

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5623315号
(P5623315)

(45) 発行日 平成26年11月12日(2014.11.12)

(24) 登録日 平成26年10月3日(2014.10.3)

(51) Int.Cl.

F I

CO8F 10/02 (2006.01)

CO8F 4/6592 (2006.01)

CO8J 5/18 (2006.01)

CO8F 10/02

CO8F 4/6592

CO8J 5/18 CES

請求項の数 12 (全 77 頁)

(21) 出願番号	特願2011-56246 (P2011-56246)	(73) 特許権者	502303175
(22) 出願日	平成23年3月15日 (2011. 3. 15)		シェブロン フィリップス ケミカル カ
(62) 分割の表示	特願2006-551343 (P2006-551343)		ンパニー エルピー
原出願日	平成17年1月20日 (2005. 1. 20)		アメリカ合衆国、テキサス、ザ ウッドラ
(65) 公開番号	特開2011-140658 (P2011-140658A)		ンズ、 シックス パインズ ドライブ
(43) 公開日	平成23年7月21日 (2011. 7. 21)	(74) 代理人	10001
審査請求日	平成23年3月15日 (2011. 3. 15)		110000855
(31) 優先権主張番号	10/762, 056	(72) 発明者	特許業務法人浅村特許事務所
(32) 優先日	平成16年1月21日 (2004. 1. 21)		ジェンセン、マイケル、ディー、
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国、オクラホマ、バートルズ
前置審査		(72) 発明者	ビル、スカイライン プレース 2008
			マーティン、ジョエル、エル、
			アメリカ合衆国、オクラホマ、バートルズ
			ビル、エスイー ケンウッド ドライブ
			636
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機械方向 (MD) エレメンドルフ引裂強度に優れたフィルム樹脂製造用デュアルメタロセン触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

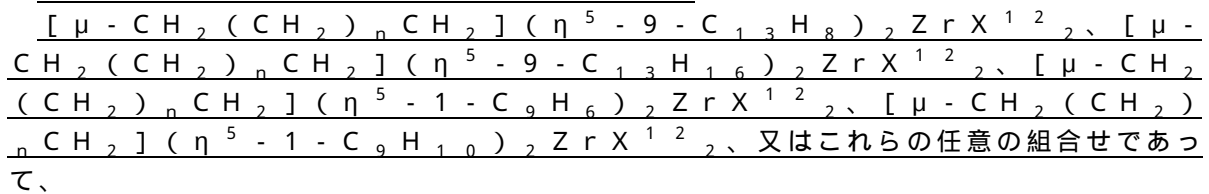
エチレンのポリマー又はコポリマーであって、
メルトインデックスが 0.3 から 2.0 dg/min ; 密度が 0.94 から 0.91 g/cm³ であり ; CY-a パラメータが 0.45 から 0.70 であり ; 多分散度指数 (Mw/Mn) が 2 から 6 であり ; HLM I/M I の比が 16.5 から 25 であり ; 25.4 μm のインフレーションフィルムでエレメンドルフ MD 引裂抵抗が 150 g を超え ; 25.4 μm のインフレーションフィルムでエレメンドルフ TD 引裂抵抗が 350 g を超え ; 25.4 μm のインフレーションフィルムでフィルムヘーズが 25 % 未満であり ; 25.4 μm のインフレーションフィルムでダート衝撃強度が 600 g を超え ; 25.4 μm のインフレーションフィルムでスパンサー衝撃強度 0.7 J を超え、

このエチレンのポリマー又はコポリマーが、
第 1 メタロセン化合物、第 2 メタロセン化合物、焼成され、化学処理された固体酸化物の少なくとも 1 種、及び有機アルミニウム化合物の少なくとも 1 種を含む触媒組成物と、エチレンとを、あるいは、エチレン及びエチレン以外のオレフィンモノマーの少なくとも 1 種とを接触させることを含む、触媒組成物の存在の下でのオレフィンの重合方法であって、

a) 第 1 メタロセン化合物は、式 (η⁵-C₅H₄R¹)₂ZrCl₂ を有し、式中、それぞれの場合に R¹ は独立に、1 から 20 個の炭素原子を有する線状又は分岐状の脂肪族基であり ;

b) 第2メタロセン化合物は、

i) 次の式を有するアンサ-メタロセンであり：



式中、nは1から3であり、また

式中、 X^{12} はそれぞれの場合に独立に、脂肪族基、芳香族基、アルコキシド基、アリールオキシド基、アルキルアミド基、アリールアミド基、ジアルキルアミド基、ジアリールアミド基、アルキルアリールアミド基、アルキルチオラート基、アリールチオラート基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の1つは1から20個の炭素原子を有する）；ハライド；又は、水素であり；又は、

ii) 式 $(\eta^5 - \text{C}_5\text{H}_3^n\text{BuR}^2)_2\text{ZrCl}_2$ を有し、式中、 R^2 は、Me、Et、n-Pr、i-Pr、n-Bu、s-Bu、i-Bu、又はt-Buであり；

c) 焼成され、化学処理された固体酸化物は電子吸引アニオンにより処理された固体酸化物を含み；

d) 有機アルミニウム化合物は次の式を有し、



式中、 (X^9) は1から20個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり； (X^{10}) は1から20個の炭素原子を有するアルコキシド又はアリールオキシド、ハロゲン、或いはヒドリドであり；nは1から3の数（両端の数を含む）である
重合方法によって調製されたものである、エチレンのポリマー又はコポリマー。

【請求項2】

前記触媒組成物と、エチレン及び他のオレフィン（1-ブテン、2-ブテン、3-メチル-1-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、2-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、2-ヘキセン、3-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-ヘプテン、2-ヘプテン、又は3-ヘプテンを含む）の少なくとも1種とを接触させることによって調製されたものである、請求項1記載のエチレンのコポリマー。

【請求項3】

前記触媒組成物とエチレン及び1-ヘキセンとを接触させることによって調製されたものである、請求項1記載のエチレンのコポリマー。

【請求項4】

前記触媒組成物とエチレンとを接触させることによって調製されたものである、請求項1記載のエチレンのポリマー。

【請求項5】

エチレンのポリマー又はコポリマーであって、

メルトインデックスが0.5から1.5 dg/min；密度が0.935から0.915 g/cm³であり；CY-aパラメータが0.50から0.65であり；多分散度指数（Mw/Mn）が2.2から5.0であり；HLM I/M Iの比が1.7から2.4であり；25.4 μmのインフレーションフィルムでエレメンドルフMD引裂抵抗が200 gを超え；25.4 μmのインフレーションフィルムでエレメンドルフTD引裂抵抗が380 gを超え；25.4 μmのインフレーションフィルムでフィルムヘーズが15%未満であり；25.4 μmのインフレーションフィルムでダート衝撃強度が800 gを超え；25.4 μmのインフレーションフィルムでスペンサー衝撃強度0.9 Jを超え、

このエチレンのポリマー又はコポリマーが、

第1メタロセン化合物、第2メタロセン化合物、焼成され、化学処理された固体酸化物の少なくとも1種、及び有機アルミニウム化合物の少なくとも1種を含む触媒組成物と、エチレンとを、あるいは、エチレン及びエチレン以外のオレフィンモノマーの少なくとも

10

20

30

40

50

1種とを接触させることを含む、触媒組成物の存在の下でのオレフィンの重合方法であって、

a) 第1メタロセン化合物は、式 $(\eta^5 - C_5H_4R^1)_2ZrCl_2$ を有し、式中、それぞれの場合に R^1 は独立に、1から20個の炭素原子を有する線状又は分岐状の脂肪族基であり；

b) 第2メタロセン化合物は、

i) 次の式を有するアンサ-メタロセンであり：

$[\mu - CH_2(CH_2)_nCH_2] (\eta^5 - 9 - C_{13}H_8)_2 ZrX^{12}_2$ 、 $[\mu - CH_2(CH_2)_nCH_2] (\eta^5 - 9 - C_{13}H_{16})_2 ZrX^{12}_2$ 、 $[\mu - CH_2(CH_2)_nCH_2] (\eta^5 - 1 - C_9H_6)_2 ZrX^{12}_2$ 、 $[\mu - CH_2(CH_2)_nCH_2] (\eta^5 - 1 - C_9H_{10})_2 ZrX^{12}_2$ 、又はこれらの任意の組合せであって、

式中、 n は1から3であり、また

式中、 X^{12} はそれぞれの場合に独立に、脂肪族基、芳香族基、アルコキシド基、アリールオキシド基、アルキルアミド基、アリールアミド基、ジアルキルアミド基、ジアリールアミド基、アルキルアリールアミド基、アルキルチオラート基、アリールチオラート基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の1つは1から20個の炭素原子を有する）；ハライド；又は、水素であり；又は、

ii) 式 $(\eta^5 - C_5H_3^nBuR^2)_2ZrCl_2$ を有し、式中、 R^2 は、Me、Et、 n -Pr、 i -Pr、 n -Bu、 s -Bu、 i -Bu、又は t -Buであり；

c) 焼成され、化学処理された固体酸化物は電子吸引アニオンにより処理された固体酸化物を含み；

d) 有機アルミニウム化合物は次の式を有し、

$Al(X^9)_n(X^{10})_{3-n}$

式中、 (X^9) は1から20個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり； (X^{10}) は1から20個の炭素原子を有するアルコキシド又はアリールオキシド、ハロゲン、或いはヒドリドであり； n は1から3の数（両端の数を含む）である

重合方法によって調製されたものである、エチレンのポリマー又はコポリマー。

【請求項6】

前記触媒組成物と、エチレン及び他のオレフィン（1-ブテン、2-ブテン、3-メチル-1-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、2-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、2-ヘキセン、3-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-ヘブテン、2-ヘブテン、又は3-ヘブテンを含む）の少なくとも1種とを接触させることによって調製されたものである、請求項5記載のエチレンのコポリマー。

【請求項7】

前記触媒組成物とエチレン及び1-ヘキセンとを接触させることによって調製されたものである、請求項5記載のエチレンのコポリマー。

【請求項8】

前記触媒組成物とエチレンとを接触させることによって調製されたものである、請求項5記載のエチレンのポリマー。

【請求項9】

エチレンのポリマー又はコポリマーであって、

メルトインデックスが0.8から1.3 dg/min；密度が0.925から0.915 g/cm³であり；CY-aパラメータが0.55から0.62であり；多分散度指数（Mw/Mn）が2.6から4.0であり；HLM I/M Iの比が17.5から23であり；25.4 μ mのインフレーションフィルムでエレメンドルフMD引裂抵抗が250 gを超え；25.4 μ mのインフレーションフィルムでエレメンドルフTD引裂抵抗が450 gを超え；25.4 μ mのインフレーションフィルムでフィルムヘーズが10%未満であり；25.4 μ mのインフレーションフィルムでダート衝撃強度が1200 gを超え；

10

20

30

40

50

25.4 μm のインフレーションフィルムでスパンサー衝撃強度1.00 Jを超え、
このエチレンのポリマー又はコポリマーが、

第1メタロセン化合物、第2メタロセン化合物、焼成され、化学処理された固体酸化物の少なくとも1種、及び有機アルミニウム化合物の少なくとも1種を含む触媒組成物と、エチレンとを、あるいは、エチレン及びエチレン以外のオレフィンモノマーの少なくとも1種とを接触させることを含む、触媒組成物の存在の下でのオレフィンの重合方法であって、

a) 第1メタロセン化合物は、式 $(\eta^5 - \text{C}_5\text{H}_4\text{R}^1)_2\text{ZrCl}_2$ を有し、式中、それぞれの場合に R^1 は独立に、1から20個の炭素原子を有する線状又は分岐状の脂肪族基であり；

b) 第2メタロセン化合物は、

i) 次の式を有するアンサ-メタロセンであり；

$[\mu - \text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2](\eta^5 - 9 - \text{C}_{13}\text{H}_8)_2\text{ZrX}^{12}_2$ 、 $[\mu - \text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2](\eta^5 - 9 - \text{C}_{13}\text{H}_{16})_2\text{ZrX}^{12}_2$ 、 $[\mu - \text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2](\eta^5 - 1 - \text{C}_9\text{H}_6)_2\text{ZrX}^{12}_2$ 、 $[\mu - \text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2](\eta^5 - 1 - \text{C}_9\text{H}_{10})_2\text{ZrX}^{12}_2$ 、又はこれらの任意の組合せであって、

式中、 n は1から3であり、また

式中、 X^{12} はそれぞれの場合に独立に、脂肪族基、芳香族基、アルコキシド基、アリールオキシド基、アルキルアミド基、アリールアミド基、ジアルキルアミド基、ジアリールアミド基、アルキルアリールアミド基、アルキルチオラート基、アリールチオラート基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の1つは1から20個の炭素原子を有する）；ハライド；又は、水素であり；又は、

ii) 式 $(\eta^5 - \text{C}_5\text{H}_3^n\text{BuR}^2)_2\text{ZrCl}_2$ を有し、式中、 R^2 は、 Me 、 Et 、 $n\text{-Pr}$ 、 $i\text{-Pr}$ 、 $n\text{-Bu}$ 、 $s\text{-Bu}$ 、 $i\text{-Bu}$ 、又は $t\text{-Bu}$ であり；

c) 焼成され、化学処理された固体酸化物は電子吸引アニオンにより処理された固体酸化物を含み；

d) 有機アルミニウム化合物は次の式を有し、

$\text{Al}(\text{X}^9)_n(\text{X}^{10})_{3-n}$

式中、 (X^9) は1から20個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり； (X^{10}) は1から20個の炭素原子を有するアルコキシド又はアリールオキシド、ハロゲン、或いはヒドリドであり； n は1から3の数（両端の数を含む）である

重合方法によって調製されたものである、エチレンのポリマー又はコポリマー。

【請求項10】

前記触媒組成物と、エチレン及び他のオレフィン（1-ブテン、2-ブテン、3-メチル-1-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、2-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、2-ヘキセン、3-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-ヘプテン、2-ヘプテン、又は3-ヘプテンを含む）の少なくとも1種とを接触させることによって調製されたものである、請求項9記載のエチレンのコポリマー。

【請求項11】

前記触媒組成物とエチレン及び1-ヘキセンとを接触させることによって調製されたものである、請求項9記載のエチレンのコポリマー。

【請求項12】

前記触媒組成物とエチレンとを接触させることによって調製されたものである、請求項9記載のエチレンのポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィン重合触媒、触媒組成物、並びに、オレフィン、ポリオレフィン及

10

20

30

40

50

びフィルム樹脂の重合及び共重合の方法、特に担持触媒組成物を用いる重合及び共重合の方法の分野に関する。

【背景技術】

【0002】

触媒活性が向上しており、個別の最終用途に合わせて製造されるポリマー材料が得られる、新しいオレフィン重合触媒、触媒の活性化方法の開発、並びに、触媒の製造及び使用方法が常に探究されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

遷移金属に基づく触媒系の1つのタイプはメタロセン化合物を含み、メタロセン化合物はポリマーの物性を用途に合わせるのに有望であることが示された。しかし、特別な1組の所望の性質を有する、個別の要望に合わせたポリマーを得ることができる触媒の開発には依然として相当な困難が残っている。さらに、比較的高価なメチルアルミノキサンを必要としないが、それでもやはり比較的高い重合活性を与える活性化剤により活性化され得るメタロセンに基づく触媒系を開発することには関心がもたれている。

【0004】

求められているのは、重合活性が大きく、ポリマーの性質が所望の指定範囲内に保たれるようにする新しい触媒組成物とその触媒組成物を製造する方法である。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、触媒組成物、触媒組成物の調製方法、オレフィン、エチレンポリマー及びコポリマーの重合方法、並びに、フィルムを包含する。メタロセンに基づくオレフィン重合触媒を調べていくうちに、デュアル(dual)メタロセン触媒系により、ポリオレフィンの性質(例えば、メルトインデックス、ヘーズ、MD引裂きなど)の有用な組合せが得られ、同時に、十分な溶融強度は保持されるので、樹脂はフィルムのインフレーション成形(blowing film)に適することが見出された。

【発明を実施するための形態】

【0006】

一態様において、本発明は、第1メタロセン化合物、第2メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも1種、有機アルミニウム化合物の少なくとも1種を含む組成物を包含する。別の態様において、本発明は、第1メタロセン化合物、第2メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも1種、有機アルミニウム化合物の少なくとも1種をそれぞれの場合に含む、触媒組成物、オレフィンの重合のための触媒組成物、触媒組成物の調製方法、触媒組成物の使用方法などを包含する。

【0007】

一態様において、本発明はデュアルメタロセン触媒組成物を含み、第1メタロセン化合物は、ビス(一置換シクロアルカジエニル)ジルコニウム錯体を含むことができ、第2メタロセンは、第1メタロセン化合物より多く置換されているビス(二置換シクロアルカジエニル)ジルコニウム錯体又は類似のメタロセン化合物を含むことができ、更に、化学処理された固体酸化物成分、及び、有機アルミニウム化合物を含む。さらに別の態様において、第2メタロセン化合物は緩く(loosely)架橋されたアンサ(ansa)-メタロセンを含むことができ、2つのシクロペンタジエニル型配位子が、連鎖状になった3から5個のアンサ炭素原子を含み、かつ、置換されている又は置換されていない架橋基により連結されており、架橋基の一方の端はシクロペンタジエニル型配位子の1つに結合しており、架橋基の他方の端は別のシクロペンタジエニル型配位子に結合している。本発明のさらに別の態様において、第2メタロセン化合物は、ジルコニウムの第1メタロセン化合物に似た構造のビス(一置換シクロアルカジエニル)ハフニウム化合物を含むことができる。さらに別の態様において、デュアルメタロセン触媒組成物は、第1メタロセン化合物と、第2メタロセン化合物の任意の組合せ(同じタイプ又は異なるタイプの第2メタロセ

10

20

30

40

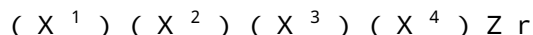
50

ン化合物の２種以上の任意の組合せを含む）を含むことができる。

【 0 0 0 8 】

一態様において、本発明の触媒組成物は、第１メタロセン化合物、第２メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも１種、及び有機アルミニウム化合物の少なくとも１種を含み、

a) 第１メタロセン化合物は次の式を有し、



式中、 (X^1) 及び (X^2) は独立に、一置換されているシクロペンタジエニル、一置換されているインデニル、一置換されているフルオレニル、又は一置換されているこれらの部分飽和アナログであり；

(X^1) 及び (X^2) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、その任意の１つは１から２０個の炭素原子を有する）であり；

(X^3) 、 (X^4) 、並びに (X^1) 及び (X^2) の置換されている脂肪族基の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の１つは１から２０個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素であり；

b) 第２メタロセン化合物は次の式を有し、



式中、

１) Mは Z_r であり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、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、又は置換されているこれらの部分飽和アナログであって、 (X^5) 及び (X^6) の少なくとも一方は少なくとも二置換されており；

(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の１つは１から２０個の炭素原子を有する）であるか；

２) Mは Z_r であり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、これらの部分飽和アナログ、又はこれらの置換アナログであり；

(X^5) 及び (X^6) は、連鎖状になった３から５個のアンサ炭素原子を含む、置換されているか置換されていない架橋基により連結されていて、架橋基の一方の端は (X^5) に結合しており、架橋基の他方の端は (X^6) に結合しているか；或いは

３) Mは H_f であり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、一置換されているシクロペンタジエニル、一置換されているインデニル、一置換されているフルオレニル、又は一置換されているこれらの部分飽和アナログであり；

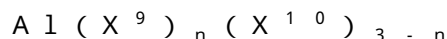
(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の１つは１から２０個の炭素原子を有する）であり；

式中、 (X^7) 、 (X^8) 、 (X^5) 上の任意の置換基、 (X^6) 上の任意の置換基、 (X^5) 及び (X^6) の置換されている脂肪族基の任意の置換基、 (X^5) と (X^6) とを連結する置換されている架橋基の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の１つは１から２０個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素であり；

c) 化学処理された固体酸化物は電子吸引アニオン (electron-withdrawing anion) により処理された固体酸化物を含む。

【 0 0 0 9 】

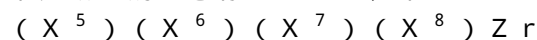
本発明の別の態様において、有機アルミニウム化合物は次の式を有することができ、



式中、 (X^9) は 1 から 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり； (X^{10}) は、1 から 20 個の炭素原子を有するアルコキシド又はアリールオキシド、ハロゲン、或いはヒドリドであり； n は 1 から 3 の数（両端の数を含む）である。

【0010】

本発明の別の態様において、第 2 メタロセン化合物は次の式を有することができ、



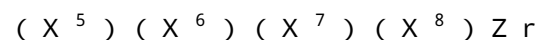
式中、 (X^5) 及び (X^6) は独立に、置換シクロペンタジエニル、置換インデニル、置換フルオレニル、又は置換されているこれらの部分飽和アナログであって、 (X^5) 及び (X^6) の少なくとも一方は二置換されており；

(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）であり；

式中、 (X^7) 、 (X^8) 、並びに (X^5) 及び (X^6) の置換されている脂肪族基の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素である。別の態様において、第 2 メタロセン化合物がこの式を有する場合、 (X^5) 及び (X^6) の両方が少なくとも二置換されている。

【0011】

別の態様において、第 2 メタロセン化合物は次の式を有するアンサ - メタロセンである：

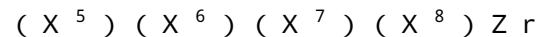


式中、 (X^5) 及び (X^6) は独立に、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、これらの部分飽和アナログ、又はこれらの置換アナログであり； (X^5) 及び (X^6) は、連鎖状になった 3 から 5 個のアンサ炭素原子を含む、置換されているか置換されていない架橋基により連結されていて、架橋基の一方の端は (X^5) に結合しており、架橋基の他方の端は (X^6) に結合しており；

式中、 (X^7) 、 (X^8) 、 (X^5) と (X^6) とを連結する置換されている架橋基の任意の置換基、 (X^5) 上の置換基、及び (X^6) 上の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素である。

【0012】

さらに別の態様において、第 2 メタロセン化合物は次の式を有することができ、



式中、 (X^5) 及び (X^6) は独立に、一置換されているシクロペンタジエニル、一置換されているインデニル、一置換されているフルオレニル、又は一置換されているこれらの部分飽和アナログであり；

(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）であり；

式中、 (X^7) 、 (X^8) 、 (X^5) 及び (X^6) の置換されている脂肪族基の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素である。

【 0 0 1 3 】

本発明の一態様において、化学処理された固体酸化物は電子吸引アニオンにより処理された固体酸化物を含み、

前記固体酸化物は、シリカ、アルミナ、シリカ - アルミナ、リン酸アルミニウム、ヘテロポリタングステン酸塩、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ボリア (b o r i a)、酸化亜鉛、これらの混合酸化物、又はこれらの混合物であり；

電子吸引アニオンは、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、リン酸イオン、トリフラートイオン、硫酸水素イオン、硫酸イオン、又はこれらの任意の組合せである。別の態様において、化学処理された固体酸化物は、フッ素化アルミナ、塩素化アルミナ、臭素化アルミナ、硫酸化アルミナ、フッ素化シリカ - アルミナ、塩素化シリカ - アルミナ、臭素化シリカ - アルミナ、硫酸化シリカ - アルミナ、フッ素化シリカ - ジルコニア、塩素化シリカ - ジルコニア、臭素化シリカ - ジルコニア、硫酸化シリカ - ジルコニア、又はこれらの任意の組合せである。さらに、別の態様において、化学処理された固体酸化物は、亜鉛、ニッケル、バナジウム、銀、銅、ガリウム、スズ、タングステン、モリブデン、又はこれらの任意の組合せである金属又は金属イオンをさらに含むことができる。

10

【 0 0 1 4 】

本発明のさらに別の態様は、アルミノキサンの少なくとも 1 種、有機亜鉛化合物の少なくとも 1 種、有機ホウ素化合物の少なくとも 1 種、イオン化イオン性化合物 (i o n i z i n g i o n i c c o m p o u n d) の少なくとも 1 種、又はこれらの組合せを含む任意選択の触媒をさらに含む触媒組成物である。

20

【 0 0 1 5 】

本発明のさらに別の態様は、本質的に、第 1 メタロセン化合物、第 2 メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも 1 種、及び有機アルミニウム化合物の少なくとも 1 種からなる触媒組成物である。

【 0 0 1 6 】

別の態様において、本発明は、第 1 メタロセン化合物、第 2 メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも 1 種、及び有機アルミニウム化合物の少なくとも 1 種を接触させることを含む、触媒組成物の製造又は調製方法を提供する。

【 0 0 1 7 】

さらに別の態様において、本発明は、触媒組成物と少なくとも 1 種のオレフィンモノマーとを接触させることを含む、触媒組成物の存在の下でのオレフィンの重合方法を提供し、前記触媒組成物は第 1 メタロセン化合物、第 2 メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも 1 種、及び有機アルミニウム化合物の少なくとも 1 種を含む。このように、本発明は、本明細書において記載されるようにして調製される触媒組成物を用いる、オレフィンの重合方法を含む。

30

【 0 0 1 8 】

本発明はまた、新しいポリオレフィン及び新しいフィルムも包含する。

【 0 0 1 9 】

一態様において、本発明はエチレンのポリマー又はコポリマーを提供し、この樹脂は、190 で 2 . 1 6 k g の荷重を用いて測定して、0 . 3 から 2 . 0 g / 1 0 m i n のメルトインデックス (M I) により特徴付けられる。別の態様において、本発明のポリマー樹脂は、190 で 2 1 . 6 k g の荷重を用いて測定して、10 から 3 0 g / 1 0 m i n の高荷重メルトインデックス (H L M I) により特徴付けられる。

40

【 0 0 2 0 】

別の態様において、本発明はエチレンのポリマー又はコポリマーを提供し、この樹脂は、0 . 9 4 から 0 . 9 1 g / c m ³ の密度により特徴付けられる。

【 0 0 2 1 】

さらに別の態様において、本発明は、エチレンのポリマー又はコポリマーを提供し、この樹脂は、0 . 4 5 から 0 . 7 0 の C a r r e a u - Y a s u d a 「 a 」 幅パラメータ (b r e a d t h p a r a m e t e r) (C Y - a) により特徴付けられる。

50

【 0 0 2 2 】

本発明の別の態様はエチレンのポリマー又はコポリマーであって、この樹脂は、2 から 6 の多分散度 (M_w / M_n) により特徴付けられる。

【 0 0 2 3 】

本発明のさらに別の態様はエチレンのポリマー又はコポリマーであって、この樹脂は 1 5 0 g / m i l 以上のエレンドルフ M D 引裂抵抗により特徴付けられる。本発明の別の態様において、エチレンのポリマー又はコポリマーが提供され、この樹脂は、3 0 0 g / m i l 以上のエレンドルフ T D 引裂抵抗により特徴付けられる。

【 0 0 2 4 】

本発明のさらに別の態様はエチレンのポリマー又はコポリマーであって、そのダート衝撃強度は 6 0 0 g / m i l 以上である。別の態様において、エチレンのポリマー又はコポリマーが提供され、そのスペンサー衝撃強度は 0 . 2 5 J / m i l 以上である。

【 0 0 2 5 】

さらに別の態様において、本発明はエチレンのポリマー又はコポリマーを提供し、この樹脂は 2 5 % 未満のヘーズにより特徴付けられる。

【 0 0 2 6 】

別の態様において、本発明はまた、本発明の触媒組成物を用いて製造されたポリマーを含む物品を提供する。

【 0 0 2 7 】

本発明のこれら及び他の特徴、態様、実施形態、及び利点は、開示される特徴についての以下の詳細な説明を精査した後、明らかとなるであろう。

【 0 0 2 8 】

本発明は、新しい触媒組成物、触媒組成物の調製方法、オレフィンの重合のための触媒組成物の使用方法、オレフィンポリマー、コポリマー、及びポリマーフィルムを提供する。メタロセンに基づくオレフィン重合触媒を調べていくうちに、デュアルメタロセン触媒系により、ポリオレフィンの性質（例えば、メルトインデックス、ヘーズ、M D 引裂きなど）の有用な組合せが得られ、同時に、十分な溶融強度は保持されるので、樹脂はフィルムのインフレーション成形に適することが見出された。

【 0 0 2 9 】

一態様において、本発明は、第 1 メタロセン化合物、第 2 メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも 1 種、有機アルミニウム化合物の少なくとも 1 種を含む組成物を包含する。別の態様において、本発明は、第 1 メタロセン化合物、第 2 メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも 1 種、有機アルミニウム化合物の少なくとも 1 種をそれぞれの場合に含む、触媒組成物、オレフィン重合のための触媒組成物、触媒組成物の調製方法、触媒組成物の使用方法などを含む。別の態様において、本発明は新しいポリオレフィン及びフィルムを含む。

【 0 0 3 0 】

触媒組成物及び成分

メタロセン化合物

一態様において、本発明は、第 1 メタロセン化合物、第 2 メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも 1 種、及び有機アルミニウム化合物の少なくとも 1 種を含む触媒組成物を提供する。こうして、一態様において、例えば、線状低密度ポリエチレン (L L D P E) フィルムの用途で良好な性質を有するポリエチレン樹脂を製造するための重合プロセスにおいて、2 種の異なるメタロセン化合物が同時に使用される。

【 0 0 3 1 】

一態様において、例えば、触媒組成物における第 1 メタロセン化合物が第 2 メタロセン化合物なしで用いられる場合、L L D P E フィルムの用途に用いるには、不十分な分子量、溶融強度、及び光学的性質を有するポリエチレンが得られる。単独で用いられた場合にはより高分子量のポリエチレンを生成する第 2 メタロセン化合物を、第 1 メタロセン化合物と一緒に用いると、他方を含まない何れかの単一のメタロセン化合物を含む触媒組成物

10

20

30

40

50

に比べて、溶融強度、活性、MD引裂き、及び光学的性質のようなパラメータにおけるフィルムの性能を向上させることができる。

【0032】

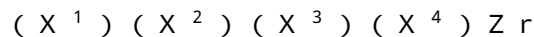
本発明の一態様において、例えば、第1メタロセンは、ジルコニウムメタロセン化合物であって、その2つの η^5 -シクロペンタジエニル配位子は通常、脂肪族基により一置換されている。別の態様において、例えば、第2メタロセンは、 η^5 -シクロペンタジエニル環のさらなる置換によって、架橋されていないか緩く架橋されていることによって、或いは、ジルコニウムの第1メタロセンのハフニウムアナログを含むことによって、第1のものと異なる。別の態様において、2種以上の第2メタロセン化合物の任意の組合せも本発明の触媒組成物において使用される。

10

【0033】

一態様において、本発明は、第1メタロセン化合物、第2メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも1種、有機アルミニウム化合物の少なくとも1種を含む、触媒組成物を包含し；

a) 第1メタロセン化合物は次の式を有し、



式中、 (X^1) 及び (X^2) は独立に、一置換されているシクロペンタジエニル、一置換されているインデニル、一置換されているフルオレニル、又は一置換されているこれらの部分飽和アナログであり；

(X^1) 及び (X^2) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の1つは1から20個の炭素原子を有する）であり；

20

(X^3) 、 (X^4) 、並びに (X^1) 及び (X^2) の置換されている脂肪族基の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の1つは1から20個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素であり；

b) 第2メタロセン化合物は次の式を有し、



式中、

30

1) Mは Z_r であり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、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、又は置換されているこれらの部分飽和アナログであって、 (X^5) 及び (X^6) の少なくとも一方は少なくとも二置換されており；

(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の1つは1から20個の炭素原子を有する）であるか；

2) Mは Z_r であり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、これらの部分飽和アナログ、又はこれらの置換アナログであり；

40

(X^5) 及び (X^6) は、連鎖状になった3から5個のアンサ炭素原子を含む、置換されているか置換されていない架橋基により連結されていて、架橋基の一方の端は (X^5) に結合しており、架橋基の他方の端は (X^6) に結合しているか；或いは

3) Mは H_f であり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、又はこれらの部分飽和アナログであり；

(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の1つは1から20個の炭素原子を有する）であり；

式中、 (X^7) 、 (X^8) 、 (X^5) 上の任意の置換基、 (X^6) 上の任意の置換基、

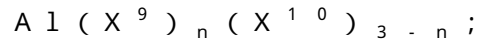
50

(X^5) 及び (X^6) の置換されている脂肪族基の任意の置換基、(X^5) と (X^6) とを連結する置換されている架橋基の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素であり；

c) 化学処理された固体酸化物は電子吸引アニオンにより処理された固体酸化物を含む。

【0034】

本発明の別の態様において、有機アルミニウム化合物は次の式を有することができ、



式中、(X^9) は 1 から 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり；(X^{10}) は 1 から 20 個の炭素原子を有するアルコキシド又はアリアルオキシド、ハロゲン、或いはヒドリドであり；n は 1 から 3 の数（両端の数を含む）である。

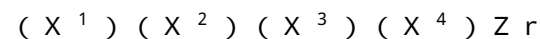
【0035】

これらのメタロセンの様々な組合せ（これらに限らないが、第 1 メタロセン化合物の少なくとも 1 種と第 2 メタロセン化合物の少なくとも 1 種、第 1 メタロセン化合物の 2 種以上の任意の組合せと第 2 メタロセン化合物の 2 種以上の任意の組合せを含む）を含む触媒組成物もまた本発明により包含されている。

【0036】

第 1 メタロセン化合物

本発明の一態様において、第 1 メタロセン化合物は次の式を有し、



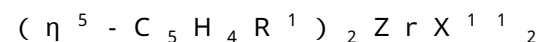
式中、(X^1) 及び (X^2) は独立に、一置換されているシクロペンタジエニル、一置換されているインデニル、一置換されているフルオレニル、又は一置換されているこれらの部分飽和アナログであり；

(X^1) 及び (X^2) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）であり；

(X^3)、(X^4)、並びに (X^1) 及び (X^2) の置換されている脂肪族基の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素である。

【0037】

別の態様において、第 1 メタロセン化合物は次の式を有し、



式中、それぞれの場合に R^1 は独立に、1 から 20 個の炭素原子を有する線状又は分岐状の脂肪族基であり、それぞれの場合に X^{11} は独立に、F、Cl、Br、I、OMe、OEt、O-n-Pr、O-i-Pr、O-n-Bu、O-t-Bu、NMe₂、又は NEt₂ である。

【0038】

本発明のさらに別の態様は、式 $(\eta^5-C_5H_4R^1)_2ZrCl_2$ を有する第 1 メタロセン化合物を含む触媒組成物であって、式中、それぞれの場合に R^1 は独立に、1 から 20 個の炭素原子を有する線状又は分岐状の脂肪族基である。

【0039】

さらに別の態様において、本発明の触媒組成物は、 $(\eta^5-C_5H_4Me)_2ZrCl_2$ 、 $(\eta^5-C_5H_4Et)_2ZrCl_2$ 、 $(\eta^5-C_5H_4^nPr)_2ZrCl_2$ 、 $(\eta^5-C_5H_4^iPr)_2ZrCl_2$ 、 $(\eta^5-C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$ 、 $(\eta^5-C_5H_4^iBu)_2ZrCl_2$ 、 $(\eta^5-C_5H_4^sBu)_2ZrCl_2$ 、 $(\eta^5-C$

$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{tBu})_2\text{ZrCl}_2$ 、などを含む第1メタロセン化合物を含む。

【0040】

本発明のさらに別の態様は、式 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ を有する第1メタロセン化合物である。

【0041】

第1メタロセン化合物において、 η^5 -シクロペンタジエニル型配位子の両方が同じである必要はない。したがって、第1メタロセン化合物は、 η^5 -シクロペンタジエニル型配位子（一置換されているシクロペンタジエニル、一置換されているインデニル、一置換されているフルオレニル、又は一置換されているこれらの部分飽和アナログを含む）の2種の任意の組合せを含むことができる。部分飽和アナログという用語は、部分飽和インデニル及びフルオレニル（これらに限らないが、テトラヒドロインデニル、テトラヒドロフルオレニル、及びオクタヒドロフルオレニルを含む）のような配位子を表す。したがって、第1メタロセン化合物は、一置換テトラヒドロインデニル、一置換テトラヒドロフルオレニル、又は一置換オクタヒドロフルオレニルを含むことができる。

【0042】

さらに、 η^5 -シクロペンタジエニル型配位子の両方が一置換されているシクロペンタジエニルであるか、両方が一置換されているインデニルであるか、両方が一置換されているフルオレニルである、などの場合でさえ、 η^5 -シクロペンタジエニル型配位子の両方が同じ脂肪族基により一置換されている必要はない。したがって、第1メタロセン化合物 $(X^1)(X^2)(X^3)(X^4)\text{Zr}$ の (X^1) 及び (X^2) が両方とも一置換されているシクロペンタジエニルである場合でさえ、脂肪族置換基が同じである必要はない。この態様では、例えば、 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})_2\text{ZrCl}_2$ 及び $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Bu})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{ZrCl}_2$ は、第1メタロセン化合物として使用できる化合物の例となる。

【0043】

第2メタロセン化合物

本発明の一態様において、第2メタロセン化合物は次の式を有し、



式中、

1) MはZrであり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、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、又は置換されているこれらの部分飽和アナログであって、 (X^5) 及び (X^6) の少なくとも一方は少なくとも二置換されており；

(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の1つは1から20個の炭素原子を有する）であるか；

2) MはZrであり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、これらの部分飽和アナログ、又はこれらの置換アナログであり；

(X^5) 及び (X^6) は、連鎖状になった3から5個のアンサ炭素原子を含む、置換されているか置換されていない架橋基により連結されていて、架橋基の一方の端は (X^5) に結合しており、架橋基の他方の端は (X^6) に結合しているか；或いは

3) MはHfであり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、一置換されているシクロペンタジエニル、一置換されているインデニル、一置換されているフルオレニル、又は一置換されているこれらの部分飽和アナログであり；

(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の1つは1から20個の炭素原子を有する）であり；

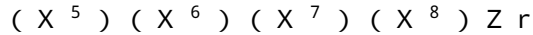
式中、 (X^7) 、 (X^8) 、 (X^5) 上の任意の置換基、 (X^6) 上の任意の置換基、

(X^5) 及び (X^6) の置換されている脂肪族基の任意の置換基、(X^5) と (X^6) とを連結する置換されている架橋基の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素である。

【0044】

タイプ I の第 2 メタロセン化合物

本発明の一態様において、第 2 メタロセン化合物は次の式を有することができ、



式中、(X^5) 及び (X^6) は独立に、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、又は置換されているこれらの部分飽和アナログであって、(X^5) 及び (X^6) の少なくとも一方は少なくとも二置換されており；

(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）であり；

式中、(X^7)、(X^8)、(X^5) 及び (X^6) の置換されている脂肪族基の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素である。別の態様において、第 2 メタロセン化合物がこの式を有する場合、(X^5) 及び (X^6) の両方が少なくとも二置換されている。

【0045】

本発明のこの態様において、第 2 メタロセン化合物は、第 1 メタロセン化合物 (η^5 -シクロペンタジエニル型配位子が一置換されている) より高度に置換されているジルコニウムメタロセン化合物を含む。したがって、本発明のこの態様では、第 2 メタロセン化合物の η^5 -シクロペンタジエニル型配位子は二置換、三置換、四置換又は五置換されている。別の態様において、第 2 メタロセン化合物の η^5 -シクロペンタジエニル型配位子は、二置換又は三置換されている。

【0046】

さらに別の実施形態において、第 2 メタロセン化合物は、式 (η^5 - $C_5H_3R^1_2$)₂ZrX¹¹₂ を有することができ、それぞれの場合に R^1 は独立に、1 から 20 個の炭素原子を有する線状又は分岐状の脂肪族基であり、それぞれの場合に X^{11} は独立に、F、Cl、Br、I、OMe、OEt、O-n-Pr、O-i-Pr、O-n-Bu、O-t-Bu、NMe₂、又は NEt₂ である。

【0047】

別の態様において、第 2 メタロセン化合物は、式 (η^5 - $C_5H_3^nBuR^2$)₂ZrCl₂ を有することができ、式中、 R^2 は、Me、Et、n-Pr、i-Pr、n-Bu、s-Bu、i-Bu、又は t-Bu である。

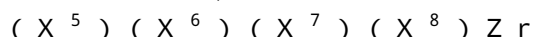
【0048】

本発明のさらに別の態様は、式 (η^5 - $C_5H_3^nBuMe$)₂ZrCl₂ の第 2 メタロセン化合物を含む触媒組成物である。

【0049】

タイプ II の第 2 メタロセン化合物

さらに別の態様において、第 2 メタロセン化合物は次の式を有するアンサ-メタロセンであることができ、



式中、(X^5) 及び (X^6) は独立に、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、これらの部分飽和アナログ、又はこれらの置換アナログであり；

(X^5) 及び (X^6) は、連鎖状になった 3 から 5 個のアンサ炭素原子を含む、置換されているか置換されていない架橋基により連結されていて、架橋基の一方の端は (X^5) に結合しており、架橋基の他方の端は (X^6) に結合しており；

式中、(X^7)、(X^8)、(X^5) と (X^6) とを連結する置換されている架橋基の任意の置換基、(X^5) 上の任意の置換基、及び (X^6) 上の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素である。

【0050】

10

本明細書では、アンサ-メタロセンという用語は、単に、分子内の 2 つの η^5 -シクロペンタジエニル型配位子が架橋部分により連結されているメタロセン化合物を表す。有用なアンサ-メタロセンは、通常「緩く架橋されている」が、これは、2 つの η^5 -シクロペンタジエニル型配位子が架橋基により連結されていて、 η^5 -シクロペンタジエニル型配位子間の架橋部分の最短の結合が少なくとも 3 原子で 5 原子までであることを意味する。したがって、2 つの η^5 -シクロペンタジエニル型配位子間の架橋又は鎖の長さは、3 から 5 原子である。さらに、2 つの η^5 -シクロペンタジエニル型配位子を連結する架橋は置換されていても置換されていなくてもよい。

【0051】

一態様において、第 2 メタロセン化合物は、 $[\mu - CH_2(CH_2)_nCH_2](\eta^5 - 9 - C_{13}H_8)_2ZrX^{12}_2$ 、 $[\mu - CH_2(CH_2)_nCH_2](\eta^5 - 9 - C_{13}H_{16})_2ZrX^{12}_2$ 、 $[\mu - CH_2(CH_2)_nCH_2](\eta^5 - 1 - C_9H_6)_2ZrX^{12}_2$ 、 $[\mu - CH_2(CH_2)_nCH_2](\eta^5 - 1 - C_9H_{10})_2ZrX^{12}_2$ 、又はこれらの任意の組合せであって、式中、 n は、1 から 3 であり、それぞれの場合に X^{12} は独立に、脂肪族基、芳香族基、アルコキシド基、アリールオキシド基、アルキルアミド基、アリールアミド基、ジアルキルアミド基、ジアリールアミド基、アルキルアリールアミド基、アルキルチオラート基、アリールチオラート基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素である。

20

【0052】

30

別の態様において、本発明は、 $[\mu - CH_2(CH_2)_nCH_2](\eta^5 - 9 - C_{13}H_8)_2ZrX^{12}_2$ 、 $[\mu - CH_2(CH_2)_nCH_2](\eta^5 - 9 - C_{13}H_{16})_2ZrX^{12}_2$ 、 $[\mu - CH_2(CH_2)_nCH_2](\eta^5 - 1 - C_9H_6)_2ZrX^{12}_2$ 、 $[\mu - CH_2(CH_2)_nCH_2](\eta^5 - 1 - C_9H_{10})_2ZrX^{12}_2$ 、又はこれらの任意の組合せを含む第 2 メタロセン化合物を含む触媒組成物を包含し、式中、 n は 1 から 3 であり、 X^{12} は独立に、F、Cl、Br、I、OMe、OEt、O-n-Pr、O-i-Pr、O-n-Bu、O-t-Bu、NMe₂、又は NEt₂ である。

【0053】

本発明のさらに別の態様は、例えば、以下の化合物又はこれらの任意の組合せを含む第 2 メタロセン化合物である：

40

- 1, 3 - プロパンジイルビス (η^5 - 9 - フルオレニル) ジクロロジルコニウム；
- 1, 4 - ブタンジイルビス (η^5 - 9 - フルオレニル) ジクロロジルコニウム；
- 1, 5 - ペンタンジイルビス (η^5 - 9 - フルオレニル) ジクロロジルコニウム；
- 1, 3 - プロパンジイルビス (η^5 - 1 - インデニル) ジクロロジルコニウム；
- 1, 4 - ブタンジイルビス (η^5 - 1 - インデニル) ジクロロジルコニウム；
- 1, 5 - ペンタンジイルビス (η^5 - 1 - インデニル) ジクロロジルコニウム；
- 1, 3 - プロパンジイルビス (η^5 - 9 - フルオレニル) ジ - n - ブトキシジルコニウム；
- 1, 4 - ブタンジイルビス (η^5 - 9 - フルオレニル) ジ - n - ブトキシジルコニウム；

50

1, 5 - ペンタンジイルビス (η^5 - 9 - フルオレニル) ジ - n - ブトキシジルコニウム ;

1, 3 - プロパンジイルビス (η^5 - 1 - インデニル) ジ - n - ブトキシジルコニウム ;

1, 4 - ブタンジイルビス (η^5 - 1 - インデニル) ジ - n - ブトキシジルコニウム ;

1, 5 - ペンタンジイルビス (η^5 - 1 - インデニル) ジ - n - ブトキシジルコニウム ;

1, 3 - プロパンジイルビス (η^5 - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジメチル ;

1, 4 - ブタンジイルビス (η^5 - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジメチル ;

1, 5 - ペンタンジイルビス (η^5 - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジメチル ;

1, 3 - プロパンジイルビス (η^5 - 1 - インデニル) ジルコニウムジメチル ;

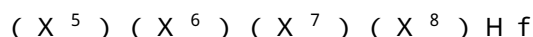
1, 4 - ブタンジイルビス (η^5 - 1 - インデニル) ジルコニウムジメチル ;

1, 5 - ペンタンジイルビス (η^5 - 1 - インデニル) ジルコニウムジメチル。

【0054】

タイプ I I I の第 2 メタロセン化合物

さらに別の態様において、第 2 メタロセン化合物は次の式を有することができ、



式中、(X^5) 及び (X^6) は独立に、一置換されているシクロペンタジエニル、一置換されているインデニル、一置換されているフルオレニル、又は一置換されているこれらの部分飽和アナログであり ;

(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基 (置換されていないか置換されており、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する) であり ;

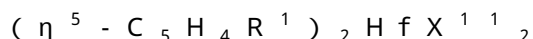
式中、(X^7)、(X^8)、(X^5) 及び (X^6) の置換されている脂肪族基の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体 (これらのいずれも 1 から 20 個の炭素原子を有する) ; ハロゲン ; 又は、水素である。

【0055】

この態様では、第 2 メタロセン化合物は、第 1 メタロセンのジルコニウム化合物のハフニウムアナログである。

【0056】

別の態様において、第 2 メタロセン化合物は次の式を有し、



式中、それぞれの場合に R^1 は独立に、1 から 20 個の炭素原子を有する線状又は分岐状の脂肪族基であり。 X^{11} は独立に、F、Cl、Br、I、OMe、OEt、O-n-Pr、O-i-Pr、O-n-Bu、O-t-Bu、NMe₂、又は NEt₂ である。

【0057】

本発明のさらに別の態様は、式 ($\eta^5 - C_5H_4R^1$)₂HfCl₂ を有する第 2 メタロセン化合物を含む触媒組成物であり、式中、それぞれの場合に R^1 は独立に、1 から 20 個の炭素原子を有する線状又は分岐状の脂肪族基である。

【0058】

さらに別の態様において、例えば、本発明の触媒組成物は、($\eta^5 - C_5H_4Me$)₂HfCl₂、($\eta^5 - C_5H_4Et$)₂HfCl₂、($\eta^5 - C_5H_4^nPr$)₂HfCl₂、($\eta^5 - C_5H_4^iPr$)₂HfCl₂、($\eta^5 - C_5H_4^nBu$)₂HfCl₂、($\eta^5 - C_5H_4^iBu$)₂HfCl₂、($\eta^5 - C_5H_4^sBu$)₂HfCl₂、($\eta^5 - C_5H_4^tBu$)₂HfCl₂、などを含む第 2 メタロセン化合物を含む。

【0059】

本発明の別の態様は、例えば、式 ($\eta^5 - C_5H_4^nBu$)₂HfCl₂ を有する第 2 メタロセン化合物である。

【 0 0 6 0 】

このタイプの第2メタロセン化合物において、 η^5 -シクロペンタジエニル型配位子の両方が同じである必要はない。したがって、このタイプの第2メタロセン化合物は、2つの η^5 -シクロペンタジエニル型配位子（一置換されているシクロペンタジエニル、一置換されているインデニル、一置換されているフルオレニル、又は一置換されているこれらの部分飽和アナログを含む）の任意の組合せを含むことができる。部分飽和アナログという用語は、部分飽和インデニル及びフルオレニル（これらに限らないが、テトラヒドロインデニル、テトラヒドロフルオレニル、及びオクタヒドロフルオレニルを含む）のような配位子を表す。したがって、第1メタロセン化合物は、一置換テトラヒドロインデニル、一置換テトラヒドロフルオレニル、又は一置換オクタヒドロフルオレニルを含むことができる。

10

【 0 0 6 1 】

さらに、 η^5 -シクロペンタジエニル型配位子の両方が一置換されているシクロペンタジエニルであるか、両方が一置換されているインデニルであるか、両方が一置換されているフルオレニルである、などの場合でさえ、 η^5 -シクロペンタジエニル型配位子の両方が同じ脂肪族基により一置換されている必要はない。したがって、第2メタロセン化合物（ X^5 ）（ X^6 ）（ X^7 ）（ X^8 ）Hfの（ X^5 ）及び（ X^6 ）が両方とも一置換されているシクロペンタジエニルである場合でさえ、脂肪族置換基が同じである必要はない。この態様では、例えば、（ η^5 -C₅H₄ⁿBu）₂HfCl₂及び（ η^5 -C₅H₄ⁿBu）（ η^5 -C₅H₄Me）HfCl₂は、第2メタロセン化合物として使用できる化合物の例となる。

20

【 0 0 6 2 】

置換基

本発明の一態様において、メタロセン化合物は、（ X^3 ）、（ X^4 ）、（ X^7 ）、又は（ X^8 ）配位子のように金属自体に結合した化学的部分、或いは分子の別の部分に結合した化学的部分（例えば、 η^5 -シクロペンタジエニル型配位子に結合した脂肪族部分の置換基、2つの η^5 -シクロペンタジエニル型配位子を連結する架橋基の置換基など）を含めて、様々な置換基を含むことができる。

【 0 0 6 3 】

この態様では、例えば、（ X^3 ）；（ X^4 ）；（ X^7 ）；（ X^8 ）；（ X^1 ）、（ X^2 ）、（ X^5 ）、及び（ X^6 ）の置換されている脂肪族基の任意の置換基；（ X^5 ）及び（ X^6 ）上の任意の置換基；並びに、（ X^5 ）と（ X^6 ）を連結する置換されている架橋基の任意の置換基は独立に、通常（以下の基が触媒組成物の活性を失わせるのでない限り）、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の1つは1から20個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素である。さらに、この記載は、これらの部分の置換、非置換、分岐状、線状又はヘテロ原子置換類似体を含むことができる。

30

【 0 0 6 4 】

さらに、可能な置換基のこのリストは、ベンジルのように、これらの分類の2つ以上によって特徴付けることができる置換基を含む。このリストはまた水素を含むので、置換インデニル及び置換フルオレニルという表記には、部分飽和インデニル及びフルオレニル（これらに限らないが、テトラヒドロインデニル、テトラヒドロフルオレニル、及びオクタヒドロフルオレニルを含む）が含まれる。

40

【 0 0 6 5 】

これらの置換基の各々の例は、これらに限らないが、以下の基を含む。下に記載される各々の例では、そうではないと指示されなければ、Rは独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、これらの任意の組合せ、これらの任意の置換誘導体（これらに限らないが、ハロゲン-、アルコキシド-、又はアミド-置換誘導体を含む）（これらの任意の1つは1から

50

20個の炭素原子を有する) ; 又は、水素である。これらの基にやはり含まれるのは、任意の置換されていない、分岐状又は線状のこれらのアナログである。

【0066】

それぞれの場合において、脂肪族基の例には、これらに限らないが、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アルカジエニル基、環式基などが含まれ、置換されている、置換されていない、分岐状の、また線状のこれらのアナログ又は誘導体の全てが含まれる(それぞれの場合に、1から20個の炭素原子を有する)。このように、脂肪族基には、これらに限らないが、パラフィン及びアルケニルのようなヒドロカルビルが含まれる。例えば、本発明において使用される脂肪族基には、メチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、*sec*-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、ペプチル、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、ブテニルなどが含まれる。

10

【0067】

それぞれの場合において、芳香族基の例には、これらに限らないが、フェニル、ナフチル、アントラセニルなどが含まれ、これらの置換誘導体も含まれる(それぞれの場合に、6から25個の炭素原子を有する)。芳香族化合物の置換誘導体には、これらに限らないが、トリル、キシリル、メシチルなどが含まれ、これらの任意のヘテロ原子置換誘導体も含まれる。

【0068】

それぞれの場合において、環式基の例には、これらに限らないが、シクロパラフィン、シクロオレフィン、シクロアセチレン、アレーン(例えばフェニル)、2環式基などが含まれ、これらの置換誘導体も含まれる(それぞれの場合に、3から20個の炭素原子を有する)。したがって、フラニルのようなヘテロ原子置換環式基は環式基に含まれる。

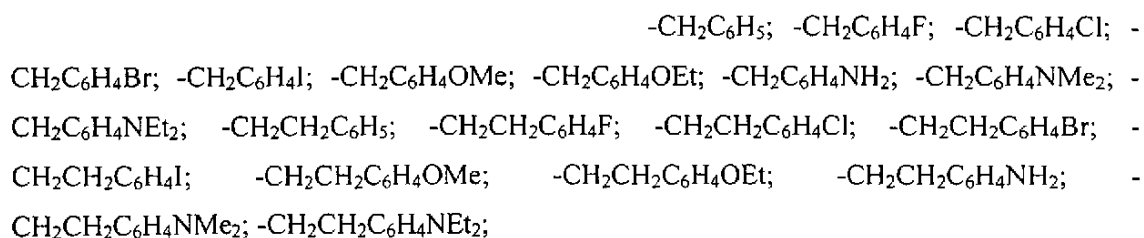
20

【0069】

それぞれの場合において、脂肪族基及び環式基は、脂肪族部分と環式部分を含む基であり、これらの基の例には、これらに限らないが、 $-(CH_2)_m C_6 H_q R_{5-q}$ (式中、*m*は1から10の整数であり、*q*は1から5の整数である(両端の数を含む)) ; $-(CH_2)_m C_6 H_q R_{11-q}$ (式中、*m*は1から10の整数であり、*q*は1から11の整数である(両端の数を含む)) ; 及び、 $-(CH_2)_m C_5 H_q R_{9-q}$ (式中、*m*は1から10の整数であり、*q*は1から9の整数である(両端の数を含む))のような基が含まれる。それぞれの場合において、上で定義されたように、*R*は独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、これらの任意の組合せ、これらの任意の置換誘導体(これらに限らないが、ハロゲン-、アルコキシド-、又はアミド-置換誘導体が含まれる)(これらの任意の1つは1から20個の炭素原子を有する) ; 又は、水素である。一態様において、脂肪族基及び環式基には、これらに限らないが、以下の基及びこれらの任意の位置異性体、並びにこれらの任意の置換誘導体が含まれる。

30

【化1】



40

【0070】

それぞれの場合において、ハロゲンの例には、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素が含まれる。

【0071】

それぞれの場合において、酸素基は酸素含有基であり、これらの基の例には、これらに

50

限らないが、アルコキシ又はアリーロキシ基 ($-OR$)、 $-OC(O)R$ 、 $-OC(O)H$ 、 $-OSiR_3$ 、 $-OPR_2$ 、 $-OAlR_2$ などが含まれ(これらの置換誘導体も含まれる)、式中、それぞれの場合に R は、1 から 20 個の炭素原子を有する、アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、置換アルキル、置換アリール、又は置換アラルキルである。アルコキシ又はアリーロキシ基 ($-OR$) の例には、これらに限らないが、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、フェノキシ、置換フェノキシなどが含まれる。

【0072】

それぞれの場合において、硫黄基は硫黄含有基であり、これらの基の例には、これらに限らないが、 $-SR$ 、 $-OSO_2R$ 、 $-OSO_2OR$ 、 $-SCN$ 、 $-SO_2R$ などが含まれ(これらの置換誘導体も含まれる)、式中、それぞれの場合に R は、1 から 20 個の炭素原子を有する、アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、置換アルキル、置換アリール、又は置換アラルキルである。

10

【0073】

それぞれの場合において、窒素基は窒素含有基であり、これらの基には、これらに限らないが、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NR_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-N_3$ などが含まれ(これらの置換誘導体も含まれる)、式中、それぞれの場合に R は、1 から 20 個の炭素原子を有する、アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、置換アルキル、置換アリール、又は置換アラルキルである。

【0074】

20

それぞれの場合において、リン基はリン含有基であり、これらの基には、これらに限らないが、 $-PH_2$ 、 $-PHR$ 、 $-PR_2$ 、 $-P(O)R_2$ 、 $-P(OR)_2$ 、 $-P(O)(OR)_2$ などが含まれ(これらの置換誘導体も含まれる)、式中、それぞれの場合に R は、1 から 20 個の炭素原子を有する、アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、置換アルキル、置換アリール、又は置換アラルキルである。

【0075】

それぞれの場合において、ヒ素基はヒ素含有基であり、これらの基には、これらに限らないが、 $-AsHR$ 、 $-AsR_2$ 、 $-As(O)R_2$ 、 $-As(OR)_2$ 、 $-As(O)(OR)_2$ などが含まれ(これらの置換誘導体も含まれる)、式中、それぞれの場合に R は、1 から 20 個の炭素原子を有する、アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、置換アルキル、置換アリール、又は置換アラルキルである。

30

【0076】

それぞれの場合において、炭素基は炭素含有基であり、これらの基には、これらに限らないが、ハロゲン化アルキル基(1 から 20 個の炭素原子を有するハロゲン置換アルキル基が含まれる)、1 から 20 個の炭素原子を有するアラルキル基、 $-C(O)H$ 、 $-C(O)R$ 、 $-C(O)OR$ 、シアノ、 $-C(NR)H$ 、 $-C(NR)R$ 、 $-C(NR)OR$ などが含まれ(これらの置換誘導体も含まれる)、式中、それぞれの場合に R は、1 から 20 個の炭素原子を有する、アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、置換アルキル、置換アリール、又は置換アラルキルである。

【0077】

40

それぞれの場合において、ケイ素基はケイ素含有基であり、これらの基には、これらに限らないが、シリル基(例えば、アルキルシリル基、アリールシリル基、アリールアルキルシリル基)、シロキシ基などが含まれ、それぞれの場合に、これらの基は 1 から 20 個の炭素原子を有する。例えば、ケイ素基には、トリメチルシリル及びフェニルオクチルシリル基が含まれる。

【0078】

それぞれの場合において、ゲルマニウム基はゲルマニウム含有基であり、これらの基には、これらに限らないが、ゲルミル(*germyl*)基(例えば、アルキルゲルミル基、アリールゲルミル基、アリールアルキルゲルミル基)、ゲルミルオキシ基などが含まれ、それぞれの場合に、これらの基は 1 から 20 個の炭素原子を有する。

50

【0079】

それぞれの場合において、スズ基はスズ含有基であり、これらの基には、これらに限らないが、スタニル基（例えば、アルキルスタニル基、アリールスタニル基、アリールアルキルスタニル基）、スタノキシ（又は「スタニルオキシ」）基などが含まれ、それぞれの場合に、これらの基は1から20個の炭素原子を有する。したがって、スズ基には、これに限らないが、スタノキシ基が含まれる。

【0080】

それぞれの場合において、鉛基は鉛含有基であり、これらの基には、これらに限らないが、アルキル鉛基、アリール鉛基、アリールアルキル鉛基などが含まれ、それぞれの場合に、これらの基は1から20個の炭素原子を有する。

10

【0081】

それぞれの場合において、ホウ素基はホウ素含有基であり、これらの基には、これらに限らないが、 $-BR_2$ 、 $-BX_2$ 、 $-BRX$ などが含まれ、式中、Xは1価の陰イオン性の基（例えば、ハロゲン、ヒドリド、アルコキシド、アルキルチオラートなど）であり、それぞれの場合にRは、1から20個の炭素原子を有する、アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、置換アルキル、置換アリール、又は置換アラルキルである。

【0082】

それぞれの場合において、アルミニウム基はアルミニウム含有基であり、これらの基には、これらに限らないが、 $-AlR_2$ 、 $-AlX_2$ 、 $-AlRX$ が含まれ、式中、Xは1価の陰イオン性の基（例えば、ハロゲン、ヒドリド、アルコキシド、アルキルチオラートなど）であり、それぞれの場合にRは、1から20個の炭素原子を有する、アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、置換アルキル、置換アリール、又は置換アラルキルである。

20

【0083】

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、及び置換ボラタベンゼン（boratabenzene）の置換基として使用できる無機基の例には、それぞれの場合において、これらに限らないが、 $-SO_2X$ 、 $-OAlX_2$ 、 $-OSiX_3$ 、 $-OPX_2$ 、 $-SX$ 、 $-OSO_2X$ 、 $-AsX_2$ 、 $-As(O)X_2$ 、 $-PX_2$ などが含まれ、式中、Xは1価の陰イオン性の基（例えば、ハロゲン、ヒドリド、アミド、アルコキシド、アルキルチオラートなど）であり、任意のアルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、置換アルキル、置換アリール、又は置換アラルキル基は、或いはこれらの配位子上の置換基も、1から20個の炭素原子を有する。

30

【0084】

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の置換基として使用できる有機金属基の例には、それぞれの場合において、これらに限らないが、有機ホウ素基、有機アルミニウム基、有機ガリウム基、有機ケイ素基、有機ゲルマニウム基、有機スズ基、有機鉛基、有機遷移金属基などが含まれ、これらの基は1から20個の炭素原子を有する。

【0085】

本発明において使用できるメタロセン化合物を調製するための多数の調製方法が報告されている。例えば、米国特許第4939217号、米国特許第5191132号、米国特許第5210352号、米国特許第5347026号、米国特許第5399636号、米国特許第5401817号、米国特許第5420320号、米国特許第5436305号、米国特許第5451649号、米国特許第5480848号、米国特許第5496781号、米国特許第5498581号、米国特許第5541272号、米国特許第5554795号、米国特許第5563284号、米国特許第5565592号、米国特許第5571880号、米国特許第5594078号、米国特許第5631203号、米国特許第5631335号、米国特許第5654454号、米国特許第5668230号、米国特許第5705579号、及び米国特許第6509427号は、このような方法を記載しており、これらの各々は参照を通じて全体として本明細書に組み込まれる。さらに、次の専

40

50

門書もまた本発明のメタロセン化合物の調製方法を記載している：W a i l e s , P . C . , C o u t t s , R . S . P . , W e i g o l d , H . の「チタン、ジルコニウム、及びハフニウムの有機金属化学 (O r g a n o m e t a l l i c C h e m i s t r y o f T i t a n i u m , Z i r o n i u m , a n d H a f n i u m) 」 (A c a d e m i c 、 ニューヨーク、 1 9 7 4) 中の記述、C a r d i n , D . J . , L a p p e r t , M . F . , 及びR a s t o n , C . L . の「有機ジルコニウム及び有機ハフニウム化合物の化学 (C h e m i s t r y o f O r g a n o - Z i r c o n i u m a n d - H a f n i u m C o m p o u n d s) 」 (H a l s t e a d P r e s s 、 ニューヨーク、 1 9 8 6) 。

【 0 0 8 6 】

10

化学処理された固体酸化物

一態様において、本発明は、第 1 メタロセン化合物、第 2 メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも 1 種、及び有機アルミニウム化合物の少なくとも 1 種を含む触媒組成物を包含する。別の態様において、本発明は、酸性活性化剤 - 担体としての役目を果たし、また、通常、有機アルミニウム化合物と組み合わせて使用される、化学処理された固体酸化物を含む触媒組成物を包含する。

【 0 0 8 7 】

本発明の一態様において、触媒組成物は、電子吸引アニオンの少なくとも 1 種により処理された固体酸化物の少なくとも 1 種を含む化学処理固体酸化物の少なくとも 1 種を含むことができ、この固体酸化物は、大きな表面積により特徴付けられるどのような酸化物も含むことができ、電子吸引アニオンは、電子吸引アニオンの少なくとも 1 種により処理されていない固体酸化物に比べて、固体酸化物の酸性を強めるどのようなアニオンも含むことができる。

20

【 0 0 8 8 】

本発明の別の態様において、触媒組成物は、電子吸引アニオンより処理された固体酸化物を含む、化学処理された固体酸化物を含み、

この固体酸化物は、シリカ、アルミナ、シリカ - アルミナ、リン酸アルミニウム、ヘテロポリタングステン酸塩、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ボリア、酸化亜鉛、これらの混合酸化物、又はこれらの混合物であり；

電子吸引アニオンは、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、リン酸イオン、トリフラートイオン、硫酸水素イオン、硫酸イオン、フルオロリン酸イオン、フルオロ硫酸イオン、又はこれらの任意の組合せである。別の態様において、例えば、化学処理された固体酸化物は、フッ素化アルミナ、塩素化アルミナ、臭素化アルミナ、硫酸化アルミナ、フッ素化シリカ - アルミナ、塩素化シリカ - アルミナ、臭素化シリカ - アルミナ、硫酸化シリカ - アルミナ、フッ素化シリカ - ジルコニア、塩素化シリカ - ジルコニア、臭素化シリカ - ジルコニア、硫酸化シリカ - ジルコニア、又はこれらの任意の組合せであることができる。加えて、さらに別の態様において、化学処理された固体酸化物は、亜鉛、ニッケル、バナジウム、銀、銅、ガリウム、スズ、タングステン、モリブデン、又はこれらの任意の組合せを含む金属又は金属イオンをさらに含むことができる。

30

【 0 0 8 9 】

40

化学処理された固体酸化物は通常、固体酸化物化合物の少なくとも 1 種と電子吸引アニオン源の少なくとも 1 種との接触生成物を含む。一態様において、固体酸化物化合物は無機酸化物を含む。固体酸化物化合物は、電子吸引アニオン源と接触する前に焼成されている必要はない。接触生成物は、固体酸化物化合物が電子吸引アニオン源と接触している間、又はその後で焼成され得る。この態様では、固体酸化物化合物は焼成されても、焼成されなくてもよい。別の態様において、活性化剤 - 担体は、焼成された固体酸化物化合物の少なくとも 1 種と電子吸引アニオン源の少なくとも 1 種との接触生成物を含む。

【 0 0 9 0 】

化学処理された固体酸化物 (活性化剤 - 担体とも呼ばれる) は、対応する未処理の固体酸化物化合物に比べて強い酸性を示す。化学処理された固体酸化物はまた、対応する未処

50

理固体酸化物に比べると、触媒活性化剤としても機能する。化学処理された固体酸化物は助触媒がなくてもメタロセンを活性化するが、触媒組成物から助触媒を除く必要はない。活性化剤 - 担体の活性化機能は、対応する未処理固体酸化物を含む触媒組成物に比べて、全体としての触媒組成物の活性向上により明らかである。しかし、化学処理された固体酸化物は、有機アルミニウム化合物、アルミノキサン、有機ホウ素化合物、又はイオン化イオン性化合物が存在しなくても、活性化剤として機能できると考えられている。別の言い方をすると、重合は、このような有機アルミニウム化合物、アルミノキサン、有機ホウ素化合物、又はイオン化イオン性化合物が存在しなくても、或いは実質的に存在しなくても実施できる。

【0091】

一態様において、本発明の化学処理された固体酸化物は、電子吸引成分により化学処理され、金属により任意選択で処理された、固体無機酸化物材料、混合酸化物材料、又は無機酸化物材料の組合せを含む。こうして、本発明の固体酸化物は、アルミナ、その「混合酸化物」化合物（例えば、シリカ - アルミナ）、並びにこれらの組合せ及び混合物を含む。シリカ - アルミナのような混合酸化物化合物は、酸素と化合して固体酸化物化合物を生成した2種以上の金属を有する、単一又は複数の化学相であってよく、本発明により包含される。

【0092】

本発明の一態様において、化学処理された固体酸化物は、亜鉛、ニッケル、バナジウム、チタン、銀、銅、ガリウム、スズ、タングステン、モリブデン又はこれらの任意の組合せを含む金属又は金属イオンをさらに含む。金属又は金属イオンをさらに含む化学処理された固体酸化物には、これらに限らないが、亜鉛含浸塩素化アルミナ、チタン含浸フッ素化アルミナ、亜鉛含浸フッ素化アルミナ、亜鉛含浸塩素化シリカ - アルミナ、亜鉛含浸フッ素化シリカ - アルミナ、亜鉛含浸硫酸化アルミナ、塩素化アルミン酸亜鉛、フッ素化アルミン酸亜鉛、硫酸化アルミン酸亜鉛、又はこれらの任意の組合せが含まれる。

【0093】

別の態様において、本発明の化学処理された固体酸化物は、ルイス酸又はブレンステッド酸の性質を示す、多孔度の比較的大きい固体酸化物を含む。固体酸化物は電子吸引成分（典型的には電子吸引アニオン）により化学処理されて活性化剤 - 担体を生成する。電子吸引成分による固体酸化物の処理は酸化物の酸性を増す、又は強めると考えられているが、この説に拘束されるものではない。こうして、一態様において、活性化剤 - 担体は、未処理固体酸化物のルイス酸又はブレンステッド酸強度より通常大きいルイス酸性又はブレンステッド酸性を示す、或いは、活性化剤 - 担体には未処理固体酸化物より多くの数の酸性サイトがある、或いはこれらの両方である。化学処理された又は未処理固体酸化物の酸性を定量化する1つの方法は、処理された又は未処理酸化物の重合活性を酸触媒反応の下で比較することによるものである。

【0094】

一態様において、化学処理された固体酸化物は、酸素と、周期表の2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、又は15族からの少なくとも1種の元素とを含むか、或いは、酸素と、ランタニド又はアクチニドの元素からの少なくとも1種の元素とを含む、固体無機酸化物を含む（参照：「Hawleyの縮約化学辞典（Hawley's Condensed Chemical Dictionary）」（11版、John Wiley & Sons、1995）、Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., 及びBochmann, M.の「最新無機化学（Advanced Inorganic Chemistry）」（6版、Wiley-Interscience、1999））。別の態様において、例えば、無機酸化物は、酸素と、Al、B、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、La、Mn、Mo、Ni、Sb、Si、Sn、Sr、Th、Ti、V、W、P、Y、Zn又はZrからの少なくとも1種の元素とを含む。

【0095】

本発明の化学処理固体酸化物として使用できる固体酸化物材料又は化合物の適切な例には、これらに限らないが、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 BeO 、 Bi_2O_3 、 CdO 、 Co_3O_4 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 Ga_2O_3 、 La_2O_3 、 Mn_2O_3 、 MoO_3 、 NiO 、 P_2O_5 、 Sb_2O_5 、 SiO_2 、 SnO_2 、 SrO 、 ThO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 などが含まれ、これらの混合酸化物、及びこれらの組合せも含まれる。本発明の活性化剤 - 担体として使用できる混合酸化物の例には、これらに限らないが、シリカ - アルミナ、シリカ - チタニア、シリカ - ジルコニア、ゼオライト、多種の粘土鉱物、アルミナ - チタニア、アルミナ - ジルコニア、亜鉛 - アルミン酸塩などが含まれる。

【0096】

本発明の一態様において、固体酸化物材料は、それを電子吸引成分（通常は電子吸引アニオン源）の少なくとも１種と接触させることにより化学処理される。さらに、任意選択で、固体酸化物材料は金属イオンにより化学処理され、次に焼成されて、金属を含有する又は金属を含浸させた化学処理固体酸化物を生成する。別法として、固体酸化物材料と電子吸引アニオン源は、接触させられ、同時に焼成される。酸化物を電子吸引成分（通常は電子吸引アニオンの塩又は酸）と接触させる方法には、これらに限らないが、ゲル化、共ゲル化、１つの成分の他方への含浸などが含まれる。一態様において、例えば、いずれかの接触法の後で、酸化物化合物、電子吸引アニオン、及び任意選択の金属イオンを接触させた混合物が焼成される。

【0097】

酸化物を処理するために使用される電子吸引成分は、処理により固体酸化物のルイス酸性又はブレンステッド酸性を強める任意の成分である。一態様において、電子吸引成分は、塩、酸、又は、他の化合物（例えば、そのアニオン源又は前駆体としての役目を果たし得る揮発性有機化合物）に由来する電子吸引アニオンである。電子吸引アニオンの例には、これらに限らないが、硫酸イオン、硫酸水素イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、フルオロ硫酸イオン、フルオロホウ酸イオン、リン酸イオン、フルオロリン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、トリフラートイオン、フルオロジルコン酸イオン、フルオロチタン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、トリフラートイオンなどが含まれ、これらの混合物及び組合せも含まれる。さらに、これらの電子吸引アニオン源としての役目を果たす他のイオン性又は非イオン性化合物もまた本発明において使用できる。

【0098】

電子吸引成分が電子吸引アニオンの塩を含む場合、その塩の対イオン又はカチオンは、焼成の間に、その塩が酸に戻る、又は分解して酸に戻ることを可能にする任意のカチオンであり得る。電子吸引アニオン源として役目を果たし得る特定の塩の適性を決める要因には、これらに限らないが、所望の溶剤における塩の溶解性、カチオンに不利な反応性がないこと、カチオンとアニオンとの間のイオン対形成効果、カチオンにより塩に付与される吸湿性などと、アニオンの熱安定性が含まれる。電子吸引アニオンの塩における適切なカチオンの例には、これらに限らないが、アンモニウムイオン、トリアルキルアンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、テトラアルキルホスホニウムイオン、 H^+ 、 $[\text{H}(\text{OEt})_2]_2^+$ 、などが含まれる。

【0099】

さらに、１種又は複数の様々な電子吸引アニオンの様々な割合の組合せが、活性化剤 - 担体の特定の酸性を所望のレベルに合わせるために使用できる。複数の電子吸引成分の組合せと酸化物材料とは、同時に、或いは個別に、化学処理された固体酸化物の酸性を所望のものにできる任意の順序で接触させられ得る。例えば、本発明の一態様は、２回以上の別個の接触ステップにおいて、２種以上の電子吸引アニオン源化合物を用いる。このように、化学処理された固体酸化物が調製されるこのような方法の一例は次の通りである：選択された１種の固体酸化物、又は複数の酸化物成分の組合せを、第１電子吸引アニオン源化合物に接触させて第１混合物を生成させ、次に、この第１混合物を焼成し、次いで、焼

成後の第1混合物を、第2電子吸引アニオン源化合物に接触させて第2混合物を生成させ、その後、この第2混合物を焼成して、処理された固体酸化物化合物を生成させる。このような方法では、第1及び第2電子吸引アニオン源化合物は、通常、異なる化合物であるが、それらが同じ化合物であってもよい。

【0100】

本発明の一態様において、固体酸化物の活性化剤 - 担体（化学処理された固体酸化物）は、以下を含む方法により製造される：

- 1) 固体酸化物化合物と電子吸引アニオン源化合物の少なくとも1種とを接触させて第1混合物を生成させること；及び
- 2) 第1混合物を焼成して固体酸化物の活性化剤 - 担体を生成させること。

10

【0101】

本発明の別の態様において、固体酸化物の活性化剤 - 担体（化学処理された固体酸化物）は、以下を含む方法により製造される：

- 1) 固体酸化物化合物の少なくとも1種と第1電子吸引アニオン源化合物とを接触させて第1混合物を生成させること；
- 2) 第1混合物を焼成して焼成後の第1混合物を製造すること；
- 3) 焼成後の第1混合物と第2電子吸引アニオン源化合物とを接触させて第2混合物を生成させること；及び
- 4) 第2混合物を焼成して固体酸化物の活性化剤 - 担体を生成させること。こうして、固体酸化物の活性化剤 - 担体は、簡単に、処理された固体酸化物化合物と呼ばれることもある。

20

【0102】

本発明の別の態様は、固体酸化物の少なくとも1種と電子吸引アニオン源化合物の少なくとも1種とを接触させることにより化学処理された固体酸化物を製造又は生成させることであって、この固体酸化物の少なくとも1種は電子吸引アニオン源と接触する前に、その間に、又はその後で焼成され、またアルミノキサン及び有機ホウ素化合物は実質的に存在しない。

【0103】

本発明の一態様において、固体酸化物が一旦処理され乾燥されると、次にそれは焼成される。処理後の固体酸化物の焼成は一般に、大気雰囲気内で、通常は乾燥大気雰囲気内で、200 から 900 の温度で、1分から100時間の間実施される。別の態様において、焼成は、300 から 800 の温度で実施され、別の態様では、焼成は400 から 700 の温度で実施され、さらに別の態様では、焼成は1時間から50時間実施され、別の態様では、焼成は3時間から20時間実施される。さらに別の態様では、焼成は、350 から 550 の温度で、1から10時間実施される。

30

【0104】

さらに、どのようなタイプの適切な大気雰囲気でも焼成の間に使用することができる。一般に、焼成は酸化性雰囲気（例えば空気）内で実施される。別法として、不活性雰囲気（例えば、窒素又はアルゴン）、或いは還元性雰囲気（例えば、水素又は一酸化炭素）を用いてもよい。

40

【0105】

本発明の別の態様において、化学処理された固体酸化物を調製するために使用される固体酸化物成分は、0.1 cc/g を超える細孔容積を有する。別の態様において、固体酸化物成分の細孔容積は、0.5 cc/g を超え、さらに別の態様では、1.0 cc/g を超える。さらに別の態様では、固体酸化物の表面積は100から1000 m²/g である。別の態様において、固体酸化物成分の表面積は200から800 m²/g、さらに別の態様では、250から600 m²/g である。

【0106】

固体酸化材料は、ハロゲン化物イオン源又は硫酸イオン源、或いはアニオンの組合せにより処理され、また金属イオンにより任意選択で処理され、次いで焼成されて、粒子状固

50

体の形態の化学処理固体酸化物となり得る。一態様において、固体酸化材料は硫酸イオン源（硫酸化剤と呼ばれる）、塩化物イオン源（塩素化剤と呼ばれる）、フッ化物イオン源（フッ素化剤と呼ばれる）、又はこれらの組合せにより処理され、焼成されて、固体酸化物活性化剤となる。別の態様において、有用な酸性活性化剤 - 担体には、これらに限らないが、臭素化アルミナ、塩素化アルミナ；フッ素化アルミナ；硫酸化アルミナ；臭素化シリカ - アルミナ；塩素化シリカ - アルミナ；フッ素化シリカ - アルミナ；硫酸化シリカ - アルミナ；臭素化シリカ - ジルコニア；塩素化シリカ - ジルコニア；フッ素化シリカ - ジルコニア；硫酸化シリカ - ジルコニア；ピラー化粘土、例えばピラー化モンモリロナイト（フッ化物イオン、塩化物イオン、又は硫酸イオンにより任意選択で処理される）；リン酸化アルミナ；又は、他のアルミノリン酸塩（硫酸イオン、フッ化物イオン、又は塩化物イオンにより任意選択で処理される）；或いはこれらの任意の組合せが含まれる。さらに、任意選択で、活性化剤 - 担体のいずれも金属イオンにより処理される。

10

【0107】

本発明の一態様において、化学処理された固体酸化物は、粒子状固体の形態のフッ素化固体酸化物を含み、この場合、フッ化物イオン源は、フッ素化剤による処理により酸化物に加えられる。さらに別の態様において、フッ化物イオンは、アルコール（これらに限らないが、これらの揮発性と小さい表面張力のために、1から3個の炭素のアルコールが含まれる）又は水のような適切な溶剤による酸化物スラリーを生成させることにより、酸化物に加えられる。本発明において使用できるフッ素化剤の例には、これらに限らないが、フッ化水素酸（ HF ）、フッ化アンモニウム（ NH_4F ）、酸性フッ化アンモニウム（ $\text{ammonium bifluoride}$ 、 NH_4HF_2 ）、テトラフルオロホウ酸アンモニウム、（ NH_4BF_4 ）、ケイフッ化アンモニウム（ヘキサフルオロケイ酸塩）（ $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ）、ヘキサフルオロリン酸アンモニウム（ NH_4PF_6 ）、これらのアナログ、及びこれらの組合せが含まれる。例えば、酸性フッ化アンモニウム（ NH_4HF_2 ）は、それが使用し易く、またすぐに入手できるので、フッ素化剤として使用される。

20

【0108】

本発明の別の態様において、固体酸化物は焼成ステップの間にフッ素化剤により処理できる。焼成ステップの間に固体酸化物に十分に接触できる如何なるフッ素化剤でも使用できる。例えば、既に記載されたフッ素化剤以外に、揮発性有機フッ素化剤を用いることができる。本発明のこの態様において有用な揮発性有機フッ素化剤の例には、これらに限らないが、フレオン類、ペルフルオロヘキサン、ペルフルオロベンゼン、フルオロメタン、トリフルオロエタノール、及びこれらの組合せが含まれる。気体状フッ化水素又はフッ素自体もまた、焼成中にフッ素化される固体酸化物と共に使用することができる。固体酸化物とフッ素化剤とを接触させる便利な方法の1つは、フッ素化剤を揮発させて、焼成中に固体酸化物を流動化させるのに使用されるガスの流れに入れることである。

30

【0109】

同様に、本発明の別の態様において、化学処理された固体酸化物は、粒子状固体の形態の塩素化固体酸化物を含むことができ、この場合、塩化物イオン源は、塩素化剤による処理により酸化物に加えられる。塩化物イオンを、適切な溶剤で酸化物スラリーを生成させることにより酸化物に加えてもよい。本発明の別の態様において、固体酸化物は焼成中に塩素化剤により処理できる。塩化物イオン源としての役目を果たし、焼成ステップの間に酸化物に十分に接触できる如何なる塩素化剤でも使用できる。例えば、揮発性有機塩素化剤が使用できる。本発明のこの態様において有用な揮発性有機塩素化剤の例には、これらに限らないが、特定のフレオン類、ペルクロロベンゼン、クロロメタン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエタノール、又はこれらの任意の組合せが含まれる。気体状の塩化水素又は塩素自体もまた、焼成中の固体酸化物と共に使用することができる。固体酸化物を塩素化剤に接触させる通常の方法の1つは、フッ素化剤を揮発させて、焼成中に固体酸化物を流動化させるのに使用されるガスの流れに入れることである。

40

【0110】

一態様において、固体酸化物を焼成する前に存在するフッ化物イオン又は塩化物イオン

50

の量は通常、2から50重量%である（重量パーセントは焼成前の固体酸化物、例えばシリカ-アルミナの重量に対するものである）。別の態様において、固体酸化物を焼成する前に存在するフッ化物イオン又は塩化物イオンの量は3から25重量%であり、別の態様では4から20重量%である。一旦ハロゲン化物イオンを含浸させたら、ハロゲン化物イオンを付けた酸化物は、当技術分野において知られている任意の方法（これらに限らないが、吸引濾過とその後の蒸発、真空下における乾燥、スプレードライなどが含まれる）により乾燥できるが、含浸後の固体酸化物を乾燥させることなく、直ちに焼成ステップを開始することも可能である。

【0111】

処理されたシリカ-アルミナを調製するために使用されるシリカ-アルミナは、0.5 g/ccを超える細孔容積を有することができる。一態様において細孔容積は0.8 g/ccを超え、別の態様では、細孔容積は1.0 cc/gを超える。さらに、シリカ-アルミナは、100 m²/gを超える表面積を有することができる。一態様において、表面積は250 m²/gを超え、別の態様において、表面積は350 m²/gを超える。通常、本発明でのシリカ-アルミナのアルミナ含量は5から95%である。一態様において、シリカ-アルミナのアルミナ含量は5から50%であり、別の態様において、シリカ-アルミナのアルミナ含量は8から30重量%のアルミナである。さらに別の態様において、固体酸化物成分はシリカなしのアルミナを含むことができ、別の態様では、固体酸化物成分はアルミナなしのシリカを含むことができる。

【0112】

硫酸化固体酸化物は、粒子状固体の形態で、硫酸イオンと固体酸化物成分（例えば、アルミナ又はシリカ-アルミナ）とを含む。任意選択で、硫酸化酸化物は金属イオンでさらに処理され、その結果、焼成された硫酸化酸化物は金属を含む。一態様において、硫酸化固体酸化物は硫酸イオンとアルミナを含む。本発明の一態様において、硫酸化アルミナは、アルミナを硫酸イオン源（例えば、これらに限らないが、硫酸、又は硫酸アンモニウムのような硫酸塩）により処理する方法によって生成する。一態様において、この方法は、アルコール又は水のような適切な溶剤によるアルミナのスラリーを生成させることにより実施され、この際には、所望の濃度となる硫酸化剤が加えられる。適切な有機溶剤には、これらに限らないが、これらの揮発性と小さい表面張力のために、1から3個の炭素のアルコールが含まれる。

【0113】

本発明の一態様において、焼成前に存在する硫酸イオンの量は通常、100重量部の固体酸化物に対して、0.5重量部から100重量部の硫酸イオンである。別の態様において、焼成前に存在する硫酸イオンの量は通常、100重量部の固体酸化物に対して、1重量部から50重量部の硫酸イオンであり、さらに別の態様では、100重量部の固体酸化物に対して、5重量部から30重量部の硫酸イオンである。これらの重量比は焼成前の固体酸化物の重量に対するものである。一旦硫酸イオンを含浸させたら、硫酸イオンを付けた酸化物は、当技術分野において知られている任意の方法（これらに限らないが、吸引濾過とその後の蒸発、真空下における乾燥、スプレードライなどが含まれる）により乾燥できるが、直ちに焼成ステップを開始することも可能である。

【0114】

ハロゲン化物イオン又は硫酸イオンのような電子吸引成分により処理されることに加えて、任意選択で、本発明の固体無機酸化物は、金属源（これには金属塩又は金属含有化合物が含まれる）により任意選択で処理されてもよい。本発明の一態様において、これらの金属源化合物は、溶液状で固体酸化物に加えられるか、又は含浸され、次に、焼成により担持された金属に変換される。このように、一態様において、固体無機酸化物は、亜鉛、チタン、ニッケル、バナジウム、銀、銅、ガリウム、スズ、タンゲステン、モリブデン、又はこれらの組合せを含む金属をさらに含むことができる。例えば、亜鉛は良好な触媒活性を付与し低コストであるため、固体酸化物への含浸に用いられる。固体酸化物が電子吸引アニオンにより処理される前に、その後で、又はそれと同時に、固体酸化物は金属塩又

は金属含有化合物により処理され得る。

【0115】

さらに、固体酸化物に金属を含浸させる如何なる方法でも用いることができる。酸化物と金属源（通常、塩又は金属含有化合物である）とを接触させる方法には、これらに限らないが、ゲル化、共ゲル化、一方の化合物の他方への含浸などが含まれる。任意の接触方法に従った後、酸化物化合物、電子吸引アニオン、及び金属イオンが接触した後の混合物は通常焼成される。別法として、固体酸化物材料、電子吸引アニオン源、及び金属塩又は金属含有化合物は、接触させられ、同時に焼成される。

【0116】

別の態様において、第1メタロセン化合物、第2メタロセン化合物、又はこれらの組合せは、オレフィンモノマー及び有機アルミニウム化合物と、第1の期間に予め接触させられ、その後、この混合物は化学処理された固体酸化物と接触させられる。第1メタロセン化合物、第2メタロセン化合物、又はこれらの組合せ、オレフィンモノマー、有機アルミニウム化合物が予め接触させられた混合物が、化学処理された固体酸化物と一旦接触させられると、化学処理された固体酸化物をさらに含むこの組成物は、「後接触混合物」と呼ばれる。この後接触混合物は、重合過程が実施される反応器に充填される前の第2の期間、ずっと接触したままにされ得る。

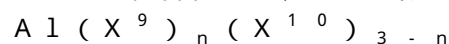
【0117】

本発明において用いることができる固体酸化物の活性化剤 - 担体を調製する様々な方法が報告されている。例えば、米国特許第6107230号、米国特許第6165929号、米国特許第6294494号、米国特許第6300271号、米国特許第6316553号、米国特許第6355594号、米国特許第6376415号、米国特許第6391816号、米国特許第6395666号、米国特許第6524987号、及び米国特許第6548441号は、このような方法を記載しており、これらの各々は参照を通じて全体として本明細書に組み込まれる。

【0118】

有機アルミニウム化合物

一態様において、本発明は、第1メタロセン化合物、第2メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも1種、及び有機アルミニウム化合物の少なくとも1種を含む触媒組成物を包含する。この態様において、例えば、本発明において使用できる有機アルミニウム化合物には、これに限らないが、次の式の化合物が含まれる：



式中、 (X^9) は、1から20個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり； (X^{10}) は、アルコキシド又はアリーロキシド（これらの任意の1つは1から20個の炭素原子を有する）、ハロゲン、又はヒドリドであり； n は1から3の数（両端の数を含む）である。一態様において、 (X^9) は、1から10個の炭素原子を有するアルキルである。 (X^9) 部分の例には、これらに限らないが、エチル、プロピル、 n -ブチル、sec-ブチル、イソブチル、ヘキシルなどが含まれる。別の態様において、 (X^{10}) は独立に、フルオロ又はクロロである。さらに別の態様では、 (X^{10}) はクロロである。

【0119】

式、 $Al(X^9)_n(X^{10})_{3-n}$ において、 n は1から3の数（両端の数を含む）であり、通常、 n は3である。 n の値は整数に限定されないため、この式はセスキハライド化合物又は他の有機アルミニウムクラスター化合物を含む。

【0120】

別の態様において、本発明において使用できる有機アルミニウム化合物の例には、これらに限らないが、トリアルキルアルミニウム化合物、ジアルキルアルミニウムハライド化合物、ジアルキルアルミニウムアルコキシド化合物、ジアルキルアルミニウムヒドリド化合物、及びこれらの組合せが含まれる。本発明において有用な有機アルミニウム化合物の具体例には、これらに限らないが、トリメチルアルミニウム（TMA）、トリエチルアルミニウム（TEA）、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

10

20

30

40

50

リブチルアルミニウム、ジ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、及びジエチルアルミニウムクロリドが含まれる。

【 0 1 2 1 】

一態様において、本発明は、アンサ - メタロセンと有機アルミニウム化合物の少なくとも 1 種及びオレフィンモノマーとを前接触させて、前接触混合物を生成させ、その後、この前接触混合物と固体酸化物の活性化剤 - 担体とを接触させて活性触媒を生成させることを含む。触媒組成物がこの様にして調製される際には、必ずしもそうではないが、通常、有機アルミニウム化合物の一部が前接触混合物に加えられ、前接触混合物が固体酸化物活性化剤と接触させられる際に、有機アルミニウム化合物の別の一部が調製される後接触混合物に加えられる。しかし、前接触ステップ又は後接触ステップのいずれかにおいて、有機アルミニウム化合物の全てを、触媒を調製するために使用してもよい。別法として、触媒成分の全てを単一のステップにおいて接触させてもよい。

10

【 0 1 2 2 】

さらに、2 種以上の有機アルミニウム化合物を、前接触ステップ又は接触後ステップのいずれかにおいて用いてもよい。有機アルミニウム化合物が複数のステップにおいて加えられる場合、本明細書において開示されている、有機アルミニウム化合物の量は、前接触混合物及び後接触混合物の両方で使用される有機アルミニウム化合物と、もしあれば重合反応器に加えられる任意の追加の有機アルミニウム化合物との全量を含む。このように、有機アルミニウム化合物の全量は、1 種の有機アルミニウム化合物が使用されるか、又は 2 種以上の有機アルミニウム化合物が使用されるかどうかに関係なく、開示されている。別の態様において、トリエチルアルミニウム (TEA) 又はトリイソブチルアルミニウムが、本発明において使用される典型的な有機アルミニウム化合物である。

20

【 0 1 2 3 】

任意選択のアルミノキサン共触媒

一態様において、本発明は、第 1 メタロセン化合物、第 2 メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも 1 種、及び有機アルミニウム化合物の少なくとも 1 種を含む触媒組成物を包含する。別の態様において、本発明は、これら他の成分に加えて、任意選択のアルミノキサン共触媒を含む触媒組成物を提供する。

【 0 1 2 4 】

アルミノキサンはまた、ポリ (ヒドロカルビルアルミニウムオキシド) 又は有機アルミノキサンとも呼ばれる。他の触媒成分は通常、飽和炭化水素化合物溶剤中でアルミノキサンに接触させられるが、活性化ステップの反応物、中間体、及び生成物に対して実質的に不活性である如何なる溶剤も使用できる。この様にして生成される触媒組成物は、当業者に知られている方法 (これに限らないが、濾過) より捕集されるか、或いは、触媒組成物は、単離されることなく、重合反応器に導入され得る。

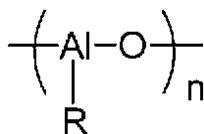
30

【 0 1 2 5 】

本発明のアルミノキサン化合物はオリゴマーのアルミニウム化合物であって、このアルミノキサン化合物は、線状構造、環状、又はかご形の構造を、或いは典型的には、3 種の全ての混合体を含むことができる。次の式を有する環状アルミノキサン化合物：

【 化 2 】

40

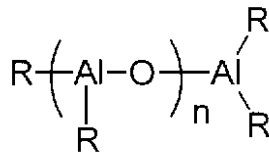


(式中、R は、1 から 10 個の炭素原子を有する線状又は分岐状のアルキルであり、n は 3 から 10 の整数である) は、本発明に包含される。ここに示されている (Al R O)_n 部分はまた線状アルミノキサンの繰返し単位も構成する。こうして、次の式を有する線状

50

アルミノキサン：

【化 3】



(式中、Rは、1から10個の炭素原子を有する線状又は分岐状のアルキルであり、nは1から50の整数である)もまた本発明に包含される。

【0126】

さらに、アルミノキサンはまた、式、 $\text{R}^t_{5m+\alpha} \text{R}^b_{m-a} \text{Al}_{4m} \text{O}_{3m}$ のかご形の構造をもっていてよく、式中、mは3又は4であり、 $\alpha = n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$ ($n_{\text{Al}(3)}$ は配位数3のアルミニウム原子数であり、 $n_{\text{O}(2)}$ は配位数2の酸素原子数であり、 $n_{\text{O}(4)}$ は配位数4の酸素原子数である)、 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、ここでRは、1から10個の炭素原子を有する線状又は分岐状のアルキルである。

【0127】

こうして、本発明において任意選択の共触媒として役立ち得るアルミノキサンは、一般に、 $(\text{R} - \text{Al} - \text{O})_n$ 、 $\text{R}(\text{R} - \text{Al} - \text{O})_n \text{AlR}_2$ などのような式により表され、式中、R基は通常、線状又は分岐状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル(例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、又はヘキシル)であり、nは通常1から50の整数を表す。一実施形態において、本発明でのアルミノキサン化合物には、これらに限らないが、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、n-プロピルアルミノキサン、iso-プロピルアルミノキサン、n-ブチルアルミノキサン、t-ブチルアルミノキサン、sec-ブチルアルミノキサン、iso-ブチルアルミノキサン、1-ペンチルアルミノキサン、2-ペンチルアルミノキサン、3-ペンチルアルミノキサン、iso-ペンチルアルミノキサン、ネオペンチルアルミノキサン、又はこれらの組合せが含まれる。

【0128】

様々なタイプのR基を有する有機アルミノキサンが本発明により包含されるが、メチルアルミノキサン(MAO)、エチルアルミノキサン、又はイソブチルアルミノキサンが本発明の触媒組成物において使用される典型的な任意選択の共触媒である。これらのアルミノキサンは、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それぞれ調製され、ポリ(メチルアルミニウムオキシド)、ポリ(エチルアルミニウムオキシド)、及びポリ(イソブチルアルミニウムオキシド)と呼ばれることもある。米国特許第4794096号(参照を通じて全体として本明細書に組み込まれる)に開示されているように、アルミノキサンをトリアルキルアルミニウムと組み合わせて使用することもまた本発明の範囲内にある。

【0129】

本発明は、アルミノキサンの式、 $(\text{R} - \text{Al} - \text{O})_n$ 及び $\text{R}(\text{R} - \text{Al} - \text{O})_n \text{AlR}_2$ のnについて多くの値を想定しており、好ましくは、nは少なくとも3である。しかし、有機アルミノキサンがどのように調製され、保管され、また使用されるかに応じて、1つのアルミノキサンの試料内においても、nの値は変動していることがあり、有機アルミノキサンのこのような組合せは本発明の方法及び組成物に含まれる。

【0130】

任意選択のアルミノキサンを含む本発明の触媒組成物の調製において、組成物中のアルミノキサンのアルミニウムとメタロセンとのモル比は通常、1:10から100,000:1である。別の一態様において、組成物中のアルミノキサンのアルミニウムとメタロセンのモル比は通常、5:1から15,000:1である。重合ゾーンに添加される任意選

10

20

30

40

50

扱のアルミノキサンの量は、 0.01 mg/L から 1000 mg/L 、 0.1 mg/L から 100 mg/L 、又は 1 mg/L から 50 mg/L の範囲内の量である。

【0131】

有機アルミノキサンは、当技術分野においてよく知られている様々な手法により調製できる。有機アルミノキサンの調製の例は、米国特許第3242099号及び米国特許第4808561号に開示されており、これらの各々は参照を通じて全体として本明細書に組み込まれる。どのようにしてアルミノキサンが調製され得るかの一例は次の通りである。不活性有機溶剤に溶けた水をアルキルアルミニウム化合物（例えば AlR_3 ）と反応させて、所望の有機アルミノキサン化合物が得られる。この合成方法は、 $(\text{R}-\text{Al}-\text{O})_n$ アルミノキサンの線状及び環状化学種の両方（本発明によりいずれも包含される）の混合物を生成し得ると考えられている（但し、この説に拘束されるものではない）。別法として、不活性溶剤中でアルキルアルミニウム化合物（例えば AlR_3 ）と水和塩（例えば水和硫酸銅）とを反応させることによって、有機アルミノキサンを調製してもよい。

10

【0132】

任意選択の有機ホウ素共触媒

一態様において、本発明は、第1メタロセン化合物、第2メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも1種、及び有機アルミニウム化合物の少なくとも1種を含む触媒組成物を包含する。別の態様において、本発明は、これら他の成分以外に、任意選択の有機ホウ素化合物を含む触媒組成物を提供する。

【0133】

20

一態様において、有機ホウ素化合物は、中性ホウ素化合物、ボレート塩、又はこれらの組合せを含む。例えば、本発明での有機ホウ素化合物は、フルオロ有機ホウ素化合物、フルオロボレート化合物、又はこれらの組合せを含むことができる。当技術分野において知られている如何なるフルオロ有機ホウ素化合物又はフルオロ有機ボレート化合物も利用することができる。フルオロ有機ホウ素化合物という用語は、 BY_3 の形の中性化合物を表す通常の意味を有する。フルオロ有機ボレート化合物という用語も、 $[\text{カチオン}]^+ [\text{BY}_4]^-$ （Yはフッ素化された有機の基を表す）の形の、フルオロ有機ホウ素化合物の1価アニオンの塩を表す通常の意味を有する。便宜上、フルオロ有機ホウ素化合物及びフルオロ有機ボレート化合物は、通常、合わせて有機ホウ素化合物として、或いは、文脈上必要とされる場合にはそれぞれの名称によって参照される。

30

【0134】

本発明において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には、これらに限らないが、フッ素化アリールボレート、例えば、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、リチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス[3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル]ボレート、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]ボレートなどが含まれ、これらの混合物も含まれる。本発明において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には、これらに限らないが、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]ホウ素などが含まれ、これらの混合物も含まれる。

40

【0135】

以下の仮説により拘束されようとは思わないが、フルオロ有機ボレート及びフルオロ有機ホウ素化合物のこれらの例と関連する化合物は、米国特許第5919983号（参照を通じて全体として本明細書に組み込まれる）に開示されているように、有機金属化合物と一緒にあった時に「弱配位性」アニオンを生成すると考えられている。

【0136】

一般に、本発明においては、どのような量の有機ホウ素化合物でも使用することができる。一態様において、組成物中の有機ホウ素化合物と第1及び第2メタロセン化合物の全量とのモル比は、 $0.1:1$ から $10:1$ である。通常、メタロセンの共触媒として使用

50

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、第1及び第2メタロセン化合物の合計1モル当たり、0.5モルから10モルのホウ素化合物の範囲にある。一態様において、メタロセン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、第1及び第2メタロセン化合物の合計1モル当たり、0.8モルから5モルのホウ素化合物の範囲にある。

【0137】

任意選択のイオン化イオン性化合物共触媒

一態様において、本発明は、第1メタロセン化合物、第2メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも1種、及び有機アルミニウム化合物の少なくとも1種を含む触媒組成物を包含する。別の態様において、本発明は、これら他の成分以外に、任意選択のイオン化イオン性化合物共触媒を含む触媒組成物を提供する。イオン化イオン性化合物の例は、米国特許第5576259号及び米国特許第5807938号に開示されており、これらの各々は参照を通じて全体として本明細書に組み込まれる。

【0138】

イオン化イオン性化合物は、触媒組成物の活性を向上させるように機能できるイオン性化合物である。仮説には拘束されないが、イオン化イオン性化合物は、第1、第2、又は両方のメタロセン化合物と反応し、これらのメタロセンをカチオン性メタロセン化合物に、或いは、カチオン性メタロセンの発端となる化合物に変換できると考えられている。同様に、仮説に拘束されようとは思わないが、イオン化イオン性化合物は、メタロセンから、アニオン性配位子（恐らく、 (X^3) 又は (X^4) のような η^5 -アルカジエニルでない配位子）を完全に、又は一部引き抜くことによって、イオン化する化合物として機能できると考えられている。しかし、イオン化イオン性化合物は、それがメタロセンをイオン化するか、 (X^3) 又は (X^4) 配位子を、イオン対を生成する様に取り除くか、メタロセンの金属- (X^3) 又は金属- (X^4) の結合を弱めるか、 (X^3) 又は (X^4) 配位子に単に配位するか、或いは活性化が起こり得る他の機構によるかどうかに関わらず、活性化剤である。

【0139】

さらに、イオン化イオン性化合物がメタロセンだけを活性化するとは限らない。イオン化イオン性化合物の活性化機能は、イオン化イオン性化合物を全く含まない触媒組成物を含む触媒組成物に比べて、全体としての触媒組成物の活性の向上に明白に示される。イオン化イオン性化合物が第1及び第2メタロセン化合物の両方を活性化するとともに限らないし、第1メタロセン化合物と第2メタロセン化合物を同じ程度に活性化するとともに限らない。

【0140】

イオン化イオン性化合物の例には、これらに限らないが、次の化合物などが含まれる：トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(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、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(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、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

ロピリウムテトラキス (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、リチウムテトラキス (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、ナトリウムテトラキス (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、カリウムテトラキス (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、トリ (n - ブチル) アンモニウムテトラキス (p - トリル) アルミネート、トリ (n - ブチル) アンモニウムテトラキス (m - トリル) アルミネート、トリ (n - ブチル) アンモニウムテトラキス (2, 4 - ジメチル) アルミネート、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) アルミネート、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) アルミネート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス (p - トリル) アルミネート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス (m - トリル) アルミネート、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) アルミネート、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) アルミネート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) - アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (p - トリル) アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス (m - トリル) - アルミネート、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) アルミネート、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) アルミネート、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) アルミネート、トロピリウムテトラキス (p - トリル) アルミネート、トロピリウムテトラキス (m - トリル) アルミネート、トロピリウムテトラキス (2, 4 - ジメチルフェニル) アルミネート、トロピリウムテトラキス (3, 5 - ジメチルフェニル) アルミネート、トロピリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、リチウムテトラキス - (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、リチウムテトラキス (フェニル) アルミネート、リチウムテトラキス (p - トリル) アルミネート、リチウムテトラキス (m - トリル) アルミネート、リチウムテトラキス (2, 4 - ジメチルフェニル) アルミネート、リチウムテトラキス (3, 5 - ジメチルフェニル) アルミネート、リチウムテトラフルオロアルミネート、ナトリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、ナトリウムテトラキス (フェニル) アルミネート、ナトリウムテトラキス (p - トリル) アルミネート、ナトリウムテトラキス (m - トリル) アルミネート、ナトリウムテトラキス (2, 4 - ジメチルフェニル) アルミネート、ナトリウムテトラキス (3, 5 - ジメチルフェニル) アルミネート、ナトリウムテトラフルオロアルミネート、カリウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) アルミネート、カリウムテトラキス (フェニル) アルミネート、カリウムテトラキス (p - トリル) アルミネート、カリウムテトラキス (m - トリル) - アルミネート、カリウムテトラキス (2, 4 - ジメチルフェニル) アルミネート、カリウムテトラキス (3, 5 - ジメチルフェニル) アルミネート、カリウムテトラフルオロアルミネート。しかし、本発明において有用な任意選択のイオン化イオン性化合物は、これらに限らない。

【0141】

オレフィンモノマー

10

20

30

40

50

一態様において、本発明の触媒組成物と方法による重合プロセスにおいて有用な不飽和反応物は、通常、1分子当たり2から30個の炭素原子を有し、少なくとも1つのオレフィン性二重結合を有するオレフィン化合物を含む。本発明は、単一のオレフィン（例えば、エチレン又はプロピレン）を用いる単独重合プロセス、並びに、少なくとも1種の異なるオレフィン化合物を用いる共重合反応を包含する。エチレンの共重合反応の一態様において、エチレンのコポリマーは、大部分の量のエチレン（>50モルパーセント）と、少量のコモノマー（<50モルパーセント）を含むが、これは必ずしも必要条件ではない。エチレンと共重合できるコモノマーは分子鎖に3から20この炭素原子を有することが望ましい。

【0142】

非環状、環状、多環状、末端（ α ）、内部、線状、分岐状、置換、非置換、官能化、及び非官能化オレフィンを本発明において用いることができる。例えば、本発明の触媒を用いて重合され得る典型的な不飽和化合物には、これらに限らないが、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、3-メチル-1-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、2-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、2-ヘキセン、3-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-ヘプテン、2-ヘプテン、3-ヘプテン、4種のノルマルオクテン、4種のノルマルノネン、5種のノルマルデセン、及びこれらの任意の2種以上の混合物が含まれる。環状及び2環状オレフィン（これらに限らないが、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルニレン、ノルボルナジエンなどが含まれる）もまた、上で記載されたように重合することができる。

【0143】

一態様において、コポリマーが所望される場合、モノマーのエチレンはコモノマーと共重合される。別の態様において、コモノマー例には、これらに限らないが、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、3-メチル-1-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、2-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、2-ヘキセン、3-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-ヘプテン、2-ヘプテン、3-ヘプテン、4種のノルマルオクテン、4種のノルマルノネン、又は5種のノルマルデセンが含まれる。別の態様において、コモノマーは、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、又はスチレンである。

【0144】

一態様において、コポリマーを製造するために反応器ゾーンに導入されるコモノマーの量は通常、モノマー及びコモノマーの全量に対して、0.01から50重量パーセントのコモノマーである。別の態様において、反応器ゾーン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全量に対して、0.01から40重量パーセントのコモノマーであり、さらに別の態様では、0.1から35重量パーセントのコモノマーである。代わりに、製造されたコポリマーにおいて上で記載された重量濃度を有するのに十分な量を使用してもよい。

【0145】

この仮説に拘束されようとは思わないが、分岐状、置換、又は官能化オレフィンが反応物として使用される事例においては、立体障害が重合プロセスを妨げる、及び/又は、遅くし得ると考えられている。この場合、炭素-炭素二重結合からいくらか離れた、オレフィンの分岐状及び/又は環状の（複数の）部分は、炭素-炭素二重結合により近く位置する同じオレフィンの置換基が妨げる様には、反応を妨げるとは予想されないであろう。一態様において、本発明の触媒組成物に対する反応物の少なくとも1種はエチレンであり、重合は単独重合、或いは、非環状、環状、末端、内部、線状、分岐状、置換又は非置換の様々なオレフィンとの共重合である。さらに、本発明の触媒組成物は、ジオレフィン化合物（これらに限らないが、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、及び1,5-ヘキサジエンが含まれる）の重合においても使用できる。

【0146】

触媒組成物の調製

一態様において、本発明は、第1メタロセン化合物、第2メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも1種、及び有機アルミニウム化合物の少なくとも1種の接触生成物を含む触媒組成物を包含する。別の態様において、本発明は、第1メタロセン化合物、第2メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも1種、及び有機アルミニウム化合物の少なくとも1種を任意の順序で接触させることを含む、触媒組成物の製造方法を包含する。この態様において、活性触媒組成物は、任意の連鎖又は順序で接触させた触媒成分を用いて得られる。

【0147】

本発明の別の態様において、第1メタロセン化合物、第2メタロセン化合物、又はこれらの両方は、任意選択で、オレフィンモノマー（重合しようとするオレフィンモノマーである必要はない）及び有機アルミニウム共触媒と第1の期間に前接触させ、その後、この前接触混合物と化学処理された固体酸化物とを接触させることができる。一態様において、1種又は複数のメタロセン化合物、オレフィンモノマー、及び有機アルミニウム化合物の間のこの第1の接触期間（前接触時間）は、通常、0.1時間から24時間の範囲であり、0.1から1時間が典型的である。10分間から30分間の前接触時間もまた典型的である。

10

【0148】

本発明のさらに別の態様において、第1、第2、又は両方のメタロセン化合物、オレフィンモノマー、及び有機アルミニウム共触媒の前接触混合物が、一旦、化学処理された固体酸化物に接触させられると、この組成物は後接触混合物（化学処理された固体酸化物をさらに含む）と呼ばれる。通常、任意選択で、後接触混合物は、重合プロセスを開始させる前の第2の期間（後接触時間）、接触したままにされる。一態様において、前接触混合物と化学処理された固体酸化物との間の後接触時間は、0.1時間から24時間の範囲にある。別の態様において、例えば、0.1時間から1時間の後接触時間が典型的である。

20

【0149】

一態様において、前接触、後接触のステップ、又はこれらの両ステップにより、前接触又は後接触なしで調製された同じ触媒組成物に比べて、ポリマーの生産性が増大する。しかし、本発明では前接触ステップも後接触ステップも必要条件ではない。

【0150】

後接触混合物は、前接触混合物と化学処理された固体酸化物との吸着、含浸、又は、相互作用が可能であるのに十分なある温度である時間、前接触混合物の成分の一部が化学処理された固体酸化物に固定化、吸着、又は定着されるように加熱され得る。例えば、後接触混合物は、0°Fから150°Fの間で加熱される。混合物がとにかく加熱される場合には、40°Fから95°Fの温度が典型的である。

30

【0151】

一態様において、混合される第1及び第2メタロセン化合物の全モル数と有機アルミニウム化合物のモル比は1:1から1:10,000である。別の態様において、混合される第1及び第2メタロセン化合物の全モル数と有機アルミニウム化合物のモル比は1:1から1:1,000であり、別の態様では、1:1から1:100である。これらのモル比は、混合される第1及び第2メタロセン化合物の全モル数と、前接触混合物及び後接触混合物の両方において混合される有機アルミニウム化合物の全量との比を表している。

40

【0152】

前接触ステップが用いられる場合、一般に、前接触混合物において混合される、オレフィンモノマーと第1及び第2メタロセン化合物の全モル数とのモル比は、1:10から100,000:1、又は、10:1から1,000:1であり得る。

【0153】

本発明の別の態様において、化学処理された固体酸化物と有機アルミニウム化合物との重量比は、1:5から1,000:1の範囲である。別の態様において、化学処理された固体酸化物と有機アルミニウム化合物との重量比は、1:3から100:1であり、さらに別の態様では、1:1から50:1である。

50

【0154】

本発明のさらなる態様において、第1及び第2メタロセン化合物を合わせたものと、化学処理された固体酸化物の重量比は、1:1から1:1,000,000である。さらに別の態様において、混合される第1及び第2メタロセン化合物の全モルと、化学処理された固体酸化物との重量比は、1:10から1:100000であり、別の態様では、1:20から1:10000である。

【0155】

本発明の一態様は、本明細書において開示されている触媒組成物の生成にアルミノキサンを必要としないことであり、ポリマー製造コストを下げる特徴である。それに応じて、一態様において、本発明は、アルミノキサンなしで、 AlR_3 タイプの有機アルミニウム化合物と化学処理された固体酸化物を用いることができる。仮説に拘束されようとは思わないが、有機アルミニウム化合物は、有機アルミノキサンと同じ仕方ではメタロセン触媒を活性化しないようであると考えられている。

【0156】

さらに、高価なボレート化合物又は $MgCl_2$ は、本発明の触媒組成物の生成に必要なではないが、アルミノキサン、有機ホウ素化合物、イオン化イオン性化合物、有機亜鉛化合物、 $MgCl_2$ 、又はこれらの任意の組合せは、本発明の触媒組成物に、任意選択で使用できる。さらに、一態様においては、アルミノキサン、有機ホウ素化合物、イオン化イオン性化合物、有機亜鉛化合物、又はこれらの任意の組合せのような共触媒が、化学処理された固体酸化物の存在下に、又はそれなしで、また、有機アルミニウム化合物の存在下に、又はそれなしで、第1及び第2メタロセン化合物と共に共触媒として使用される。

【0157】

一態様において、本発明の触媒の触媒活性は、通常、100グラムのポリエチレン/1グラムの化学処理された固体酸化物/1時間($gP/(gCTSO-hr)$)と縮約される)以上である。別の態様において、本発明の触媒は、250 $gP/(gCTSO-hr)$ 以上の活性により、また別の態様では、500 $gP/(gCTSO-hr)$ 以上の活性により特徴付けられる。さらに別の態様において、本発明の触媒は、1000 $gP/(gCTSO-hr)$ 以上の活性により、また、別の態様では、2000 $gP/(gCTSO-hr)$ 以上の活性により特徴付けられる。この活性は、90の重合温度と、550psigのエチレンの圧力で、希釈剤としてイソブタンを用いるスラリー重合の条件の下で求められる。これらの測定に際しては、反応器に、任意の壁面のスケール、被膜又は他の形の汚れを示すものが実質的にないようにすべきである。

【0158】

本発明のさらに別の態様において、第1メタロセン化合物、第2メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物、有機アルミニウム化合物、及びオレフィンモノマーの任意の組合せを、任意選択で前接触させることができる。この態様において、オレフィンモノマーとの任意の前接触が行われる場合には、前接触ステップにおいて使用されるオレフィンモノマーは、重合されようとするオレフィンと同じである必要はない。さらに、一態様において、触媒成分の任意の組合せ内での前接触ステップが、先行する第1の期間に行われる場合、この前接触混合物は、後の第2の期間に、触媒成分の任意のその他の組合せとの間の後接触ステップに使用される。一態様において、例えば、触媒成分の全てと1-ヘキセンを、第1の期間の前接触ステップにおいて使用することができ、次に、この前接触混合物を化学処理された固体酸化物と接触させることができ、後接触混合物を生成し、この後接触混合物は重合反応を開始する前の第2の期間、接触している。一態様において、例えば、第1メタロセン化合物、第2メタロセン化合物、オレフィンモノマー、化学処理された固体酸化物、及び有機アルミニウム化合物の任意の組合せ内の接触のための第1の期間(前接触時間)は通常、0.1時間から24時間の範囲であり、0.1から1時間が典型的である。10分から30分間の前接触時間もまた典型的である。この態様では、後接触混合物は、重合プロセスを開始させる前の第2の期間(後接触時間)、任意選択で接触したままにされる。一態様において、前接触混合物と任意の残りの触媒成分との間の後接触

時間は、0.1時間から24時間の範囲にある。別の態様において、例えば、0.1時間から1時間の後接触時間が典型的である。

【0159】

重合プロセスにおける触媒組成物の有用性

本発明の触媒を用いる重合は、当技術分野において知られている如何なる方式でも実施することができる。このような重合方法には、これらに限らないが、スラリー重合、気相重合、溶液重合などが含まれ、複数反応器によるこれらの組合せも含まれる。こうして、当技術分野において知られている、エチレン含有ポリマーを製造するための如何なる重合ゾーンでも利用することができる。例えば、バッチ式プロセスでは攪拌反応器を利用でき、或いは、ループ反応器において、又は連続攪拌反応器において、反応を連続的に実施することができる。一態様において、例えば、本発明の重合反応はループ反応器において実施される。

10

【0160】

触媒の活性化の後、触媒組成物は、エチレンを単独重合させるために、或いは、エチレンをモノマーと共重合させるために使用される。一態様において、典型的な重合方法はスラリー重合（粒状法（particle form process）としても知られている）であり、これは当技術分野においてよく知られており、例えば、米国特許第3248179号（参照を通じて全体として本明細書に組み込まれる）に開示されている。スラリー法での本発明の他の重合方法は、米国特許第3248179号（参照を通じて全体として本明細書に組み込まれる）に開示されているタイプのループ反応器を用いるものと、直列、並列、又はこれらを組み合わせた複数の攪拌反応器において利用されるものであり、この場合、反応条件は異なる反応器では異なる。

20

【0161】

一態様において、本発明での重合温度は、60 から280 の範囲であり、別の態様では、重合反応の温度は70 から110 の範囲にある。

【0162】

重合反応は通常、不活性雰囲気内で、すなわち、酸素を実質的に含まず、また実質的に無水の状態にあるので、反応が始まる時には水が存在しない雰囲気内で実施される。こうして、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）が通常、重合反応器内で用いられる。

30

【0163】

重合反応の圧力は、重合反応を停止させない如何なる圧力であってもよく、通常、前処理の圧力より高い圧力で実施される。一態様において、重合圧力は、大気圧から1000 psigである。別の態様では、重合圧力50 psigから800 psigである。さらに、本発明の重合方法においては、ポリマーの分子量を制御するために水素を用いることができる。

【0164】

本発明の触媒を用いる重合は、当技術分野において知られている如何なる方式でも実施することができる。モノマーをポリマーに重合できるこのような方法には、これらに限らないが、スラリー重合、気相重合、溶液重合、及び複数の反応器によるこれらの組合せが含まれる。こうして、当技術分野において知られている、エチレン含有ポリマーを製造するための如何なる重合ゾーンでも利用することができる。例えば、バッチ式プロセスでは攪拌反応器を利用でき、或いは、ループ反応器において、又は連続攪拌反応器において、反応を連続的に実施することができる。通常、本明細書において開示されている重合は、ループ反応ゾーンにおけるスラリー重合法を用いて実施される。スラリー重合において用いられる適切な稀釈剤は、当技術分野においてよく知られており、反応条件の下で液体である炭化水素を含む。本開示では、「稀釈剤」という用語は、重合プロセスに寄与し得る化合物及び組成物を含めようとしているので、必ずしも不活性材料を意味しない。稀釈剤として使用できる炭化水素の例には、これらに限らないが、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

40

50

ンが含まれる。通常、スラリー重合における稀釈剤としてイソブタンが使用される。この技術の例は、米国特許第4424341号、米国特許第4501885号、米国特許第4613484号、米国特許第4737280号、及び米国特許第5597892号に見出され、これらの各々は参照を通じて全体として本明細書に組み込まれる。

【0165】

本発明では、重合反応器という用語は、オレフィンモノマーを重合させて本発明のホモポリマー又はコポリマーを製造できる、当技術分野において知られている任意の重合反応器又は重合反応器装置を含む。このような反応器は、スラリー反応器、気相反応器、溶液反応器、又はこれらの任意の組合せを含むことができる。気相反応器は流動床反応器又は管状反応器を含むことができる。スラリー反応器は垂直ループ又は水平ループを含むことができる。溶液反応器は攪拌槽又はオートクレーブ反応器を含むことができる。

10

【0166】

本発明に適する重合反応器は、原材料フィード装置の少なくとも1つ、触媒又は触媒成分のフィード装置の少なくとも1つ、反応器装置の少なくとも1つ、ポリマー回収装置の少なくとも1つ、或いはこれらの任意の適切な組合せを備えることができる。本発明に適する反応器は、触媒貯蔵装置、押出装置、冷却装置、稀釈剤リサイクル装置、又は制御装置のいずれか1つ、又はこれらの組合せをさらに備えることができる。このような反応器は、触媒、稀釈剤、及びポリマーの連続取り出しと直接リサイクルを備えることができる。一般に、連続プロセスは、重合反応器へのモノマー、触媒、及び稀釈剤の連続導入と、この反応器からの、ポリマー粒子及び稀釈剤を含む懸濁液の連続取り出しを含むことができる。

20

【0167】

本発明の重合反応器装置は、1つの装置当たり1つのタイプの反応器、或いは、並列又は直列で運転される2つ以上のタイプの反応器を備える多段反応器(multiple reactor)装置を備えることができる。多段反応器装置は、重合を実施するために互いに連結された複数の反応器、或いは、連結されていない複数の反応器を備えることができる。ポリマーを、1組の条件の下で1つの反応器内で重合させ、次いで、そのポリマーを、別の1組の条件の下での重合のために第2の反応器に移すことができる。

【0168】

本発明の一態様において、重合反応器装置は少なくとも1つのループスラリー反応器を備えることができる。このような反応器は当技術分野において知られており、垂直又は水平ループを備えることができる。こ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。多段ループ反応器は垂直及び水平の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剤中で実施することができる。適切な溶剤の例には、ブタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、及びイソブタンが含まれる。モノマー、溶剤、触媒及び任意のコモノマーは連続的にループ反応器に供給されて、そこで重合が起こる。重合は低い温度及び圧力で起こり得る。反応器流出物は固形樹脂を取り除くためにフラッシングできる。

30

【0169】

本発明のさらに別の態様において、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。このような装置は、重合条件の下で触媒の存在下に流動床を通して連続的に循環しているモノマーの1種又は複数を含む連続的リサイクル流を用いることができる。このリサイクル流は流動床から取り出され、リサイクルされて反応器に戻すことができる。同時に、ポリマー生成物を反応器から取り出し、新しい新鮮なモノマーを加えて、重合したモノマーの代わりとすることができる。このような気相反応器はオレフィンの多段気相重合のためのプロセスを含むことができ、このプロセスでは、第1重合ゾーンにおいて生成した触媒含有ポリマーを第2重合ゾーンに供給しながら、オレフィンが少なくとも2つの独立した気相重合ゾーンにおいて気相で重合される。

40

【0170】

本発明のさらに別の態様において、重合反応器は管状反応器を備えることができる。管

50

状反応器は、遊離基開始反応によって、或いは、配位重合で通常用いられる触媒を用いることによってポリマーを製造できる。管状反応器は、新鮮なモノマー、開始剤、又は触媒が添加されるいくつかのゾーンを有することができる。モノマーは、不活性ガス流に同伴され、反応器の1つのゾーンに導入できる。開始剤、触媒、及び/又は触媒成分はガスの流れに同伴され、反応器の別のゾーンに導入できる。これらのガスの流れが重合のために混合される。熱及び圧力を適切に用いて、最適の重合反応条件を得ることができる。

【0171】

本発明の別の態様において、重合反応器は溶液重合反応器を備えることができる。溶液重合の間、モノマーは適切な攪拌手段又は他の手段により触媒組成物に接触する。不活性有機希釈剤を含むキャリア又は過剰のモノマーを用いることができる。所望により、液体材料の存在下に、又はそれなしに、モノマーを蒸気相において触媒反応生成物と接触させることができる。重合ゾーンは、反応媒体のポリマー溶液が生成される温度と圧力に保たれる。重合中に攪拌を用いて、よりよく温度制御し、重合ゾーン全体で重合混合物を均一に保つことができる。適切な手段が重合による発熱を散逸させるために利用される。重合は、バッチ方式で、或いは連続方式で実施することができる。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つの分離装置を備えることができる。

【0172】

本発明のさらなる態様において、重合反応器装置は2つ以上の反応器の組合せを備えることができる。多段反応器におけるポリマーの製造は、第1重合反応器で得られたポリマーを第2反応器に移すことを可能にする移送装置によって相互接続された少なくとも2つの別個の重合反応器におけるいくつかの段階を含むことができる。1つの反応器において所望される重合条件は、別の反応器の運転条件と異なることができる。別法として、多段反応器における重合は、継続する重合のために、1つの反応器から次の反応器への、ポリマーの手動により移送を含むことができる。このような反応器は、これらに限らないが、多段ループ反応器、多段ガス反応器、ループ及びガス反応器の組合せ、オートクレーブ反応器又は溶液反応器とガス又はループ反応器の組合せ、多段溶液反応器、或いは多段オートクレーブ反応器を含めて、如何なる組合せでも含むことができる。

【0173】

ポリマーが製造された後、それらは、これらに限らないが、家庭用容器、用具、フィルム製品、ドラム、燃料タンク、パイプ、ジオメンブレン、及びライナーなどを含めて、様々な物品に成形できる。様々な方法によりこれらの物品を成形できる。通常、所望の効果をもたせるために、添加剤及び改質剤がポリマーに添加される。本明細書に記載された本発明を用いることにより、より低コストで物品を製造できると思われるが、同時に、メタロセン触媒を用いて製造されるポリマーの独特の性質のほとんど又は全てが保持されている。

【0174】

本発明により調製されるエチレンポリマー

表1から8及び実施例は、本発明の触媒組成物を用いて製造されたポリエチレン樹脂と、標準又は比較触媒組成物を用いて製造されたポリエチレン樹脂のデータを記載している。表1は触媒の前処理の要約を記載し、一方、表2は予備接触装置(precontactor)における予備接触ステップに使用された成分のリストを記載している。

【0175】

本明細書に記載されている多くの実施例において、 $(\eta^5 - C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$ が第1メタロセンとして使用されているので、第1メタロセンである $(\eta^5 - C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$ (A)だけを用いた重合実験が実施された。これらのデータは表3A及び3Bにあり、デュアルメタロセン触媒組成物と比較される基準又は対照となる。

【0176】

第1メタロセンの $(\eta^5 - C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$ (A)と、堅く(tightly)架橋された第2メタロセンである、メチル-3-ブテニルメチリデン(η^5 -シク

10

20

30

40

50

ロペンタジエニル) (η^5 -9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド(B)とを一緒に用いる重合もまた実施された。表4A及び4Bは、このデュアルメタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの樹脂及びフィルムの性質を記載している。このように、(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂と1個の炭素原子により堅く(tightly)架橋されたメタロセンとを一緒にした場合、得られる樹脂には、(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂だけを用いた場合に比べて、MIは低いが、MD引裂きもまた相当に低下するという特徴があった。

【0177】

第1メタロセンの(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂(A)と、堅く(tightly)架橋された第2メタロセンである化合物C又はD(表5A及び5Bに示されている)とを一緒に用いる重合実験もまた実施された。表5A及び5Bは、このデュアルメタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの樹脂及びフィルムの性質を記載している。このように、(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂と、堅く(tightly)架橋されたメタロセン(詳細には、1個のケイ素原子により架橋されたメタロセン)とを一緒にした場合、得られる樹脂には、(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂だけを用いた場合に比べて、MIは低いが、MD引裂きもまた相当に低下するという特徴があった。

【0178】

第1メタロセンの(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂(A)と、緩く(loosely)架橋された第2メタロセンである化合物E、F、又はG(表6A及び6Bに示されている)とを一緒に用いる重合実験もまた実施された。表6A及び6Bは、このデュアルメタロセン触媒を用いて製造されたポリエチレンの樹脂及びフィルムの性質を記載している。このように、(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂と、緩く(loosely)架橋されたメタロセン(詳細には、3個又は4個の炭素原子で架橋されたメタロセン)とを一緒にした場合、得られる樹脂には、(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂だけを用いた場合に比べて、MIが低く、MD引裂きは低下せず、また一般にヘーズが低下するという特徴があった。

【0179】

第1メタロセンの(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂(A)と、より高度に置換されている第2メタロセン化合物である、(η^5 -C₅H₃ⁿBuMe)₂ZrCl₂(H)(表7A及び7Bに示されている)とを一緒に用いる重合実験もまた実施された。表7A及び7Bは、このデュアルメタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの樹脂及びフィルムの性質を記載している。このように、(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂と、(η^5 -C₅H₃ⁿBuMe)₂ZrCl₂のようなより高度に置換されたメタロセン(詳細には、シクロペンタジエニル型配位子がより高度に置換されているメタロセン)とを一緒にした場合、得られる樹脂には、(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂だけを用いた場合に比べて、MIが低く、MD引裂きはそれ程低下しないという特徴があった。

【0180】

第1メタロセンの(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂(A)と、ハフニウム第2メタロセン化合物である、(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂HfCl₂(I)とを一緒に用いる重合実験もまた実施された。表8A及び8Bは、このデュアルメタロセン触媒を用いて調製したポリエチレンの樹脂及びフィルムの性質を記載している。このように、(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂と、ハフニウムメタロセンである、(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂HfCl₂とを一緒にした場合、得られる樹脂には、(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂だけを用いた場合に比べて、MIが低く、MD引裂きはそれ程低下しないという特徴があった。

【0181】

一態様として、例えば、本明細書において開示されているデータは特に、ループ反応器の実施条件の下で、用いられている唯一のメタロセンが(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂(A)である触媒は、一般に、フィルムのインフレーション成形にとって溶融強度が適切であるにはMIが余りに大きいポリマーを与えることを示している。さらに、この

ようなポリマーの大きなMIと狭い分子量分布を考えれば、 $(\eta^5 - C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2(A)$ は、多くのLLDPEフィルム用途にとってはヘーズが余りに大きいポリマーを与える。しかし、高分子量ポリマーを生成する第2メタロセンを触媒組成物に加えると、MD引裂きのような有用なポリマーフィルムの性質を犠牲にすることなく、MIがより小さく、したがってまたフィルムのインフレーション成形に向けて溶融強度が増したポリマーが得られる。この態様では、第2メタロセン化合物は、第1メタロセン化合物なしで触媒組成物に用いられた場合、十分な活性を有し、本発明のデュアルメタロセン触媒組成物においては、MIを制御するための水素添加は不要であり得る。

【0182】

一態様において、例えば、本発明の樹脂及びフィルムは以下の範囲に入れることができるポリマー特性により特徴付けられる：0.3から2.0 dg/minのメルトインデックス；0.94から0.91 g/cm³の密度；0.45から0.70のCY-aパラメータ；2から6の多分散度指数(Mw/Mn)；16.5から25のHLM I / MIの比；1ミルのインフレーションフィルムで150 gを超えるエレメンドルフMD引裂抵抗；1ミルのインフレーションフィルムで350 gを超えるエレメンドルフTD引裂抵抗；1ミルのインフレーションフィルムで25%未満のフィルムヘーズ；1ミルのインフレーションフィルムで600 gを超えるダート衝撃強度；及び、1ミルのインフレーションフィルムで0.7 Jを超えるスペンサー衝撃強度。

10

【0183】

別の態様において、例えば、本発明の樹脂及びフィルムは以下の範囲に入れることができるポリマー特性により特徴付けられる：0.5から1.5 dg/minのメルトインデックス；0.935から0.915 g/cm³の密度；0.50から0.65のCY-aパラメータ；2.2から5.0の多分散度指数(Mw/Mn)；17から24のHLM I / MIの比；1ミルのインフレーションフィルムで200 gを超えるエレメンドルフMD引裂抵抗；1ミルのインフレーションフィルムで380 gを超えるエレメンドルフTD引裂抵抗；1ミルのインフレーションフィルムで15%未満のフィルムヘーズ；1ミルのインフレーションフィルムで800 gを超えるダート衝撃強度；及び、1ミルのインフレーションフィルムで0.9 Jを超えるスペンサー衝撃強度。

20

【0184】

さらに別の態様において、例えば、本発明の樹脂及びフィルムは以下の範囲に入れることができるポリマー特性により特徴付けられる：0.8から1.3 dg/minのメルトインデックス；0.925から0.915 g/cm³の密度；0.53から0.62のCY-aパラメータ；2.6から4.0の多分散度指数(Mw/Mn)；17.5から23のHLM I / MIの比；1ミルのインフレーションフィルムで250 gを超えるエレメンドルフMD引裂抵抗；1ミルのインフレーションフィルムで450 gを超えるエレメンドルフTD引裂抵抗；1ミルのインフレーションフィルムで10%未満のフィルムヘーズ；1ミルのインフレーションフィルムで1200 gを超えるダート衝撃強度；及び、1ミルのインフレーションフィルムで1.00 Jを超えるスペンサー衝撃強度。

30

【0185】

本発明のさらなる態様において、本発明のポリマーは、0.3から2.0 dg/minのメルトインデックス(MI)により特徴付けられる。別の態様において、MIは0.5から1.5 dg/minであり、さらに別の態様では、MIは、0.8から1.3 dg/minである。

40

【0186】

本発明のさらに別の態様において、本発明のポリマーは、0.94から0.91 g/cm³の密度により特徴付けられる。さらに別の態様において、密度は0.935から0.915 g/cm³であり、別の態様では、密度は0.925から0.915 g/cm³である。

【0187】

本発明のさらに別の態様において、本発明のポリマーは、0.45から0.70のCY

50

- a パラメータにより特徴付けられる。さらに別の態様において、C Y - a パラメータは 0.50 から 0.65 であり、別の態様では、C Y - a パラメータは 0.53 から 0.62 である。

【0188】

本発明のさらに別の態様において、本発明のポリマーは、2 から 6 の多分散度指数 (M_w / M_n) により特徴付けられる。さらに別の態様において、多分散度指数 (M_w / M_n) は 2.2 から 5.0 であり、別の態様では、多分散度指数 (M_w / M_n) は 2.6 から 4.0 である。

【0189】

本発明のさらに別の態様において、本発明のポリマーは、16.5 から 25 の H L M I / M I の比により特徴付けられる。さらに別の態様において、H L M I / M I の比は 17 から 24 であり、別の態様では、H L M I / M I の比は 17.5 から 23 である。

【0190】

本発明のさらに別の態様において、本発明のポリマーは、1ミルのインフレーションフィルムで 150 g を超えるエレメンドルフ M D 引裂抵抗により特徴付けられる。さらに別の態様において、エレメンドルフ M D 引裂抵抗は 1ミルのインフレーションフィルムで 200 g を超え、別の態様では、エレメンドルフ M D 引裂抵抗は 1ミルのインフレーションフィルムで 250 g を超える。

【0191】

本発明のさらに別の態様において、本発明のポリマーは、1ミルのインフレーションフィルムで 350 g を超えるエレメンドルフ T D 引裂抵抗により特徴付けられる。さらに別の態様において、エレメンドルフ T D 引裂抵抗は 1ミルのインフレーションフィルムで 380 g を超え、別の態様では、エレメンドルフ T D 引裂抵抗は 1ミルのインフレーションフィルムで 450 g を超える。

【0192】

本発明のさらに別の態様において、本発明のポリマーは、1ミルのインフレーションフィルムで 25% 未満のフィルムヘーズにより特徴付けられる。さらに別の態様において、フィルムヘーズは 1ミルのインフレーションフィルムで 15% 未満であり、別の態様では、フィルムヘーズは 1ミルのインフレーションフィルムで 10% 未満である。

【0193】

本発明のさらに別の態様において、本発明のポリマーは、1ミルのインフレーションフィルムで 600 g を超えるダート衝撃強度により特徴付けられる。さらに別の態様において、ダート衝撃強度は 1ミルのインフレーションフィルムで 800 g を超え、別の態様では、ダート衝撃強度は 1ミルのインフレーションフィルムで 1200 g を超える。

【0194】

本発明のさらに別の態様において、本発明のポリマーは、1ミルのインフレーションフィルムで 0.7 J を超えるスペンサー衝撃強度により特徴付けられる。さらに別の態様において、スペンサー衝撃強度は 1ミルのインフレーションフィルムで 0.9 J を超え、別の態様では、スペンサー衝撃強度は 1ミルのインフレーションフィルムで 1.00 J を超える。

【0195】

定義

本明細書において使用されている用語を一層明確に定義するために、以下の定義が与えられる。参照を通じて本明細書に組み込まれている任意の文書により与えられる任意の定義又は用法が、本明細書において与えられる定義又は用法と食い違うのであれば、本明細書において与えられる定義又は用法が優先される。

【0196】

本明細書では、「ポリマー」という用語は、エチレンを含むホモポリマーと、エチレン及び他のオレフィン性モノマーのコポリマーを表すために用いられている。本明細書では、ポリマーはまた、本明細書において開示されている任意の他の重合性モノマーのホモ

10

20

30

40

50

ポリマーとコポリマーを表すためにも用いられている。

【0197】

本明細書では、「共触媒」という用語は、一般に、触媒組成物の1つの成分をなし得る有機アルミニウム化合物を表すために用いられているが、触媒組成物の任意選択の成分（これらに限らないが、本明細書に開示されているように、アルミノキサン、有機ホウ素化合物、有機亜鉛化合物、又はイオン化イオン性化合物が含まれる）もまた表す。共触媒という用語は、その化合物の実際の機能、又はその化合物が機能する任意の化学的メカニズムに関わらず、使用できる。一態様において、共触媒という用語は、触媒組成物のその成分を第1及び第2メタロセン化合物から区別するために使用されている。

【0198】

本明細書では、「前接触」混合物という用語は、第1の期間に接触する、触媒成分の第1混合物を記載するために用いられており、その後、この第1混合物は、第2の期間に接触している、触媒成分の「後接触」混合物又は第2混合物を生成するために使用される。通常、前接触混合物は、メタロセン化合物（第1、第2、又はこの両方）、オレフィンモノマー、及び有機アルミニウム化合物の混合物を表し、この後、この混合物は、化合処理された固体酸化物、及び任意選択で追加される有機アルミニウム化合物と接触する。こうして、「前接触」とは、互いに接触させるが、第2の後接触混合物における成分に接触させる前に用いられる成分を表す。結果的に、本発明では、前接触混合物を調製するために使用されるある成分と、その混合物が調製された後のこの成分とを、場合によっては区別することがある。例えば、この説明によれば、前接触有機アルミニウム化合物は、それがひとたびメタロセン及びオレフィンモノマーと接触すると、反応して、前接触混合物を調製するために使用された真正の有機アルミニウム化合物と異なる化合物、化学式、又は化学構造の少なくとも1種を生成することが可能である。この場合、前接触有機アルミニウム化合物又は成分は、前接触混合物を調製するために使用された有機アルミニウム化合物を含むと記載される。

【0199】

同様に、本明細書では、「後接触」混合物は、第2の期間に接触している、触媒成分の第2混合物を記載するために用いられており、この混合物を構成するものの1つは、「前接触」又は第1の期間に接触した触媒成分の第1混合物である。本明細書では、通常、「後接触」混合物は、第1メタロセン化合物、第1メタロセン化合物、オレフィンモノマー、有機アルミニウム化合物、及び化学処理された固体酸化物の混合物を表すために用いられており、この混合物は、これらの成分の一部からなる前接触混合物と、後接触混合物を生成させるために加えられる追加の成分とを接触させることにより生成する。本明細書に記載されているように、後接触混合物を生成させるために加えられる任意の追加の成分は、通常、化合処理された固体酸化物であり、有機アルミニウム化合物（前接触混合物を調製するために使用された有機アルミニウム化合物と同じ又は異なる）を任意選択で含む。結果的に、本発明はまた、後接触混合物を調製するために使用されるある成分と、混合物が調製された後のその成分とを、場合によっては区別することもある。

【0200】

本明細書では、メタロセンという用語は、分子内に2つの η^5 -シクロペンタジエニル型配位子を含む化合物を表す。したがって、本発明のメタロセンは、ビス（ η^5 -シクロペンタジエニル型配位子）化合物であって、 η^5 -シクロペンタジエニル部分としては、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含まれ、これらのいずれかの部分飽和又は置換誘導体或いはアナログも含まれる。これらの配位子上の可能な置換基には水素が含まれ、したがって、本発明における「これらの置換誘導体」という記述には、部分飽和配位子、例えば、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が含まれる。いくつかの場合には、メタロセンは単に「触媒」を表し、同じように、本明細書では、「共触媒」という用語は、有機アルミニウム化合物を表すために用いられている。特にそうではないと指示され

なければ、次の縮約形が用いられる：シクロペンタジエニルにはC p；インデニルにはI n d；フルオレニルにはF l u。

【0201】

「触媒組成物」、「触媒混合物」などの用語は、その混合物の成分の接触又は反応により得られる実際の生成物、触媒活性部位の性質、或いは、アルミニウム共触媒、第1メタロセン化合物、第2メタロセン化合物、前接触混合物を調製するために使用された任意のオレフィンモノマー、又は化学処理された固体酸化物が、これらの成分を一緒にした後になくなったかということに無関係である。したがって、触媒組成物、触媒混合物などの用語には、不均一組成物及び均一組成物の両方が含まれる。

【0202】

本明細書では、「ヒドロカルビル」という用語は、炭化水素基（これらに限らないが、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含まれ、これらの置換、非置換、分岐状、線状、ヘテロ原子置換誘導体の全ても含まれる）を指定するために使用されている。

【0203】

本明細書では、化学処理された固体酸化物、固体酸化物の活性化剤 - 担体、酸性活性化剤 - 担体、活性化剤 - 担体、処理された固体酸化物化合物、或いは単に活性化剤などの用語は、比較的高多孔度の固体無機酸化物を指示するために用いられており、この酸化物は、ルイス酸又はブレンステッド酸の性質を示し、また電子吸引成分（通常アニオン）により処理されており、また焼成されている。電子吸引成分は通常、電子吸引アニオン源化合物である。こうして、化学処理された固体酸化物化合物は、固体酸化物化合物の少なくとも1種と電子吸引アニオン源化合物の少なくとも1種との接触焼成生成物を含む。通常、化学処理された固体酸化物は、イオン化する酸性固体酸化物化合物の少なくとも1種を含む。担体又は活性化剤 - 担体という用語は、これらの成分が不活性であることを意味するために使用されているのではなく、この成分は、触媒組成物の不活性成分と解釈されるべきでない。

【0204】

本明細書において記載されているものに類似の、又は同等の任意の方法、装置、及び材料は、本発明の実施又は試験に使用できるが、典型的な方法、装置、及び材料が本明細書において記載されている。

【0205】

本明細書に挙げられている出版物及び特許の全ては、それらの出版物に記載されている、例えば構成物及び手順（ここに記載されている本発明に関連して使用できる）を記載し開示するために、参照を通じて本明細書に組み込まれる。上に、また本文全体を通して記載されている出版物は、本出願の出願日に先立って開示されたものだけが挙げられている。本明細書における如何なる記述も、先行する発明によるこのような開示に先行する権利を、本発明者等が与えられていないことの承認と解釈されるべきでない。

【0206】

本明細書において開示されている任意の特定の化合物については、記載されている任意の一般的構造は、特定の1組の置換基から生じ得る、全ての配座異性体、位置異性体、及び立体異性体もまた包含している。一般構造は、必要とされる場合には、全ての鏡像異性体、ジアステレマー、及び他の光学異性体もまた、純粋な鏡像異性体であってもラセミ体であっても包含し、さらには、立体異性体の混合物も包含する。

【0207】

本発明は以下の実施例によりさらに例示され、これらの実施例は、如何なる仕方においても、本発明の範囲に制限を課するものと解釈されるべきでない。これに反して、本明細書の説明を読んだ後、本発明の精神及び添付の請求範囲を逸脱することなく当業者に浮かぶ、様々な他の態様、実施形態、修正、及びこれらに相当するものを利用できることが明確に理解されるべきである。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0208】

(実施例1)

一般的試験方法

メルトインデックス (MI、g / 10 min) を、ASTM D 1238 の条件 F に従って、2,160 グラムの荷重を用いて、190 で求めた。

【0209】

高荷重メルトインデックス (HLM I、g / 10 min) を、ASTM D 1238 の条件 E に従って、21,600 グラムの荷重を用いて、190 で求めた。

【0210】

ポリマーの密度を、ASTM D 1505 及び ASTM D 1928、手順 C に従って、15 / hr で冷却し、室温で 40 時間状態調節した圧縮成形試料で、グラム / 立方センチメートル (g / cc) として求めた。

【0211】

分子量及び分子量分布を、トリクロロベンゼン (TCB) を溶剤として、1 ミリリットル / 分の流量で、140 の温度で、Waters 150 CV ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて得た。TCB 中に安定剤として、1.0 グラム / リットルの濃度で、2,6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール (BHT) を用いた。室温で、0.3 グラム / リットルの計算ポリマー濃度で、220 mL の注入容積を用いた。安定化された TCB への試料の溶解を、時々穏やかに攪拌して、160 ~ 170 で 20 時間加熱することにより実施した。カラムは 2 つの Waters HT - 6 E カラム (7.8 mm × 300 mm) であった。これらのカラムを、分子量が決定されている広い範囲の線状ポリエチレン標準 (Phillips Marlex, RTM, BHB 5003) を用いて較正した。

【0212】

インフレーションフィルム試料の全てを、次の典型的な線状低密度 (LLDPE) に対する条件を用いて実験室規模のインフレーションフィルムラインで製造した：100 mm (4 インチ) のダイの直径；1.5 mm (0.060 インチ) のダイ間隙；37.5 mm (1.5 インチ) の直径の 1 軸押出機 (先端に Maddock ミキシング部分があるバリアスクリュを装備) (L / D = 24、2.2 : 1 の圧縮比)；115 RPM のスクリュ回転数 [27 kg / h (60 lb / h) の吐出量]；2.5 : 1 のブローアップ比 (BUR)；20 ~ 28 cm (8 ~ 11 インチ) の間の「フロストライン高さ (freeze line height)」(FLH) を有する「インポケット (in-pocket)」バブル；190 (375 ° F) のバレル及びダイ設定温度；及び 1 ミル (25 ミクロン) の厚さのフィルム。冷却を、25 (75 ~ 80 ° F) の環境 (実験室) 空気を用いるデュアルリップエアリング (Dual Lip air ring) により実施した。これらの特定の加工条件は、こうして得られるフィルムの性質が通常、より大型で工業的スケールのインフレーションフィルム製造条件により得られるフィルムに対応するために、選択された。

【0213】

ヘーズ (%) を、ASTM D 1003 - 97 に指定される手順に従って、Haze Gard Plus (商標) 測定器 (4725 型) (BYK - Gardner (登録商標) 社製) を用いて測定した。

【0214】

ダート衝撃強度を、ASTM D - 1709 (方法 A) に従って測定した。

【0215】

振子衝撃強度 (より一般的にはスパンサー衝撃強度として知られている) を、ASTM D - 3420 に従って測定した。しかし、これらの試料は最大の振子荷重を用いる標準の振子により破損しなかったため、これらの試料では特殊な (より厳しい) 振子ヘッド (社内で作製された) を使用した。

【0216】

機械方向 (MD) 及び横方向 (TD) エレメントルフ引裂強度を、ASTM D - 1922 に従って、Testing Machine Inc. の引裂試験機 (83 - 11 - 00 型) で測定した。

【0217】

溶融レオロジーの特性評価を次の通り実施した。小さい歪 (10%) での振動による剪断測定を、Rheometric Scientific, Inc. のARESレオメーターで、平行板構成を使用して実施した。全てのレオロジー試験を190 で実施した。次に、複素粘度 $|\eta^*|$ 対周波数 (ω) のデータに、修正3パラメータCarreau-Yasuda (CY) 経験モデルを用いるカーブフィッティングを行って、ゼロ剪断粘度 (η_0)、特性粘性緩和時間 (τ_η)、及び幅パラメータ (α) を得た。単純化されたCarreau-Yasuda (CY) 経験モデルは次の通りである。

10

【数1】

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{[1 + (\tau_\eta \omega)^\alpha]^{(1-n)/\alpha}},$$

式中、

20

$|\eta^*(\omega)|$ = 複素剪断粘度の大きさ

η_0 = ゼロ剪断粘度

τ_η = 粘性緩和時間

α = 「幅」パラメータ

n = 最終指数法則の勾配を決める、2 / 11 に固定；及び

ω = 振動剪断変形の角周波数

CYモデルと導かれるパラメータの意義と解釈の詳細は以下に見出される：C. A. Hieber and H. H. Chiang, Rheol. Acta, 28, 321 (1989)；C. A. Hieber and H. H. Chiang, Polym. Eng. Sci., 32, 931 (1992)；及び、R. B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassagerの「高分子液体の動力学、1巻、流体力学 (Dynamics of Polymeric Liquids, Volume 1, Fluid Mechanics)」(第2版、John Wiley & Sons (1987))；これらの各々は参照を通じて全体として本明細書に組み込まれる。CY「a」パラメータは本明細書に開示されている樹脂について表に報告されている。

30

【0218】

比表面積 (「表面積」) 及び比細孔容積 (「細孔容積」) を求めるために、「Quantachrome Autosorb - 6 窒素細孔径分布測定装置」を用いた。この測定装置は、Quantachrome Corporation (Syosset、ニューヨーク州) から取得した。

40

【0219】

(実施例2)

フッ素化シリカ - アルミナ活性化剤 - 担体の調製

この実施例のフッ素化シリカ - アルミナ酸性活性化剤 - 担体を調製するのに使用したシリカ - アルミナは、品番MS13 - 110としてW. R. Graceから入手し、13%のアルミナを含み、1.2 cc/gの細孔容積と400 m²/gの表面積を有していた。この材料を、シリカ - アルミナが10重量%に等しくなるのに十分な量の、酸性フッ化アンモニウムを含む溶液により初期湿潤 (incipient wetness) まで含浸させることによってフッ素化した。次に、この含浸後の材料を真空オーブン内で、100で8時間乾燥した。次いで、この様にして得たフッ素化シリカ - アルミナ試料を次のよ

50

うにして焼成した。10グラムのこのアルミナを、底に焼結石英ディスクを嵌め込んだ1.75インチの石英管に入れた。このシリカをディスク上に保持し、ディスクを通して、1.6から1.8 s c f h (標準立方フィート/h r) の線流量で乾燥空気を吹き上げた。石英管を取り囲む電気炉を用いて、400 / h r の速度で450 の最終温度まで管の温度を上げた。この温度で、3時間、乾燥空気中でシリカ-アルミナを流動化した状態に保った。後で、シリカ-アルミナを捕集し、乾燥窒素下で保管し、大気に曝すことなく使用した。

【0220】

(実施例3)

メタロセンの一般的及び個別の調製

10

一般的方法

第1メタロセン化合物及び第2メタロセン化合物を生成させる一般的調製方法は、以下が含まれる様々な参考文献に見出される：米国特許第4939217号、米国特許第5191132号、米国特許第5210352号、米国特許第5347026号、米国特許第5399636号、米国特許第5401817号、米国特許第5420320号、米国特許第5436305号、米国特許第5451649号、米国特許第5496781号、米国特許第5498581号、米国特許第5541272号、米国特許第5554795号、米国特許第5563284号、米国特許第5565592号、米国特許第5571880号、米国特許第5594078号、米国特許第5631203号、米国特許第5631335号、米国特許第5654454号、米国特許第5668230号、米国特許第5705579号、米国特許第6509427号、及び米国特許第6509427号、並びに、K o p p l , A . A l t , H . G . J . M o l . C a t a l A . 2001, 165, 23-32; K a j i g a e s h i , S . , K a d o w a k i , T . , N i s h i d a , A . , F u j i s a k i , S . T h e C h e m i c a l S o c i e t y o f J a p a n , 1986, 59, 97; A l t , H . G . , J u n g , M . , K e h r , G . J . O r g a n o m e t . C h e m . 1998, 562, 153-181; A l t , H . G . , J u n g , M . J . O r g a n o m e t . C h e m . 1998, 568, 87-112; J o u r n a l o f O r g a n o m e t a l l i c C h e m i s t r y , 1996, 522, 39-54; 並びに、W a i l e s , P . C . , C o u t t s , R . S . P . , W e i g o l d , H . の「チタン、ジルコニウム、及びハフニウムの有機金属化学 (O r g a n o m e t a l l i c C h e m i s t r y o f T i t a n i u m , Z i r o n i u m , a n d H a f n i u m)」(A c a d e m i c ; ニューヨーク、1974)中の記述; 及び、C a r d i n , D . J . , L a p p e r t , M . F . 及びR a s t o n , C . L . の「有機ジルコニウム及びハフニウム化合物の化学 (C h e m i s t r y o f O r g a n o - Z i r c o n i u m a n d - H a f n i u m C o m p o u n d s)」(H a l s t e a d P r e s s ; ニューヨーク、1986)。

20

30

【0221】

具体的な調製

空気と反応し易い試薬及び材料を含む全ての操作を、シュレンクライン (S c h l e n k l i n e) 又はドライボックス技術を用いることによって窒素下で実施した。THFを、カリウムを入れて蒸留した。無水ジエチルエーテル、塩化メチレン、ペンタン及びトルエンを、F i s h e r S c i e n t i f i c C o m p a n y から入手し、活性アルミナと共に貯蔵した。全ての溶剤を脱気し、窒素下で保管した。塩化ジルコニウム (I V) (99.5%) 及びn-ブチルリチウムをA l d r i c h から購入し、そのまま用いた。生成物を、¹H NMR (300MHz、CDCl₃、残留CHCl₃のピーク7.24ppmを基準にした) 又は¹³C NMR (75MHz、CDCl₃、77.00ppmのCDCl₃の中央ラインを基準にした) によって分析した。

40

【0222】

r a c - C₃H₆ (I n d)₂ZrCl₂ (E) の調製

50

a. 1, 3 - ビス (3 - インデニル) プロパンの合成

工業用インデン (G C 純度は 9 2 %) (2 0 0 m L) を、窒素下で 1 リットルの脱水 (d r y) T H F と混合した。この溶液をドライアイスで冷却し、 n - B u L i (6 4 0 m L 、ヘキサン中 2 . 5 M 、 1 . 6 モル) を 4 5 分かけて加えた。ドライアイス浴を取り除いて、撹拌しながら室温で 2 時間、混合物を温めた。得られた赤色の溶液を、 0 で 4 5 分かけて少しずつ、 1 0 0 m L の脱水 T H F 中の 1 , 3 - ジブプロモプロパン (7 5 m L 、 0 . 7 4 モル) に加え、得られた混合物を室温で 1 4 時間撹拌した。最終的に得られた溶液を 5 未満に冷却し、 6 0 0 m L の H C l 水溶液 (3 M) を加えている間、 6 未満に保った。氷浴を取り除いた後、黄色の混合物を 1 時間撹拌した。この混合物を 2 0 0 m L のジエチルエーテルにより抽出し、得られた有機層を 3 × 3 0 0 m L の水及び 1 0 0 m L の塩水 (b r i n e) で洗い、次いで、無水硫酸ナトリウムで脱水し、濾過した。溶剤を真空下に除去するにつれて、白色固体が生成し始めた。混合物を、冷凍庫で、 - 1 5 に一夜冷却した。固体を砕いて、濾別し、冷メタノールで洗った。空気乾燥し、さらに砕き、さらに乾燥した後、僅かに黄色の固体 (1 6 7 . 3 g 、収率は 8 3 %) を得た。

【化 4】

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.53 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.36 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.26 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 6.31 (broad s, 2H), 3.39 (d, J = 1.8 Hz, 4H), 2.65-2.80 (dt, J = 7.2 Hz, 1.2 Hz, 4H), 2.17 (quin, J = 7.2 Hz, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 145.5, 144.5, 144.2, 127.9, 126.0, 124.5, 123.7, 118.9, 37.7, 27.6, 26.2.

【0223】

b. r a c - C₃H₆ (I n d)₂ Z r C l₂ の合成

配位子である、 1 , 3 - ビス (3 - インデニル) プロパン (1 0 . 8 8 g 、 4 0 m m o l) を 4 0 0 m L の脱水 T H F に溶かし、窒素下で、 - 7 8 に冷却した。この溶液に、 n - B u L i の一部 (3 3 . 6 m L 、ヘキサン中 2 . 5 M 、 8 4 m m o l) を 3 0 分かけて滴下した。得られた混合物を室温まで温め、さらに 3 時間撹拌すると、赤茶色の溶液が生成した。 - 7 8 に冷却され、 Z r C l₄ (9 . 8 g 、 4 2 m m o l) が入っている別のフラスコに、 2 0 m L のペンタンを加え、次に、 4 1 0 m L の T H F をゆっくり加えると、白色懸濁液が生成した。室温まで温め、さらに 2 時間撹拌した後、懸濁液は完全に溶解して、透明な無色の溶液を生じた。2つの溶液を、室温で、高速で撹拌されている 5 0 m L の T H F が入っている第 3 のフラスコに、 4 時間かけて、カニューレを通して同時に加えた。添加が終了した後、溶液を室温で一夜撹拌すると、オレンジ色の溶液が生成した。溶剤を除去してオレンジ色の固体 (粗生成物) を得た。粗生成物の ^1H NMR スペクトルによれば、ラセミ体とメソ体の比は 1 0 対 1 である。トルエン (8 0 0 m L) を粗生成物に加えて、黄色味のある固体と黄橙色の溶液を得た。この固体を遠心により取り除いた。濾液の容積を 2 5 0 m L まで減らした後、ペンタンを、溶液がちょうど濁り始めるまで、ゆっくりと加えた。混合物を、 - 1 5 に保管した。黄色のラセミ体が、 - 1 5 で、混合物から結晶化した。最初の 2 つの収量を合わせて、 5 . 8 g (収率は 3 3 . 5 %) の表題の化合物を得た。

【化 5】

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.64 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.58 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.29-7.34 (m, 2H), 7.14- 7.20 (m, 2H), 6.20 (d, J = 4.2 Hz, 2H), 6.08 (d, J = 4.2 Hz, 2H), 3.06-3.16 (m, 2H), 2.86-2.97 (m, 2H), 2.36-2.45 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 127.6, 126.8, 126.5, 126.2, 125.4, 122.9, 122.4, 114.8, 105.8, 30.3, 25.4.

【0224】

10

20

30

40

50

$rac - C_4H_8(Ind)_2ZrCl_2$ (G) の調製

a. 1, 4 - ビス (3 - インデニル) ブタンの合成

工業用インデン (GC 純度は 92%) (54.4 mL) を、窒素下で 720 mL の脱水 THF と混合した。この溶液をドライアイスで冷却し、 $n - BuLi$ (184 mL、ヘキサン中 2.5 M、0.46 モル) を滴下して加えた。ドライアイス浴を取り除いて、撹拌しながら室温で 4 時間、混合物を温める。得られた赤色の溶液を、0 で、80 mL の脱水 THF 中の 1, 4 - ジブロモブタン (43.2 g、0.2 モル) に滴下して加えた。得られた混合物を室温で一晩撹拌した。最終的に得られた溶液を氷浴中で 5 wt % の HCl により失活させた。上の混合物をジエチルエーテルで抽出した。得られた有機層を水で洗い、次に、無水硫酸ナトリウムで脱水し、濾過した。溶剤を除去して、薄い黄色の固体を得た。この固体を高温のペンタンで洗って、薄い黄色の固体として生成物を得た (45 g、収率は 78.7%)。

【化 6】

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.49 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.36 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.29 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.19 (dt, $J = 7.3$ Hz, 1.4 Hz, 2H), 6.20 (quin, $J = 1.9$ Hz, 2H), 3.31 (q, $J = 1.9$ Hz, 4H), 2.66-2.56 (m, 4H), 1.85-1.78 (m, 4H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 145.5, 144.5, 144.4, 127.7, 125.9, 124.4, 123.7, 118.9, 37.6, 27.9, 27.6 (補間ピークリスト).

【0225】

b. $rac - C_4H_8(Ind)_2ZrCl_2$ の合成

配位子である、1, 4 - ビス (3 - インデニル) ブタン (6.66 g、23.2 mmol) を 250 mL の脱水 THF に溶かし、窒素下で、-78 に冷却した。この配位子溶液に、 $n - BuLi$ の一部 (19.5 mL、ヘキサン中 2.5 M、48.7 mmol) を滴下して加えた。得られた混合物を室温まで温め、さらに 3.5 時間撹拌した。-78 に冷却され、 $ZrCl_4$ (5.7 g、24.5 mmol) が入っている別のフラスコに、15 mL のペンタンを加え、次に、255 mL の THF をゆっくり加えると、白色懸濁液が生成した。室温まで温め、さらに 3 時間撹拌した後、懸濁液は完全に溶解して、透明な無色の溶液を生じた。2つの溶液を、室温で、高速で撹拌されている 40 mL の THF が入っている第 3 のフラスコに、4 時間かけて、カニユーレを通して同時に加えた。添加が終了した後、溶液を室温で一晩撹拌した。溶剤を除去して、黄橙色の固体 (粗生成物) を得た。トルエン (700 mL) を粗生成物に加えて、黄色味のある固体と黄色の溶液を得た。この固体を遠心により取り除いた。濾液の容積を 250 mL まで減らした後、ペンタンを、溶液がちょうど濁り始めるまで、ゆっくりと加えた。混合物を、-10 から -15 に保管した。黄色のラセミ体が混合物から結晶化した。最初の 2 つの収量を合わせて、2.18 g (収率は 21%) の表題の化合物を得た。

【化 7】

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.69 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.31 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.21 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 6.59 (d, $J = 3.3$ Hz, 2H), 5.55 (d, $J = 3.3$ Hz, 2H), 3.35-3.20 (dd, $J = 16.1$ Hz, 10.5 Hz, 2H), 3.17-3.05 (dd, $J = 16.4$ Hz, 5.6 Hz, 2H), 2.33-2.18 (m, 2H), 2.13-1.97 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 128.4, 126.7, 125.8, 125.3, 122.7, 121.3, 118.0, 103.3, 27.6, 26.7.

【0226】

$rac - Me_2Si(2 - Me - 4 - PhInd)_2ZrCl_2$ (D)、 $rac - Me_2Si(2 - MeInd)_2ZrCl_2$ (C)、 $meso - C_3H_6(Ind)_2ZrCl_2$ (F)、 $(\eta^5 - 3 - Me, 1 - n - BuC_5H_3)_2ZrCl_2$ (H)、 $(\eta^5 -$

$C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$ (A)、及び、 $(\eta^5-C_5H_4^nBu)_2HfCl_2$ (I)を、Boulder Scientificから購入し、そのまま使用した。

メチル-3-ブテニルメチリデン(η^5 -シクロペンタジエニル)(η^5 -9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド(B)を、米国特許第5498581号に記載されているようにして調製した。

【0227】

(実施例4)

メタロセン溶液及び予備接触装置へのフィードの調製

メタロセン溶液及び予備接触装置へのフィードを、ここで詳しく記載される方法A、B、C、D又はEの1つを用いて、下に記載されるようにして調製した。メタロセン、溶剤、有機アルミニウム化合物、及び1-ヘキサン(適切である場合)の量を、示されている実験の各々に付随する実施例番号と共に、表1に示す。

10

【0228】

方法A

適量の1種のメタロセンを、脱水、脱気した溶剤に、室温で窒素下で溶かした。この溶液をスチール容器に移し、イソブタンで希釈して全量を40ポンドにした。この溶液を予備接触装置に供給した。

【0229】

方法B

適量の1種のメタロセンを、脱水、脱気した溶剤に、室温で窒素下で溶かした。いくつかの場合には、表1に示すように、1-ヘキセンもまた加えた。室温で攪拌しながら、93wt%(ニート)トリエチルアルミニウム(表1に示す量)を加えた。この溶液を30から60分間攪拌し、次に、さらなる溶剤で希釈した。この溶液をスチール容器に移し、イソブタンで希釈して全量を40ポンドにした。この溶液を予備接触装置に供給した。

20

【0230】

方法C

適量の複数種のメタロセンを、脱水、脱気した溶剤に、窒素下で溶かした。この溶液をスチール容器に移し、イソブタンで希釈して全量を40ポンドにした。この溶液を予備接触装置に供給した。

【0231】

方法D

室温で、適量のメタロセンが入ったフラスコに150mLのトルエンを加え、次に、TEA(トリエチルアルミニウム)及び1-ヘキセンを加えた。この混合物を室温で2時間攪拌し、次いで、スチール容器に入れた。次に、残りのトルエンを加え、内容物をイソブタンで希釈して全量を40ポンドにした。この溶液を予備接触装置に供給した。

30

【0232】

方法E

溶液A：室温で、 $rac-C_3H_6(Ind)_2ZrCl_2$ (E)を1-ヘキセンに懸濁させ、この懸濁液にTEAを加え、次いで、いくらかのヘプタン(250~500g)を加えた。この混合物を50~55℃に一夜加熱し、次に、室温まで冷却した。溶液B： $(n-BuCp)_2ZrCl_2$ (A)をヘプタン(約500g)に溶かし、TEAを加え、この混合物を数時間攪拌した。溶液A及びBを前混合し、次いで、スチール容器に移し、その後、残りのヘプタンを加えた。最後に、内容物をイソブタンで希釈して全量を40ポンドとした。

40

【0233】

予備接触装置へのフィード

予備接触装置への触媒と共触媒のフィード比を表2に示す。

【表 1】

表 1. 触媒前処理の要約

表番号	実施例 番号	溶液方法	メタロセン 種類	メタロセン量 (g)	TEA (93%) 量(g)	1-ヘキセン 量(g)	溶剤種類	溶剤 (g)
3	6.1	A	A	1.1	0	0	トルエン	584.2
3	6.2	B	A	1.009	25.0	0	ヘプタン	1196.4
3	6.3 ^a	A	A	0.256	0		トルエン	384.0
4	7.1	A	A	0.516	0	0	ヘプタン	561
		B	B	4.0	34.0	92.0	ヘプタン	2195
4	7.2	A	A	0.516	0	0	ヘプタン	561
		B	B	4	34.0	92.0	ヘプタン	2195
5	8.1	B	C	1.0	28.4	0	トルエン	2790
		A	A	1.026	0	0	トルエン	833.9
5	8.2	B	C	1.0	28.4	0	トルエン	2790
		A	A	1.07	0	0	トルエン	697.6
5	8.3	B	D	1.00	29.0	0	トルエン	2792
		A	A	1.07	0	0	トルエン	697.6
6	9.1	D	G	0.497	12.5	137	トルエン	3049.6
		A	A	1.14	0	0	トルエン	544.7
6	9.2	D	G	0.497	12.5	137	トルエン	3049.6
		A	A	1.14	0	0	トルエン	544.7
6	9.3	D	E	0.25	12.5	113	トルエン	2999.2
		A	A	1.1	0	0	トルエン	584.2
6	9.4	D	E	0.57	12.5	123	トルエン	3092
		A	A	1.1	0	0	トルエン	584.2
6	9.5	D	E	0.57	12.5	123	トルエン	3092
		A	A	1.1	0	0	トルエン	561.0
6	9.6	D	E	0.57	12.5	123	トルエン	3092
		A	A	1.1	0	0	トルエン	561.0
6	9.7	E	E/A	1.0/0.937	21.3	112	ヘプタン	2222
6	9.8	E	E/A	1.0/0.936	21.3	193.5	ヘプタン	2883.6
6	9.9	E	E/A	2.0/0.93	38.1	366	ヘプタン	3001.9
6	9.10	A	A	1.00	0		ヘプタン	2278
		B	F	1.017	26.3	40.3	ヘプタン	2137
6	9.11	A	A	1.0	0	0	ヘプタン	635
		B	F	1.017	26.3	40.3	ヘプタン	2137
6	9.12	A	A	1.0	0	0	ヘプタン	635
		B	F	1.017	26.3	40.3	ヘプタン	2137
6	9.13	A	A	1.0	0	0	ヘプタン	635
		B	F	1.017	26.3	40.3	ヘプタン	2137
6	9.14	A	A	1.0	0	0	ヘプタン	635
		B	F	1.017	26.3	40.3	ヘプタン	2137
7	10.1	C	A/H	0.40, 1.20	0	0	ヘプタン	262
7	10.2	C	A/H	0.25, 0.50	0	0	ヘキセン	1419
7	10.3	C	A/H	0.25, 0.50	0	0	ヘキセン	1009
7	10.4	C	A/H	0.50, 1.0	0	0	ヘキセン	1163
7	10.5	C	A/H	0.40, 1.20	0	0	ヘプタン	262
8	11.1	A	A	0.50	0	0	ヘプタン	320
		A	I	0.505	0	0	ヘプタン	929
8	11.2	A	A	0.50	0	0	ヘプタン	320
		A	I	0.505	0	0	ヘプタン	929

^a この容器ではイソブタンではなくヘキセン-1を用いて40ポンドに希釈した。

10

20

30

40

【表 2】

表 2. 予備接触装置へのフィード

樹脂番号	予備接触装置 メタロセン 溶液 1 (lbs/hr)	予備接触装置 メタロセン 溶液 2 ^a (lbs/hr)	予備接触装置 ヘキセン フィード (lbs/hr)	予備接触装置 0.1 % TEA フィード (lbs/hr)	予備接触装置 イソブタン フィード (lbs/hr)	予備接触装置 容積 (リットル)
表 3						
6.1	0.21	なし	0	0.71	2.58	0.5
6.2	0.26	なし	0	0.71	2.32	0.5
6.3	0.55	なし	0	0.61	2.73	0.5
表 4						
7.1	0.32	0.24	0	0.75	1.86	0.5
7.2	0.31	0.43	0	0.85	1.73	0.5
表 5						
8.1	0.2	0.53	0	0.79	3.72	0.5
8.2	0.21	0.41	0	0.59	3.79	0.5
8.3	0.33	0.41	0	0.61	2.61	0.5
表 6						
9.1	0.22	0.43	0	0.71	2.59	0.5
9.2	0.22	0.35	0	0.69	2.6	0.5
9.3	0.76	0.18	0	0.63	2.67	0.5
9.4	0.82	0.16	0	0.62	2.72	0.5
9.5	0.39	0.10	0	0.62	2.68	0.5
9.6	0.39	0.10	0	0.62	2.68	0.5
9.7	0.41	^a	0	0.68	1.94	0.5
9.8	0.32	^a	0	0.62	2	0.5
9.9	0.45	^a	0	0.67	1.96	0.5
9.10	0.21	0.19	0	1.01	2	0.5
9.11	0.17	0.39	0	1	2.02	0.5
9.12	0.33	0.10	0	0.99	1.99	0.5
9.13	0.37	0.11	0	1.01	2	0.5
9.14	0.29	0.10	0	1	2	0.5
表 7						
10.1	0.48	^a	0	0.95	1.59	0.5
10.2	0.48	^a	0	0.49	4.94	2
10.3	0.86	^a	0	0.48	4.63	2
10.4	0.32	^a	0	0.51	4.95	2
10.5	0.27	^a	0	0.98	1.59	0.5
表 8						
11.1	0.2	0.48	0	0.69	1.43	0.5
11.2	0.21	0.68	0	0.75	1.37	0.5

^a 1つのメタロセンフィードだけが挙げられている実施例では、2種のメタロセンを1つの前混合溶液として供給した

【0 2 3 4】

(実施例 5)

典型的な重合実験の説明

本発明の触媒をエチレン及びモノマーの 1 - ヘキセンに接触させることにより、連続粒状法（スラリー法としても知られている）で、エチレンコポリマーを、調製した。重合媒体及び重合温度は、コポリマーが固体粒子状で生成し、その状態で回収されるように選択されている。一般的な重合反応の詳細は以下の通りである。

【0 2 3 5】

活性アルミナで脱水されたエチレンをモノマーとして使用した。分留により脱気し、活

10

20

30

40

50

性アルミナで脱水したイソブタンを稀釈剤として用いた。

【0236】

重合反応器は、容積が23ガロン(87リットル)又は27ガロン(102リットル)で、直径が15.2cmの液体充満(liquid-full)パイプルーブであった。フッ素化シリカ-アルミナ、0.1wt%トリエチルアルミニウムのイソブタン溶液、上のようにして調製された1つ又は複数のメタロセン溶液と、全イソブタン稀釈剤の一部を全て、予備接触容器(0.5又は2.0リットル)(ここで、この3種の成分は、反応ゾーンに入る前に、室温で10から30分間、互いに接触していた)を通して反応器に供給した。予備接触装置は、Autoclave Engineersの撹拌Magnadrive付反応器(以下の表に示すように、容積は0.5又は2.0リットル)からなり、これから直接ループ反応器に供給した。上で指摘したように、化学処理された固体酸化物(CTSO)を、イソブタンの少量の流れを用いて、0.35ccの回転式ボールチェック式フィーダー(circulating ball-check feeder)を通して予備接触装置に加えた。時折、ポリマー生成物の分子量を調節するために、いくらかの水素を反応器に加えた。反応器の圧力は4Mpa(580psi)であった。指摘したように、反応器温度をある範囲で(65 から110)変えた。滞留時間が1.25時間になるように重合反応器を操作した。定常状態条件で、全イソブタンのフィード速度は46リットル/hrであり、エチレンのフィード速度は30ポンド/hrであり、また、ポリマー生成物の密度を制御するために、1-ヘキセンのフィード速度を変えた。稀釈剤中のエチレンの濃度は、14から20モルパーセントであった。反応器内での触媒濃度は、CTSO系の含量が反応器内容物の重量に対して、通常、0.001から1重量パーセントの範囲にあるようなものである。反応器からポリマーを25ポンド/hrの速度で取り出し、フラッシュチャンバに回収した。Vulcan乾燥機を用いて、60 から80 で窒素下でポリマーを乾燥した。

【0237】

反応器に静止した蓄積物を防止するために、通常、少量(稀釈剤に対して、<5ppm)のStadis 450として販売されている市販の静電防止剤を加えた。

【0238】

(実施例6)

(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂を用いるエチレンの重合

単一のメタロセン、(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂(A)、フッ素化シリカ-アルミナ、及びトリエチルアルミニウムを用いる重合実験を、本明細書と表3A及び3Bに記載されている方法を用いて実施した。これらの実施例では、フッ素化CTSO及びTEAだけが使用された。メタロセン溶液調製については表1を、予備接触装置への触媒フィードについては表2を、また反応器条件については表3Aを参照されたい。

【0239】

表3Bは、示されている(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂(A)を含む1単一メタロセン触媒を用いて製造されたポリエチレンの樹脂及びフィルムの性質を記載している。メタロセン化合物の(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂(A)は、本明細書に記載されている実施例の多くで第1メタロセンとして使用されているので、これらのデータは、デュアルメタロセン触媒組成物と比較するための基準又は対照を提供する。

【0240】

(実施例7)

(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂、及び堅く(tightly)架橋されたメタロセンを用いるエチレンの重合

表4A及び4Bに示されている、第1メタロセンの(η^5 -C₅H₄ⁿBu)₂ZrCl₂(A)、及び堅く(tightly)架橋された第2メタロセンである、メチル-3-ブテニルメチリデン(η^5 -シクロペンタジエニル)(η^5 -9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド(B)、フッ素化シリカ-アルミナ、並びにトリエチルアルミニウムを用いる重合実験を、本明細書に記載されている方法を用いて実施した。メタロセン溶液

調製については表 1 を、予備接触装置への触媒フィードについては表 2 を参照されたい。

【 0 2 4 1 】

表 4 A は、示されている化合物 A + B を含むデュアルメタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの典型的な重合及び反応器の条件を示しており、一方、表 4 B は、化合物 A + B を含むデュアルメタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの樹脂及びフィルムの性質を記載している。このように、 $(\eta^5 - C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$ を、1 個の炭素原子により堅く (t i g h t l y) 架橋されたメタロセンと一緒にすると、得られる樹脂には、 $(\eta^5 - C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$ だけを用いる場合に比べて、M I はより低い、M D 引裂きも相当に低下しているという特徴がある。

【 0 2 4 2 】

10

(実施例 8)

$(\eta^5 - C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$ 、及び $SiMe_2$ 基により堅く (t i g h t l y) 架橋されたメタロセンを用いるエチレンの重合

第 1 メタロセンの $(\eta^5 - C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$ (A)、表 5 A 及び 5 B に示す化合物 C 又は D のいずれかである第 2 メタロセン、フッ素化シリカ - アルミナ、及びトリエチルアルミニウムを用いる重合実験を、本明細書に記載されている方法を用いて実施した。メタロセン溶液調製については表 1 を、予備接触装置への触媒フィードについては表 2 を参照されたい。

【 0 2 4 3 】

表 5 A は、示されている化合物 A + C 又は A + D を含むデュアルメタロセン触媒を用いて製造されたポリエチレンの重合及び反応器の条件を示しており、一方、表 5 B は、化合物 A + B 又は C + D を含むデュアルメタロセン触媒を用いて製造されたポリエチレンの樹脂及びフィルムの性質を記載している。このように、 $(\eta^5 - C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$ (A) を、堅く (t i g h t l y) 架橋されたメタロセン (詳細には、1 個のケイ素原子により架橋されたメタロセン) と一緒にすると、得られる樹脂には、 $(\eta^5 - C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$ だけを用いる場合に比べて、M I はより低い、M D 引裂きも相当に低下しているという特徴がある。

20

【 0 2 4 4 】

(実施例 9)

$(\eta^5 - C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$ 、及び緩く (l o o s e l y) 架橋されたメタロセンを用いるエチレンの重合

30

第 1 メタロセンの $(\eta^5 - C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$ (A)、表 6 A 及び 6 B に示されている化合物 E、F、又は G のいずれかである緩く (l o o s e l y) 架橋された第 2 メタロセン、フッ素化シリカ - アルミナ、並びにトリエチルアルミニウムを用いる重合実験を、本明細書に記載されている方法を用いて実施した。メタロセン溶液調製については表 1 を、予備接触装置への触媒フィードについては表 2 を参照されたい。

【 0 2 4 5 】

表 6 A は、示されている化合物 A + E、A + F、又は A + G を含むデュアルメタロセン触媒を用いて製造されたポリエチレンの重合及び反応器の条件を示しており、一方、表 6 B は、化合物 A + E、A + F、又は A + G を含むデュアルメタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの樹脂及びフィルムの性質を記載している。このように、 $(\eta^5 - C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$ (A) を、緩く (l o o s e l y) 架橋されたメタロセン (詳細には、3 個又は 4 個の炭素原子により架橋されたメタロセン) と一緒にすると、得られる樹脂には、 $(\eta^5 - C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$ だけを用いる場合に比べて、M I はより低く、M D 引裂きは低下せず、通常ヘーズが低下しているという特徴がある。

40

【 0 2 4 6 】

この例は、とりわけ、ループ反応器の実施条件の下で、 $(\eta^5 - C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$ (A) 自体は、フィルムのインフレーション成形にとって溶融強度が適切であるには M I が余りに大きいポリマーを与えることを示すのに役立つ。さらに、その大きな M I と狭い分子量分布を考えれば、 $(\eta^5 - C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$ (A) は、多く

50

のLLDPEフィルム用途にとってはヘーズが余りに大きいポリマーを与える。高分子量ポリマーを生成する第2メタロセンを加えると、MD引裂きのような有用なポリマーフィルムの性質を犠牲にすることなく、MIがより小さく、したがってまたフィルムのインフレーション成形に向けて溶融強度が増したポリマーが得られる。

【0247】

(実施例10)

($\eta^5 - C_5H_4^nBu$)₂ZrCl₂、及び、より高度に置換されているジルコニウムメタロセンである、($\eta^5 - C_5H_3^nBuMe$)₂ZrCl₂(H)を用いるエチレンの重合

第1メタロセンの($\eta^5 - C_5H_4^nBu$)₂ZrCl₂(A)、表7A及び7Bに示されている、より高度に置換されている第2メタロセンである、化合物($\eta^5 - C_5H_3^nBuMe$)₂ZrCl₂(H)、フッ素化シリカ-アルミナ、並びにトリエチルアルミニウムを用いる重合実験を、本明細書に記載されている方法を用いて実施した。メタロセン溶液調製については表1を、予備接触装置への触媒フィードについては表2を参照されたい。

10

【0248】

表7Aは、化合物A+Hを含むデュアルメタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの重合及び反応器の条件を示しており、一方、表7Bは、化合物A+Hを含むデュアルメタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの樹脂及びフィルムの性質を記載している。このように、($\eta^5 - C_5H_4^nBu$)₂ZrCl₂(A)を、より高度に置換されているメタロセンである、化合物($\eta^5 - C_5H_3^nBuMe$)₂ZrCl₂(H)（詳細には、シクロペンタジエニル型配位子がより高度に置換されているメタロセン）と一緒にすると、得られる樹脂には、($\eta^5 - C_5H_4^nBu$)₂ZrCl₂だけを用いる場合に比べて、MIはより低く、MD引裂きはそれ程低下しないという特徴がある。

20

【0249】

(実施例11)

($\eta^5 - C_5H_4^nBu$)₂ZrCl₂、及びそのハフニウムアナログである($\eta^5 - C_5H_4^nBu$)₂HfCl₂(I)を用いるエチレンの重合

第1メタロセンの($\eta^5 - C_5H_4^nBu$)₂ZrCl₂(A)、表8A及び8Bに示されている、置換シクロペンタジエニル配位子を含むハフニウムの第2メタロセンである($\eta^5 - C_5H_4^nBu$)₂HfCl₂(I)、フッ素化シリカ-アルミナ、並びにトリエチルアルミニウムを用いる重合実験を、本明細書に記載されている方法を用いて実施した。メタロセン溶液調製については表1を、予備接触装置への触媒フィードについては表2を参照されたい。

30

【0250】

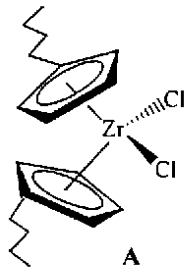
表8Aは、化合物A+Hを含むデュアルメタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの重合及び反応器の条件を示しており、一方、表8Bは、化合物A+Iを含むデュアルメタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの樹脂及びフィルムの性質を記載している。このように、($\eta^5 - C_5H_4^nBu$)₂ZrCl₂(A)を、ハフニウムメタロセンである、($\eta^5 - C_5H_4^nBu$)₂ZrCl₂(I)と一緒にすると、得られる樹脂には、($\eta^5 - C_5H_4^nBu$)₂ZrCl₂だけを用いる場合に比べて、MIはより低く、MD引裂きはそれ程低下しないという特徴がある。

40

【0251】

表3A．下に示されている化合物Aを含む単一メタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの重合及び反応器の条件

【化 8】



10

【表 3】

実施例番号	6.1	6.2	6.3
化学処理された固定酸化物	F-Si/AL	F-Si/AL	F-Si/AL
メタロセン	A	A	1-ヘキセンでの A
反応器へのメタロセン (ppm)	0.23	0.26	0.13
オートクレーブでの滞留時間 (Min)	10.19	10.89	9.17
共触媒の種類	TEA	TEA	TEA
共触媒 (ppm)	13.5	13.2	10
反応器温度 (°F)	181.7	178.1	172.8
エチレン (C2) (mol %)	14.38	14.02	14.05
1-ヘキセン (C6)	5.04	9.80	8.36
1-ヘキセン / エチレン (モル比)	0.35	0.70	0.6
H ₂	0	0	0
エチレンフィード速度 (lb/hr)	28.61	19.07	24.5
1-ヘキセン (C6) フィード速度 (lb/hr)	8.89	12.62	11.44
全イソブタン流量 (lb/hr)	51.05	53.84	60.6
固形分濃度 wt. %	28.80	28.4	26.69
ポリマー生成量 (lb/hr)	26.00	24.75	20.8
密度 (ペレット) (g/cc)	0.9196	0.9166	0.9173
CTSO (RPH)	10	16	22
質量バランス生産性 (lb/lb)	2774	2286	2240
灰分に対する生産性 (lb/lb)	2381	2725	1538
灰分 (wt%)	0.042	0.0367	0.065
M _w	78,910	87,630	86,180
M _n	35,900	38,100	34,400
M _w /M _n	2.2	2.3	2.51
予備接触装置へのフィードメタロセンの濃度 (Wt%)	0.0055	0.0056	0.0014

20

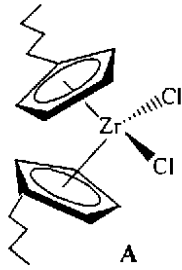
30

40

【 0 2 5 2】

表 3 B . 下に示されている化合物 A を含む単一メタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの樹脂及びフィルムの性質

【化 9】



10

【表 4】

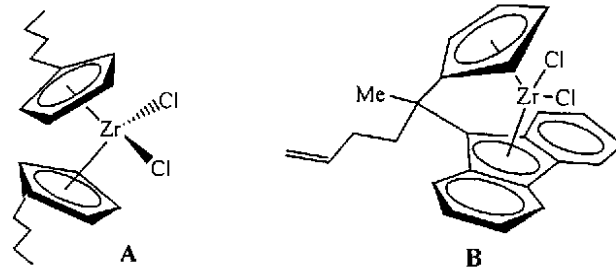
実施例 番号	メタロセン	MI dg/min	HLMI dg/min	HLMI/ MI	密度 g/cc	ダート 衝撃 g	スベンサー 衝撃 J	MD 引裂き g	TD 引裂き g	ヘーズ %	CY-a
6.1	A	2.48	37.1	14.9	0.918	762	0.63	252	396	17.2	0.763
6.2	A	1.93	30.8	16.0	0.916	1316	0.87	317	412	27.3	0.776
6.3	A	1.45	26.4	18.2	0.9173	>1400	1.29	269	353	19.3	0.727

【 0 2 5 3 】

表 4 A . 下に示されている化合物 A + Bを含むデュアルメタロセン触媒を用いて調製さ
れたポリエチレンの重合及び反応器の条件

20

【化 1 0】



30

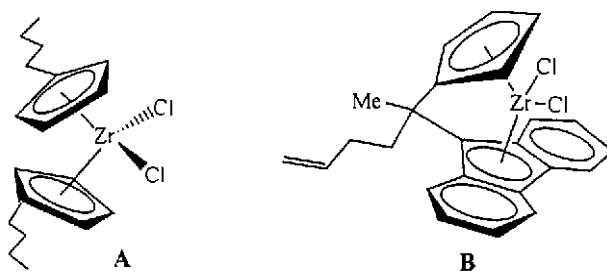
【表 5】

実施例番号	7.1	7.2
化学処理された固体酸化物	F-Si/AL	F-Si/AL
メタロセン	A + B	A + B
反応器へのメタロセン B/A (ppm)	1.24 + 0.11	1.2 + 0.21
オートクレープでの滞留時間 (Min)	11.5	10.96
共触媒の種類	TEA	TEA
共触媒 (ppm)	13.16	14.73
反応器温度 (°F)	175.1	175.4
エチレン (mol %)	14.61	15.34
1-ヘキセン (mol%)	2.27	2.92
1-ヘキセン / エチレン (モル比)	0.16	0.19
H ₂		
エチレンのフィード速度 (lb/hr)	28.57	29.22
1-ヘキセンのフィード速度 (lb/hr)	4.16	4.62
全 iC4 流量 (lb/hr)	57.1	57.2
固形分濃度 wt. %	27.2	27.3
ポリマー生成量 (lb/hr)	24.92	25.33
密度 (ペレット) (g/cc)	0.9193	0.9240
CTSO (RPH)	34	24
質量バランス生産性 (lb/lb)	2373	2373
灰分に対する生産性 (lb/lb)	2381	2703
灰分 (wt%)	0.042	0.037
Mw		
Mn		
Mw/Mn		
予備接触装置へのフィードメタロセン B/Aの濃度 (Wt%)	0.022/0.0028	0.022/0.0028

【0254】

表 4 B . 下に示されている化合物 A + B を含むデュアルメタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの樹脂及びフィルムの性質

【化 11】



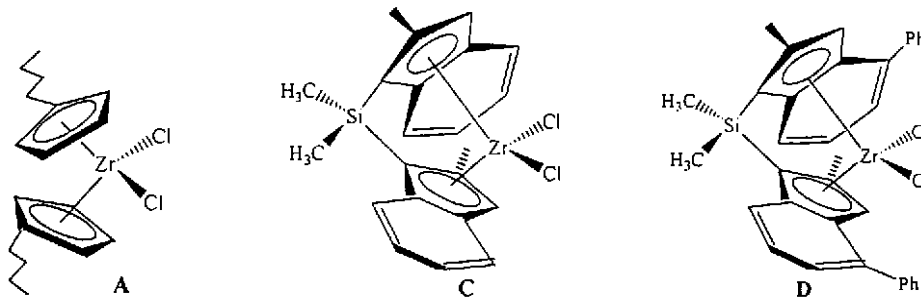
【表 6】

実施例 番号	メタロセン	MI Dg/min	HLMI dg/min	HLMI/ MI	密度 g/cc	ダート 衝撃 g	スベンサー 衝撃 J	MD 引裂き g	TD 引裂き g	ヘーズ %	CY-a
7.1	A + B	0.46	11.5	25.1	0.919	754	0.56	78	419	10.3	0.189
7.2	A + B	0.96	29.4	30.6	0.924	278	0.34	112	540	8.0	0.312

【0255】

表 5 A . 下に示されている化合物 A + C 又は A + D を含むデュアルメタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの重合及び反応器の条件

【化 1 2】



10

【表 7】

実施例番号	8.1	8.2	8.3
化学処理された固体酸化物	F-Si/AL	F-Si/AL	F-Si/AL
メタロセン	A + C	A + C	A + D
反応器へのメタロセン A+C 又は A+D (ppm)	0.21 + 0.55	0.22 + 0.43	0.39 + 0.48
オートクレープでの滞留時間 (Min)	7.57	7.77	10.05
共触媒の種類	TEA	TEA	TEA
共触媒 (ppm)	15.21	11.02	12.95
反応器温度 (°F)	180.1	180	180.2
エチレン (mol %)	13.2	13.62	14.61
1-ヘキセン (mol %)	5.71	7.48	7.03
1-ヘキセン / エチレン (モル比)	0.43	0.55	0.48
H ₂			
エチレンのフィード速度 (lb/hr)	25	25	25
1-ヘキセンのフィード速度 (lb/hr)	7.52	10.17	9.56
全イソブタン流量 (lb/hr)	52.07	53.11	47.14
固形分濃度 wt. %	25.32	26.15	26.20
ポリマー生成量 (lb/hr)	21.8	23.4	21.8
密度 (ペレット) (g/cc)	0.9238	0.9167	0.9185
CTSO (RPH)	14	13	20
質量バランス生産性 (lb/lb)	3827	3827	2422
灰分に対する生産性 (lb/lb)	2174	1515	2128
灰分 (wt %)	0.046	0.066	0.047
M _w		112,900	138,380
M _n		37,200	37,200
M _w /M _n		3.03	3.72
予備接触装置へのフィードメタロセン A/C 又は A/D の濃度 (Wt %)	0.0055/0.0055	0.0055/0.0055	0.0055/0.0055

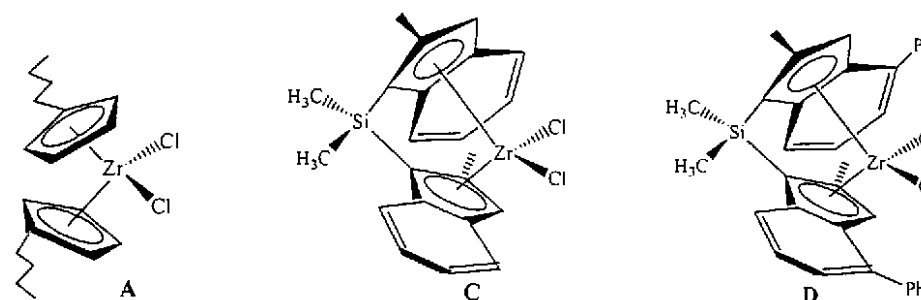
20

30

【 0 2 5 6】

表 5 B . 下に示されている化合物 A + C 又は A + D を含むデュアルメタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの樹脂及びフィルムの性質

【化 1 3】



40

50

【表 8】

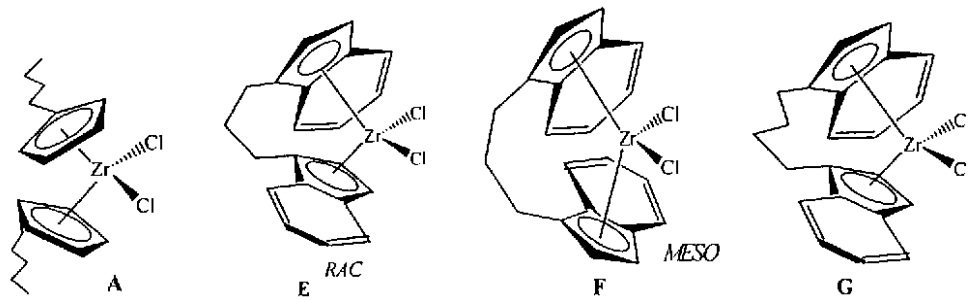
実施例 番号	実施例	MI dg/min	HLMI dg/min	HLMI/ MI	密度 g/cc	ダート 衝撃 g	スベンス 衝撃 J	MD 引裂き g	TD 引裂き g	ヘーズ %	CY-a
8.1	A + C	1.04	24.3	23.4	0.923	154	0.36	68	347	21.1	0.079
8.2	A + C	1.10	25.3	23.0	0.916	456	0.44	104	372	9.4	0.098
8.3	A + D	1.10	22.6	20.5	0.918	168	0.36	80	409	25.1	0.06

【 0 2 5 7 】

表 6 A . 下に示されている化合物 A + E、A + F、又は A + Gを含むデュアルメタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの重合及び反応器の条件

10

【化 1 4】



20

【表 9】

実施例番号	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	9.8	9.9	9.10	9.11	9.12	9.13	9.14
化学処理された固体酸化物	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al	F-Si/Al
メタロセン	G + A	G + A	E + A	E + A	E + A	E + A	E + A	E + A	E + A	E + A	A + F	A + F	A + F	A + F
反応器へのメタロセン(G+A, E+A, 又は A+F (ppm))	0.18 + 0.23	0.2 + 0.24	0.45 + 0.16	0.2 + 0.18	0.38 + 0.11	0.38 + 0.11	0.86	0.67	1.43	0.24 + 0.24	0.19 + 0.45	0.39 + 0.11	0.43 + 0.13	0.33 + 0.12
オートレブでの滞留時間 (Min)	9.24	9.03	8.26	8.41	9.41	9.41	11.32	12.24	11.41	10.86	9.87	10.66	10.39	10.67
共触媒の種類	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA
共触媒 (ppm)	13.08	13.25	11.17	11.88	11.42	11.42	13.58	13.06	12.84	20.92	20.24	20.39	21.26	20.69
反応器温度 (°F)	181.6	181.6	182.8	180	182.8	182.8	180	179.8	180	177.5	177.6	177.7	177.9	178
エチレン(mol%)	13.31	14.35	12.79	12.28	13.9	13.9	14.54	9.95	10.16	12.95	12.86	12.64	13.06	12.11
1-ヘキセン(mol%)	5.73	5.44	4.82	7.13	7.55	7.55	7.63	6.17	7.53	20.44	16.82	13.58	14.12	14.24
1-ヘキセン / エチレン (モル比)	0.43	0.38	0.38	0.58	0.54	0.54	0.52	0.62	0.74	1.58	1.31	1.07	1.08	1.18
H ₂														
エチレンのフィード速度 (lb/hr)	29	29.01	22.55	24.12	24.31	24.31	26.97	27.65	29.35	29.71	29.79	29.7	29.72	29.69
1-ヘキセンのフィード速度 (lb/hr)	10.65	10.47	10.92	10.84	11.13	11.13	11.42	8.29	10.35	13.61	12.75	10.48	11.31	11.19
全イソブタン流量 (lb/hr)	53.03	53.25	55.7	53.09	54.84	54.84	50.87	52.7	52.14	48.57	48.71	48.44	47.63	48.52
固形分濃度 wt. %	28.3	28.4	28.7	30	30	30	26.5	30.4	28.7	29.3	29	30.7	30.3	31.1
ポリマー生成量 (lb/hr)	26.67	26.83	26	26.83	27.5	27.5	24.13	27.42	26.89	27.5	27	27.83	27.5	28.5
密度 (ペレット) (g/cc)	0.9182	0.9198	0.918	0.9176	0.9183	0.9183	0.9228	0.9197	0.9175	0.9154	0.9215	0.9155	0.9165	0.9166
CTSO (RPH)	21	22	22	42	23	23	17	35	25	28	30	22	21	22
質量バランス生産性 (lb/lb)	2774	2774	3224	3224	3224	3224	2373	2373	3125	3307	3307	3307	3307	3307
灰分に対する生産性 (lb/lb)	1923	1887	1957	1250	1946	1946	3704	3333	3125	3401	2203	2387	2160	2342
灰分 (wt%)	0.052	0.053	0.0511	0.08	0.0514	0.0514	0.027	0.03	0.032	0.0294	0.0454	0.0419	0.0463	0.0427
Mw	105,230	105,560		108,190	107,120	107,120			107,040			99,200		106,170
Mn	47,000	44,000		35,000	42,300	42,300			32,700			30,900		29,700
Mw/Mn	2.4	2.42		3.09	2.53	2.53			3.27			3.21		3.57
予備接触装置へのフィードメタロセン G/A, E/A, 又は A/F の濃度 (Wt%)	0.0055/ 0.0028	0.0055/ 0.0028	0.0031/ 0.0055	0.0014 / 0.0055	0.0031/ 0.0055	0.0031/ 0.0055	0.0107 ^a	0.0107 ^a	0.0162 ^a	0.0055/0.0055	0.0055/0.0055	0.0055/0.0055	0.0055/0.0055	0.0055/0.0055

^a これらの例では、2種のメタロセンを溶液調製に混合した。

10

20

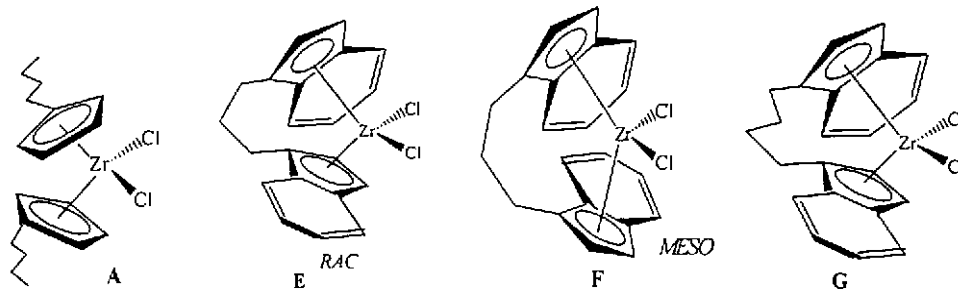
30

40

50

表 6 B . 下に示されている化合物 A + E、A + F 又は A + G を含むデュアルメタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの樹脂及びフィルムの性質

【化 1 5】



10

【表 1 0】

実施例 番号	実施例	MI dg/min	HIMI dg/min	HIMI/ MI	密度 g/cc	ダート 衝撃 g	スぺンサー 衝撃 J	MD 引裂き g	TD 引裂き g	ヘーズ %	CY-a
9.1	A + G	0.85	14.9	17.5	0.918	>1400	1.34	209	398	7.6	0.672
9.2	A + G	0.83	14.5	17.4	0.920	823	1.11	275	470	8.4	0.66
9.3	A + E	0.81	18.4	22.7	0.918	>1400	1.07	241	451	6.9	0.576
9.4	A + E	0.84	16.8	20.0	0.918	>1400	0.91	229	477	7.9	0.509
9.5	A + E	0.77	15.7	20.4	0.918	>1400	1.00	309	471	6.4	0.566
9.6	A + E	0.77	15.7	20.4	0.918	1039	1.21	273	436	7.0	0.566
9.7	A + E	0.76	15	20.1	0.923	191	0.42	264	454	6.4	0.549
9.8	A + E	1.01	22	20.3	0.920	391	0.62	274	428	7.4	0.618
9.9	A + E	1.00	25	21.3	0.918	1400	1.02	246	383	8.3	
9.10	A + F	0.58	13.5	23.3	0.917	>1400	1.72	194	467	10.1	0.345
9.11	A + F	0.6	15.1	25.2	0.922	437	0.36	274	747	7.4	0.569
9.12	A + F	1.03	18.6	18.1	0.916	>1400	1.11	215.5	414	17.3	0.646
9.13	A + F	1.11	19.1	17.2	0.916	>1400	1.23	271	441	9.7	0.648
9.14	A + F	0.95	16.9	17.8	0.917	>1400	1.68	209	339	14.4	0.652

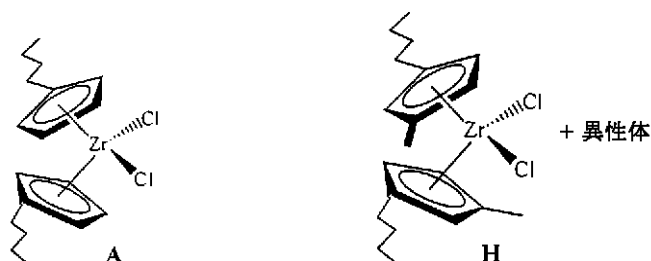
20

30

【 0 2 5 9】

表 7 A . 下に示されている化合物 A + H を含むデュアルメタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの重合及び反応器の条件

【化 1 6】



40

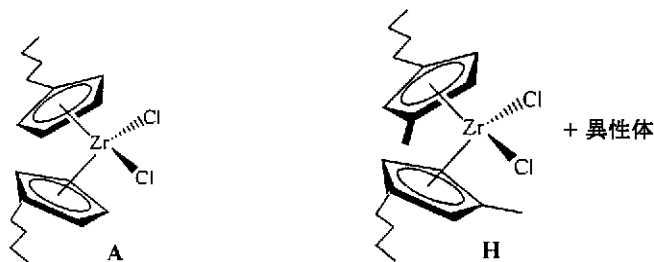
【表 1 1】

実施例番号	10.1	10.2	10.3	10.4	10.5
化学処理された固体酸化物	F-Si/AL	F-Si/AL	F-Si/AL	F-Si/AL	F-Si/AL
メタロセン	A + H	A + H	A + H	A + H	A + H
反応器へのメタロセン (ppm)	0.84	0.41	0.6	0.5	0.46
オートクレープでの滞留時間 (Min)	12.43	24.96	24.09	24.97	13.3
共触媒の種類	TEA	TEA	TEA	TEA	TEA
共触媒 (ppm)	19.07	10.03	9.7	9.69	19.68
反応器温度 (°F)	179.3	174.8	174.8	174.8	179.2
エチレン (mol %)	14.23	13.35	12.79	13.41	15.66
1-ヘキセン (mol%)	12.55	2.44	2.55	2.59	15.52
1-ヘキセン / エチレン (モル比)	0.88	0.18	0.2	0.19	0.99
H ₂ (mole %)					0.003
エチレンのフィード速度 (lb/hr)	19.8	25.87	25.88	25.9	29.8
1-ヘキセンのフィード速度 (lb/hr)	11.2	9.55	11.22	12.49	11.84
全イソブタン流量 (lb/hr)	54.2	48.89	48.34	52.38	54
固形分濃度 wt. %	28.1	25.3	24.6	21.7	29.5
ポリマー生成量 (lb/hr)	26.17	21.67	21.44	20	27.67
密度 (ペレット) (g/cc)	0.9189	0.9183	0.9179	0.9177	0.916
CTSO (RPH)	28	60	56	57	22
質量バランス生産性 (lb/lb)	2825	1966	2405	2405	2854
灰分に対する生産性 (lb/lb)	2703	3846	2222	2564	3030
灰分 (wt%)	0.037	0.026	0.045	0.039	0.033
Mw		134,760	124,640	124,060	101,110
Mn		55,950	49,760	51,130	35,600
Mw/Mn		2.41	2.5	2.43	2.84
予備接触装置へのフィードメタロセン濃度 (Wt%)	0.0088	0.0042	0.0034	0.0083	0.0088
メタロセン混合フィード A/H の重量比	3:1	2:1	2:1	2:1	3:1
予備接触装置へのメタロセンフィード (lbs/hr)	0.48	0.48	0.86	0.32	0.27

【0 2 6 0】

表 7 B . 下に示されている化合物 A + H を含むデュアルメタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの樹脂及びフィルムの性質

【化 1 7】



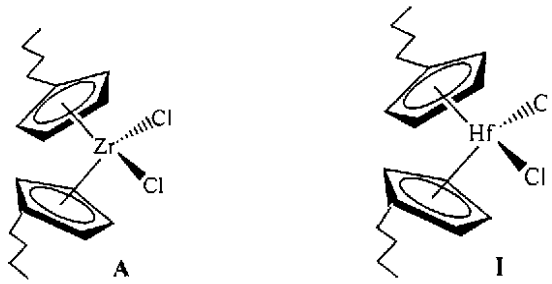
【表 1 2】

実施例番号	メタロセン	MI dg/min	HLMI dg/min	HLMI/MI	密度 g/cc	ダート衝撃 g	スパンサー衝撃 J	MD 引裂き g	TD 引裂き g	ヘーズ %	CY-a
10.1	A + H	0.89	15	16.9	0.918	>1400	0.72	216	367	11.4	0.585
10.2	A + H	1.03	17.46	17.0	0.9183	1292	1	243	413	16.4	0.629
10.3	A + H	1.31	23.16	17.7	0.9179	1268	0.99	279	446	22.6	0.614
10.4	A + H	1.33	23.39	17.6	0.9177	1007	0.7	297	472	29.9	0.623
10.5	A + H	0.98	16.53	16.9	0.9160	1400	1.66	217	402	13.3	0.655

【0 2 6 1】

表 8 A . 下に示されている化合物 A + I を含むデュアルメタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの重合及び反応器の条件

【化 18】



10

【表 13】

実施例番号	11.1	11.2
化学処理された固体酸化物	F-Si/AL	F-Si/AL
メタロセン	A + I	A + I
反応器へのメタロセン (ppm)	0.11 + 0.26	0.11 + 0.38
オートクレープでの滞留時間 (Min)	13.57	12.76
共触媒の種類	TEA	TEA
共触媒 (ppm)	13.73	14.11
反応器温度 (°F)	176.3	176.2
エチレン (mol %)	15.14	14.82
1-ヘキセン (mol %)	11.79	11.3
1-ヘキセン / エチレン (モル比)	0.78	0.76
H ₂		
エチレンのフィード速度 (lb/hr)	29.3	29.3
1-ヘキセンのフィード速度 (lb/hr)	9.61	9.75
全イソブタン流量 (lb/hr)	50.27	50.52
固形分濃度 wt. %	28.1	27.7
ポリマー生成量 (lb/hr)	25.5	25.27
密度 (ペレット) (g/cc)	0.9185	0.9181
CTSO (RPH)	29	35
質量バランス生産性 (lb/lb)	2222	2222
灰分に対する生産性 (lb/lb)	2941	2941
灰分 (wt%)	0.034	0.049
M _w	102,610	118,520
M _n	36,800	39,200
M _w /M _n	2.79	3.02
予備接触装置へのフィードメタロセン A/I の濃度 (Wt%)	0.0028 / 0.0028	0.0028 / 0.0028
メタロセン混合フィードの重量比	0.423	0.289
予備接触装置へのメタロセン(A/I) フィード (lbs/hr)	0.2	0.21
メタロセンフィード (lbs/hr)	0.48	0.68

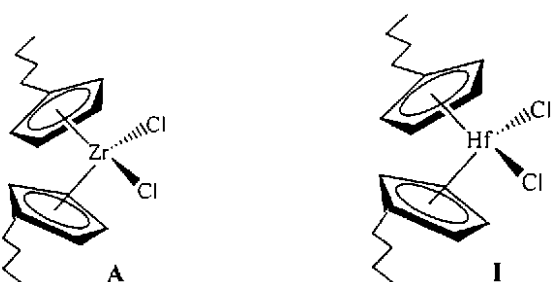
20

30

【0262】

表 8 B . 下に示されている化合物 A + I を含むデュアルメタロセン触媒を用いて調製されたポリエチレンの樹脂及びフィルムの性質

【化 19】



40

50

【表 1 4】

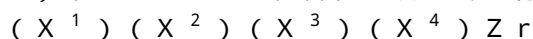
実施例 番号	メタロセン	MI dg/min	HLMI dg/min	HLMI/ MI	密度 g/cc	ダート 衝撃 g	スベンサー 衝撃 J	MD 引裂き g	TD 引裂き g	ヘーズ %	CY-a
11.1	A + I	1.09	20.8	19.1	0.917	688	0.65	242	413	20.6	0.534
11.2	A + I	0.84	16.2	19.3	0.917	727	0.85	196	447	11.6	0.499

【 0 2 6 3 】

まとめると、本発明は以下の態様を含む。

[1] 第 1 メタロセン化合物、第 2 メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも 1 種、及び有機アルミニウム化合物の少なくとも 1 種を含む触媒組成物であって、

a) 第 1 メタロセン化合物は次の式を有し、



式中、 (X^1) 及び (X^2) は独立に、一置換されているシクロペンタジエニル、一置換されているインデニル、一置換されているフルオレニル、又は一置換されているこれらの部分飽和アナログであり；

(X^1) 及び (X^2) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）であり；

(X^3) 、 (X^4) 、並びに (X^1) 及び (X^2) の置換されている脂肪族基の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体であって、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有し；ハロゲン；又は、水素であり；

b) 第 2 メタロセン化合物は次の式を有し、



式中、

1) M は Zr であり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、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、又は置換されているこれらの部分飽和アナログであって、 (X^5) 及び (X^6) の少なくとも一方は少なくとも二置換されており；

(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）であるか；

2) M は Zr であり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、これらの部分飽和アナログ、又はこれらの置換アナログであり；

(X^5) 及び (X^6) は、連鎖状になった 3 から 5 個のアンサ炭素原子を含む、置換されているか置換されていない架橋基により連結されていて、架橋基の一方の端は (X^5) に結合しており、架橋基の他方の端は (X^6) に結合しているか；或いは

3) M は Hf であり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、一置換されているシクロペンタジエニル、一置換されているインデニル、一置換されているフルオレニル、又は一置換されているこれらの部分飽和アナログであり；

(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）であり；

式中、 (X^7) 、 (X^8) 、 (X^5) の任意の置換基、 (X^6) の任意の置換基、 (X^5) 及び (X^6) の置換されている脂肪族基の任意の置換基、 (X^5) と (X^6) とを連

10

20

30

40

50

結する置換されている架橋基の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体であって、これらの任意の1つは1から20個の炭素原子を有し；ハロゲン；又は水素であり；

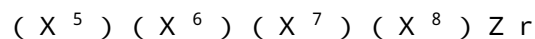
c) 化学処理された固体酸化物は電子吸引アニオンにより処理された固体酸化物を含み；

d) 有機アルミニウム化合物は次の式を有し、



式中、 (X^9) は1から20個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり； (X^{10}) は1から20個の炭素原子を有するアルコキシド若しくはアリールオキシド、ハロゲン、又は、水素であり；nは1から3の数（両端の数を含む）である触媒組成物。

[2] 第2メタロセン化合物が次の式を有する上記[1]項に記載の触媒組成物であって、



式中、 (X^5) 及び (X^6) は独立に、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、又は置換されているこれらの部分飽和アナログであって、 (X^5) 及び (X^6) の少なくとも一方は二置換されており；

(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の1つは1から20個の炭素原子を有する）であり；

式中、 (X^7) 、 (X^8) 、並びに (X^5) 及び (X^6) の置換されている脂肪族基の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体であって、これらの任意の1つは1から20個の炭素原子を有し；ハロゲン；又は、水素である触媒組成物。

触媒組成物。

[3] (X^5) 及び (X^6) の両方が少なくとも二置換されている上記[2]項に記載の触媒組成物。

[4] a) 第1メタロセン化合物が式 $(\eta^5-C_5H_4R^1)_2ZrX^{11}_2$ を有し、式中、それぞれの場合に R^1 は独立に、1から20個の炭素原子を有する線状又は分岐状の脂肪族基であり、また、それぞれの場合に X^{11} は独立に、F、Cl、Br、I、OMe、OEt、O-n-Pr、O-i-Pr、O-n-Bu、O-t-Bu、NMe₂、又はNEt₂であり；

b) 第2メタロセン化合物が式 $(\eta^5-C_5H_3R^1)_2ZrX^{11}_2$ を有し、それぞれの場合に R^1 は独立に、1から20個の炭素原子を有する線状又は分岐状の脂肪族基であり、また、それぞれの場合に X^{11} は独立に、F、Cl、Br、I、OMe、OEt、O-n-Pr、O-i-Pr、O-n-Bu、O-t-Bu、NMe₂、又はNEt₂であり；

c) 化学処理された固体酸化物が、フッ素化アルミナ、塩素化アルミナ、臭素化アルミナ、硫酸化アルミナ、フッ素化シリカ-アルミナ、塩素化シリカ-アルミナ、臭素化シリカ-アルミナ、硫酸化シリカ-アルミナ、フッ素化シリカ-ジルコニア、塩素化シリカ-ジルコニア、臭素化シリカ-ジルコニア、硫酸化シリカ-ジルコニア、又はこれらの任意の組合せであり；

d) 有機アルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、トリ-n-ブチルアルミニウム、ジ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、ジエチルアルミニウムクロリド、又はこれらの任意の組合せである

上記〔２〕項に記載の触媒組成物。

〔５〕ａ）第１メタロセン化合物が式 $(\eta^5 - C_5H_4{}^nBu)_2ZrCl_2$ を有し；
 ｂ）第２メタロセン化合物が式 $(\eta^5 - C_5H_3{}^nBuR^2)_2ZrCl_2$ を有し、式中、 R^2 は、Me、Et、n-Pr、i-Pr、n-Bu、s-Bu、i-Bu、又は t-Bu であり；

ｃ）化学処理された固体酸化物が、フッ素化アルミナ、塩素化アルミナ、硫酸化アルミナ、フッ素化シリカ-アルミナ、又はこれらの任意の組合せであり；

ｄ）有機アルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、トリ-n-ブチルアルミニウム、ジ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、ジエチルアルミニウムクロリド、又はこれらの任意の組合せである

10

上記〔２〕項に記載の触媒組成物。

〔６〕ａ）第１メタロセン化合物が式 $(\eta^5 - C_5H_4{}^nBu)_2ZrCl_2$ を有し；

ｂ）第２メタロセン化合物が式 $(\eta^5 - C_5H_3{}^nBuMe)_2ZrCl_2$ を有し；

ｃ）化学処理された固体酸化物が、フッ素化アルミナ、塩素化アルミナ、硫酸化アルミナ、フッ素化シリカ-アルミナ、又はこれらの任意の組合せであり；

ｄ）有機アルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム又はトリイソブチルアルミニウムである

上記〔２〕項に記載の触媒組成物。

〔７〕第２メタロセン化合物が次の式を有するアンサ-メタロセンである上記〔１〕項に記載の触媒組成物であって、

20

$(X^5)(X^6)(X^7)(X^8)Zr$ ；

式中、 (X^5) 及び (X^6) は独立に、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、これらの部分飽和アナログ、又はこれらの置換アナログであり； (X^5) 及び (X^6) は、連鎖状になった３から５個のアンサ炭素原子を含む、置換されているか置換されていない架橋基により連結されていて、架橋基の一方の端は (X^5) に結合しており、架橋基の他方の端は (X^6) に結合しており；

式中、 (X^7) 、 (X^8) 、 (X^5) と (X^6) とを連結する置換されている架橋基の任意の置換基、 (X^5) 上の任意の置換基、及び (X^6) 上の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体であって、これらの任意の１つは１から２０個の炭素原子を有し；ハロゲン；又は、水素である

30

触媒組成物。

〔８〕ａ）第１メタロセン化合物が式 $(\eta^5 - C_5H_4R^1)_2ZrCl_2$ を有し、式中、それぞれの場合に R^1 は独立に、１から２０個の炭素原子を有する線状又は分岐状の脂肪族基であり；

ｂ）第２メタロセン化合物が、 $[\mu - CH_2(CH_2)_nCH_2](\eta^5 - 9 - C_{13}H_8)_2ZrX^{12}_2$ 、 $[\mu - CH_2(CH_2)_nCH_2](\eta^5 - 9 - C_{13}H_{16})_2ZrX^{12}_2$ 、 $[\mu - CH_2(CH_2)_nCH_2](\eta^5 - 1 - C_9H_6)_2ZrX^{12}_2$ 、 $[\mu - CH_2(CH_2)_nCH_2](\eta^5 - 1 - C_9H_{10})_2ZrX^{12}_2$ 、又はこれらの任意の組合せであって、

40

式中、n は１から３であり、また

式中、 X^{12} はそれぞれの場合に独立に、脂肪族基、芳香族基、アルコキシド基、アリールオキシド基、アルキルアミド基、アリールアミド基、ジアルキルアミド基、ジアリールアミド基、アルキルアリールアミド基、アルキルチオラート基、アリールチオラート基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の１つは１から２０個の炭素原子を有する）；ハライド；又は、水素であり；

ｃ）化学処理された固体酸化物が、フッ素化アルミナ、塩素化アルミナ、臭素化アルミナ、硫酸化アルミナ、フッ素化シリカ-アルミナ、塩素化シリカ-アルミナ、臭素化シリ

50

カ - アルミナ、硫酸化シリカ - アルミナ、フッ素化シリカ - ジルコニア、塩素化シリカ - ジルコニア、臭素化シリカ - ジルコニア、硫酸化シリカ - ジルコニア、又はこれらの任意の組合せであり；

d) 有機アルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ - n - プロピルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、トリ - n - ブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムヒドريد、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、又はこれらの任意の組合せである

上記 [7] 項に記載の触媒組成物。

[9] X^{12} が独立に、F、Cl、Br、I、OMe、OEt、O - n - Pr、O - i - Pr、O - n - Bu、O - t - Bu、NMe₂、又はNEt₂である上記 [8] 項に記載の触媒組成物。

10

[10] a) 第1メタロセン化合物が次の式 $(\eta^5 - C_5H_4R^1)_2ZrCl_2$ を有し、式中、それぞれの場合に R^1 は独立に、1 から 20 個の炭素原子を有する線状又は分岐状の脂肪族基であり；

b) 第2メタロセン化合物が次の化合物又はこれらの任意の組合せであり、

1, 3 - プロパンジイルビス (η^5 - 9 - フルオレニル) ジクロロジルコニウム；

1, 4 - ブタンジイルビス (η^5 - 9 - フルオレニル) ジクロロジルコニウム；

1, 5 - ペンタンジイルビス (η^5 - 9 - フルオレニル) ジクロロジルコニウム；

1, 3 - プロパンジイルビス (η^5 - 1 - インデニル) ジクロロジルコニウム；

1, 4 - ブタンジイルビス (η^5 - 1 - インデニル) ジクロロジルコニウム；

1, 5 - ペンタンジイルビス (η^5 - 1 - インデニル) ジクロロジルコニウム；

1, 3 - プロパンジイルビス (η^5 - 9 - フルオレニル) ジ - n - ブトキシジルコニウム；

1, 4 - ブタンジイルビス (η^5 - 9 - フルオレニル) ジ - n - ブトキシジルコニウム；

；

1, 5 - ペンタンジイルビス (η^5 - 9 - フルオレニル) ジ - n - ブトキシジルコニウム；

1, 3 - プロパンジイルビス (η^5 - 1 - インデニル) ジ - n - ブトキシジルコニウム；

；

1, 4 - ブタンジイルビス (η^5 - 1 - インデニル) ジ - n - ブトキシジルコニウム；

1, 5 - ペンタンジイルビス (η^5 - 1 - インデニル) ジ - n - ブトキシジルコニウム；

；

1, 3 - プロパンジイルビス (η^5 - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジメチル；

1, 4 - ブタンジイルビス (η^5 - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジメチル；

1, 5 - ペンタンジイルビス (η^5 - 9 - フルオレニル) ジルコニウムジメチル；

1, 3 - プロパンジイルビス (η^5 - 1 - インデニル) ジルコニウムジメチル；

1, 4 - ブタンジイルビス (η^5 - 1 - インデニル) ジルコニウムジメチル；

1, 5 - ペンタンジイルビス (η^5 - 1 - インデニル) ジルコニウムジメチル；

c) 化学処理された固体酸化物が、フッ素化アルミナ、塩素化アルミナ、硫酸化アルミナ、フッ素化シリカ - アルミナ、又はこれらの任意の組合せであり；

40

d) 有機アルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム又はトリイソブチルアルミニウムである

上記 [7] 項に記載の触媒組成物。

[11] 第2メタロセン化合物が次の式を有する上記 [1] 項に記載の触媒組成物であって、

$(X^5)(X^6)(X^7)(X^8)Hf$

式中、 (X^5) 及び (X^6) は独立に、一置換されているシクロペンタジエニル、一置換されているインデニル、一置換されているフルオレニル、又は一置換されているこれらの部分飽和アナログであり；

(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基 (置換されてい

50

ないか置換されており、これらの任意の1つは1から20個の炭素原子を有する)であり；

式中、 (X^7) 、 (X^8) 、並びに (X^5) 及び (X^6) の置換されている脂肪族基の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体(これらの任意の1つは1から20個の炭素原子を有する)；ハロゲン；又は、水素である触媒組成物。

[12] a) 第1メタロセン化合物が次の式 $(\eta^5 - C_5H_4R^1)_2ZrX^{11}_2$ を有し、式中、それぞれの場合に R^1 は独立に、1から20個の炭素原子を有する線状又は分岐状の脂肪族基であり、また、それぞれの場合に X^{11} は独立に、F、Cl、Br、I、OMe、OEt、O-n-Pr、O-i-Pr、O-n-Bu、O-t-Bu、NMe₂、又はNEt₂であり；

10

b) 第2メタロセン化合物が式 $(\eta^5 - C_5H_4R^1)_2HfX^{11}_2$ を有し、それぞれの場合に R^1 は独立に、1から20個の炭素原子を有する線状又は分岐状の脂肪族基であり、また、 X^{11} は独立に、F、Cl、Br、I、OMe、OEt、O-n-Pr、O-i-Pr、O-n-Bu、O-t-Bu、NMe₂又はNEt₂であり；

c) 化学処理された固体酸化物が、フッ素化アルミナ、塩素化アルミナ、硫酸化アルミナ、フッ素化シリカ-アルミナ、塩素化シリカ-アルミナ、硫酸化シリカ-アルミナ、又はこれらの任意の組合せであり；

20

d) 有機アルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、トリ-n-ブチルアルミニウム、ジ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、ジエチルアルミニウムクロリド、又はこれらの任意の組合せである

上記[11]項に記載の触媒組成物。

[13] a) 第1メタロセン化合物が次の式 $(\eta^5 - C_5H_4^nBu)_2ZrCl_2$ であり；

b) 第2メタロセン化合物が式 $(\eta^5 - C_5H_4^nBu)_2HfCl_2$ あり；

c) 化学処理された固体酸化物が、フッ素化アルミナ、塩素化アルミナ、硫酸化アルミナ、フッ素化シリカ-アルミナ、又はこれらの任意の組合せであり；

30

d) 有機アルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、トリ-n-ブチルアルミニウム、ジ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、ジエチルアルミニウムクロリド、又はこれらの任意の組合せである

上記[11]項に記載の触媒組成物。

[14] 化学処理された固体酸化物が電子吸引アニオンにより処理された固体酸化物を含み、

固体酸化物が、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、リン酸アルミニウム、ヘテロポリタングステン酸塩、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ボリア、酸化亜鉛、これらの混合酸化物、又はこれらの混合物であり；

40

電子吸引アニオンが、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、リン酸イオン、トリフラートイオン、硫酸水素イオン、硫酸イオン、又はこれらの任意の組合せである

上記[1]項に記載の触媒組成物。

[15] 化学処理された固体酸化物が、フッ素化アルミナ、塩素化アルミナ、臭素化アルミナ、硫酸化アルミナ、フッ素化シリカ-アルミナ、塩素化シリカ-アルミナ、臭素化シリカ-アルミナ、硫酸化シリカ-アルミナ、フッ素化シリカ-ジルコニア、塩素化シリカ-ジルコニア、臭素化シリカ-ジルコニア、硫酸化シリカ-ジルコニア、又はこれらの任意の組合せである上記[1]項に記載の触媒組成物。

[16] 化学処理された固体酸化物が、亜鉛、ニッケル、バナジウム、銀、銅、ガリウム

50

、スズ、タングステン、モリブデン、又はこれらの任意の組合せを含む金属又は金属イオンをさらに含む上記〔１〕項に記載の触媒組成物。

〔１７〕化学処理された固体酸化物が、金属又は金属イオンをさらに含み、亜鉛含浸塩素化アルミナ、亜鉛含浸フッ素化アルミナ、亜鉛含浸塩素化シリカ－アルミナ、亜鉛含浸フッ素化シリカ－アルミナ、亜鉛含浸硫酸化アルミナ、又はこれらの任意の組合せである上記〔１〕項に記載の触媒組成物。

〔１８〕有機アルミニウム化合物と化学処理された固体酸化物との重量比が、１０：１から１：１，０００である上記〔１〕項に記載の触媒組成物。

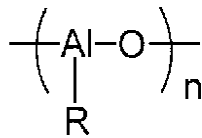
〔１９〕有機アルミニウム化合物が、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシド、トリブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムヒドريد、トリイソブチルアルミニウム、又はジエチルアルミニウムクロリドである上記〔１〕項に記載の触媒組成物。

〔２０〕アルミノキサンの少なくとも１種、有機亜鉛化合物の少なくとも１種、有機ホウ素化合物の少なくとも１種、イオン化イオン性化合物の少なくとも１種、又はこれらの任意の組合せを含む任意選択の共触媒をさらに含む上記〔１〕項に記載の触媒組成物。

〔２１〕アルミノキサン化合物の少なくとも１種を含む任意選択の共触媒をさらに含む上記〔１〕項に記載の触媒組成物であって、

前記アルミノキサンは、次の式を有する環状アルミノキサン、

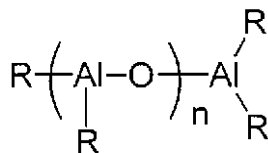
【化２０】



（式中、Ｒは、１から１０個の炭素原子を有する線状又は分岐状のアルキルであり、ｎは３から１０の整数である）；

次の式を有する線状アルミノキサン、

【化２１】



（式中、Ｒは、１から１０個の炭素原子を有する線状又は分岐状のアルキルであり、ｎは１から５０の整数である）；

式、 $\text{R}^t_{5m+\alpha} \text{R}^b_{m-\alpha} \text{Al}_{4m} \text{O}_{3m}$ を有するかご形アルミノキサン（式中、 m は３又は４であり、 $\alpha = n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$ （ $n_{\text{Al}(3)}$ は配位数３のアルミニウム原子数であり、 $n_{\text{O}(2)}$ は配位数２の酸素原子数であり、 $n_{\text{O}(4)}$ は配位数４の酸素原子数である）であり、 R^t は末端アルキル基を表し、また R^b は架橋アルキル基を表し、ここでＲは、１から１０個の炭素原子を有する線状又は分岐状のアルキルである）；或いは

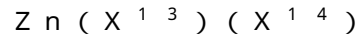
これらの組合せを含む触媒組成物。

〔２２〕アルミノキサン中のアルミニウムと触媒組成物中の第１メタロセン化合物及び第２メタロセン化合物を合わせたものとのモル比が、１：１０から１００，０００：１である上記〔２１〕項に記載の触媒組成物。

[2 3] アルミノキサン化合物が、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、*n*-プロピルアルミノキサン、*iso*-プロピルアルミノキサン、*n*-ブチルアルミノキサン、*t*-ブチルアルミノキサン、*sec*-ブチルアルミノキサン、*iso*-ブチルアルミノキサン、1-ペンチルアルミノキサン、2-ペンチルアルミノキサン、3-ペンチルアルミノキサン、*iso*-ペンチルアルミノキサン、ネオペンチルアルミノキサン、又はこれらの組合せである上記 [2 1] 項に記載の触媒組成物。

[2 4] 有機亜鉛化合物の少なくとも1種を含む任意選択の共触媒をさらに含む上記 [1] 項に記載の触媒組成物であって、

前記有機亜鉛化合物は次の式を有し、



式中、 (X^{13}) は1から20個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり； (X^{14}) は、1から20個の炭素原子を有する、ヒドロカルビル、アルコキシド又はアリアルコキシド、ハロゲン、或いはヒドリドである

触媒組成物。

[2 5] 有機亜鉛化合物の少なくとも1種を含む任意選択の共触媒をさらに含み、有機亜鉛化合物が、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジプロピル亜鉛、ジブチル亜鉛、ジネオペンチル亜鉛、ジ(トリメチルシリルメチル)亜鉛、又はこれらの任意の組合せである上記 [1] 項に記載の触媒組成物。

[2 6] 有機ホウ素化合物の少なくとも1種を含む任意選択の共触媒をさらに含み、有機ホウ素化合物が、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、*N,N*-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、*N,N*-ジメチルアニリニウムテトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート、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]ボレート、又はこれらの組合せである上記 [1] 項に記載の触媒組成物。

[2 7] 有機ホウ素化合物と触媒組成物中の第1メタロセン化合物及び第2メタロセン化合物を合わせたものとのモル比が、0.1 : 1から10 : 1である上記 [2 6] 項に記載の触媒組成物。

[2 8] イオン化イオン性化合物の少なくとも1種を含む任意選択の共触媒をさらに含み、イオン化イオン性化合物が以下の化合物トリ(*n*-ブチル)アンモニウムテトラキス(*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、*N,N*-ジメチルアニリニウムテトラキス(*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、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、トリピリウムテトラキス(*p*-トリル)ホウ酸、トリピリウムテトラキス(*m*-トリル)ホウ酸、トリピリウムテトラキス(2, 4-ジメチルフェニル)ホウ酸、トリピリウムテトラキス(3, 5-ジメチルフェニル)ホウ酸、トリ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、トリ

10

20

30

40

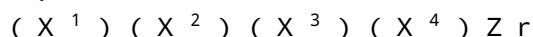
50

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（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、ナトリウムテトラキス（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、カリウムテトラキス（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、トリ（n - ブチル）アンモニウムテトラキス（p - トリル）アルミネート、トリ（n - ブチル）アンモニウムテトラキス（m - トリル）アルミネート、トリ（n - ブチル）アンモニウムテトラキス（2, 4 - ジメチル）アルミネート、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）アルミネート、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）アルミネート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス（p - トリル）アルミネート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス（m - トリル）アルミネート、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）アルミネート、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）アルミネート、N, N - ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル） - アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（p - トリル）アルミネート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（m - トリル） - アルミネート、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）アルミネート、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）アルミネート、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）アルミネート、トロピリウムテトラキス（p - トリル）アルミネート、トロピリウムテトラキス（m - トリル）アルミネート、トロピリウムテトラキス（2, 4 - ジメチルフェニル）アルミネート、トロピリウムテトラキス（3, 5 - ジメチルフェニル）アルミネート、トロピリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート、リチウムテトラキス - （ペンタフルオロフェニル）アルミネート、リチウムテトラキス（フェニル）アルミネート、リチウムテトラキス（p - トリル）アルミネート、リチウムテトラキス（m - トリル）アルミネート、リチウムテトラキス（2, 4 - ジメチルフェニル）アルミネート、リチウムテトラキス（3, 5 - ジメチルフェニル）アルミネート、リチウムテトラフルオロアルミネート、ナトリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート、ナトリウムテトラキス（フェニル）アルミネート、ナトリウムテトラキス（p - トリル）アルミネート、ナトリウムテトラキス（m - トリル）アルミネート、ナトリウムテトラキス（2, 4 - ジメチルフェニル）アルミネート、ナトリウムテトラキス（3, 5 - ジメチルフェニル）アルミネート、ナトリウムテトラフルオロアルミネート、カリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート、カリウムテトラキス（フェニル）アルミネート、カリウムテトラキス（p - トリル）アルミネート、カリウムテトラキス（m - トリル） - アルミネート、カリウムテトラキス（2, 4 - ジメチルフェニル）アルミネート、カリウムテトラキス（3, 5 - ジメチルフェニル）アルミネート、カリウムテトラフルオロアルミネート、

又はこれらの任意の組合せである上記 [1] 項に記載の触媒組成物。

[29] 本質的に、第 1 メタロセン化合物、第 2 メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも 1 種、及び有機アルミニウム化合物の少なくとも 1 種からなる触媒組成物であって、

a) 第 1 メタロセン化合物は次の式を有し、



10

20

30

40

50

式中、 (X^1) 及び (X^2) は独立に、一置換されているシクロペンタジエニル、一置換されているインデニル、一置換されているフルオレニル、又は一置換されているこれらの部分飽和アナログであり；

(X^1) 及び (X^2) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）であり；

(X^3) 、 (X^4) 、並びに (X^1) 及び (X^2) の置換されている脂肪族基の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素であり；

b) 第 2 メタロセン化合物は次の式を有し、



式中、

1) M は Z_r であり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、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、又は置換されているこれらの部分飽和アナログであって、 (X^5) 及び (X^6) の少なくとも一方は少なくとも二置換されており；

(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）であるか；

2) M は Z_r であり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、又はこれらの部分飽和アナログ、或いはこれらの置換アナログであり；

(X^5) 及び (X^6) は、連鎖状になった 3 から 5 個のアンサ炭素原子を含む、置換されているか置換されていない架橋基により連結されていて、架橋基の一方の端は (X^5) に結合しており、架橋基の他方の端は (X^6) に結合しているか；或いは

3) M は H_f であり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、一置換されているシクロペンタジエニル、一置換されているインデニル、一置換されているフルオレニル、又は一置換されているこれらの部分飽和アナログであり；

(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）であり；

式中、 (X^7) 、 (X^8) 、 (X^5) 上の任意の置換基、 (X^6) 上の任意の置換基、 (X^5) 及び (X^6) の置換されている脂肪族基の任意の置換基、 (X^5) と (X^6) とを連結する置換されている架橋基の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素であり；

c) 化学処理された固体酸化物は電子吸引アニオンにより処理された固体酸化物を含み；

d) 有機アルミニウム化合物は次の式を有し、



式中、 (X^9) は 1 から 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり； (X^{10}) は 1 から 20 個の炭素原子を有するアルコキシド又はアリールオキシド、ハロゲン、或いはヒドリドであり；n は 1 から 3 の数（両端の数を含む）である触媒組成物。

[30] 第 1 メタロセン化合物、第 2 メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少

10

20

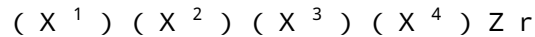
30

40

50

なくとも 1 種、及び有機アルミニウム化合物の少なくとも 1 種の接触生成物を含む触媒組成物であって、

a) 第 1 メタロセン化合物は次の式を有し、



式中、 (X^1) 及び (X^2) は独立に、一置換されているシクロペンタジエニル、一置換されているインデニル、一置換されているフルオレニル、又は一置換されているこれらの部分飽和アナログであり；

(X^1) 及び (X^2) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）であり；

(X^3) 、 (X^4) 、並びに (X^1) 及び (X^2) の置換されている脂肪族基の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素であり；

b) 第 2 メタロセン化合物は次の式を有し、



式中、

1) M は Z_r であり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、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、又は置換されているこれらの部分飽和アナログであって、 (X^5) 及び (X^6) の少なくとも一方は少なくとも二置換されており；

(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）であるか；

2) M は Z_r であり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、又はこれらの部分飽和アナログ、或いはこれらの置換アナログであり；

(X^5) 及び (X^6) は、連鎖状になった 3 から 5 個のアンサ炭素原子を含む、置換されているか置換されていない架橋基により連結されていて、架橋基の一方の端は (X^5) に結合しており、架橋基の他方の端は (X^6) に結合しているか；或いは

3) M は H_f であり；

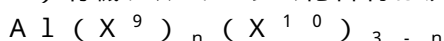
(X^5) 及び (X^6) は独立に、一置換されているシクロペンタジエニル、一置換されているインデニル、一置換されているフルオレニル、又は一置換されているこれらの部分飽和アナログであり；

(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）であり；

式中、 (X^7) 、 (X^8) 、 (X^5) 上の任意の置換基、 (X^6) 上の任意の置換基、 (X^5) 及び (X^6) の置換されている脂肪族基の任意の置換基、 (X^5) と (X^6) とを連結する置換されている架橋基の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素であり；

c) 化学処理された固体酸化物は電子吸引アニオンにより処理された固体酸化物を含み；

d) 有機アルミニウム化合物は次の式を有し、



式中、 (X^9) は 1 から 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり； (X^{10})

10

20

30

40

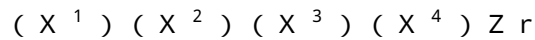
50

は 1 から 20 個の炭素原子を有するアルコキシド又はアリアルオキシド、ハロゲン、或いはヒドリドであり； n は 1 から 3 の数（両端の数を含む）である

触媒組成物。

[31] 第 1 メタロセン化合物、第 2 メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも 1 種、及び有機アルミニウム化合物の少なくとも 1 種を接触させることを含む触媒組成物の製造方法であって、

a) 第 1 メタロセン化合物は次の式を有し、



式中、 (X^1) 及び (X^2) は独立に、一置換されているシクロペンタジエニル、一置換されているインデニル、一置換されているフルオレニル、又は一置換されているこれらの部分飽和アナログであり；

(X^1) 及び (X^2) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）であり；

(X^3) 、 (X^4) 、並びに (X^1) 及び (X^2) の置換されている脂肪族基の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素であり；

b) 第 2 メタロセン化合物は次の式を有し、



式中、

1) M は Z_r であり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、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、又は置換されているこれらの部分飽和アナログであって、 (X^5) 及び (X^6) の少なくとも一方は少なくとも二置換されており；

(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）であるか；

2) M は Z_r であり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、又はこれらの部分飽和アナログ、或いはこれらの置換アナログであり；

(X^5) 及び (X^6) は、連鎖状になった 3 から 5 個のアンサ炭素原子を含む、置換されているか置換されていない架橋基により連結されていて、架橋基の一方の端は (X^5) に結合しており、架橋基の他方の端は (X^6) に結合しているか；或いは

3) M は H_f であり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、一置換されているシクロペンタジエニル、一置換されているインデニル、一置換されているフルオレニル、又は一置換されているこれらの部分飽和アナログであり；

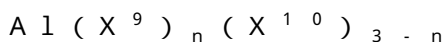
(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）であり；

式中、 (X^7) 、 (X^8) 、 (X^5) 上の任意の置換基、 (X^6) 上の任意の置換基、 (X^5) 及び (X^6) の置換されている脂肪族基の任意の置換基、 (X^5) と (X^6) とを連結する置換されている架橋基の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素であり；

c) 化学処理された固体酸化物は電子吸引アニオンにより処理された固体酸化物を含み

;

d) 有機アルミニウム化合物は次の式を有し、

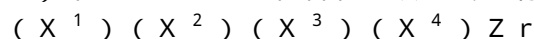


式中、 (X^9) は 1 から 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり； (X^{10}) は 1 から 20 個の炭素原子を有するアルコキシド又はアリアルオキシド、ハロゲン、或いはヒドリドであり； n は 1 から 3 の数（両端の数を含む）である

製造方法。

[32] 第 1 メタロセン化合物、第 2 メタロセン化合物、化学処理された固体酸化物の少なくとも 1 種、及び有機アルミニウム化合物の少なくとも 1 種を含む触媒組成物と、オレフィンモノマーの少なくとも 1 種とを接触させることを含む、触媒組成物の存在の下でのオレフィンの重合方法であって、

a) 第 1 メタロセン化合物は次の式を有し、



式中、 (X^1) 及び (X^2) は独立に、一置換されているシクロペンタジエニル、一置換されているインデニル、一置換されているフルオレニル、又は一置換されているこれらの部分飽和アナログであり；

(X^1) 及び (X^2) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）であり；

(X^3) 、 (X^4) 、並びに (X^1) 及び (X^2) の置換されている脂肪族基の任意の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素であり；

b) 第 2 メタロセン化合物は次の式を有し、



式中、

1) M は Zr であり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、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、又は置換されているこれらの部分飽和アナログであって、 (X^5) 及び (X^6) の少なくとも一方は少なくとも二置換されており；

(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）であるか；

2) M は Zr であり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニル、又はこれらの部分飽和アナログ、或いはこれらの置換アナログであり；

(X^5) 及び (X^6) は、連鎖状になった 3 から 5 個のアンサ炭素原子を含む、置換されているか置換されていない架橋基により連結されていて、架橋基の一方の端は (X^5) に結合しており、架橋基の他方の端は (X^6) に結合しているか；或いは

3) M は Hf であり；

(X^5) 及び (X^6) は独立に、一置換されているシクロペンタジエニル、一置換されているインデニル、一置換されているフルオレニル、又は一置換されているこれらの部分飽和アナログであり；

(X^5) 及び (X^6) の各置換基は独立に、線状又は分岐状の脂肪族基（置換されていないか置換されており、これらの任意の 1 つは 1 から 20 個の炭素原子を有する）であり；

式中、 (X^7) 、 (X^8) 、 (X^5) 上の任意の置換基、 (X^6) 上の任意の置換基、 (X^5) 及び (X^6) の置換されている脂肪族基の任意の置換基、 (X^5) と (X^6) とを連結する置換されている前記架橋基の置換基は、独立に、脂肪族基、芳香族基、環式基

10

20

30

40

50

、脂肪族基と環式基の組合せ、酸素基、硫黄基、窒素基、リン基、ヒ素基、炭素基、ケイ素基、ゲルマニウム基、スズ基、鉛基、ホウ素基、アルミニウム基、無機基、有機金属基、若しくは、これらの置換誘導体（これらの任意の１つは１から２０個の炭素原子を有する）；ハロゲン；又は、水素であり；

c) 化学処理された固体酸化物は電子吸引アニオンにより処理された固体酸化物を含み；

d) 有機アルミニウム化合物は次の式を有し、



式中、 (X^9) は１から２０個の炭素原子を有するヒドロカルビルであり； (X^{10}) は１から２０個の炭素原子を有するアルコキシド又はアリアルオキシド、ハロゲン、或いはヒドリドであり； n は１から３の数（両端の数を含む）である

10

重合方法。

[3 3] 前記触媒組成物と、エチレン及び他のオレフィン（１ - ブテン、２ - ブテン、３ - メチル - １ - ブテン、イソブチレン、１ - ペンテン、２ - 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、２ - ヘキセン、３ - ヘキセン、３ - エチル - １ - ヘキセン、１ - ヘプテン、２ - ヘプテン、又は３ - ヘプテンを含む）の少なくとも１種とを接触させる上記 [3 2] 項に記載の方法。

[3 4] 触媒組成物とエチレン及び１ - ヘキセンとを接触させる上記 [3 2] 項に記載の方法。

[3 5] 前記触媒組成物とエチレンとを接触させる上記 [3 2] 項に記載の方法。

20

[3 6] メルトインデックスが 0.3 から 2.0 dg/min；密度が 0.94 から 0.91 g/cm³ であり；CY - a パラメータが 0.45 から 0.70 であり；多分散度指数 (Mw/Mn) が 2 から 6 であり；HLMI/MI の比が 16.5 から 25 であり；１ミルのインフレーションフィルムでエレメンドルフ MD 引裂抵抗が 150 g を超え；１ミルのインフレーションフィルムでエレメンドルフ TD 引裂抵抗が 350 g を超え；１ミルのインフレーションフィルムでフィルムヘーズが 25 % 未満であり；１ミルのインフレーションフィルムでダート衝撃強度が 600 g を超え；１ミルのインフレーションフィルムでスパンサー衝撃強度 0.7 J を超える、エチレンのポリマー又はコポリマー。

[3 7] メルトインデックスが 0.5 から 1.5 dg/min；密度が 0.935 から 0.915 g/cm³ であり；CY - a パラメータが 0.50 から 0.65 であり；多分散度指数 (Mw/Mn) が 2.2 から 5.0 であり；HLMI/MI の比が 17 から 24 であり；１ミルのインフレーションフィルムでエレメンドルフ MD 引裂抵抗が 200 g を超え；１ミルのインフレーションフィルムでエレメンドルフ TD 引裂抵抗が 380 g を超え；１ミルのインフレーションフィルムでフィルムヘーズが 15 % 未満であり；１ミルのインフレーションフィルムでダート衝撃強度が 800 g を超え；１ミルのインフレーションフィルムでスパンサー衝撃強度 0.9 J を超える、エチレンのポリマー又はコポリマー。

30

[3 8] メルトインデックスが 0.8 から 1.3 dg/min；密度が 0.925 から 0.915 g/cm³ であり；CY - a パラメータが 0.55 から 0.62 であり；多分散度指数 (Mw/Mn) が 2.6 から 4.0 であり；HLMI/MI の比が 17.5 から 23 であり；１ミルのインフレーションフィルムでエレメンドルフ MD 引裂抵抗が 250 g を超え；１ミルのインフレーションフィルムでエレメンドルフ TD 引裂抵抗が 450 g を超え；１ミルのインフレーションフィルムでフィルムヘーズが 10 % 未満であり；１ミルのインフレーションフィルムでダート衝撃強度が 1200 g を超え；１ミルのインフレーションフィルムでスパンサー衝撃強度 1.00 J を超える、エチレンのポリマー又はコポリマー。

40

[3 9] 上記 [3 2] 項から [3 5] 項までのいずれかに記載の方法により調製されるポリマー。

[4 0] 上記 [3 1] 項又は [3 2] 項に記載の方法により調製される触媒組成物。

[4 1] 上記 [1] 項から [3 0] 項まで、又は上記 [4 0] 項のいずれかに記載の触媒組成物、或いは [3 1] 項又は [3 2] 項に記載の方法により製造される触媒組成物の、

50

オレフィン重合反応における使用。

フロントページの続き

- (72)発明者 マクダニエル、マックス、ビー．
アメリカ合衆国、オクラホマ、バトルズビル、メルマート ドライブ 1602
- (72)発明者 ヤン、チン
アメリカ合衆国、オクラホマ、バトルズビル、モントローズ ドライブ 2917
- (72)発明者 ソーン、マシュー、ジー．
アメリカ合衆国、オクラホマ、バトルズビル、リビア ウエイ イースト 834
- (72)発明者 ベンハム、エリザベス、エイ．
アメリカ合衆国、テキサス、スプリング、ケイティ グレース サークル 9310
- (72)発明者 シンバルク、テッド、エイチ．
アメリカ合衆国、テキサス、ケマ , 1300 エフエム 2094
- (72)発明者 スクハディア、アシシ、エム．
アメリカ合衆国、オクラホマ、バトルズビル、チェロキー プレース 1605
- (72)発明者 クリシュナスウォミー、ラジェンドラ、ケイ．
アメリカ合衆国、オクラホマ、バトルズビル、パーク ヒル ループ 324
- (72)発明者 カートック、マーク、イー．
アメリカ合衆国、オクラホマ、バトルズビル、ケンブリッジ コート 3305

審査官 阪野 誠司

- (56)参考文献 特開2003-105029(JP, A)
特表2002-515522(JP, A)
特開平10-298223(JP, A)
特開2003-096125(JP, A)
特表2001-525457(JP, A)
特開平10-047555(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4/60 - 4/70
CAplus/REGISTRY(STN)