ぎ込み、高速攪拌下で7.5部のベントナイトを加える。次いで、材料を通常はる過し、1回以上追加して水で再分散し、例えば、800 にて16時間、最終的に乾燥し、力焼する。任意の好適かつ有用な処理及び精製工程を使用できる。結果生じるインターカレート粘土は、水熱的に安定である。

【0121】

スメクタイト型粘土は、層拡張可能であり、細孔を形成する。架橋は、粘土内の拡張された層状態を維持し、架橋によって組み立てられた多孔性及び拡張された層をスメクタイト粘土中に残す。結果生じる細孔は、架橋によるこの組み立て及び粘土層に起因して方形型の開口部を有する。したがって、細孔は、他の天然無機酸化物、例えば、形状がより円形であるゼオライトとは異なる形状を有する。

10

【0122】

インターカレート粘土は、約 $300 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{cm}$ の窒素BET表面積を好ましくは有するが、より少ない表面積が、オリゴマーと比較して比較的大量の粘土を使用することによって生成される場合がある。

【0123】

架橋粘土のイオン交換

【0124】

架橋された層間挿入粘土は、イオン交換され、重合触媒を調製するためにメタロセン化合物及びアルミニウム含有化合物と更に接触させることができる。好ましい実施形態では、イオン交換は、例えば、塩化マグネシウム又は塩化亜鉛の水溶液を用いて行われる。理論に束縛されるものではないが、交換される金属イオンが入り込む若しくは留まる経路に行き着くか、又は架橋と関係するようになる若しくは粘土の層上に留まるようになることが考えられる。

20

【0125】

架橋粘土のイオン交換は、以下のように行うことができる。塩化亜鉛又は塩化マグネシウムなどの金属塩の水溶液を調製し、架橋粘土は、好ましくは攪拌しながら、その溶液と接触させるか又はその溶液に加える。組成物を長時間かけて中程度の高温にて、例えば、15分～24時間、30 ～95 にて、例えば、4時間、70 にて混合するか又は攪拌する。所望する場合、出発金属塩溶液のpHを調整してもよい。イオン交換された架橋粘土生成物をろ過によって集め、塩化物イオンを除くために水、蒸留水又は好ましくは脱イオン水で数回、硝酸銀を使用して陰性の塩化物試験が得られるまで洗浄する。イオン交換処置は、1回実施できるか、又は複数回、例えば、2、3、4、5、6、7、8、9、10回以上などの2～20回、若しくは2～15回、若しくは2～10回、若しくは連続して列挙した数字の任意の単一の小さな数字及び任意の単一の大きな数字によって表現される範囲を含む数字の回数、繰り返すことができる。更に、使用される Me_mX_n 化合物は、イオン交換工程が2回以上行われるとき、それぞれのイオン交換工程において同じであるか又は異なる場合があり、好ましくは、同じ化合物が使用される。イオン交換工程の所望の回数が行われた後、イオン交換された架橋粘土は、金属塩溶液による更なるイオン交換が起きない脱イオン水で任意選択的に洗浄することができる。洗浄のみの工程は、複数回、例えば、1回から20回までも、又は1～15回、又は1～10回、又は2～10回、又は1～20回の任意の回数行うことができる。金属塩イオン交換に続く洗浄のみの工程が改質粘土に、それがメタロセン触媒担体として使用されるとき、有益な影響を及ぼすことができることが観察されている。イオン交換及び/又は洗浄のみのそのような組み合わせは、上述のように複数回行うことができる。イオン交換及び洗浄工程の最後に、生じた生成物は、以下に更に記載するように、乾燥され、好ましくは力焼される。力焼生成物は、触媒担体として使用することができるか、又は粉末化されて触媒担体として使用することができる。

30

40

【0126】

好適なイオン交換条件として、約0.0001又は0.001モル濃度(M)～約10

50

モル濃度 (M)、好ましくは約 0.01 M ~ 約 1.0 M、より好ましくは約 0.1 M ~ 約 1 M、最も好ましくは約 0.1 M ~ 約 0.5 M の濃度を一般的に有する金属塩水溶液、約 0 ~ 約 200、好ましくは約 20 ~ 約 100、より好ましくは約 25 ~ 約 50 の温度にて、約 10 分 ~ 約 100 時間、好ましくは約 30 分 ~ 約 50 時間、より好ましくは約 1 時間 ~ 約 1 日、最も好ましくは約 2 時間 ~ 約 8 時間の攪拌された金属イオン含有塩溶液の架橋粘土との接触時間、約 25 ~ 約 200、好ましくは約 50 ~ 約 100、より好ましくは約 60 ~ 約 80 などの粉末又は容易に粉碎できて粉末を形成する固体をもたらすように選択されるイオン交換に続く乾燥温度、が挙げられ、あるいは、イオン交換生成物は、風乾する (若しくは不活性雰囲気中で乾燥する)、スプレードライするか又は凍結乾燥することができる。

10

【0127】

上述したように、ACH 架橋などの架橋又は好ましくは少なくとも 1 種の希土類金属を更に含む架橋を含むように改質された粘土は、ある温度にてある期間、MetX_nとして定義される少なくとも 1 種の水溶性金属塩とイオン交換される。

【0128】

代替実施形態では、Met は、アルミニウム、アンチモン、ヒ素、バリウム、ベリリウム、カルシウム、セリウム、セシウム、クロム、コバルト、銅、クロム、ガドリニウム、ゲルマニウム、ホルミウム、鉄 (II 及び III)、ランタン、リチウム、マグネシウム、マンガン、ネオジム、ニッケル、オスミウム、カリウム、プラセオジム、ルビジウム、サマリウム、銀、セレン、ナトリウム、ストロンチウム、テルル、テルビウム、タリウム、トリウム、スズ、ウラン、イッテルビウム、イットリウム、及び亜鉛からなる群から選択できる。

20

【0129】

更なる代替実施形態では、X_n は、クロライド、ヨーダイド、フルオライド及びブロマイドからなる群から選択されるハロゲン化物イオン；プロメート；クロレート；パークロレート；サルフェート；サルファメート；カーボネート；ハイドロジェンカーボネート；カルバメート；ナイトライト；ナイトレート；オキサレート；ホスフェート；セレナート；サルファメート；アジド；アルコキシド；NR₂又はR[CON(R)]_aを含むアミドであって、R は、独立してH又はC₁ ~ C₂₀無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、a = 1 ~ 4 である、アミド；及びR[CO₂]_bを含むカルボキシレートであって、R は、独立してH又はC₁ ~ C₂₀無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、b = 1 ~ 4 である、カルボキシレート；からなる群から独立に選択される少なくとも 1 種のアニオン種を含む。

30

【0130】

特定の代替金属塩実施形態として、MgF₂、MgCl₂、LiCl、Mg(OAc)₂、Mg(NO₃)₂、ZnCl₂、NaCl、CsCl、ZnSO₄、KCl、CaCl₂、RbCl、LiCl、CuCl₂、CuSO₄、FeCl₃及びCoCl₂が挙げられる。

【0131】

特に好ましい実施形態では、亜鉛又はマグネシウム塩溶液は、希土類含有架橋粘土とイオン交換され、例えば、塩化亜鉛、塩化マグネシウム及び塩化亜鉛と塩化マグネシウムとの組み合わせなどの、ハロゲン化亜鉛及びハロゲン化マグネシウム並びにそれらの混合物からなる群から選択される塩溶液が挙げられる。

40

【0132】

一実施形態では、上記に開示された中から選択される金属塩MetX_nは、水、好ましくは蒸留水又は脱イオン水に溶解され、その溶液は、本明細書に開示される方法に従って調製される架橋粘土と接触される。接触は、MetX_n溶液を固体又は粉末化架橋粘土若しくは水などの流体中に分散させたそのような粘土と、適切な攪拌装置又はパドルを使用して、単に混合する形式とすることができる。あるいは、接触は、固定ミキサー、振とう器、超音波ミキサーなどを使用して完了することができる。一実施形態では、架橋粘土をMetX_n溶液に加え、一代替実施形態では、MetX_n溶液を架橋粘土に加える。

50

【 0 1 3 3 】

M e t X_nの濃度は、両端並びに中間の値及び範囲を含む10モル濃度(M)~0.0001モル濃度(M)で、あるいは、1M~0.001Mで、0.1M~0.01Mなどで変化し得る。

【 0 1 3 4 】

粘土及びM e t X_nの相対濃度は、溶液のmL当たりのグラム粘土として表現でき、15~45、又は5~45、又は0.1~45、3~45などの範囲とすることができ、両端並びに中間の値及び範囲を含む。

【 0 1 3 5 】

希土類又はランタニド金属架橋粘土は、両端並びに中間の値及び範囲を含む150~5の温度にて、又は100~10、あるいは、50~20、25~22などでM e t X_n溶液によりイオン交換されるか又は接触される。

10

【 0 1 3 6 】

選択された温度での架橋粘土とM e t X_nとの接触時間は、両端並びに中間の値及び範囲を含む30秒~48時間、あるいは、15分~24時間、又は30分~12時間、又は45分~8時間、1時間~6時間などで変化し得る。

【 0 1 3 7 】

混合に続いて、生じたイオン交換された粘土スラリー又は懸濁液を遠心分離の使用などにより、固体含有相と上澄みの液体相とに分離する。インターカレート粘土スラリーは、洗浄でき、好ましくは洗浄されて、例えば、Cl⁻などの有害成分、言い換えると、改質粘土上にその後担持される触媒成分を妨害する又は不活性化する恐れがある化合物又はイオンを除去する。

20

【 0 1 3 8 】

あるいは、低濃度のM e t X_nイオン交換組成物を用いることにより、複数の洗浄工程を行う必要性を回避し得るか、又はこの時点での洗浄の必要性を回避し得る。言い換えると、残存した未反応又は副生成物の成分若しくは組成物若しくはアニオンのレベルは、十分に低くできるため、その結果、インターカレート粘土スラリーは、堆積した担持触媒又は架橋粘土上に担持された触媒成分の許容される機能化を妨害する恐れがある所望しない成分又は成分を「実質的に含まない」と考え得る。

【 0 1 3 9 】

30

しかし、架橋粘土の調製に関して上述したように、架橋されたイオン交換粘土を洗浄することが好ましいものとする場合、標準AgNO₃試験に従って又は伝導度試験に従って試験されるように、また上記で詳細に記載し、かつ上記に列挙したような範囲及び値に照らして十分な伝導度(μS/cm)結果を得ることによって、上澄み液相が金属塩のアニオン、例えば、Cl⁻イオンを含まないか又は実質的に含まなくなるまで、固体含有相は、未使用の脱イオン水(好ましい)又は蒸留水中に数回分散される。

【 0 1 4 0 】

イオン交換された架橋粘土は、好ましくは同じM e t X_n塩を使用して上述のように繰り返しイオン交換でき、残留X_nを除くために繰り返し洗浄できる。重要なことに、架橋かつイオン交換された粘土は、風乾及び/又は力焼され、好ましくは力焼される。概ね、力焼は、周囲雰囲気中で、好ましくは乾燥周囲雰囲気中で、少なくとも110、例えば、約200~約800の範囲内の温度にて、約1分~約100時間の範囲内の時間をかけて行われる。好ましくは、イオン交換された架橋粘土は、約225~約700の温度にて約1時間~約10時間の範囲の時間で、最も好ましくは、約250~約500

40

の温度にて約1時間~約10時間の範囲の時間で力焼される。あるいは、力焼は、空气中で200~750にて、又は225~700、又は250~650、又は225~600、又は250~500、あるいは225~450、200~400などにて完了される。示したように、110~800の範囲内の任意の単一の温度又は少なくとも10離れた2つの温度の範囲から選択される力焼温度が使用できる。

50

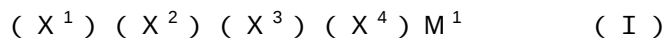
【 0 1 4 1 】

改質された力焼粘土は、重合触媒組成物を調製するために、1種以上の好適な重合触媒前駆体、有機金属化合物、及び／又は有機アルミニウム化合物又は触媒組成物を導入する目的で基質又は触媒担持活性剤として使用できる。改質された力焼粘土は、例えば、メタロセン又はモノマー、特にオレフィンモノマーの重合に有用な単一サイト若しくは配位触媒成分と組み合わせて使用されるとき、触媒活性化特性を示す。担持活性剤は、有機アルミニウム化合物と組み合わせて有機金属化合物の担体として使用されるときに特に有利であり、生じる組成物は、アルミノオキサン及び有機ボレーートの不存在下又は実質的に不存在下で触媒重合活性を示し、その後者の2つの化合物は、メタロセン又は単一サイト若しくは配位触媒系と共に重合触媒活性を達成するために必要であると通常は考えられる。

10

【 0 1 4 2 】

プロ触媒又は有機金属化合物は、本明細書において有用であり、有機金属化合物は、以下の一般式 (I) によって示される。



【 0 1 4 3 】

式 (I) において、 M^1 は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム及びそれらの混合物からなる群から選択され、 M^1 がジルコニウムの方が好ましい。更に、式 (I) では、 (X^1) は、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、置換シクロペンタジエニル、例えば、テトラヒドロインデニルなどの置換インデニル、例えば、オクタヒドロフルオレニルなどの置換フルオレニルからなる群（以後「グループ OMC - I」とする）から独立に選択される。

20

【 0 1 4 4 】

(X^1) の置換シクロペンタジエニル、置換インデニル及び置換フルオレニル上の置換基は、脂肪族基、環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、シリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化物イオン、有機金属基、リン基、窒素基、ケイ素、リン、ホウ素、ゲルマニウム、水素及びそれらの混合物からなる群から独立に、これらの基が触媒組成物の重合活性に実質的に影響せず、かつ悪影響を与えない限り、選択できる。

【 0 1 4 5 】

脂肪族基の好適な例は、例えば、パラフィン及びオレフィンなどのヒドロカルビル基である。環状基の好適な例は、シクロパラフィン、シクロオレフィン、シクロアセチレン及びアレーンである。置換シリル基として、それぞれのアルキル基が1～約12個の炭素原子を含むアルキルシリル基、アリールシリル基及びアリールアルキルシリル基が挙げられるが、これらに限定されない。好適なハロゲン化アルキル基は、1～約12個の炭素原子を伴うアルキル基を有する。好適な有機金属基として、置換シリル誘導体、置換スズ基、置換ゲルマニウム基及び置換ホウ素基が挙げられるが、これらに限定されない。

30

【 0 1 4 6 】

そのような置換基の好適な例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、tert-ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、2-エチルヘキシル、ペンテニル、ブテニル、フェニル、クロロ、プロモ、ヨード、トリメチルシリル及びフェニルオクチルシリルである。

40

【 0 1 4 7 】

式 (I) では、 (X^3) 及び (X^4) は、ハロゲン化物、脂肪族基、置換脂肪族基、環状基、置換環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と環状基との組み合わせ、脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、アミド基、置換アミド基、ホスフィド基、置換ホスフィド基、アルキルオキシド基、置換アルキルオキシド基、アリールオキシド基、置換アリールオキシド基、有機金属基及び置換有機金属基（以後「グループ OMC - II」とする）からなる群から独立に、これらの基が触媒組成物の重合活性に実質的に影響せず、かつ悪影響を与えない限り、選択される。あるいは、 (X^3) 及び (X^4) は共に、ジエン部位若しくはポリエン部位又はメタラサイクルを形成してもよいが、又は連結して環を形成してもよい。

50

【 0 1 4 8 】

脂肪族基の好適な例は、例えば、パラフィン及びオレフィンなどのヒドロカルビル基である。環状基の好適な例は、シクロパラフィン、シクロオレフィン、シクロアセチレン及びアレーンである。(X³)及び(X⁴)が、ハロゲン化物及びヒドロカルビルからなる群から選択され、そのようなヒドロカルビルが1～約10個の炭素原子を有するとき、好ましい。(X³)及び(X⁴)が、フルオロ、クロロ及びメチルからなる群から選択されるとき、より好ましい。

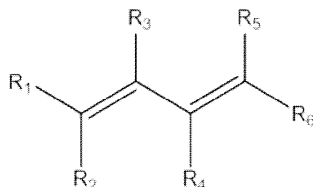
【 0 1 4 9 】

ジエン、ポリエン又はメタラサイクル部位の好適な例として、

ジエン及びポリエンとして、

10

【 化 1 】



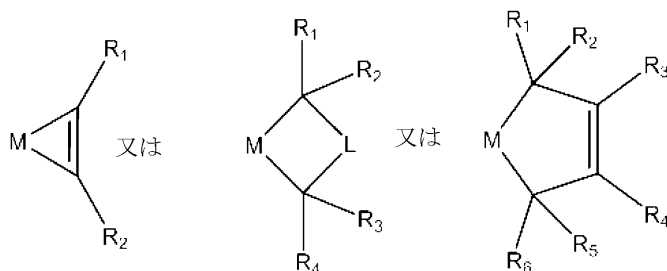
【 0 1 5 0 】

[式中、R₁～R₆は、水素、1～約20個の炭素原子を有し、アリール、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、シクロアルカジエニル、アルキニル、アラアルキル、アラアルケニル、アラアルキニルが挙げられるが、これらに限定されない、無置換又は置換ヒドロカルビルである]、

20

メタラサイクルとして、

【 化 2 】



30

【 0 1 5 1 】

[式中、M = 遷移金属、L = 1～6個の原子を有する連結基、R₁～R₆は、水素、1～約20個の炭素原子を有し、アリール、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、シクロアルカジエニル、アルキニル、アラアルキル、アラアルケニル、アラアルキニルが挙げられるが、これらに限定されない、無置換又は置換ヒドロカルビルである] が挙げられる。

【 0 1 5 2 】

式(I)では、(X²)は、グループOMC-I又はグループOMC-IIのいずれかから選択できる。

40

【 0 1 5 3 】

(X¹)又は(X²)上の少なくとも1つの置換基は、橋かけ基が触媒組成物の活性に実質的に影響せず、かつ悪影響を与えない限り、(X¹)と(X²)とを連結する橋かけ基とすることができる。好適な橋かけ基として、脂肪族基、環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、リン基、窒素基、有機金属基、ケイ素、リン、ホウ素及びゲルマニウムが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 1 5 4 】

脂肪族基の好適な例は、例えば、パラフィン及びオレフィンなどのヒドロカルビル基である。環状基の好適な例は、シクロパラフィン、シクロオレフィン、シクロアセチレン及

50

びアレーンである。好適な有機金属基として、置換シリル誘導体、置換スズ基、置換ゲルマニウム基及び置換ホウ素基が挙げられるが、これらに限定されない。

【0155】

そのような置換基の好適な例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、tert-ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、2-エチルヘキシル、ペンテニル、ブテニル、フェニル、クロロ、プロモ、ヨード、トリメチルシリル及びフェニルオクチルシリルである。

【0156】

様々なプロセスは、これらの有機金属化合物を作製するために既知である。その開示全体が法により認められる範囲で参照により本明細書に組み込まれる、例えば、米国特許第4,939,217号、同第5,210,352号、同第5,436,305号、同第5,401,817号、同第5,631,335号、同第5,571,880号、同第5,191,132号、同第5,480,848号、同第5,399,636号、同第5,565,592号、同第5,347,026号、同第5,594,078号、同第5,498,581号、同第5,496,781号、同第5,563,284号、同第5,554,795号、同第5,420,320号、同第5,451,649号、同第5,541,272号、同第5,705,478号、同第5,631,203号、同第5,654,454号、同第5,705,579号及び同第5,668,230号を参照されたい。

【0157】

そのような有機金属化合物の特定の例は、

【0158】

ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、1,2-エタンジイルビス(η^5 -1-インデニル)ジ-n-ブトキシハフニウム、1,2-エタンジイルビス(η^5 -1-インデニル)ジメチルジルコニウム、3,3-ペンタンジイルビス(η^5 -4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ハフニウムジクロライド、メチルフェニルシリルビス(η^5 -4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ビス(ジ-t-ブチルアミド)ハフニウム、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、オクチルフェニルシリルビス(1-インデニル)ハフニウムジクロライド、ジメチルシリルビス(η^5 -4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、1,2-エタンジイルビス(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、インデニルジエトキシチタン(IV)クロライド、(イソプロピルアミドジメチルシリル)シクロペンタジエニルチタンジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、メチルオクチルシリルビス(9-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド、トリフルオロメチルスルホン酸ビス-[1-(N,N-ジイソプロピルアミノ)ボラタベンゼン]ヒドリドジルコニウム及びそれらの混合物である。

【0159】

他の好適な有機金属化合物は、ビス(1-ブチル-3-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(1-ブチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、[N-(t-ブチル)-1,1-ジメチル-1-(テトラメチルシクロペンタジエニル)シラニナト]チタンジクロライド、[1-Pr-2-C₆F₅Cp][(tBu)₃PN]TiCl₂、[1-C₆F₅CH₂-Ind][t-Bu₃PN]TiCl₂、(n-プロピルシクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、rac-エチレン-ビス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、(5-シクロペンタジエン-1-イリデン([5-(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン-9-イリデン)]ヘキサ-1-エン)ジルコニウムジクロライド、(n-ブチルシクロペンタジエニル)(1-アリルインデニル)ジルコニウムジクロライド、[1-

10

20

30

40

50

(3 - n - ブチルシクロペンタジエン - 1 - イル) - 1 - (2 , 7 - ジ - t e r t - ブチルフルオレン - 9 - イル) - 1 , 1 - ジフェニルメタン] ハフニウムジクロライド、[4 - [4 - (1 , 1 - ジメチル) フェニル] - 2 - (1 - メチルエチル) - 1 H - インデン - 1 - イル] [4 - [4 - (1 , 1 - ジメチルエチル) フェニル] - 2 - メチル - 1 H - インデン - 1 - イル] ジメチルシリルジルコニウムジクロライド、ビスアリールアミドジルコニウムジベンジル及びそれらの混合物からなる群から選択される。

【 0 1 6 0 】

好ましくは、有機金属化合物は、ビス (n - ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ビス (インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリルビス (1 - インデニル) ジルコニウムジクロライド、メチルオクチルシリルビス (9 - フルオレニル) ジルコニウムジクロライド及びそれらの混合物からなる群から選択される。

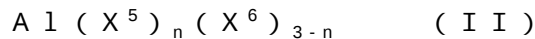
10

【 0 1 6 1 】

有機アルミニウム化合物

【 0 1 6 2 】

本明細書において有用な有機アルミニウム化合物は、以下の一般式 (I I) によって示される。



【 0 1 6 3 】

式 (I I) では、(X ⁵) は、ヒドリド又は 1 ~ 約 2 0 個の炭素原子を有するヒドロカルビルである。好ましくは、(X ⁵) は、1 ~ 約 1 0 個の炭素原子を有するアルキルである。しかし、もっと好ましくは、(X ⁵) は、メチル、エチル、プロピル、ブチル及びイソブチルからなる群から選択される。

20

【 0 1 6 4 】

式 (I I) では、(X ⁶) は、クロライド、ヨーダイド、フルオライド及びブロマイドからなる群から選択されるハロゲン化物イオン；プロメート；クロレート；パークロレート；サルフェート；サルファメート；カーボネート；ハイドロジェンカーボネート；カルバメート；ナイトライト；ナイトレート；オキサレート；ホスフェート；セレナート；サルファメート；アジド；アルコキシド；NR₂又はR [CON (R)]_aを含むアミドであって、R は、独立してH又はC₁ ~ C₂₀無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、a = 1 ~ 4 である、アミド；及びR [CO₂]_bを含むカルボキシレートであって、R は、独立してH又はC₁ ~ C₂₀無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、b = 1 ~ 4 である、カルボキシレート；からなる群から独立に選択されるアニオン種である。好ましくは、(X ⁶) は、フルオライド及びクロライドからなる群から独立に選択される。しかし、最も好ましくは、(X ⁶) は、クロライドである。

30

【 0 1 6 5 】

式 (I I) では、「 n 」は、1 ~ 3 の全体を含む数字であり、好ましくは、「 n 」は、3 である。

【 0 1 6 6 】

式 (I I) に適合する好適な化合物の例として、

【 0 1 6 7 】

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム (T E A)、トリプロピルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムヒドリド、トリイソブチルアルミニウム (T I B A L)、ジエチルアルミニウムクロライド及びそれらの混合物が挙げられる。

40

【 0 1 6 8 】

T E A 及び T I B A L は、好ましい有機アルミニウム化合物である。

【 0 1 6 9 】

触媒組成物の調製

【 0 1 7 0 】

触媒組成物は、有機金属化合物と、架橋かつイオン交換された粘土と、有機アルミニウ

50

ム化合物と、を接触させることによって生成できる。接触は、例えば、配合などの様々な方法で行うことができる。更に、成分若しくは化合物のそれぞれは、反応器に個別に供給できるか、又は成分若しくは化合物の様々な組み合わせは、反応器内で残っている（複数の）化合物若しくは（複数の）成分と更に接触させる前に互いに接触させることができるか、又はすべての３つの成分若しくは化合物は、反応器内に導入される前に共に接触させることができる。

【 0 1 7 1 】

一方法は、有機金属化合物と架橋されイオン交換された力焼粘土とを共に、約 1 分～約 2 4 時間、好ましくは、1 分～1 時間、約 1 0 ～約 2 0 0 、好ましくは 1 5 ～8 0 の温度にて、最初に接触させて、第 1 の混合物を形成し、次いで、第 1 の混合物を有機アルミニウム化合物と接触させて触媒組成物を形成することである。

10

【 0 1 7 2 】

好ましくは、有機金属化合物、有機アルミニウム化合物及び架橋されイオン交換された力焼粘土は、好適な活性触媒をもたらすために、反応器内への導入又は注入の前に約 1 分～約 2 4 時間、好ましくは、1 分～1 時間、約 1 0 ～約 2 0 0 、好ましくは 2 0 ～8 0 の温度にて、あらかじめ接触させる。

【 0 1 7 3 】

触媒組成物における架橋されイオン交換された力焼粘土に対する有機アルミニウム化合物の重量比は、約 5 : 1 ～約 1 : 1 0 0 0 、好ましくは、約 3 : 1 ～約 1 : 1 0 0 、及び最も好ましくは、1 : 1 ～1 : 5 0 の範囲にある。

20

【 0 1 7 4 】

触媒組成物における架橋されイオン交換された力焼粘土に対する有機金属化合物の重量比は、約 1 0 , 0 0 0 : 1 ～約 1 : 1 、好ましくは、約 1 0 0 0 : 1 ～約 1 0 : 1 、及び最も好ましくは、2 5 0 : 1 ～2 0 : 1 の範囲にある。これらの比は、触媒組成物を与えるために混合される成分の量に基づく。

【 0 1 7 5 】

接触後、触媒組成物は、接触後の有機金属化合物、接触後の有機アルミニウム化合物及び接触後の架橋されイオン交換された力焼粘土成分を含む。接触後の架橋されイオン交換された力焼粘土は、重量で、触媒組成物の大半を占める。触媒組成物の具体的な成分が正確にわかっていないことは、触媒技術の分野では珍しいことではなく、したがって、本発明の目的のために、触媒組成物はまた、接触後化合物又は成分を含むとして記載される。

30

【 0 1 7 6 】

触媒組成物は、活性、言い換えると重合活性を示し、その重合活性は、触媒担体又は（金属含有触媒組成物がない）担体の重量当たり重合されるポリマーの重量として表現される。本発明の目的に応じてかつ実施例に報告されるように、活性は、架橋され、イオン交換された乾燥 / 力焼粘土の重量で除した時間当たりに生成されるポリマーの重量、すなわち、g / g / 時である。本明細書に開示される方法及び組成物に従って生成される触媒の活性は、同じ有機金属化合物及び同じ有機アルミニウムを使用するが、上記で開示されるようにかつ下記の比較又は対照実施例で示されるように、イオン交換されていない希土類又はランタニド族金属を含む架橋粘土を使用する触媒組成物よりも大きい。実施例で開示される活性値は、希釈剤としてイソブタンを使用するスラリー重合条件下で約 5 0 ～約 1 5 0 、例えば、9 0 の重合温度にて、混合したエチレン及びイソブタンの約 2 ～約 6 総 M P a（約 3 0 0 ～約 8 0 0 総 p s i）、例えば、3 . 1 総 M P a（4 5 0 総 p s i）のエチレン圧力で測定される。活性を比較するとき、重合は、同じか又は実質的に同じ重合条件下で行うものとする。

40

【 0 1 7 7 】

好ましくは、活性は、時間当たりの架橋されイオン交換された力焼粘土のグラム当たりポリエチレンの約 5 0 0 グラム（g / g / 時）よりも大きく、より好ましくは約 7 5 0 よりも大きく、更により好ましくは 1 , 0 0 0 よりも大きく、及び最も好ましくは 1 , 5 0 0 よりも大きい。更により好ましく改善された活性は、本明細書に開示される活性剤担体

50

を使用して観察され、600、700、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800 g / g / 時以上の活性レベルを達成する。活性レベルは、500 ~ 1800の範囲内、並びに中間の値及び範囲、又は525 ~ 1700、又は500 ~ 1400 g / g / 時で得られる。あるいは、本明細書の教示を適用することによって、活性レベルは、直前に列挙されかつ g / g / 時として表現された値のうちの2つの間の範囲内で達成できる。実施例に開示されるように、活性は、希釈剤としてイソブタンを使用するスラリーホモ重合条件下で、90 の重合温度にて、3.1 総 MP a (450 総 p s i) の混合したエチレン及びイソブタンの圧力で、 $(1 - Bu - 3 - Me Cp)_2 Zr Cl_2$ 及びトリエチルアルミニウム触媒組成物を使用して測定される。

10

【0178】

本発明の重要な態様のうちの1つは、触媒組成物を形成するためにアルミノオキサンを使用する必要がないことである。アルミノオキサンは、ポリマー生産費用を大幅に増加させる高価な化合物である。このことはまた、水がそのようなアルミノオキサンの形成を促すために必要ではないことを意味する。このことは、水が場合により重合プロセスを停止する恐れがあるため有益である。更に、活性触媒組成物を形成するためにボレート化合物などの有機ホウ素化合物又はイオン化合物を使用する必要がないことに留意されたい。要約すると、このことは、不均一であり、かつモノマー又はモノマーと1種以上のコモモノマーとの重合に使用できる触媒組成物は、いかなるアルミノオキサン、ホウ素化合物又はボレート化合物も含まないため容易かつ安価に生成できることを意味する。アルミノオキサン、ホウ素又はボレート化合物が好ましい実施形態では必要ではないが、これらの化合物は、低減された量又は標準的な量で本発明の他の実施形態において使用できる。

20

【0179】

任意選択的なアルミノオキサン共触媒

【0180】

一態様では、本発明は、本明細書に開示されるように、メタロセン化合物、担持活性剤及び有機アルミニウム化合物を含む触媒組成物を提供する。別の態様では、本発明は、これらの他の成分に加えて任意選択的なアルミノオキサン共触媒を含む触媒組成物を提供する。

【0181】

アルミノオキサンはまた、ポリ(酸化ヒドロカルビルアルミニウム)又は有機アルミノオキサンとも称する。他の触媒組成物は、反応物、中間体及び活性化工程の生成物に対して実質的に不活性な任意の溶媒が使用できるが、飽和炭化水素化合物溶媒中でアルミノオキサンと一般的に接触される。このようにして形成される触媒組成物は、ろ過が挙げられるがこれに限定されない当該技術分野で既知の方法によって集められてもよいが、触媒組成物は、単離されることなく重合反応器内に導入されてもよい。

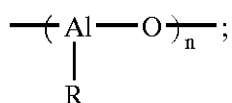
30

【0182】

本発明のアルミノオキサン化合物は、オリゴマーアルミニウム化合物であり、アルミノオキサン化合物は、直鎖構造、環状若しくはかご構造、又は一般的に3種類すべての混合物を含み得る。環状アルミノオキサン化合物は、式

40

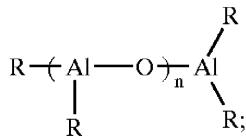
【化3】



【0183】

を有し、Rは、1 ~ 10個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖アルキルであり、nは、3 ~ 約10の整数であり、本発明によって包含される。ここに示した(A l R O)_n部位はまた、直鎖アルミノオキサンにおいて繰り返し単位を構成する。したがって、直鎖アルミノオキサン化合物は、式

【化 4】



【0184】

を有し、Rは、1～10個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖アルキルであり、nは、1～約50の整数であり、本発明によって包含される。

【0185】

更に、アルミノオキサンはまた、式 $\text{R}^{\text{t}}_{5m+\alpha} \text{R}^{\text{b}}_{m-\alpha} \text{Al}_{4m} \text{O}_{3m}$ のかご構造を有してもよく、mは、3又は4であり、 α は、 $=n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$ であり、 $n_{\text{Al}(3)}$ は、三配位アルミニウム原子の数であり、 $n_{\text{O}(2)}$ は、二配位酸素原子の数であり、 $n_{\text{O}(4)}$ は、四配位酸素原子の数であり、 R^{t} は、末端アルキル基を表し、 R^{b} は、架橋アルキル基を表し、Rは、1～約10個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖アルキルである。

【0186】

したがって、本発明において任意選択的な共触媒として機能できるアルミノオキサンは、 $(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_n$ 、 $\text{R}(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_n \text{AlR}_2$ などの式によって概ね表現され、R基は一般的に、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル又はヘキシルなどの直鎖又は分岐鎖 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルであり、nは、1～約50の整数を一般的に表す。一実施形態では、本発明のアルミノオキサン化合物として、メチルアルミノオキサン、エチルアルミノオキサン、n-プロピルアルミノオキサン、iso-プロピルアルミノオキサン、n-ブチルアルミノオキサン、t-ブチルアルミノオキサン、sec-ブチルアルミノオキサン、iso-ブチルアルミノオキサン、1-ペンチルアルミノオキサン、2-ペンチルアルミノオキサン、3-ペンチルアルミノオキサン、iso-ペンチルアルミノオキサン、ネオペンチルアルミノオキサン又はそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【0187】

異なる種類のR基を有する有機アルミノオキサン化合物は、本発明によって包含されるが、メチルアルミノオキサン(MAO)、エチルアルミノオキサン又はイソブチルアルミノオキサンは、本発明の触媒組成物で使用される一般的な任意選択的な共触媒である。これらのアルミノオキサンは、それぞれトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム又はトリイソブチルアルミニウムから調製され、場合により、それぞれポリ(酸化メチルアルミニウム)、ポリ(酸化エチルアルミニウム)及びポリ(酸化イソブチルアルミニウム)と称する。その全体が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第4,794,096号に開示されるなどのトリアルキルアルミニウムと組み合わせてアルミノオキサンを使用することもまた、本発明の範囲内である。

【0188】

本発明は、アルミノオキサンの式 $(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_n$ 、 $\text{R}(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_n \text{AlR}_2$ でのnの多数の値が想定されており、一般的にnは、少なくとも約3である。しかし、有機アルミノオキサンがどのように調製され、保存されかつ使用されるかに依存して、nの値は、アルミノオキサンの単一試料内で変動してもよく、有機アルミノオキサンのそのような組み合わせは、本方法及び本発明の組成物に含まれる。

【0189】

任意選択的にアルミノオキサンを含む本発明の触媒組成物を調製するとき、組成物中の(複数の)メタロセン化合物に対するアルミノオキサン中に存在するアルミニウムのモル比は、本発明の担持活性剤の不存在下で使用される標準的な量よりも小さくすることができる。そのような以前の標準的な量は、約1:10～約100,000:1である。別の態様では、組成物中のメタロセンに対するアルミノオキサン中のアルミニウムの以前のモル比は、一般的に約5:1～約15,000:1であるが、担持活性剤が使用されるとき、より小さくすることができる。別の表現では、重合領域に加えられる任意選択的なアル

10

20

30

40

50

ミノオキサンの量は、約 0.01 mg/L ~ 約 1000 mg/L、約 0.1 mg/L ~ 約 100 mg/L 又は約 1 mg/L ~ 約 50 mg/L の範囲内の以前の標準的な量よりも少なくすることができる。

【0190】

あるいは、アルミノオキサンは、従来技術において一般的に使用される量であるが、そのような組み合わせに対して更なる利点を得るために本発明の担持活性剤の追加使用を伴って、使用できる。したがって、本発明の利点を利用する触媒組成物は、アルミノオキサンを実質的に含まないか若しくはアルミノオキサンを含まないことができるか、又はアルミノオキサンを低減された量若しくは従来技術で使用される量と同じ量で、一般的にメタロセンと共に若しくはアルミノオキサンの好ましい量との組み合わせで使用される特定のメタロセンと共に含んでもよい。

10

【0191】

有機アルミノオキサンは、当該技術分野で公知の様々な手順によって調製できる。有機アルミノオキサンの調製の例は、それぞれその全体が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 3,242,099 号及び同第 4,808,561 号に開示されている。どのようにアルミノオキサンを調製してもよいかという一例は、以下のとおりである。不活性有機溶媒に溶解した水は、 AlR_3 などのアルミニウムアルキル化合物と反応してもよく、所望のアルミノオキサン化合物を形成する。この合成法が直鎖及び環状の $(R-Al-O)_n$ アルミノオキサン化学種の両方の混合物を与えることができ、その両方が本発明によって包含されることが概ね考えられる。あるいは、有機アルミノオキサンは、 AlR_3 などのアルミニウムアルキル化合物を水和硫酸銅などの水和塩と不活性有機溶媒中で反応させることによって調製してもよい。

20

【0192】

任意選択的な有機ホウ素共触媒

【0193】

一態様では、本発明は、本明細書に開示されるように、メタロセン化合物、担持活性剤及び有機アルミニウム化合物を含む触媒組成物を提供する。別の態様では、本発明は、これらの他の成分に加えて任意選択的な有機ホウ素共触媒を含む触媒組成物を提供する。

【0194】

一態様では、有機ホウ素化合物は、中性ホウ素化合物、ボレート塩又はそれらの組み合わせを含む。例えば、本発明の有機ホウ素化合物は、フルオロ有機ホウ素化合物、フルオロ有機ボレート化合物又はそれらの組み合わせを含むことができる。当該技術分野で既知の任意のフルオロ有機ホウ素又はフルオロ有機ボレート化合物が利用できる。用語フルオロ有機ホウ素化合物は、形式 BY_3 の中性化合物を指すその通常の意味を有する。用語フルオロ有機ホウ素化合物はまた、形式 $[カチオン]^+[BY_4]^-$ のフルオロ有機ホウ素化合物のモノアニオン塩を指すその通常の意味を有し、Y は、フッ素化有機基を表す。簡単にするために、フルオロ有機ホウ素及びフルオロ有機ボレート化合物は、有機ホウ素化合物を一括して、又は文脈に応じていずれかの名称を一括して一般的に指す。

30

【0195】

本発明で共触媒として使用できるフルオロ有機ボレート化合物の例として、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸 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)ホウ酸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)ホウ酸リチウム、テトラキス[3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸 N, N - ジメチルアニリニウム、テトラキス[3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸トリフェニルカルベニウムなどのフッ素化アリアルボレートが、それらの混合物を含んで挙げられるが、これらに限定されない。本発明で共触媒として使用できるフルオロ有機ホウ素化合物の例として、トリス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリス[3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ素などが、それらの混合物を含んで挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0196】

50

以下の理論に束縛されるものではないが、フルオロ有機ボレート及びフルオロ有機ホウ素化合物並びに関連化合物のこれらの例は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第5,919,983号に開示されたように、有機金属化合物と組み合わせるとき、「弱く配位した」アニオンを形成すると考えられる。

【0197】

概ね、有機ホウ素化合物の任意の量が本発明で利用できる。一態様では、組成物におけるメタロセン化合物に対する有機ホウ素化合物のモル比は、約0.1:1~約10:1であるが、その量が担持活性剤の不存在下で必要な量と比較して低減できることを理解されたい。一般的に、メタロセン用の共触媒として使用されるフルオロ有機ホウ素又はフルオロ有機ボレート化合物の量は、メタロセン化合物のモル当たり約0.5モル~約10モルのホウ素化合物の範囲である。一態様では、メタロセン用の共触媒として使用されるフルオロ有機ホウ素又はフルオロ有機ボレート化合物の量は、メタロセン化合物のモル当たり約0.8モル~約5モルのホウ素化合物の範囲である。この場合もまた、これらの量は、担持活性剤の存在下で少ない方へ調整することができる。

【0198】

任意選択的なイオン化化合物共触媒

【0199】

一態様では、本発明は、本明細書に開示されるように、メタロセン化合物、担持活性剤及び有機アルミニウム化合物を含む触媒組成物を提供する。別の態様では、本発明は、これらの他の成分に加えて任意選択的なイオン化化合物共触媒を含む触媒組成物を提供する。イオン化化合物の例は、それぞれその全体が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第5,576,259号及び同第5,807,938号に開示されている。

【0200】

イオン化化合物は、触媒組成物の活性を増強するように機能できるイオン性化合物である。理論に束縛されるものではないが、イオン化化合物は、メタロセン化合物と反応して、メタロセンをカチオン性メタロセン化合物に変換し得ると考えられている。この場合もまた、理論に束縛されるものではないが、イオン化化合物は、アニオン性配位子、おそらく(X^3)又は(X^4)などの非 η^5 -アルカジエニル配位子をメタロセンから完全に又は部分的に引き抜くことによってイオン化化合物として機能し得ると考えられている。しかし、イオン化化合物は、メタロセンをイオン化するかどうかに関わらず活性剤であり、イオン対を形成するような形式で又は活性化が起きてもよい別の任意の機構で、(X^3)若しくは(X^4)配位子を引き抜き、メタロセン中の金属-(X^3)若しくは金属-(X^4)結合を弱め、(X^3)若しくは(X^4)配位子に単に配位する。更に、イオン化化合物がメタロセンのみを活性化する必要はない。イオン化化合物の活性化機能は、いかなるイオン化イオン性化合物も含まない触媒組成物を含む触媒組成物と比較するとき、全体として触媒組成物の活性が増大されていることから明らかである。

【0201】

イオン化化合物の例として、テトラキス(p-トリル)ホウ酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラキス(m-トリル)ホウ酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラキス(2,4-ジメチル)ホウ酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ホウ酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸トリ(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)ホウ酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラキス(p-トリル)ホウ酸N,N-ジメチルアニリニウム、テトラキス(m-トリル)ホウ酸N,N-ジメチルアニリニウム、テトラキス(2,4-ジメチルフェニル)ホウ酸N,N-ジメチルアニリニウム、テトラキス(3,5-ジメチルフェニル)ホウ酸N,N-ジメチルアニリニウム、テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸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)ホウ酸N,N-ジメチルアニリニウム、テトラキス(p-トリル)ホウ酸トリフェニルカルベニウム、テトラキス(m-トリル)ホウ酸トリフェニルカルベニウム、テトラキス(2,4-ジメチルフェ

ニル) ホウ酸トリフェニルカルベニウム、テトラキス(3, 5 - ジメチルフェニル) ホウ酸トリフェニルカルベニウム、テトラキス[3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル] ホウ酸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) ホウ酸トリフェニルカルベニウム、テトラキス(p - トリル) ホウ酸トロピリウム、テトラキス(m - トリル) ホウ酸トロピリウム、テトラキス(2, 4 - ジメチルフェニル) ホウ酸トロピリウム、テトラキス(3, 5 - ジメチルフェニル) ホウ酸トロピリウム、テトラキス[3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニル] ホウ酸トロピリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) ホウ酸トロピリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) ホウ酸リチウム、テトラキス(フェニル) ホウ酸リチウム、テトラキス(p - トリル) ホウ酸リチウム、テトラキス(m - トリル) ホウ酸リチウム、テトラキス(2, 4 - ジメチルフェニル) ホウ酸リチウム、テトラキス(3, 5 - ジメチルフェニル) ホウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) ホウ酸ナトリウム、テトラキス(フェニル) ホウ酸ナトリウム、テトラキス(p - トリル) ホウ酸ナトリウム、テトラキス(m - トリル) ホウ酸ナトリウム、テトラキス(2, 4 - ジメチルフェニル) ホウ酸ナトリウム、テトラキス(3, 5 - ジメチルフェニル) ホウ酸ナトリウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) ホウ酸カリウム、テトラキス(フェニル) ホウ酸カリウム、テトラキス(p - トリル) ホウ酸カリウム、テトラキス(m - トリル) ホウ酸カリウム、テトラキス(2, 4 - ジメチルフェニル) ホウ酸カリウム、テトラキス(3, 5 - ジメチルフェニル) ホウ酸カリウム、テトラフルオロホウ酸カリウム、テトラキス(p - トリル) アルミン酸トリ(n - ブチル) アンモニウム、テトラキス(m - トリル) アルミン酸トリ(n - ブチル) アンモニウム、テトラキス(2, 4 - ジメチル) アルミン酸トリ(n - ブチル) アンモニウム、テトラキス(3, 5 - ジメチルフェニル) アルミン酸トリ(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) アルミン酸トリ(n - ブチル) アンモニウム、テトラキス(p - トリル) アルミン酸N, N - ジメチルアニリニウム、テトラキス(m - トリル) アルミン酸N, N - ジメチルアニリニウム、テトラキス(2, 4 - ジメチルフェニル) アルミン酸N, N - ジメチルアニリニウム、テトラキス(3, 5 - ジメチルフェニル) アルミン酸N, N - ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) アルミン酸N, N - ジメチルアニリニウム、テトラキス(p - トリル) アルミン酸トリフェニルカルベニウム、テトラキス(m - トリル) アルミン酸トリフェニルカルベニウム、テトラキス(2, 4 - ジメチルフェニル) アルミン酸トリフェニルカルベニウム、テトラキス(3, 5 - ジメチルフェニル) アルミン酸トリフェニルカルベニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) アルミン酸トリフェニルカルベニウム、テトラキス(p - トリル) アルミン酸トロピリウム、テトラキス(m - トリル) アルミン酸トロピリウム、テトラキス(2, 4 - ジメチルフェニル) アルミン酸トロピリウム、テトラキス(3, 5 - ジメチルフェニル) アルミン酸トロピリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) アルミン酸トロピリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) アルミン酸リチウム、テトラキス(フェニル) アルミン酸リチウム、テトラキス(p - トリル) アルミン酸リチウム、テトラキス(m - トリル) アルミン酸リチウム、テトラキス(2, 4 - ジメチルフェニル) アルミン酸リチウム、テトラキス(3, 5 - ジメチルフェニル) アルミン酸リチウム、テトラフルオロアルミン酸リチウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) アルミン酸ナトリウム、テトラキス(フェニル) アルミン酸ナトリウム、テトラキス(p - トリル) アルミン酸ナトリウム、テトラキス(m - トリル) アルミン酸ナトリウム、テトラキス(2, 4 - ジメチルフェニル) アルミン酸ナトリウム、テトラキス(3, 5 - ジメチルフェニル) アルミン酸ナトリウム、テトラフルオロアルミン酸ナトリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル) アルミン酸カリウム、テトラキス(フェニル) アルミン酸カリウム、テトラキス(p - トリル) アルミン酸カリウム、テトラキス(m - トリル) アルミン酸カリウム、テトラキス(2, 4 - ジメチルフェニル) アルミン酸カリウム、テトラキス(3, 5 - ジメチルフェニル) アルミン酸カリウム、テトラフルオロアルミン酸カリウム、が挙げられるが、これらに限定されない。しかし、イオン化化合物は、本発明において上記列挙されたリスト

10

20

30

40

50

に限定されない。

【0202】

本発明の別の実施形態では、少なくとも1種のモノマーと触媒組成物とを接触させて少なくとも1種のポリマーを生成することを含むプロセスが提供される。用語「ポリマー」は、本開示で使用するとき、ホモポリマー及びコポリマーを含む。触媒組成物は、少なくとも1種のモノマーを重合してホモポリマー又はコポリマーを生成するために使用できる。通常、ホモポリマーは、分子当たり2～約20個の炭素原子、好ましくは分子当たり2～約10個の炭素原子を有するモノマー残基からなる。一般に、少なくとも1種のオレフィンモノマーが、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン及びそれらの混合物からなる群から選択されるとき、好ましい。

10

【0203】

ホモポリマーを所望するとき、エチレン又はプロピレンを重合することが最も好ましい。コポリマーを所望するとき、コポリマーは、モノマー残基、好ましくは上記のようなオレフィンモノマー残基と、分子当たり2～約20個の炭素原子をそれぞれ有する1種以上のコモノマー残基と、を含む。好適なコモノマーとして、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン及び他のオレフィン並びに1,3-ブタジエン、イソブレン、ピペリレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,4-ペンタジエン、1,7-ヘキサジエン、及び他のこのようなジオレフィン、及びそれらの混合物などの共役又は非共役ジオレフィンなどの、分子当たり3～20個の炭素原子を有する脂肪族1-オレフィンが挙げられるが、これらに限定されない。コポリマーを所望するとき、エチレンと、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン及び1-デセンからなる群から選択される少なくとも1種のコモノマーと、を重合することが好ましい。コポリマーを生成するために反応器領域内に導入されるコモノマーの量は、モノマー及びコモノマーの総重量に基づいて、概ね約0.01～約10重量パーセントコモノマー、好ましくは、約0.01～約5、及び最も好ましくは、0.1～4である。あるいは、生成されるコポリマーにおいて、重量で、上記の濃度を与えるために十分な量を使用できる。

20

【0204】

ポリマーを生成するために少なくとも1種のモノマーを重合できるプロセスは、例えば、スラリー重合、気相重合及び溶液重合など、当該技術分野で既知である。スラリー重合をループ反応領域で実施することが好ましい。スラリー重合で使用される好適な希釈剤は、当該技術分野で公知であり、反応条件下で液体である炭化水素が挙げられる。用語「希釈剤」は、本開示で使用するとき、不活性材料を意味する必要はなく、希釈剤が重合に寄与できる可能性がある。好適な炭化水素として、シクロヘキサン、イソブタン、n-ブタン、プロパン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン及びn-ヘキサンが挙げられるが、これらに限定されない。更に、スラリー重合における希釈剤としてイソブタンを使用することが最も好ましい。そのような技術の例は、その開示全体が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第4,424,341号、同第4,501,885号、同第4,613,484号、同第4,737,280号及び同第5,597,892号に見られる。

30

40

【0205】

重合プロセスにおける担持活性剤及び触媒の使用

【0206】

本発明の触媒を使用する重合は、当該技術分野で既知の任意の方法で行うことができる。そのような重合プロセスとして、スラリー重合、気相重合、溶液重合などが、それらの複数反応器の組み合わせを含んで挙げられるが、これらに限定されない。したがって、 α -オレフィン含有ポリマーを生成するための当該技術分野で既知の任意の重合領域が利用でき、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン α -オレフィンコポリマーが挙げられ、

50

またノルボルネンなどの置換オレフィンにもより一般的である。例えば、攪拌反応器は、バッチプロセスに利用できるか、又は反応は、ループ反応器内若しくは連続攪拌反応器内で連続的に行うことができる。

【0207】

触媒活性化後、触媒組成物は、エチレンのホモポリマー化又はエチレンのコモノマーとのコポリマー化に使用される。一態様では、一般的な重合方法は、（粒子形成プロセスとしてもまた既知の）当該技術分野で公知のスラリー重合プロセスであり、例えば、その全体が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第3,248,179号に開示されている。スラリープロセス用の本発明の別の重合方法は、その全体が参照により本明細書にもまた組み込まれる米国特許第3,248,179号に開示された種類のループ反応器を使用する重合方法及び複数の攪拌反応器を直列、並列又はそれらの組み合わせのいずれかで利用する重合方法であり、反応条件は、異なる反応器では異なっている。

10

【0208】

一態様では、本発明の重合温度は、約60～約280の範囲にあってもよく、別の態様では、重合反応温度は、約70～約110の範囲にあってもよい。

【0209】

重合反応は、不活性雰囲気中、すなわち、酸素を実質的に含まない雰囲気中かつ実質的に無水条件下で一般的に起こり、したがって、反応が開始するときは、水の不存在下である。したがって、通常は、乾燥した不活性雰囲気、例えば、乾燥窒素又は乾燥アルゴンが重合反応器内で使用される。

20

【0210】

重合反応圧力は、重合反応を停止しない任意の圧力とすることができ、前処理圧力よりも高い圧力で一般的に行われる。一態様では、重合圧力は、ほぼ大気圧から約7MPa（1000psig）であってもよい。別の態様では、重合圧力は、約0.3MPa～約5MPa（約50psig～約800psig）であってもよい。更に、ポリマー分子量を制御するために水素を本発明の重合プロセスで利用できる。

【0211】

本発明の触媒を使用する重合は、当該技術分野で既知の任意の方法で行うことができる。モノマーをポリマーへと重合できるそのようなプロセスとして、スラリー重合、気相重合、溶液重合及びそれらの複数反応器の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。したがって、オレフィン含有ポリマーを生成するために当該技術分野で既知の任意の重合領域が利用できる。例えば、攪拌反応器は、バッチプロセスに利用できるか、又は反応は、ループ反応器内若しくは連続攪拌反応器内で連続的に行うことができる。一般的に、本明細書に開示される重合は、ループ反応領域でスラリー重合プロセスを使用して行われる。スラリー重合で使用される好適な希釈剤は、当該技術分野で公知であり、反応条件下で液体である炭化水素が挙げられる。用語「希釈剤」は、本開示で使用する時、この用語が重合プロセスに寄与してもよい化合物及び組成を含むことを意味するため、必ずしも不活性材料を意味するわけではない。希釈剤として使用できる炭化水素の例として、シクロヘキサン、イソブタン、n-ブタン、プロパン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン及びn-ヘキサンが挙げられるが、これらに限定されない。一般的に、イソブタンがスラリー重合で希釈剤として使用される。この技術の例は、その開示全体が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第4,424,341号、同第4,501,885号、同第4,613,484号、同第4,737,280号及び同第5,597,892号に見られる。

30

40

【0212】

本発明の目的のために、用語重合反応器は、本発明のホモポリマー又はコポリマーを生成するためにオレフィンモノマーを重合できる当該技術分野で既知の任意の重合反応器又は重合反応器システムを含む。そのような反応器は、スラリー反応器、気相反応器、溶液反応器又はそれらの任意の組み合わせを備える。気相反応器は、流動床反応器又は管型反応器を備えることができる。スラリー反応器は、垂直ループ又は水平ループを備えること

50

ができる。溶液反応器は、攪拌タンク又はオートクレーブ反応器を備えることができる。

【0213】

本発明に好適な重合反応器は、少なくとも1つの原料供給システム、触媒又は触媒成分用の少なくとも1つの供給システム、少なくとも1つの反応器システム、少なくとも1つのポリマー回収システム又はそれらの好適な任意の組み合わせを備えることができる。本発明に好適な反応器は、任意の触媒保存システム、排出システム、冷却システム、希釈剤再循環システム若しくは制御システム、又はそれらの組み合わせを更に備えることができる。そのような反応器は、触媒、希釈剤及びポリマーの連続取出並びに直接再循環を備えることができる。概ね、連続プロセスは、モノマー、触媒及び希釈剤の重合反応器内への連続導入並びにこの反応器からのポリマー粒子及び希釈剤を含む懸濁液の連続除去を備えることができる。

10

【0214】

本発明の重合反応器システムは、システム当たり1種類の反応器又は並列若しくは直列で運転される2種類以上の反応器を備える複数反応器システムを備えることができる。複数反応器システムは、重合を行うために一緒に接続される反応器又は接続されていない反応器を備えることができる。ポリマーは、1つの反応器内で1組の条件下で重合でき、次いで、ポリマーは、異なる組の条件下での重合のために第2の反応器へ移送できる。

【0215】

本発明の一態様では、重合反応器システムは、少なくとも1つのループスラリー反応器を備えることができる。そのような反応器は、当該技術分野で既知であり、垂直又は水平ループを備えることができる。そのようなループは、単一のループ又は一連のループを備えることができる。複数のループ反応器は、垂直及び水平ループの両方を備えることができる。スラリー重合は、触媒及びポリマーを分散できる有機溶媒中で実施できる。好適な溶媒の例として、ブタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン及びイソブタンが挙げられる。モノマー、溶媒、触媒及び任意のコモノマーは、重合が起きているループ反応器に連続的に供給される。重合は、低温及び低圧で起こる場合がある。反応器流出物は、固体樹脂を除去するために勢いよく流すことができる。

20

【0216】

本発明の更に別の態様では、重合反応器は、少なくとも1つの気相反応器を備えることができる。そのようなシステムは、触媒存在下の重合条件下で流動床を通して連続的に循環される1種以上のモノマーを含む連続再循環気流を用いることができる。再循環気流は、流動床から取り出されて、反応器内に戻されて再循環できる。同時に、ポリマー生成物は、反応器から取り出すことができ、新しい又は未使用のモノマーは、重合されたモノマーと置き換えるために加えることができる。そのような気相反応器は、オレフィンの多段階気相重合用のプロセスを備えることができ、そのプロセスでは、オレフィンは、少なくとも2つの独立した気相重合領域において気相で重合される一方で、第1の重合領域で形成される触媒含有ポリマーは、第2の重合領域に供給される。

30

【0217】

本発明の更に別の態様では、重合反応器は、管型反応器を備えることができる。管型反応器は、フリーラジカル開始によって、又は配位重合に一般的に使用される触媒を用いることによってポリマーを作製できる。管型反応器は、未使用のモノマー、開始剤又は触媒が加えられるいくつかの領域を有することができる。モノマーは、不活性気体流に取り込み、反応器の一領域に導入することができる。開始剤、触媒及び/又は触媒成分は、気体流に取り込み、反応器の別の領域に導入することができる。気流は、重合のために混合される。熱及び圧力は、最適な重合反応条件を得るために適切に用いることができる。

40

【0218】

本発明の更に別の態様では、重合反応器は、溶液重合反応器を備えることができる。溶液重合中、モノマーは、好適な攪拌又は他の手段によって触媒組成物と接触される。不活性有機希釈剤又は過剰のモノマーを含む担体を用いることができる。所望する場合、モノマーは、液体材料の存在下又は不存在下で、気相に取り込んで触媒反応生成物と接触させ

50

ることができる。重合領域は、反応媒体中でポリマーの溶液の形成をもたらすこととなる温度及び圧力に維持される。撹拌は、より良好な温度制御を得るため、及び重合領域全体で均一な重合混合物を維持するために重合中に用いることができる。適切な手段は、重合の発熱の放散のために利用される。重合は、バッチ法で、又は連続法で達成できる。反応器は、所望のポリマーを分離するために高圧及び低圧を用いる一連の少なくとも1つの分離機を備えることができる。

【0219】

本発明の更なる態様では、重合反応器システムは、2つ以上の反応器の組み合わせを備えることができる。複数の反応器でのポリマーの生成は、第1の重合反応器から生じるポリマーを第2の反応器へと移送できるようにする移送装置によって相互接続される、少なくとも2つの分離された重合反応器においていくつかの段階を含むことができる。反応器のうち1つでの所望の重合条件は、他の反応器の運転条件と異なる場合がある。あるいは、複数の反応器での重合は、1つの反応器から次の反応器へ重合を継続するためにポリマーの手作業での移送を含むことができる。そのような反応器として、複数のループ反応器、複数の気体反応器、ループ反応器と気体反応器との組み合わせ、オートクレーブ反応器若しくは溶液反応器と気体反応器若しくはループ反応器との組み合わせ、複数の溶液反応器又は複数のオートクレーブ反応器が挙げられるがこれらに限定されない任意の組み合わせを挙げることができる。

【0220】

このプロセスで使用される触媒組成物は、反応器を実質的に汚染することなく、良好な品質のポリマー粒子を生成する。触媒組成物がスラリー重合条件下でループ反応器領域で使用されることとなるとき、金属塩イオン交換された希土類含有PIEC化合物の粒子サイズが約10～約1000ミクロン、好ましくは約25～約500ミクロン、より好ましくは50～200ミクロン、及び最も好ましくは約30～約100ミクロンの範囲内であるとき、重合中の最適制御に好ましい。

【0221】

触媒組成物を使用して生成されるポリマーは、例えば、家庭用容器及び用品、フィルム製品、ドラム缶、燃料タンク、パイプ、ジオメンブレン並びに内張りなどの様々な物品に形成できる。様々なプロセスは、これらの物品を形成できる。一般的に、添加剤及び改質剤は、物理特性、構造的特性及び流動特性の組み合わせなどの所望の効果をもたらすためにポリマーに加えられる。本明細書に開示される本発明を使用することによって、物品がより低コストで生産できる一方で、特にメタロセン触媒組成物を含む、本明細書に開示される種類の触媒を使用して生成されるポリマーについて一般的に観察される、すべてではないにしても、ほとんどのポリマー特性が維持されることが考えられる。

【0222】

本発明のより具体的な実施形態では、プロセスは、触媒組成物を生成するために提供され、そのプロセスは、

【0223】

(1) 好適なスメクタイト粘土を希土類又はランタニド族金属を含む架橋剤と接触させて架橋粘土を生成し、その架橋粘土をイオン交換して改質架橋粘土を得ることと、

【0224】

(2) 改質された架橋粘土を150～400の範囲内の温度にて力焼して約20以上又は約20以上～約60の底面間隔を示す力焼粘土組成物を生成することと、

【0225】

(3) (2)の力焼組成物及び、例えば、ビス(1-ブチル-3-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドを15～80の範囲内の温度にて混合して混合物を生成することと、

【0226】

(4) 1分～1時間後、(3)の混合物及びトリイソブチルアルミニウムを混合して触媒組成物を生成することと、を含む(任意選択的に、「本質的にそれらからなる」、又は

10

20

30

40

50

「それらからなる」)。

【0227】

水素は、ポリマー分子量を制御するために重合プロセスにおいて本発明で利用できる。

【0228】

一実施形態においては、本明細書に記載したようにCe-Al架橋溶液で処理した粘土の脱イオン水中約19wt%固体を、例えば、遠心管中で、 $Met = Mg$ 又は Zn 、 $X = Cl$ 、 $n = 2$ などの $MetX_n$ の0.1モル濃度溶液25mLと混合する。管は、懸濁液又はスラリーを生成するために回転振とう機に数時間置き、その後、混合物を、例えば、約1時間500rpmなどで遠心分離する。上澄みを捨てて、同じ金属塩の脱イオン水中の未使用の0.1M $MetX_n$ 溶液で置換し、固体を、例えば、スパチュラを使用して再懸濁し、プロセス工程、すなわち、振とう、遠心分離、デカンテーション及び未使用溶液の添加を数回(少なくとも2回、3~6回以上、例えば、7、8、9又は10回以上)繰り返す。加えられた $MetX_n$ を含むスラリーの最後の遠心分離物をデカントした後、 $MetX_n$ 溶液の代わりに脱イオン水を加える。粘土を、例えば、スパチュラを使用して再び再懸濁し、前回のように振とうし、次いで遠心分離する。脱イオン水による洗浄は、遠心分離された試料の上澄みの一定分量が1モル濃度の $AgNO_3(aq.)$ の数滴で処理したときに沈殿をほとんど生じなくなるまで好ましくは繰り返され、これは試料が塩化物イオンを含まないか又は実質的に含まないことを示す。あるいは、上述したように、十分な結果は、伝導度試験に従って得られる。

【0229】

X線回折(XRD)試験法

【0230】

底面間隔を決定するために粘土及び本明細書に開示される改質粘土に適用されるXRD試験法は、例えば、米国特許第5,202,295号(McCauley)のカラム27、22~43行に開示されており、

反応生成物のX線パターンは、標準X線粉末解析技術を使用するX線解析によって得られる。放射線源は、50Kv及び40maで動作する高強度の銅標的X線管である。銅K α 線及びグラファイトモノクロメータ由来の回折パターンは、X線分光器シンチレーションカウンタ、パルス高解析器及び記録紙レコーダによって好適に記録される。平坦に圧縮された粉末試料を2つの第2の時定数を使用して毎分2(2シータ)でスキャンする。オンゲストローム単位での面間間隔(d)は、2rで表現される回折ピークの位置から得られ、rは、記録紙上で観測されるようなブラッグ角である。強度は、バックグラウンドを減算後の回折ピークの高さから決定され、「 I_0 」は、最強の線又はピークの強度であり、「I」は、他のピークのそれぞれの強度である。あるいは、X線パターンは、銅Kアルファ線、Siemens Corporation(Cherry Hill, N.J.)から入手できるSiemens K-805型X線源及びSiemens D-500 X線粉末回折計を使用するコンピュータに基づく技術の使用によって得ることができる。

【0231】

【実施例】

【0232】

改質粘土の調製

【0233】

(a)架橋剤合成手順: 1,293.7gのクロロヒドロール(23.66% Al_2O_3 及び7.9% Cl)及び69.46gの $Ce(NO_3)_3$ の溶液(28.58% CeO_2)を1リットルのNaIgene(登録商標)ビン中で混合し、オープン中に100にて21日間置く。

【0234】

(b)粘土-架橋スラリー手順: (a)で調製された1,227gの架橋剤を60kgの水に加え、これに1.8kgのHPM-20粘土(Volcaly(登録商標)HPM

- 20、American Colloid Co. (Hoffman Estates, Ill))を加え、混合物を高せん断下に置く。生じたスラリーを沈殿させ、上澄みをデカントする。脱イオン水を最初の体積になる量で加え、スラリーを攪拌し、再び沈殿させる。上澄み液が、(i)水溶性架橋剤中に最初から存在する残留アニオン、又は(ii)未消費架橋剤若しくはそれらの副生成物、又は(iii)(i)及び(ii)の両方、を含まないか又は実質的に含まなくなるまで、例えば、塩化物イオンに対する陰性の硝酸銀試験によって判定されるか、又は上澄みの伝導度が、例えば、Radiometer Analyticalから提供されるなどの市販の伝導度計を使用して、かつ試験がその試験装置により提供される取扱説明書及び参考文献に従って行われて(上記で開示したように)20,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 未満である場合まで、この手順を繰り返す。

10

【0235】

(c)架橋粘土スラリーのカチオン交換手順

【0236】

50 mLの遠心管に上記(b)に記載したように調製した20 mLの改質粘土(言い換えると、上述のようなCe-Al架橋溶液で処理した粘土の脱イオン水中約19重量%固体)を、 $\text{Met} = \text{Mg}$ 又は Zn 、 $\text{X} = \text{Cl}$ 、 $n = 2$ などの Met X_n の0.1モル濃度溶液25 mLと共に入れる。管は、懸濁液又はスラリーを生成するために回転振とう機に数時間置き、その後、混合物を、約1時間500 rpmなどで遠心分離する。上澄みを捨て、同じ金属塩の脱イオン水中の未使用の0.1 M Met X_n 溶液で置換し、固体を、例えば、スパチュラを使用して再懸濁し、プロセス工程、すなわち、振とう、遠心分離、デカンテーション及び未使用溶液の添加を数回(好ましくは少なくとも2回、より好ましくは3~4又は3~6回以上、例えば、7、8、9又は10回以上)繰り返す。加えられた Met X_n を含むスラリーの最後の遠心分離物をデカントした後、 Met X_n 溶液の代わりに脱イオン水を加える。粘土を、例えば、スパチュラを使用して再び再懸濁し、前回の振とうし、次いで遠心分離する。脱イオン水による洗浄は、遠心分離された試料の上澄みの一定分量が1モル濃度の $\text{AgNO}_3(\text{aq.})$ の数滴で処理したときに沈殿をほとんど生じなくなるまで好ましくは繰り返され、これは試料が塩化物イオンを含まないか又は実質的に含まないことを示す。

20

【0237】

上記のカチオン交換手順は、実験室法の観点で記載されているが、工業的規模へのスケールアップは、容易に行われる。

30

【0238】

脱イオン水による最終洗浄及び遠心分離後、上澄みを捨て、イオン交換された架橋粘土試料を真空オープン(-30インチHg)中で約60 にて、例えば、乳鉢及び乳棒を使用して容易に粉末化できるように十分な乾燥状態にまで乾燥する。生じる微細粉末をオープン中に置き、4~6時間にわたり約250 ~約500 にて、室温(約20~25)まで冷却する前に高真空下で力焼する。空気は、乾燥及び冷却の間及び/又は後に高真空に付すことによって、かつ数回の真空サイクルでアルゴンの雰囲気と置換することによって更なる使用のために(アルゴンなどの)不活性雰囲気を含むグローブボックスに移送する前に、試料から除去される。

40

【0239】

(d)メタロセン-トリアルキルアルミニウム溶液の調製。

【0240】

商業的に調製されたトルエン中25 wt%のトリイソブチルアルミニウム、及び純トリイソブチルアルミニウム(TIBAL)(Sigma Aldrich Chemical Co. LLC)並びに商業的に調製されたビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、 $(\text{n-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ (Boulder Scientific Co.)は、以下の調製に使用される。

【0241】

メタロセンの標準保存溶液は、上述のように調製された架橋かつ Met X_n で交換され

50

た粘土（又は、比較実施例では、改質していない粘土）上での堆積のために調製される。実施例のうちのいくつかでは、メタロセンを純 T I B A L に溶解する。例えば、0.1530 グラムの $(n-Bu Cp)_2 Zr Cl_2$ を 4 ドラムのバイアル中に直接秤量し、続いて 7.75 mL の純 T I B A L を加える。別の実施例では、0.170 g の $(1-Bu-3-Me Cp)_2 Zr Cl_2$ を 150 mL の乾燥した脱気ヘプタンに溶解する。別の実施例では、0.1674 g の $rac-E B T H I - Zr Cl_2 [E B T G I = 1, 2 - エチレン - 1, 1' - ビス(\eta^5 - テトラヒドロインデニル)]$ を 150 mL のトルエンに溶解する。

【0242】

(e) 触媒の調製。

10

【0243】

一般的に、触媒は、グローブボックス中のアルゴンの不活性雰囲気下で以下の手順を使用して調製される。

【0244】

上述のように力焼され架橋されかつ交換された粘土をオープン乾燥したバイアルに加える。トリアルキルアルミニウムを含むメタロセン保存溶液を、約 $7 \times 10^{-5} \text{ mmol}$ メタロセン / mg 力焼粘土、好ましくは本明細書の実施例では架橋かつイオン交換された粘土のメタロセン対粘土比を与える量で加える。あるいは、トリアルキルアルミニウムを含まないメタロセン保存溶液を使用して、最初にトリアルキルアルミニウム溶液、一般的には炭化水素溶媒中約 25 wt % のトリイソブチルアルミニウムを改質粘土に加え、次いで上述のようにメタロセン保存溶液を加える。加えられるトリアルキルアルミニウムの総量は、一般的に粘土 mg 当たり 0.033 mg Al である（あるいは、より低い比又はより高い比を使用できる）。改質粘土、メタロセン及びトリアルキルアルミニウムを含む混合物を、手で数秒間回すことよってなどで穏やかに混合し、混合物を、例えば、更なる混合をすることなく、ステンレス鋼充填容器に移送する前に 1 時間以上バイアル中にそのままにすることによって「熟成又は成熟」させる。追加の乾燥脱気ヘプタンは、固体を触媒充填容器に移送することを補助するために加えることができる。

20

【0245】

より具体的には、以下の手順が触媒調製に使用される。

【0246】

30

触媒調製は、グローブボックス内で乾燥アルゴン雰囲気下で一般的に実施される。所与の実験の量は、変化する場合がある。一実施形態では、約 100 ミリigram のイオン交換された架橋粘土 (I E P C) (又は粘土、又は改質粘土) が 20 mL ガラスバイアル中に直接秤量される。バイアルに 2.1 mL のヘキサン中 1.6 M トリエチルアルミニウムをシリンジによって加える。バイアルは、内容物を混合するために 2 回回転させる。メタロセン保存溶液 (ヘプタン中のメタロセン) をバイアルに注入して、 $8 \times 10^{-5} \text{ mmol}$ メタロセン : mg I E P C の比をもたらす。バイアルにふたをし、ステンレス鋼充填容器に入れる前に 1 時間そのまま熟成させる。

【0247】

ステンレス鋼充填容器に入れるために、最初に、上記由来の触媒スラリーの上澄みをサイホンで除き、別個の清浄なバイアルに入れる。次いで、3 mL 移送ピペットを使用して、おおまかに 1 mL の上澄みを第 2 のバイアルから引き抜き、触媒固体の再スラリー化に使用する。固体を静置する前に、触媒スラリーの一部を同じ移送ピペットを使用して引き抜き、触媒充填容器に移送する。このプロセスは、すべての触媒固体が移送されるまで繰り返される。上澄みの量がすべての固体を移送するために不十分である場合には、充填容器へのすべての固体の移送を完了するために十分な乾燥ヘプタンを使用する。充填容器をグローブボックスから取り除き、試験用の重合反応器に使用する。

40

【0248】

(f) オレフィン重合

【0249】

50

エチレンのホモ重合は、1 L のイソブタン希釈剤を使用して乾燥 2 L ステンレス鋼「ジッパークレーブ」反応器内で行われる。反応器内の、例えば、3 . 1 総 M P a (4 5 0 総 p s i) の選択された圧力及び、例えば、9 0 の温度は、エチレン質量流量制御器及びジャケット型蒸気 - 冷却材装備温度制御スキッドによって電子的に維持される。

【 0 2 5 0 】

水素を使用するとき、精製水素及びエチレンの予混合気体供給タンクは、反応器への供給におけるエチレン：水素の比が顕著に変化しないように、供給タンク内で十分に高圧の、所望の総反応器圧力を維持するために使用される。水素の添加は、所与の触媒によって得られるポリマーのメルトインデックスに影響する場合がある。

【 0 2 5 1 】

水分は、少なくとも 1 1 5 にてアルゴン気流下で反応器を予熱することによって反応器内部から最初に除去され、これを少なくとも 1 5 分間続ける。撹拌は、マリン型インペラ及び M a g n a d r i v e (商標) によって行われる。触媒充填容器内容物を 1 L のイソブタン中に勢いよく流し出すことによって反応器内に入れる。反応器インペラを、例えば、5 0 0 r p m の設定点で起動する。反応温度制御システムを起動し、温度設定点に到達させる（一般的に約 7 分間必要）。反応器をエチレン用の手動供給弁を開放することによって実施圧力にする。実施圧力に到達したとき、反応器圧力は、質量流量制御器によって制御される。エチレンの消費及び温度は、電子的に監視される。重合の進行中、触媒の最初の投入を除いて、実施の最初の数分間に、反応器温度は、設定点温度 ± 1 に維持される。6 0 分後、又は設定実施時間後、エチレン注入弁を閉鎖かつイソブタンを排気することによって重合を停止する。反応器を常温に戻す。ポリマーを次いで反応器から除去し、乾燥し、ポリマー重量を使用して特定の重合の活性を計算する。ポリマーメルトインデックス、すなわち、メルトインデックス (M I) 及び高負荷メルトインデックス (H L M I) は、A S T M 手順 D 6 1 8 - 0 5 及び D 1 2 3 8 - 0 4 C に従ってブチル化ヒドロキシトルエン (B H T) によるポリマーの安定化後に得られる。ポリマー密度は、A S T M D 1 5 0 5 - 0 3 に従って測定される。

【 0 2 5 2 】

共重合は、上述のホモ重合と類似の方法で、一般的に 2 . 4 総 M P a (3 5 0 総 p s i) 及び 8 0 の設定点でのみ、1 - ヘキセンなどの乾燥かつ脱気されたアルファオレフィンを使用して行われ、アルファオレフィンは、反応器への設置直前に触媒ステンレス鋼充填容器に加えることにより投入される。

【 0 2 5 3 】

共重合実施例は、1 - ヘキセンを、M g C l ₂ イオン交換塩で交換し、脱イオン水で 5 回洗浄した C e - A C H 架橋 H P M 粘土及び (1 - B u - 3 - M e C p) ₂ Z r C l ₂ メタロセン並びに T I B A L 及び T E A L スカベンジャーと共に使用する上記条件に従って行われる。触媒活性は、1 8 1 4 g / g / 時であり、生成されたコポリマーは、0 . 5 7 0 4 のメルトインデックス、9 . 0 7 の H L M I 及び 1 5 . 9 0 の H L M I / M I の比を示す。

【 0 2 5 4 】

比較実施例 1

【 0 2 5 5 】

同じメタロセン触媒及びアルミニウム含有共触媒を使用するが、セリウムを含む架橋粘土担体が金属塩によりイオン交換されていない比較実施例を提供するために、上述のような同じ重合手順を使用する。上述のような同じプロセスを使用して架橋担体を調製し、担持触媒は、上記と同じ手順に従って調製される。

【 0 2 5 6 】

実施例及び上述の手順に従って得られた結果を以下の表にまとめた。

表 1

C e / A C H 架橋されかつイオン交換されたモンモリロナイト及び (1 - B u - 3 - M e C p) ₂ Z r C l ₂ メタロセン、トリエチルアルミニウム触媒組成物を使用する触媒活性

に対する複数回の 0.1 M Me t C l₂ イオン交換及び脱イオン水洗浄の効果（「X」の前の数字は、回数を示す）。活性値は、太字イタリック体である。下付き文字は、力焼温度（ ）を示す。

【表 1】

イオン交換 (IE) 及び水洗浄 (示したとおり)				Ce/ACH 架橋 173 ₂₀₀ 300 ₃₀₀	イオン交換 (IE) 及び水洗浄 (示したとおり)			
MgCl ₂ (9.5pH) 3Xイオン交換					ZnCl ₂ (6.2pH) 3Xイオン交換			
(1)	(2)	(3)	(4)		(1)	(2)	(3)	(4)
5.0pH					4.86pH			
4X H ₂ O 4.25pH	1X IE 4.99pH	2X IE 4.98pH	3X IE 4.95pH		4X H ₂ O 4.25pH	1X IE 4.91pH	2X IE 5.01pH	3X IE 5.09pH
1082 ₂₀₀ 1357 ₃₀₀	—	—	—		1436 ₂₀₀ 1275 ₃₀₀	—	—	—
6X H ₂ O 4.3pH	6X H ₂ O 4.22pH	6X H ₂ O 4.2pH	4X H ₂ O 4.21pH		6X H ₂ O 4.24pH	6X H ₂ O 4.24pH	6X H ₂ O 4.35pH	4X H ₂ O 4.96pH
1181 ₂₀₀ 1710 ₃₀₀	530 ₂₀₀ 1053 ₃₀₀	495 ₂₀₀ 932 ₃₀₀	1196 ₂₀₀ 1077 ₃₀₀		823 ₂₀₀ 1543 ₃₀₀	1320 ₂₀₀ 971 ₃₀₀	441 ₂₀₀ 742 ₃₀₀	1002 ₂₀₀ 580 ₃₀₀
—	—	3X H ₂ O 4.32pH	4X H ₂ O 4.28pH		—	—	3X H ₂ O 4.41pH	2X H ₂ O 4.65pH
—	—	731 ₂₀₀ 1835 ₃₀₀	624 ₂₀₀ 1195 ₃₀₀		—	—	837 ₂₀₀ 1402 ₃₀₀	423 ₂₀₀ 921 ₃₀₀
—	—	—	—		—	—	—	2X H ₂ O 4.53pH
—	—	—	—		—	—	—	384 ₂₀₀ 1388 ₃₀₀

【0257】

一連の重合実施は、上記で開示された手順に従って調製される担持触媒を使用するエチレンの重合に対する水素の効果を判定するために行われる。重合条件及び得られた結果を表 2 に示す。これらのデータは、本発明の担持触媒がアルミノオキサン不存在下であっても使用されるメタロセンに対して期待したとおりに働くことを裏付ける。

【表 2】

表 2—メルトフロー特性に対する水素の効果

実施 番号	触媒担体*	MCN ⁺	混合タンクに 加えた H ₂ (kPa (psi))	全混合タンク (H ₂ + C ₂) (MPa (psi))	ポリマー 収量 (グラム)	触媒活性 g/g/時	MI	HLMI	HLMI/ MI
1	HPM-20 MgCl ₂ -4	A	7.6 (1.1)	5 (700)	117	2334	0.0851	1.56	18.3
2	"	A	30 (4.3)	4.8 (690)	94	1878	3.5	57.24	16.4
3	"	A	48 (6.9)	4.6 (660)	40	776	30.62	—	0.0
4	"	A	17 (2.4)	5.2 (750)	144	2872	0.23	3.73	16.2
5	"	A	3 (0.5)	5.1 (740)	45	916	0.04	0.67	16.0
6	"	A	3 (0.5)	5.1 (740)	110	2028	—	0.46	—
7	"	B	7 (1)	5.1 (740)	58	1192	0.19	3.96	20.8
8	"	B	28 (4)	5.1 (740)	57	1167	1.04	22.03	21.2
9	"	B	48 (7)	5.2 (760)	61	1156	2.61	50.86	19.5
10	"	B	69 (10)	5.2 (750)	73	1421	3.32	67.05	20.2
11	"	B	0 (0)	3.1 (450)	48	924	0.103	1.93	18.8
12	"	B	0 (0)	3.1 (450)	52	1028	0.073	1.56	21.4

脚注：

すべての重合実施に対する条件。使用済み触媒投入量約 50 mg、実施 1 ~ 6 に対して 3.94 × 10⁻³ mmol、実施 7 ~ 12 に対して 3.96 × 10⁻³ mmol。エチレン (C₂) 圧設定値 = 3.1 (MPa) (450 (psi))。温度 = 90。継続時間 =

60分。力焼温度 = 300 。添加した R_3Al (mmol) : 1.65 (実施1~6)、1.64 (実施7~12)。添加した TIBAL、実施1~6、1.65 mL。添加した TEAL、実施7~12、0.9 mL。添加した MCN、実施1~6、 3.94×10^{-3} mmol、実施7~12、 3.96×10^{-3} mmol。

* HPM-20 = Volclay ブランドのモンモリロナイト (American Colloid Company, Hoffman Estates, Ill)。Ce 含有 ACH 架橋。MgCl₂ により4回イオン交換。

+ メタロセン (MCN) : A = (n-BuCp)₂HfCl₂、B = (1-ブチル-3-メチルCp)₂ZrCl₂。

【0258】

10

以下に列挙するパラグラフは、本発明の様々な実施形態及び代替実施形態を例示する。

【0259】

1. アルミノオキサン若しくはボレート活性剤を含まないか又は実質的に含まないオレフィン重合触媒組成物用の触媒担持活性剤であって、その担持活性剤は、アルミニウムと、任意選択的に (i) 少なくとも1種の希土類若しくはランタニド族金属、又は (ii) 少なくとも1種の希土類若しくはランタニド族金属及びガリウムと、を含む架橋を有するインターカレートされたスメクタイト粘土を含み、その粘土は、アルミニウム、バリウム、カルシウム、セリウム、セシウム、銅、クロム、ガドリニウム、ガリウム、ゲルマニウム、ハフニウム、ホルミウム、鉄 (II 及び III)、ランタン、リチウム、マグネシウム、マンガン、ネオジム、カリウム、プラセオジム、ルビジウム、サマリウム、銀、セレン、ナトリウム、ストロンチウム、テルル、テルビウム、タリウム、トリウム、スズ、チタン、ウラン、イッテルビウム、イットリウム、亜鉛及びジルコニウムからなる群から選択される少なくとも1種のイオン交換された金属イオンを含む。

20

【0260】

2. オレフィン重合触媒組成物での使用に好適な触媒担持活性剤を調製するプロセスであって、

(A) スメクタイト粘土を含む水性スラリーを、アルミニウムと、任意選択的に (i) 少なくとも1種の希土類若しくはランタニド族金属、又は (ii) 少なくとも1種の希土類若しくはランタニド族金属及びガリウムと、を含む水性架橋剤と接触させて固体含有相及び水相を形成する工程と、

30

(B) (A) で形成される水相から固体含有相を分離する工程と、

(C) (B) で得られる分離した固体を、少なくとも1種の $Me_t m X_n$ を含む水性 $Me_t m X_n$ 組成物と少なくとも1回接触させて固体含有相及び水相を含む混合物を形成する工程と [式中、 $Me_t m$ は、アルミニウム、バリウム、カルシウム、セリウム、セシウム、クロム、コバルト、銅、クロム、ガドリニウム、ガリウム、ゲルマニウム、ハフニウム、ホルミウム、鉄 (II 及び III)、ランタン、リチウム、マグネシウム、マンガン、ネオジム、ニッケル、カリウム、プラセオジム、ルビジウム、サマリウム、銀、セレン、ナトリウム、ストロンチウム、テルル、テルビウム、タリウム、トリウム、スズ、チタン、ウラン、イッテルビウム、イットリウム、亜鉛及びジルコニウムからなる群から選択される少なくとも1種の金属イオンであり、 X_n は、少なくとも1種のアニオン種を含み、m 及び n は、 $Me_t m$ と X_n との組み合わせに関して価数要件を共に満たす数字である]、

40

(D) 新たな固体含有相を形成するために (C) で形成される水相を分離する工程と、

(E) 乾燥固体を得るために (D) 由来の分離された固体含有相を乾燥し、その乾燥固体を乾燥した粒子形態に粉末化する工程と、

(F) (E) 由来の乾燥した粒子を力焼し、粒子形態の乾燥した架橋固体触媒担体活性剤を形成する工程と、を含む、プロセス。

【0261】

3. X_n は、クロライド、ヨーダイド、フルオライド及びブロマイドからなる群から選択されるハロゲン化物イオン；プロメート；クロレート；パークロレート；サルフェート；サルファメート；カーボネート；ハイドロジェンカーボネート；カルバメート；ナイト

50

ライト；ナイトレート；オキサレート；ホスフェート；セレナート；サルファメート；アジド；アルコキシド； NR_2 又は $\text{R}[\text{CON}(\text{R})]_a$ を含むアミドであって、 R は、独立して H 又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $a = 1 \sim 4$ である、アミド；及び $\text{R}[\text{CO}_2]_b$ を含むカルボキシレートであって、 R は、独立して H 又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $b = 1 \sim 4$ である、カルボキシレート；からなる群から独立に選択される少なくとも1種のアニオン種を含む、パラグラフ2に記載のプロセス。

【0262】

4. Me t X_n は、 MgF_2 、 MgCl_2 、 LiCl 、 $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 ZnCl_2 、 NaCl 、 CsCl 、 ZnSO_4 、 KCl 、 CaCl_2 、 RbCl 、 LiCl 、 CuCl_2 、 CuSO_4 、 FeCl_3 、 CoCl_2 及びそれらの混合物からなる群から選択される、パラグラフ2～3のいずれか1つに記載のプロセス。

10

【0263】

5. $\text{Me t}_m \text{X}_n$ は、 MgCl_2 又は ZnCl_2 又は MgCl_2 と ZnCl_2 との混合物である、パラグラフ4に記載のプロセス。

【0264】

6. (B)における固体含有相の分離に続いて、固体含有相は、水により少なくとも1回抽出される、パラグラフ2～5のいずれか1つに記載のプロセス。

【0265】

7. 水抽出は、固体からの分離時に、分離された水が(i)水溶性架橋剤中に最初から存在する残留アニオン、又は(ii)未消費架橋剤若しくはその副生成物、又は(iii)(i)及び(ii)の両方、を含まないか又は実質的に含まなくなるまで繰り返される、パラグラフ6に記載のプロセス。

20

【0266】

8. 含まないか又は実質的に含まないことは、 $20,000 \mu\text{S}/\text{cm}$ の伝導度値若しくは陰性の AgNO_3 試験結果、又はその両方によって確認される、パラグラフ7に記載のプロセス。

【0267】

9. $\text{Me t}_m \text{X}_n$ との接触は、2～約10回行われ、1回より多い接触工程に使用される $\text{Me t}_m \text{X}_n$ は、その前の接触工程で使用された $\text{Me t}_m \text{X}_n$ と同じか又は異なり、(D)におけるような分離工程を1回以上の接触工程間を含む、パラグラフ8に記載のプロセス。

30

【0268】

10. 架橋剤は、塩基性アルミニウム錯体、塩基性ジルコニウム錯体、塩基性クロム錯体及びそれらの混合物からなる群から選択される、パラグラフ2～9のいずれか1つに記載のプロセス。

【0269】

11. 工程(A)における粘土及び水性架橋剤の濃度は、架橋の形成を生じるために十分である、パラグラフ2～10のいずれか1つに記載のプロセス。

【0270】

12. $\text{Me t}_m \text{X}_n$ の濃度は、 0.0001 モル濃度～ 10 モル濃度である、パラグラフ2～11のいずれか1つに記載のプロセス。

40

【0271】

13. 水性架橋剤は、約 $0.1 \sim 30 \text{ wt}\%$ Al_2O_3 の濃度でアルミニウムを含む、パラグラフ2～12のいずれか1つに記載のプロセス。

【0272】

14. (D)における固体含有相の分離に続いて、新たな固体含有相は、水により少なくとも1回抽出される、パラグラフ2～13のいずれか1つに記載のプロセス。

【0273】

15. 水抽出は、固体からの分離時に、分離された水が(i) $\text{Me t}_m \text{X}_n$ 組成物中に最初から存在する残留アニオン、又は(ii)未消費 $\text{Me t}_m \text{X}_n$ 組成物若しくはその副生成

50

物、又は (i i i) (i) 及び (i i) の両方、を含まないか又は実質的に含まなくなるまで繰り返される、パラグラフ 14 に記載のプロセス。

【 0 2 7 4 】

16. 含まないか又は実質的に含まないことは、 $20,000 \mu S/cm$ 未満の伝導度値若しくは陰性の $AgNO_3$ 試験結果、又はその両方によって確認される、パラグラフ 15 に記載のプロセス。

【 0 2 7 5 】

17. カ焼は、約 $110^\circ C$ ~ 約 $800^\circ C$ の範囲内の温度にて約 1 時間 ~ 約 10 時間行われる、パラグラフ 2 ~ 16 のいずれか 1 つに記載のプロセス。

【 0 2 7 6 】

18. パラグラフ 2 ~ 17 のいずれか 1 つに記載のプロセスによって生成される触媒担持活性剤。

【 0 2 7 7 】

19. オレフィン重合、オリゴマー化又は水素化触媒組成物であって、

(1) 少なくとも 1 種のプロ触媒化合物と、

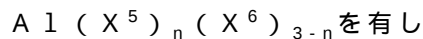
(2) 少なくとも 1 種の有機アルミニウム化合物と、

(3) 少なくとも 1 種の触媒担持活性剤と、の接触生成物を含み、

触媒組成物は、有機ボレート及びアルミノオキシソンの不存在下又は実質的に不存在下で少なくとも 1 種のオレフィンモノマーを重合するための触媒活性を有し、

プロ触媒化合物は、アルミノオキシソ又はボレート活性剤によって活性化されるとき、少なくとも 1 種のオレフィンを重合することができ、

有機アルミニウム化合物は、一般式



[式中、

(X^5) は、ヒドリド又は 1 ~ 約 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり、

(X^6) は、クロライド、ヨーダイド、フルオライド及びブロマイドからなる群から選択されるハロゲン化物イオン；プロメート；クロレート；パークロレート；サルフェート；サルファメート；カーボネート；ハイドロジェンカーボネート；カルバメート；ナイトライト；ナイトレート；オキサレート；ホスフェート；セレナート；サルファメート；アジド；アルコキシド； NR_2 又は $R[CON(R)]_a$ を含むアミドであって、R は、独立して H 又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $a = 1 \sim 4$ である、アミド；及び $R[CO_2]_b$ を含むカルボキシレートであって、R は、独立して H 又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $b = 1 \sim 4$ である、カルボキシレート；からなる群から独立に選択されるアニオン種であり、

n は、1 ~ 3 の全体を含む数字である]、

触媒担持活性剤は、

(a) アルミニウムと任意選択的に

(i) 少なくとも 1 種の希土類若しくはランタニド族金属、又は

(i i) 少なくとも 1 種の希土類若しくはランタニド族金属及びガリウムと、を含む架橋、並びに

(b) アルミニウム、バリウム、カルシウム、セリウム、セシウム、銅、クロム、ガドリニウム、ガリウム、ゲルマニウム、ハフニウム、ホルミウム、鉄 (I I 及び I I I)、ランタン、リチウム、マグネシウム、マンガン、ネオジム、カリウム、プラセオジム、ルビジウム、サマリウム、銀、セレン、ナトリウム、ストロンチウム、テルル、テルビウム、タリウム、トリウム、スズ、チタン、ウラン、イッテルビウム、イットリウム、亜鉛及びジルコニウムからなる群から選択される少なくとも 1 種のイオン交換された金属イオン、を有するインターカレートされたカ焼スメクタイト粘土を含む、触媒組成物。

【 0 2 7 8 】

20. オレフィン重合触媒組成物であって、

(1) 少なくとも 1 種の有機金属化合物と、

(2) 少なくとも 1 種の有機アルミニウム化合物と、

(3) 少なくとも 1 種の触媒担持活性剤と、の接触生成物を含み、

触媒組成物は、有機ボレート及びアルミノオキサンの不存在的下又は実質的な不存在的下で触媒活性を有し、

有機金属化合物は、以下の一般式

$(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$ を有し

[式中、

M^1 は、チタン、ジルコニウム又はハフニウムからなる群から選択され、

(X^1) は、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、置換シクロペンタジエニル、置換インデニル及び置換フルオレニルからなる群から独立に選択され、

(X^1) の置換シクロペンタジエニル、置換インデニル及び置換フルオレニル上の置換基は、脂肪族基、環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、シリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化物、有機金属基、リン基、窒素基、ケイ素、リン、ホウ素又はゲルマニウムからなる群から選択され、

(X^1) 上の少なくとも 1 つの置換基は、(X^1) と (X^2) とを連結する橋かけ基であり得、

(X^3) 及び (X^4) は、ハロゲン化物、脂肪族基、置換脂肪族基、環状基、置換環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と環状基との組み合わせ、脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、アミド基、置換アミド基、ホスフィド基、置換ホスフィド基、アルキルオキシド基、置換アルキルオキシド基、アリールオキシド基、置換アリールオキシド基、有機金属基及び置換有機金属基からなる群から独立に選択され、かつ (X^3) 及び (X^4) は共に、ジエン部位若しくはポリエン部位又はメタラサイクルを形成してもよいが、又は結合されて環を形成してもよく、

(X^2) は、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、置換シクロペンタジエニル、置換インデニル、置換フルオレニル、ハロゲン化物、脂肪族基、置換脂肪族基、環状基、置換環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と環状基との組み合わせ、脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、アミド基、置換アミド基、ホスフィド基、置換ホスフィド基、アルキルオキシド基、置換アルキルオキシド基、アリールオキシド基、置換アリールオキシド基、有機金属基及び置換有機金属基から選択され、

(X^2) 上の置換基は、脂肪族基、環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、シリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化物、有機金属基、リン基、窒素基、ケイ素、リン、ホウ素、及びゲルマニウムからなる群から選択され、

(X^2) 上の少なくとも 1 つの置換基は、(X^1) と (X^2) とを連結する橋かけ基とすることができる]、

有機アルミニウム化合物は、一般式

$A_1(X^5)_n(X^6)_{3-n}$ を有し

[式中、

(X^5) は、ヒドリド又は 1 ~ 約 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり、

(X^6) は、クロライド、ヨーダイド、フルオライド及びブロマイドからなる群から選択されるハロゲン化物イオン；プロメート；クロレート；パークロレート；サルフェート；サルファメート；カーボネート；ハイドロジェンカーボネート；カルバメート；ナイトライト；ナイトレート；オキサレート；ホスフェート；セレナート；サルファメート；アジド；アルコキシド； NR_2 又は $R[CON(R)]_a$ を含むアミドであって、R は、独立して H 又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $a = 1 \sim 4$ である、アミド；及び $R[CO_2]_b$ を含むカルボキシレートであって、R は、独立して H 又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $b = 1 \sim 4$ である、カルボキシレート；からなる群から独立に選択されるアニオン種であり、

n は、1 ~ 3 の全体を含む数字である]、

触媒担持活性剤は、

10

20

30

40

50

(a) アルミニウムと任意選択的に
 (i) 少なくとも１種の希土類若しくはランタニド族金属、又は
 (ii) 少なくとも１種の希土類若しくはランタニド族金属及びガリウムと、を含む架橋、並びに

(b) アルミニウム、バリウム、カルシウム、セリウム、セシウム、銅、クロム、ガドリニウム、ガリウム、ゲルマニウム、ハフニウム、ホルミウム、鉄(II及びIII)、ランタン、リチウム、マグネシウム、マンガン、ネオジム、カリウム、プラセオジム、ルビジウム、サマリウム、銀、セレン、ナトリウム、ストロンチウム、テルル、テルビウム、タリウム、トリウム、スズ、チタン、ウラン、イッテルビウム、イットリウム、亜鉛及びジルコニウムからなる群から選択される少なくとも１種のイオン交換された金属イオン、を有するインターカレートされたカ焼スメクタイト粘土を含む、触媒組成物。

10

【0279】

21. 触媒担持活性剤は、約18.5オングストローム以上の底面間隔を特徴とする、パラグラフ20に記載のオレフィン触媒組成物。

【0280】

22. 約18.5オングストローム以上かつ約100オングストローム以下の底面間隔を特徴とする、パラグラフ20又は21に記載のオレフィン触媒組成物。

【0281】

23. 約9オングストローム以上かつ約18オングストローム以下の底面間隔を特徴とする、パラグラフ20に記載のオレフィン触媒組成物。

20

【0282】

24. オレフィン重合触媒組成物を生成するプロセスであって、そのプロセスは、
 (1) 少なくとも１種の有機金属化合物と、
 (2) 少なくとも１種の有機アルミニウム化合物と、
 (3) 少なくとも１種の触媒担持活性剤と、を接触させることを含み、
 触媒組成物は、有機ボレート及びアルミノオキサンの不存在下又は実質的な不存在下で少なくとも１種のオレフィンを重合するための触媒活性を有し、

有機金属化合物は、以下の一般式

$(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)M^1$ を有し

[式中、

M^1 は、チタン、ジルコニウム又はハフニウムからなる群から選択され、

(X^1) は、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、置換シクロペンタジエニル、置換インデニル及び置換フルオレニルからなる群から独立に選択され、

(X^1) の置換シクロペンタジエニル、置換インデニル及び置換フルオレニル上の置換基は、脂肪族基、環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、シリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化物、有機金属基、リン基、窒素基、ケイ素、リン、ホウ素又はゲルマニウムからなる群から選択され、

(X^1) 上の少なくとも１つの置換基は、 (X^1) と (X^2) とを連結する橋かけとすることができ、

(X^3) 及び (X^4) は、ハロゲン化物、脂肪族基、置換脂肪族基、環状基、置換環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と環状基との組み合わせ、脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、アミド基、置換アミド基、ホスフィド基、置換ホスフィド基、アルキルオキシド基、置換アルキルオキシド基、アリールオキシド基、置換アリールオキシド基、有機金属基及び置換有機金属基からなる群から独立に選択され、かつ (X^3) 及び (X^4) は共に、ジエン部位若しくはポリエン部位又はメタラサイクルを形成してもよいが、又は結合されて環を形成してもよく、

40

(X^2) は、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、置換シクロペンタジエニル、置換インデニル、置換フルオレニル、ハロゲン化物、脂肪族基、置換脂肪族基、環状基、置換環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と環状基との組み合わせ、脂肪族基と置換環状基との組み合わせ、置換脂肪族基と置換環状基との組み合わせ

50

せ、アミド基、置換アミド基、ホスフィド基、置換ホスフィド基、アルキルオキシド基、置換アルキルオキシド基、アリールオキシド基、置換アリールオキシド基、有機金属基及び置換有機金属基から選択され、

(X^2)上の置換基は、脂肪族基、環状基、脂肪族基と環状基との組み合わせ、シリル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化物、有機金属基、リン基、窒素基、ケイ素、リン、ホウ素、及びゲルマニウムからなる群から選択され、

(X^2)上の少なくとも1つの置換基は、(X^1)と(X^2)とを連結する橋かけ基とすることができる]、

有機アルミニウム化合物は、一般式

$A 1 (X^5)_n (X^6)_{3-n}$ を有し

10

[式中、

(X^5)は、ヒドリド又は1~約20個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり、

(X^6)は、クロライド、ヨーダイド、フルオライド及びブロマイドからなる群から選択されるハロゲン化物イオン；プロメート；クロレート；パークロレート；サルフェート；サルファメート；カーボネート；ハイドロジェンカーボネート；カルバメート；ナイトライト；ナイトレート；オキサレート；ホスフェート；セレナート；サルファメート；アジド；アルコキシド； NR_2 又は $R[CON(R)]_a$ を含むアミドであって、Rは、独立してH又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $a = 1 \sim 4$ である、アミド；及び $R[CO_2]_b$ を含むカルボキシレートであって、Rは、独立してH又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $b = 1 \sim 4$ である、カルボキシレート；からなる群から独立に選択されるアニオン種であり、

20

nは、1~3の全体を含む数字である]、

触媒担持活性剤は、

(A)スメクタイト粘土を含む水性スラリーを、アルミニウムと、任意選択的に(i)少なくとも1種の希土類若しくはランタニド族金属、又は(ii)少なくとも1種の希土類若しくはランタニド族金属及びガリウムと、を含む水性架橋剤と接触させて固体含有相及び水相を形成する工程と、

(B)(A)で形成される水相から固体含有相を分離する工程と、

(C)固体含有相及び水相を含む混合物を形成するために、(B)で得られる固体を、水性 $Me_t m X_n$ 組成物と少なくとも1回接触させる工程と[式中、 $Me_t m$ は、アルミニウム、バリウム、カルシウム、セリウム、セシウム、銅、クロム、ガドリニウム、ガリウム、ゲルマニウム、ハフニウム、ホルミウム、鉄(II及びIII)、ランタン、リチウム、マグネシウム、マンガン、ネオジム、カリウム、プラセオジム、ルビジウム、サマリウム、銀、セレン、ナトリウム、ストロンチウム、テルル、テルビウム、タリウム、トリウム、スズ、チタン、ウラン、イットルビウム、イットリウム、亜鉛及びジルコニウムからなる群から選択される少なくとも1種の金属イオンであり、 X_n は、少なくとも1種のアニオン種を含み、m及びnは、 $Me_t m$ と X_n との組み合わせに関して価数要件を共に満たす数字である]、

30

(D)新たな固体含有相を形成するために(C)で形成される水相を分離する工程と、

(E)乾燥固体を得るために(D)由来の分離された固体含有相を乾燥し、その乾燥固体を乾燥した粒子形態に粉末化する工程と、

40

(F)(E)由来の乾燥した粒子を力焼し、取り込まれた空気を任意選択的に除去して、粒子形態の乾燥した固体触媒担持活性剤を形成する工程と、を含むプロセスによって生成される、プロセス。

【0283】

25. X_n は、クロライド、ヨーダイド、フルオライド及びブロマイドからなる群から選択されるハロゲン化物イオン；プロメート；クロレート；パークロレート；サルフェート；サルファメート；カーボネート；ハイドロジェンカーボネート；カルバメート；ナイトライト；ナイトレート；オキサレート；ホスフェート；セレナート；サルファメート；アジド；アルコキシド； NR_2 又は $R[CON(R)]_a$ を含むアミドであって、Rは、独

50

立してH又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $a = 1 \sim 4$ である、アミド；及び $R[CO_2]_b$ を含むカルボキシレートであって、Rは、独立してH又は $C_1 \sim C_{20}$ 無置換若しくは置換ヒドロカルビル基であり、 $b = 1 \sim 4$ である、カルボキシレート；からなる群から独立に選択される少なくとも1種のアニオン種を含む、パラグラフ24に記載のプロセス。

【0284】

26. $Me t_m X_n$ は、 MgF_2 、 $MgCl_2$ 、 $LiCl$ 、 $Mg(OAc)_2$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $NaCl$ 、 $CsCl$ 、 $ZnSO_4$ 、 KCl 、 $CaCl_2$ 、 $RbCl$ 、 $LiCl$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuSO_4$ 、 $FeCl_3$ 及び $CoCl_2$ からなる群から選択される、パラグラフ24又は25に記載のプロセス。

10

【0285】

27. $Me t_m X_n$ は、 $MgCl_2$ 又は $ZnCl_2$ 又は $MgCl_2$ 及び $ZnCl_2$ の混合物である、パラグラフ26に記載のプロセス。

【0286】

28. (B)における固体含有相の分離に続いて、固体含有相は、水により少なくとも1回抽出される、パラグラフ24～27のいずれか1つに記載のプロセス。

【0287】

29. 水抽出は、固体からの分離時に、分離された水が(i)水溶性架橋剤中に最初から存在する残留アニオン、又は(ii)未消費架橋剤若しくはそれらの副生成物、又は(iii)(i)及び(ii)の両方、を含まないか又は実質的に含まなくなるまで繰り返される、パラグラフ28に記載のプロセス。

20

【0288】

30. 含まないか又は実質的に含まないことは、 $20,000 \mu S/cm$ 未満の伝導度値若しくは陰性の $AgNO_3$ 試験結果、又はその両方によって確認される、パラグラフ29に記載のプロセス。

【0289】

31. $Me t_m X_n$ との接触は、2～約10回行われ、1回より多い接触工程に使用される $Me t_m X_n$ は、その前の接触工程で使用された $Me t_m X_n$ と同じか又は異なり、(D)におけるような分離工程を1回以上の接触工程間を含む、パラグラフ30に記載のプロセス。

30

【0290】

32. 架橋剤は、塩基性アルミニウム錯体、塩基性ジルコニウム錯体、塩基性クロム錯体及びそれらの混合物からなる群から選択される、パラグラフ24～31のいずれか1つに記載のプロセス。

【0291】

33. 工程(A)における粘土及び水性架橋剤の濃度は、架橋の形成を生じるために十分である、パラグラフ24～32のいずれか1つに記載のプロセス。

【0292】

34. $Me t_m X_n$ の濃度は、 0.0001 モル濃度～ 10 モル濃度である、パラグラフ24～33のいずれか1つに記載のプロセス。

40

【0293】

35. 水性架橋剤は、約 $0.1 \sim 30 wt\%$ Al_2O_3 の濃度でアルミニウムを含む、パラグラフ24～34のいずれか1つに記載のプロセス。

【0294】

36. (D)における固体含有相の分離に続いて、新たな固体含有相は、水により少なくとも1回抽出される、パラグラフ24～35のいずれか1つに記載のプロセス。

【0295】

37. 水抽出は、固体からの分離時に、分離された水が(i) $Me t_m X_n$ 組成物中に最初から存在する残留アニオン、又は(ii)未消費 $Me t_m X_n$ 組成物若しくはその副生成物、又は(iii)(i)及び(ii)の両方、を含まないか又は実質的に含まなくなる

50

まで繰り返される、パラグラフ 36 に記載のプロセス。

【0296】

38. 含まないか又は実質的に含まないことは、 $20,000\mu S/cm$ 未満の伝導度値若しくは陰性の $AgNO_3$ 試験結果、又はその両方によって確認される、パラグラフ 37 に記載のプロセス。

【0297】

39. カ焼は、約 $110^\circ C$ ~ 約 $800^\circ C$ の範囲の温度にて約 1 時間 ~ 約 10 時間行われる、パラグラフ 2 ~ 38 のいずれか 1 つに記載のプロセス。

【0298】

40. 工程 (E) における Met_mX_n の添加は、 z 回繰り返され、 z は、1 ~ 10 のすべての数である、パラグラフ 24 ~ 39 に記載のプロセス。

10

【0299】

41. 有機金属化合物又はプロ触媒化合物と、有機アルミニウム化合物と、アルミニウム並びに任意選択的に (i) 少なくとも 1 種の希土類若しくはランタニド族金属、又は (ii) 少なくとも 1 種の希土類若しくはランタニド族金属及びガリウムと、を含む、架橋を有するインターカレートされたカ焼スメクタイト粘土を含む触媒担持活性剤と、を含み、その粘土は、アルミニウム、バリウム、カルシウム、セリウム、セシウム、銅、クロム、ガドリニウム、ガリウム、ゲルマニウム、ハフニウム、ホルミウム、鉄 (II 及び III)、ランタン、リチウム、マグネシウム、マンガン、ネオジム、カリウム、プラセオジム、ルビジウム、サマリウム、銀、セレン、ナトリウム、ストロンチウム、テルル、テルビウム、タリウム、トリウム、スズ、チタン、ウラン、イッテルビウム、イットリウム、亜鉛及びジルコニウムからなる群から選択される少なくとも 1 種のイオン交換された金属イオンを含み、その触媒組成物は、アルミノオキサン又はホウ素活性剤が存在しないか又は実質的に存在しない、オレフィン重合触媒組成物。

20

【0300】

42. 有機金属化合物を含む、パラグラフ 41 に記載の触媒組成物。

【0301】

43. 触媒担持活性剤は、約 9 オングストローム以上かつ約 18 オングストローム以下の底面間隔を特徴とする、パラグラフ 41 又はパラグラフ 42 に記載の触媒組成物。

【0302】

30

44. 触媒担持活性剤は、(i) 又は (ii) を含み、約 18.5 オングストローム以上の底面間隔を特徴とする、パラグラフ 41 又はパラグラフ 42 に記載の触媒組成物。

【0303】

45. 少なくとも 1 種のオレフィンモノマーとパラグラフ 41 又はパラグラフ 42 の触媒組成物とを重合条件下で接触させてポリマーを生成することを含む、重合プロセス。

【0304】

46. そのポリマーは、ホモポリマー又はコポリマーであり、

そのホモポリマーは、分子当たり 2 ~ 約 20 個の炭素原子を有するモノマー残基を含み、その少なくとも 1 種のモノマーは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン及びそれらの混合物からなる群から選択され、

40

そのコポリマーは、分子当たり約 2 ~ 約 20 個の炭素原子を有するモノマー、少なくとも 1 つのホモポリマー残基及び少なくとも 1 つのコモノマー残基を含み、そのコモノマー残基は、分子当たり 3 ~ 20 個の炭素原子を有する脂肪族 1-オレフィン、共役又は非共役ジオレフィン及びそれらの混合物からなる群から選択される、パラグラフ 45 に記載の重合プロセス。

【0305】

47. そのコモノマーは、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン及び他のオレフィン並びに 1,3-ブタジエン、

50

イソプレン、ピペリレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,4-ペンタジエン、1,7-ヘキサジエン及びそれらの混合物などの共役又は非共役ジオレフィンからなる群から選択される、パラグラフ24に記載の重合プロセス。

【0306】

48. (a) パラグラフ1に記載の触媒担持活性剤、又は(b)パラグラフ2に記載の触媒担持活性剤を生成するためのプロセス、又は(c)パラグラフ19又は20に記載のオレフィン重合触媒組成物、又は(d)オレフィン重合触媒組成物を生成するためのパラグラフ24に記載のプロセス、又は(e)パラグラフ41又はパラグラフ42に記載のオレフィン重合触媒組成物、又は(f)パラグラフ45に記載の重合プロセス、又は(g)パラグラフ45に記載のプロセスに従って生成されるオレフィンポリマーであって、(a)~(g)のそれぞれでは、インターカレートされたスメクタイト粘土は、アルミニウムと、任意選択的に(i)少なくとも1種の希土類若しくはランタニド族金属、又は(ii)少なくとも1種の希土類若しくはランタニド族金属及びガリウムと、を含む架橋、を含み、その粘土は、(A)9.0、9.5、10、11、12、13、14、15、16、17及び18オングストローム、若しくは(B)18.5、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40オングストローム及び最大約100オングストロームの値まで1オングストロームごとに連続して増加する40オングストローム超の連続値、からなる群から選択される値に等しいオングストローム単位の底面 d_{001} 間隔、又は(A)系列に独立に若しくは(B)系列に独立に列挙したより小さな値及びより大きな値のいずれかによって表される群から選択される範囲内の底面 d_{001} 間隔、を特徴とする、(a)パラグラフ1に記載の触媒担持活性剤、又は(b)パラグラフ2に記載の触媒担持活性剤を生成するためのプロセス、又は(c)パラグラフ19又は20に記載のオレフィン重合触媒組成物、又は(d)オレフィン重合触媒組成物を生成するためのパラグラフ24に記載のプロセス、又は(e)パラグラフ41又はパラグラフ42に記載のオレフィン重合触媒組成物、又は(f)パラグラフ45に記載の重合プロセス、又は(g)パラグラフ45に記載のプロセスに従って生成されるオレフィンポリマー。

【0307】

本明細書で本発明を特定の実施形態を参照して記載してきたが、これらの実施形態は、本発明の原理及び用途を単に例証しているものと理解すべきである。したがって多数の修正が例示の実施形態になされることができ、及び、他の構成が、添付の請求の範囲に記載されている本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなしに、考案され得ると理解される。

【0308】

更に、特性の特定のセット、計測の単位、条件、物理的状態、又はパーセンテージを表すような、明細書又は特許請求の範囲において引用される数字の任意の範囲は、そのような範囲内に含まれるすべての数、並びにそのように示されているすべての範囲内の数のすべての部分集合を含めて、言及するか又は他の方法で示すことによって文字通り明示的に含むものであると意図されている。例えば、下限 R_L 及び上限 R_U を備えた数の範囲が開示されるときはいつでも、範囲内に当てはまる、いかなる数 R も具体的に開示されている。特に、範囲内にある以下の数値 R は、具体的に開示される。

$$R = R_L + k(R_U - R_L),$$

【0309】

k は、1%~100%の範囲の1%刻みの変数であり、例えば、 k は、1%、2%、3%、4%、5%、...50%、51%、52%、...95%、96%、97%、98%、99%又は100%である。更に、上記で計算されたように、 R の任意の2つの値によって表される任意の数値範囲もまた、具体的に開示されている。

フロントページの続き

- (72)発明者 マコーリー, ジョン・ロバート
アメリカ合衆国メリーランド州 2 1 0 4 8 フィンクスバーグ・ボーリンガーミルロード 2 3 1 6
- (72)発明者 シングルトン, アンドリュー・ジー
アメリカ合衆国メリーランド州 2 1 0 4 2 エリコットシティ・ドーシーホールドライブナンバー 4
0 6 4 7 1 2
- (72)発明者 ミコス, デメトリウス
アメリカ合衆国メリーランド州 2 1 0 2 9 クラークスビル・ハイランドロード 1 3 6 4 9

審査官 久保 道弘

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 1 3 9 8 0 7 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 8 2 7 1 5 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 0 4 0 8 2 2 (U S , A 1)
特開平 0 5 - 3 0 1 9 1 7 (J P , A)
特表平 0 2 - 5 0 0 5 1 4 (J P , A)
米国特許第 0 4 9 5 7 8 8 9 (U S , A)
H. Y Zhu et.al, , Porosity and Thermal Stability of Montmorillonite Pillared with Mixed
Oxides of Lanthanum, Calcium and Aluminium, JOURNAL OF POROUS MATERIALS, NE, Kluwer A
cademic Publishers, 1997年, Vol.4, No.1, 17-26

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
C 0 8 F 4 / 6 5 9 - 4 / 7 0