

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-521436

(P2006-521436A)

(43) 公表日 平成18年9月21日(2006.9.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08F 4/6592 (2006.01)</b>	C O 8 F 4/6592	4 H O 4 9
<b>C08F 10/00 (2006.01)</b>	C O 8 F 10/00 5 1 O	4 H O 5 O
<b>C07F 17/00 (2006.01)</b>	C O 7 F 17/00 C S P	4 J 1 2 8
<b>C O 7 F 7/00 (2006.01)</b>	C O 7 F 7/00 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2006-504840 (P2006-504840)	(71) 出願人	500224380
(86) (22) 出願日	平成16年3月24日 (2004.3.24)		ボレアリス テクノロジー オイ
(85) 翻訳文提出日	平成17年9月22日 (2005.9.22)		フィンランド国, O 6 1 O 1 ポルボー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/003112		, ピー. オー. ボックス 330
(87) 国際公開番号	W02004/085499	(74) 代理人	100085545
(87) 国際公開日	平成16年10月7日 (2004.10.7)		弁理士 松井 光夫
(31) 優先権主張番号	03251855.7	(72) 発明者	マーラネン, ヤンネ
(32) 優先日	平成15年3月25日 (2003.3.25)		フィンランド国, O 4 2 6 O ケラバ, ヘ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		イシティエ 1 ピー
		(72) 発明者	ホイッカ, ヨウニ
			フィンランド国, O 6 6 5 O ハマリ, ラ
			ークソンボーヤンティエ 16
		(72) 発明者	ラウティオ, ソイル
			フィンランド国, O 6 4 5 O ポルボー,
			フマルタルハンティエ 1 ピー 11
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 方法

(57) 【要約】

1) 式Iのメタロセン化合物、



(ここで、Cpは、任意的に置換されていてもよいおよび/または任意的に縮合されていてもよいホモ - またはヘテロ - シクロペンタジエニル配位子であり、

Cp' は、少なくとも1のC<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> アルキル基によって置換されたシクロペンタジエニルであり、

Rは、1 ~ 7 の架橋原子のブリッジであり、

Mは、第4 ~ 6 族遷移金属であり、

各Xは、-CH<sub>2</sub>-Yであり、ここで、YはC<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> - アリール、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> - ヘテロアリール、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> - アルコキシ、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> - アリールオキシ、-NR'<sub>2</sub>、-SR'<sub>1</sub>、-PR'<sub>3</sub>、-SiR'<sub>3</sub>、-OSiR'<sub>3</sub> またはハロゲンであり、

R' は、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> - ヒドロカルビルであり、または-NR'<sub>2</sub> の場合には、2 の置換基R' が、それらが結合している窒素原子とともに環を形成することができ、

そして各非シクロペンタジエニル環部分はさらに置換されることができ、

nは0または1である。) 、および、

(II) アルミノキサン、

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

1) 式 (I) のメタロセン化合物、



(ここで、Cpは、任意的に置換されていてもよいおよび/または任意的に縮合されていてもよいホモ - 若しくはヘテロ - シクロペンタジエニル配位子であり、

Cp' は、少なくとも1のC<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> アルキル基によって置換されたシクロペンタジエニルであり、

Rは、1 ~ 7の架橋原子のブリッジであり、

Mは、第4 ~ 6族遷移金属であり、

各Xは、-CH<sub>2</sub>-Yであり、ここで、YはC<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> - アリール、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> - ヘテロアリール、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> - アルコキシ、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> - アリールオキシ、-NR'<sub>2</sub>、-SR'<sub>2</sub>、-PR'<sub>3</sub>、-SiR'<sub>3</sub>、-OSiR'<sub>3</sub> またはハロゲンであり、

R' は、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> - ヒドロカルビルであり、または -NR'<sub>2</sub> の場合には、2の置換基R' が、それらが結合している窒素原子とともに環を形成することができ、

そして各非シクロペンタジエニル環部分はさらに置換されることができ、

nは0または1である。) 、および、

(II) アルミノキサン、

の存在下に、少なくとも1のC<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> - オレフィンをスラリー相において重合することを含む、オレフィン単独重合体または共重合体を調製する方法。

## 【請求項 2】

nが0である、請求項1に記載された方法。

## 【請求項 3】

Cpが、ハロゲン、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> - アルキル、C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> - アルケニル、C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub> - アルキニル、C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub> - シクロアルキル、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> - アリール若しくはC<sub>7</sub> - C<sub>20</sub> - アリールアルキル、環部分に1、2、3若しくは4のヘテロ原子を含有するC<sub>3</sub> - C<sub>12</sub> - ヘテロシクロアルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>20</sub> - ヘテロアリール、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub> - ハロアルキル、-SiR''<sub>3</sub>、-OSiR''<sub>3</sub>、-SR''、-PR''<sub>2</sub> または -NR''<sub>2</sub> によって任意的に置換されている、請求項1 ~ 2のいずれか1項に記載された方法。

## 【請求項 4】

Cpが、任意的に置換されていてもよいシクロペンタジエニル、インデニル、テトラヒドロインデニル、ベンズインデニルまたはフルオレニルを表す、請求項1 ~ 3のいずれか1項に記載された方法。

## 【請求項 5】

Cpが、任意的に置換されていてもよいシクロペンタジエニルを表す、請求項4に記載された方法。

## 【請求項 6】

Cp基およびCp'基が同一である、請求項6に記載された方法。

## 【請求項 7】

Cp基およびCp'基が1 ~ 5のC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> - アルキル置換基を持つ、請求項2 ~ 7のいずれか1項に記載された方法。

## 【請求項 8】

MがHfである、請求項1 ~ 7のいずれか1項に記載された方法。

## 【請求項 9】

-CH<sub>2</sub>-Yがベンジルまたは-CH<sub>2</sub>-SiR'<sub>3</sub>である、請求項1 ~ 8のいずれか1項に記載された方法。

## 【請求項 10】

10

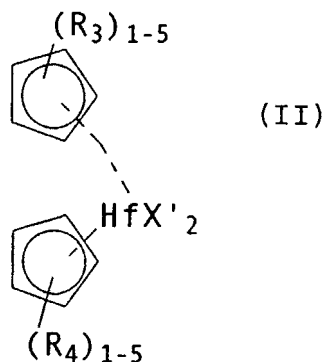
20

30

40

50

当該メタロセンが式 (II) を有する、請求項 1 に記載された方法



10

(ここで、 $R_3$  は  $C_1 - 6$  - アルキルまたはシロキシ置換基であり、 $R_4$  は  $C_1 - 6$  - アルキルであり、そして両  $X'$  基はベンジル (Bz) があるいは  $CH_2SiR'_3$  であり、ここで  $R'$  は  $C_1 - 20$  - ヒドロカルビルである)。

【請求項 11】

当該スラリー相がループ反応器で実施される、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載された方法。

【請求項 12】

当該スラリー相重合が多段重合の 1 段階である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載された方法。

20

【請求項 13】

当該スラリー相重合の後に気相重合がある、請求項 12 に記載された方法。

【請求項 14】

スラリー相：気相で製造された重合体の重量比が 60 : 40 ~ 40 : 60 である、請求項 13 に記載された方法。

【請求項 15】

当該重合が 2 段階、すなわちスラリー相段階および気相段階からなる、請求項 13 ~ 14 のいずれか 1 項に記載された方法。

30

【請求項 16】

当該気相重合がそれ自体、さらなる気相重合段階によって後続される、請求項 13 に記載された方法。

【請求項 17】

メタロセンが予備重合される、請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載された方法。

【請求項 18】

当該オレフィン単独重合体または共重合体が、エチレン単独重合体または  $C_3 - 6$  - 共単量体とのエチレン共重合体である、請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載された方法。

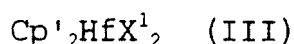
【請求項 19】

当該メタロセンが担体に担持されている、請求項 1 ~ 18 のいずれか 1 項に記載された方法。

40

【請求項 20】

式 (III) のメタロセン化合物



(ここで、各  $Cp'$  は、モノ - またはジ -  $C_1 - 6$  - アルキル置換シクロペンタジエニルを表し、 $X^1$  はベンジルまたは  $CH_2SiR'_3$  であり、ここで  $R'$  は  $C_1 - 20$  - ヒドロカルビルである)。

50

## 【請求項 21】

R' がメチルである、請求項 20 に記載された方法。

## 【請求項 22】

ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)Hf ジベンジル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)Hf ジベンジル、ビス(1,2-ジメチルシクロペンタジエニル)Hf ジベンジル、ビス(n-ブチルインデニル)Hf ジベンジル、ビス(メチルインデニル)Hf ジベンジル、ビス(ジメチルインデニル)Hf ジベンジル、ビス(n-プロピルシクロペンタジエニル)Hf ジベンジル、ビス(i-プロピルシクロペンタジエニル)Hf ジベンジル、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)Hf (CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、ビス(n-プロピルシクロペンタジエニル)Hf (CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> または 10  
ビス(i-プロピルシクロペンタジエニル)Hf (CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> のいずれか 1 のメタロセン化合物。

## 【請求項 23】

請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載された方法によって製造されたオレフィン。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、特定のメタロセン触媒を使用するオレフィン重合体を製造する方法、並びにあるメタロセン化合物それ自体に関する。特に、本発明は、ベータ水素原子を持たないシグマ配位子を有するメタロセンプロ触媒を使用すること、およびこのプロ触媒を多段の、好ましくはスラリー相重合とそれに続く気相重合の反応においてポリエチレンの製造のために 20  
使用することに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

オレフィン重合にメタロセン触媒を使用することは、何年も前から知られている。メタロセン化合物/プロ触媒は、助触媒、たとえばアルミノキサン、ホウ酸エステルまたは文献から知られる他の活性化剤を使用して慣用的に活性化されて、活性なメタロセン触媒種を生成する。

## 【0003】

最も普通に使用されるメタロセン化合物は、2 のシグマ塩素イオン配位子を持つ第 4 ~ 6 族金属に配位している、任意的に架橋された - 配位子 (たとえば、シクロペンタジエニル配位子) を含む。当該メタロセン 2 塩化物は、慣用的にはアルミノキサンを用いて直接、活性化されて、アルファ-オレフィンの重合方法を開始させる重合活性種を生じる。しかし、あるメタロセン化合物、特にハフニウムに基づいたあるメタロセン、たとえば n-BuCp<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub> (ここで、Cp はシクロペンタジエニルを表す。) では、この活性化方法を使用することは、高活性を持つメタロセン触媒を与えなかった。 30

## 【0004】

加えて、あるメタロセン 2 塩化物、たとえば上述のハフニウム錯体の寿命は短くて、特に 2 段方法において生産性の極端な減少を引き起こす。明らかなことには、触媒が第 1 反応器から第 2 反応器へ移送されている 2 段方法では、錯体の寿命は、活性種が第 2 反応器内 40  
において、たとえばループ/気相連続重合方法の後段において、存続するほど十分に長いことが重要である。これは、各種のメタロセン 2 塩化化合物を使用しては達成されない。

## 【0005】

実際に、ループ/気相 2 段方法で、あるメタロセン 2 塩化化合物を使用するときに気相反応器で適当な生産性を達成するためには、ループ反応器は最適でない仕方で運転され、そこでの滞留時間は、活性触媒が存続して気相反応器に入るように短くされる。その上、潜在的にコストの高い大量の希釈剤による洗い流しが、物質をループから気相へ迅速に移送するために使用されて、エチレンと反応していないかあるいは部分的にのみ反応している大量の触媒が気相反応器に移送される原因となる。これは、粒子の均質性の減少並びに目標重合体製品をフィルム、射出成形品等へ加工する上でのさらなる問題を引き起こす。 50

## 【0006】

したがって、特に多段重合方法で使用するために、高活性を示しそして長寿命を持つ新規なメタロセン触媒を見出す必要性が依然としてある。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

驚くべきことに、メタロセン化合物のシグマ塩素イオン配位子を、ベータ水素が存在しない配位子、たとえばベンジル配位子または  $-CH_2-SiMe_3$  配位子で置き換えることによって、メタロセン種の活性化がかなり改善されて、より高い触媒活性を与えて、そして改善された加工挙動および最終製品の均質性をもたらすことが見出された。これらのメタロセン触媒はより長い寿命も示し、したがって多段方法に特に重要である。

10

## 【0008】

ベータ水素原子を含まないシグマ配位子を含むいくつかのメタロセン化合物は、一般に従来技術に知られているが、特許請求される方法での使用については示唆されたことはなく、または主張される有利な特性を持つと明示的に確認されたこともない。国際特許出願公開第99/29737号は、嵩高い配位子のハフニウム遷移金属メタロセン型触媒化合物を使用する単量体の重合方法を記載している。そこに記載されたメタロセン上の好まれるシグマ配位子は、水素イオン、ヒドロカルビル、ハロゲン、アルコキシド、アリールオキシド、アミド、リンイオンであるが、ベータ水素原子を持たない配位子について具体的な言及はされていない。

20

## 【0009】

欧州特許出願公開第481480号は、ベンジルシグマ配位子を含むことができる、架橋されていないビスシクロペンタジエニルハフニウムまたはジルコニウム触媒を使用する、プロピレンに基づいたオリゴマーの製造方法を記載している。好まれる化合物はビスペンタメチルシクロペンタジエニル構造を含むが、この文書は単一反応段階、好ましくは溶液重合でのプロピレンのオリゴマー化のみを記載している。

## 【0010】

国際特許出願公開第97/36937号は、多数のジベンジル種を含む多様なメタロセンとともに使用するためのボレータベンゼン共触媒の使用について記載している。

## 【0011】

国際特許出願公開第00/40620号は、ビスシクロペンタジエニルハフニウム種であることができるシングルサイト触媒を使用して調製された双峰性のフィルム組成物の調製に関する。シグマ配位子が塩素イオン以外のものである可能性は一般的に述べられてはいるけれども、好まれるシングルサイト触媒は2ハロゲン化物錯体である。

30

## 【0012】

欧州特許出願公開第294942号は、担体上にメタロセンおよびアルミノキサンを含むオレフィン重合用固体触媒を記載している。ベンジルシグマ配位子を含む多数の種を含めて、可能性がある多くのメタロセン化合物が、明細書に挙げられている。しかし、各種のメタロセンが従来技術に知られているけれども、特許請求される本方法の特定の有利な点は、かつてこれまでに実現されたことがないことは明らかである。

40

【特許文献1】国際特許出願公開第99/29737号公報

【特許文献2】欧州特許出願公開第481480号公報

【特許文献3】国際特許出願公開第97/36937号公報

【特許文献4】国際特許出願公開第00/40620号公報

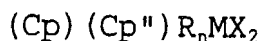
【特許文献5】欧州特許出願公開第294942号公報

## 【課題を解決するための手段】

## 【0013】

したがって、1面から見れば、本発明は、

1) 式(1)のメタロセン化合物、



(I)

(ここで、Cpは、任意的に置換されていてもよいおよび/または任意的に縮合されていてもよいホモ - 若しくはヘテロ - シクロペンタジエニル配位子(たとえば、置換若しくは非置換のシクロペンタジエニル、置換若しくは非置換のインデニルまたは置換若しくは非置換のフルオレニル配位子)であり、

Cp<sup>n</sup>は、少なくとも1のC<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>アルキル基によって置換されたシクロペンタジエニルであり、

Rは、1 ~ 7の架橋原子のブリッジであり、

Mは、第4 ~ 6族遷移金属、好ましくはHfまたはZrであり、

各Xは、-CH<sub>2</sub>-Yであり、ここで、YはC<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>-アリール、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>-ヘテロアリール、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>-アルコキシ、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>-アリールオキシ、-NR'<sub>2</sub>、-SR'<sub>1</sub>、-PR'<sub>3</sub>、-SiR'<sub>3</sub>、-OSiR'<sub>3</sub>またはハロゲンであり、

R'は、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>-ヒドロカルビル、たとえばC<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>-アルケニル、C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>-アルキニル、C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>-シクロアルキルまたはC<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>-アリールであり;あるいは-NR'<sub>2</sub>の場合には、2の置換基R'が、それらが結合している窒素原子とともに、環、たとえば5-または6-員環を形成することができ、

そして各非シクロペンタジエニル環部分(すなわち、Cp上の置換基またはR'若しくはX等を形成する環部分)は、たとえばSiおよび/またはO原子を含有することができるC<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>-アルキルでさらに置換されることができ、

nは0または1である。)および、

(II)アルミノキサン共触媒、

の存在下に、少なくとも1のC<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>-オレフィンをスラリー相において重合することを含む、オレフィン単独重合体または共重合体を調製する方法を提供する。

【0014】

他の面から見れば、本発明は、前記の方法によって得られる重合体を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

Cp基上に存在する当該任意的な1または複数の置換基は、ハロゲン、ヒドロカルビル(たとえば、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>-アルケニル、C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>-アルキニル、C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>-シクロアルキル、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>-アリールまたはC<sub>7</sub> - C<sub>20</sub>-アリールアルキル)、C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>-ヘテロシクロアルキル、C<sub>5</sub> - C<sub>20</sub>-ヘテロアリール、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>-ハロアルキル、-SiR''<sub>3</sub>、-OSiR''<sub>3</sub>、-SR''、-PR''<sub>2</sub>または-NR''<sub>2</sub>から独立に選ばれ、各R''は独立に水素またはヒドロカルビル、たとえばC<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>-アルケニル、C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>-アルキニル、C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>-シクロアルキルまたはC<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>-アリールであり;あるいは特に-NR''<sub>2</sub>の場合には、2の置換基R''は、それらが結合している窒素原子と一緒に、環、たとえば5-または6-員環を形成することができる。

【0016】

Cp基間の架橋基Rは、存在する場合には好ましくは1 ~ 4の架橋C-原子と0 ~ 3の架橋ヘテロ原子のブリッジであり、ここで1または複数のヘテロ原子は、たとえば1または複数のSi、Geおよび/またはO原子であることができ、そうであることによって架橋原子のそれぞれは置換基、たとえば水素、C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>-アルキル、トリ(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>-アルキル)シリル、トリ(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>-アルキル)シロキシ、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>-アリールまたはC<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>-アリールアルキル置換基を独立に持つことができ;あるいは、1 ~ 3、たとえば1または2の架橋ヘテロ原子、たとえば1または複数のケイ素、ゲルマニウム、および/または酸素原子のブリッジ、たとえば-SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-であり、ここで各R<sup>1</sup>は独立にC<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub>-アリールまたはトリ(C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>-アルキル)シリル-残基、たと

10

20

30

40

50

えばトリメチルシリル - である。

【0017】

Cpは、上で定義されたように任意的に置換されていてもよいシクロペンタジエニル、インデニル、テトラヒドロインデニルまたはフルオレニルを好ましくは表す。Cp基は、3～7の原子、たとえば4、5または6の原子の縮合環をさらに持つことができ、当該環は、飽和されまたは部分的に飽和された芳香族、例としてベンズインデニル（たとえば、4,5-ベンズインデニル）であることができる。非常に好まれる実施態様では、Cpはシクロペンタジエニルを表す。

【0018】

本発明の好まれる実施態様では、Cp基は非置換のままであり、または上で定義された1、2、3、4または5の置換基、より好ましくは1、2、3または4、たとえば1または2の置換基を独立に持つ。好まれる置換基は $C_1 - 20$ -アルキルまたは $-OSi(C_1 - 20 - \text{ヒドロカルビル})_3$ を含む。

10

【0019】

特に好ましくは、Cp基は1～5の $C_1 - 6$ -アルキル置換基、たとえばメチル、エチル、イソプロピル若しくはn-ブチルまたは $-OSi(C_1 - 20 - \text{アルキル})_3$ 、たとえば $-OSi$ ジメチル第3級ブチルを持つ。

【0020】

Cp”基、好ましくはCp基は、1～5の、たとえば2または3の $C_1 - 6$ -アルキル置換基、たとえばメチル、エチル、イソプロピル若しくはn-ブチルを持つ。2の置換基が存在するならば、これらは隣接する炭素原子上にあれば好ましい。3の置換基が存在する場合には、好まれる置換様式は、ブリッジが存在しないならば1、2、4であり、または架橋されたシクロペンタジエニル（ブリッジは1の位置で結合している。）については2、3、5である。

20

【0021】

下付き文字nは、好ましくは0または1である、すなわち、メタロセンは架橋されているか、あるいは架橋されていないかのどちらかである。Cp基間のブリッジは、好ましくはCp環およびCp”環の1の位置の間でなければならない。

【0022】

Rについての好まれる選択肢は、それが存在するならば、メチレン、エチレンまたはシリルのブリッジであり、そうであることによってシリルは上で定義されたように置換されることができる。好まれるシリルブリッジは $=SiR^1_2$ であり、ここで各 $R^1$ は独立に $C_1 - 6$ -アルキル、（トリ- $C_1 - 6$ -アルキルシロキシ）、（トリ $C_1 - 6$ -アルキルシリル）または $C_6 - 10$ アリールであり、たとえばジメチル $Si =$ 、（トリメチルシリルメチル） $Si =$ または（メチルフェニル） $Si =$ である。最も好ましくは、Rは、それが存在するならば、ジメチルシリルまたはエチレンのブリッジである。しかし、好ましくは、メタロセンは非架橋である。したがって好適なメタロセンは、ビス（1、2、4-トリメチルシクロペンタジエニル） $Zr$  ジベンジル、ビス（1、2、4-トリメチルシクロペンタジエニル） $Zr (CH_2SiMe_3)_2$ を含む。

30

【0023】

Mは、好ましくはTi、ZrまたはHf、特にHfである。

40

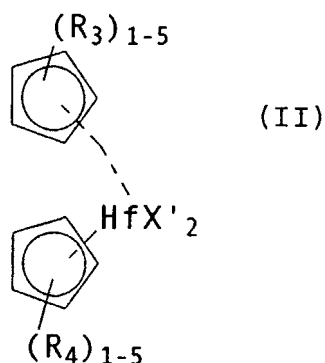
【0024】

好ましくは、各Yは、 $C_6 - 20$ -アリール、 $-NR'^2_2$ 、 $-SiR'^3_3$ または $-OSiR'^3_3$ から独立に選ばれ、ここで $R'$ は上で定義された通りである。最も好ましくは、 $-CH_2 - Y$ はベンジルまたは $-CH_2 - SiR'^3_3$ である。好まれる $R'$ または $R''$ 基は $C_1 - 6$ -アルキル、たとえばメチル、エチル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチルまたは $C_6 - 10$ -アリールである。

【0025】

したがって、本発明の方法に使用される、より好まれるメタロセン化合物は、式(II)を有する。

50



10

ここで、各  $R_3$  は、(たとえば、上に記載されたような)  $C_1 \sim 6$  - アルキルまたはシロキシ置換基であり、そして各  $R_4$  は  $C_1 \sim 6$  - アルキルであり、そして両  $X'$  基はベンジル (Bz) があるいは  $CH_2SiR'_3$  であり、ここで  $R'$  は上で定義された通りである。

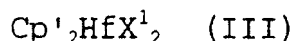
【0026】

式 (II) の好まれる実施態様では、 $R_3$  および  $R_4$  は、メチル、エチル、 $n$  - プロピル、 $i$  - プロピル、 $n$  - ブチル、 $i$  - ブチル、 $t$  - ブチル、好ましくは  $n$  - ブチルまたは  $n$  - プロピルであり、そして 1 または 2 の置換基、たとえば 1 の置換基が各 Cp 環上に存在する。 $X'$  はベンジルまたは  $CH_2SiR'_3$  であり、ここで  $R'$  は好ましくは  $C_1 \sim 6$  - アルキル、特にメチルである。

20

【0027】

本発明の数多くのメタロセン化合物は新規であり、したがって本発明のなお一層さらなる面を構成する。したがって、一層さらなる面から見ると、本発明は式 (III) のメタロセン化合物を提供する。



ここで、各  $Cp'$  は、モノ - またはジ -  $C_1 \sim 6$  - アルキル置換シクロペンタジエニルであり、 $X^1$  はベンジルまたは  $CH_2SiR'_3$  であり、ここで  $R'$  は  $C_1 \sim 20$  - ヒドロカルビル基である。好ましくは、 $R'$  は  $C_1 \sim 6$  - アルキル、たとえばメチルである。

30

【0028】

特に好まれるのは以下の化合物であり、

ビス ( $n$  - ブチルシクロペンタジエニル)  $Hf$  ジベンジル、ビス (メチルシクロペンタジエニル)  $Hf$  ジベンジル、ビス (1, 2 - ジメチルシクロペンタジエニル)  $Hf$  ジベンジル、ビス ( $n$  - プロピルシクロペンタジエニル)  $Hf$  ジベンジル、ビス ( $i$  - プロピルシクロペンタジエニル)  $Hf$  ジベンジル、ビス ( $n$  - ブチルシクロペンタジエニル)  $Hf$  ( $CH_2SiMe_3$ )<sub>2</sub>、ビス ( $n$  - プロピルシクロペンタジエニル)  $Hf$  ( $CH_2SiMe_3$ )<sub>2</sub>、ビス ( $i$  - プロピルシクロペンタジエニル)  $Hf$  ( $CH_2SiMe_3$ )<sub>2</sub>、

40

これらのすべてが本発明の一部を構成する。

【0029】

上の定義において、単独でまたは残基の一部として上に挙げられた ( $20$  までの  $C$  - 原子を持つ) 任意のアルキル、アルケニルまたはアルキニル残基は、直鎖または分岐型であることができ、そして好ましくは  $9$  までの、たとえば  $6$  までの炭素原子を含有する。 $C_6 \sim 20$  - アリールは、好ましくはフェニルまたはナフチル、好ましくはフェニルである。 $C_1 \sim 20$  - ヒドロカルビルは、 $C_1 \sim 20$  - アルキル、 $C_6 \sim 20$  - アリール、 $C_2 \sim 20$  - アルケニルまたは  $C_2 \sim 20$  - アルキニルを含む。ハロゲン は、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$  または  $I$ 、好ましくは  $Cl$  を意味する。 $C_5 \sim 20$  - ヘテロアリールの語は、たとえば  $N$ 、 $O$  ま

50



たはS、好ましくはNから選ばれた、1、2または3、好ましくは1または2のヘテロ原子を含むことができる（たとえば、ピリジル）。架橋メタロセンは、ラセミ若しくはメソ体またはこれらの混合物で存在することができ、そして従来技術に知られた慣用的な技術を使用して分割されることができる。

【0030】

他の面から見れば、本発明は、式(III)のメタロセンをオレフィン重合触媒として使用する方法を提供する。

【0031】

本発明のメタロセンの調製は、文献から知られる方法に従ってまたはそれと同じように実施されることができ、そして当業者の技能の範囲内にある。したがって、該調製については、たとえば欧州特許出願公開第129368号を参照せよ。金属原子が $-NR''_2$ 配位子を持つ化合物の例については、特に国際特許出願公開第9856831号および国際特許出願公開第0034341号を参照せよ。調製については、たとえば欧州特許出願公開第260130号、国際特許出願公開第9728170号、国際特許出願公開第9846616号、国際特許出願公開第9849208号、国際特許出願公開第9912981号、国際特許出願公開第9919335号、欧州特許出願公開第836608号、国際特許出願公開第9856831号、国際特許出願公開第00/34341号、欧州特許出願公開第423101号および欧州特許出願公開第537130号も調べよ。

10

【0032】

メタロセンプロ触媒は、一般にイオン性共触媒または触媒活性化剤（本明細書では一般的に共触媒）も含む触媒系の一部として使用される。

20

【0033】

アルモキサンは、従来技術に周知であり、そして慣用的な方法によってつくられることができる。伝統的に、最も広く使用されるアルミノキサンはメチルアルモキサン(MAO)、すなわちR基がメチルであるアルモキサン化合物である。より高級なアルキル基を持つアルミノキサンについては、ヘキサイソブチルアルモキサン(HIBAO)が挙げられる。

【0034】

上述のように、本発明のオレフィン重合触媒系は、(i)式(I)の含金属化合物から形成されるプロ触媒および(ii)共触媒を含む。共触媒化合物は、好ましくはアルミノキサン、最も好ましくはMAO、イソブチルアルモキサン、たとえばTIBAO（テトライソブチルアルモキサン）またはHIBAO（ヘキサイソブチルアルモキサン）である。メタロセンプロ触媒および共触媒は、別々にまたは一緒に重合反応器中に導入されることができ、または、より好ましくはこれらは予備反応させられ、そしてその反応生成物が重合反応器中に導入される。

30

【0035】

所望であれば、プロ触媒、プロ触媒/共触媒混合物またはプロ触媒/共触媒反応生成物は、非担持形で使用されることができ、またはそれは他の触媒形成成分とともに固体化され、そしてその形で使用されることができる。あるいは、メタロセンプロ触媒またはそれと共触媒との反応生成物は、担持された形で、たとえば多孔性の粒子状担体に含浸されて、重合反応器中に導入されることができ。

40

【0036】

粒子状担体物質は、有機または無機物質、例として有機重合体または擬似金属酸化物、たとえばシリカ、アルミナ、チタニア若しくはジルコニアまたは混合酸化物、たとえばシリカ-アルミナ、シリカ-チタニア、特にシリカ、アルミナまたはシリカ-アルミナであることができる。

【0037】

好ましくは、担体は、メタロセンが担体の孔内に、たとえば国際特許出願公開第94/14856号(Mobil)、国際特許出願公開第95/12622号(Borealis)、国際特許出願公開第96/32923号(Borealis)および国際特許出願公

50

開第96/00243号(Exxon)に記載されているものと同じような方法を使用して充填されることができるような多孔性物質である。粒子の大きさは決定的に重大ではないが、好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲にある。

【0038】

所望であれば、さらなる触媒形成成分、たとえばさらなる活性化剤が、たとえば従来技術に知られている方法で使用されることができる。

【0039】

有機アルミニウムアルキル化剤が使用される場合には、これは好ましくは少なくとも $0.1 \text{ mmol Al/g}$ 担体、特に少なくとも $0.5 \text{ mmol Al/g}$ 担体、より特に少なくとも $0.7 \text{ mmol Al/g}$ 担体、より好ましくは少なくとも $1.4 \text{ mmol Al/g}$ 担体、そしてさらにより好ましくは $2 \sim 3 \text{ mmol Al/g}$ 担体の充填量を与えるのに十分な量で使用される。担体の表面積が特に高い場合には、より高いアルミニウム充填量が必要とされることもある。したがって、たとえば $300 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 担体の表面積における特に好まれるアルミニウム充填量は、 $0.5 \sim 3 \text{ mmol Al/g}$ 担体の範囲であることができるが、一方、 $700 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 担体の表面積では、特に好まれる範囲はもっと低いだろう。

10

【0040】

活性金属(すなわち、プロ触媒の金属)は、好ましくは担体物質の乾燥重量に対して $0.1 \sim 4$ 重量%、好ましくは $0.1 \sim 1.0$ 重量%、特に $0.1 \sim 0.5$ 重量%の金属量で担体物質に充填される。

20

【0041】

メタロセン化合物および共触媒の使用量および方法は、当業者の技能の範囲内である。使用される量は、特定の充填条件に応じて変わることができ、そして当業者に周知の仕方で行われることができる。

【0042】

アルミノキサンまたはホウ素活性化剤が使用される場合には、共触媒とメタロセンのモル比は $0.1 : 1 \sim 10000 : 1$ 、特に $1 : 1 \sim 50 : 1$ 、とりわけ $1 : 2 \sim 30 : 1$ であることができる。もっと特定すると、アルモキサン共触媒が使用される場合には、非担持触媒については、アルミニウム：メタロセン金属(M)のモル比は、好都合には $2 : 1 \sim 10000 : 1$ 、好ましくは $50 : 1 \sim 1000 : 1$ である。触媒が担持されている場合には、Al：Mのモル比は好都合には $2 : 1 \sim 10000 : 1$ 、好ましくは $50 : 1 \sim 400 : 1$ である。

30

【0043】

所望であれば、触媒は、主重合段階の前に予備重合されることができる。

【0044】

本発明の方法で重合されるオレフィン、好ましくはエチレンまたはアルファ-オレフィンまたはエチレンとアルファ-オレフィンとの混合物またはアルファ-オレフィンの混合物、例として $C_2 - 20$ -オレフィン、たとえばエチレン、プロペン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチル-ペンテン-1、オクテン-1等である。本発明の方法で重合されるオレフィンは、不飽和の重合可能な基を含む任意の化合物を含むことができる。したがって、例として不飽和化合物、たとえば(環状および多環状オレフィン(たとえば、ノルボルネン)を含む) $C_6 - 20$ -オレフィン、およびポリエン、特に $C_6 - 20$ -ジエンが、より低級のオレフィン、たとえば $C_2 - 5$ -オレフィンとの共単量体混合物に含まれることができる。ジオレフィン(すなわち、ジエン)が、長鎖分岐を最終重合体中に導入するために好適に使用される。当該ジエンの例は、直鎖ジエン、たとえば1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン等を含む。

40

【0045】

最も好まれる実施態様では、本発明の方法によって製造される重合体は、エチレン単独重合体、または $C_3 - 8$ -オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテンまたは1-ヘキセンとのエチレン共重合体である。

50

## 【0046】

共単量体は、本発明の方法に使用される反応器の1以上に加えられることができ、そして2以上の反応器が使用される場合には、各反応器に異なった共単量体を使用することが可能である。

## 【0047】

一般に、製造されることになる重合体が単独重合体である場合には、それは好ましくはポリエチレンまたはポリプロピレンだろう。製造されることになる重合体が共重合体である場合には、それは同様に、好ましくはエチレンまたはプロピレンが（数でおよびより好ましくは重量で）単量体残基の主要な割合を占めている、エチレンまたはプロピレン共重合体だろう。共単量体、たとえば $C_4$  -  $C_6$  アルケンは、一般に重合体製品の機械的強さに寄与するために取り込まれるだろう。

10

## 【0048】

通常、メタロセン触媒は、比較的狭い分子量分布の重合体を生じる。しかし、所望であれば、単量体/単量体混合物の性質および重合条件は、最終重合体製品に広い双峰性または多峰性の分子量分布（MWD）を生成するように重合プロセスの間に変えられることができる。このような広いMWDの製品では、より高い分子量成分は最終製品の強さに寄与し、一方、より低い分子量成分は製品の加工性、たとえば製品が押出およびブロー成形方法で、例としてチューブ、パイプ、容器等の調製に使用されることを可能にすることに寄与する。

## 【0049】

本発明の重合方法は、ループ反応器または攪拌槽反応器中で実施されることができる少なくとも1のスラリー相重合を含む。本発明の方法は、さらなる重合段階、たとえば予備重合段階、さらなるスラリー重合段階または気相重合段階も含むことができる。

20

## 【0050】

本発明の方法における重合は、1以上、たとえば1、2または3の重合反応器中で、慣用の重合技術、たとえば気相、溶液相、スラリーまたはバルク重合を使用して、実施されることができる。

## 【0051】

最も好まれる実施態様では、本発明の方法は、少なくとも2の反応段階、すなわち最初のスラリー相段階およびそれに続く気相段階を直列に含む。当該方法は、ループ反応器およびそれに続く気相反応器中で好都合に実施される。当該方法は、好ましくは連続的に実施され、そしてフラッシュ段階が、重合体および触媒をループ反応器から気相反応器へ移送するために使用される。また、さらなる気相反応器を使用する可能性、すなわちスラリー相重合およびそれに続く2の気相重合を含む方法も本発明の範囲内である。

30

## 【0052】

さらなる好ましい実施態様では、スラリー相と気相との間の分割比は、重合体の重量比が60:40~40:60のスラリー相対気相であるようなものである。

## 【0053】

スラリー反応器では、反応温度は一般に60~110（たとえば、85~110）の範囲だろう、反応圧力は一般に5~80バール（たとえば、50~65バール）の範囲だろう、そして滞留時間は一般に0.3~5時間（たとえば、0.5~2時間）の範囲だろう。使用される希釈剤は、一般に-70~+100の範囲の沸点を持つ脂肪族炭化水素だろう。当該反応器では、重合は所望であれば超臨界状態で実施されることができる。

40

## 【0054】

気相反応器では、使用される反応温度は一般に60~115（たとえば、70~110）の範囲だろう、反応圧力は一般に10~25バールの範囲だろう、そして滞留時間は一般に1~8時間だろう。使用される気体は、単量体（たとえば、エチレン）とともに、通例、非反応性気体、例として窒素または低沸点炭化水素、たとえばプロパンだろう。

## 【0055】

気相は、従来技術に周知のように、気相凝縮モードでも運転されることができる。

50

## 【 0 0 5 6 】

一般に、使用される触媒の量は、触媒の性質、反応器の種類および条件並びに重合体製品に所望される特性に依存するだろう。慣用的な触媒量、たとえば本明細書に引用された刊行物に記載された量が使用されることができる。水素が、従来技術に知られているように、使用されることができる。

## 【 0 0 5 7 】

本明細書に引用されたすべての刊行物は、引用によって本明細書に取り込まれる。本発明は、これから以下の非限定的な実施例を引用して例示される。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 5 8 】

実験データ

## 【 0 0 5 9 】

実験の部

すべての出発物質は商業的に入手できる。

## 【 0 0 6 0 】

重合手順 1

単峰性の重合が、2 L 反応器中で実施された。共単量体はバッチ方式で加えられ、そして水素は使用されていない。

## 【 表 1 】

表 1 重合手順 1.

段階	操作
1	600 mL のイソブタンを反応器に加える。
2	100 rpm で攪拌しながら、触媒を供給槽から 600 mL のイソブタンでフラッシュすることによって加える。
3	200 rpm で攪拌しながら、+80℃ まで加熱する（30 分）。
4	30 ml の共単量体を、エチレン（エチレンの連続供給）を使用してバッチ方式で加える。
5	エチレンで反応器内の目標圧力を調整する。
6	攪拌速度を 400 rpm に設定する。

## 【 0 0 6 1 】

重合手順 2

双峰性の重合が、5 . 2 L 反応器中で実施された。共単量体および水素は、連続的に加えられる。

【表 2】

表 2 重合手続 2

## 段階 操作

1. 1750 ml のイソブタンを反応器に加える。
2. 触媒を供給槽から 1750 ml のイソブタンでフラッシュすることによって加える。
3. 200 rpm で攪拌しながら、+85 °C まで加熱する。
4. 共単量体および水素の量を設定し、そして予備混合室を所望のエチレン／共単量体／水素組成物でパージする。
5. 攪拌速度を 400 rpm に設定する。
6. エチレンで反応器内の目標圧力を調整する。
7. 所望量のエチレンが消費されるまでスラリー重合を続ける。
8. 重合を停止し、イソブタンをフレア中にフラッシュさせ、新しいエチレン／共単量体／水素組成を設定し、そしてパージする。
9. 温度 80 °C において 800 rpm で攪拌しながら、窒素を加えてイソブタンを置換する。
10. 気相重合を開始し、そして所望の分割比に達するまで続ける。

10

20

30

## 【0062】

## [実施例 1]

## 化合物 1 の調製

ベンジルカリウムを使用することによる (n - BuCp)<sub>2</sub> HfCl<sub>2</sub> のベンジル化

## 【0063】

## ベンジルカリウムの合成

200 mmol (23.1 g) の t - BuOK<sup>(1)</sup> が 250 ml のトルエンに溶解された。86 ml の n - BuLi<sup>(2)</sup> (2.32 mol/L) が 1.5 時間にわたって加えられた。混合物は白から赤に変わった。混合物は 2.5 日間攪拌された。ろ過およびトルエン (5 × 100 ml) およびペンタン (50 ml) を用いる洗浄は、赤レンガ色のトル

40

エン不溶の固体として、21.7 g のベンジルカリウムを与えた。収率 83 %。

(<sup>1</sup>) カリウム第 3 級ブトキシド、Fluka 社製品番号 60100、97 %、CAS 登録番号 865 - 47 - 4、融点 256 ~ 258 °C。

(<sup>2</sup>) n - ブチルリチウム、ヘキサン中約 2.5 M 溶液、Aldrich 社製品番号 23,070 - 7、密度 0.693、CAS 登録番号 109 - 72 - 8。

## 【0064】

THF - d<sub>8</sub> 中の <sup>1</sup>H - NMR 測定値、(ppm) : 6.01 (m、2H)、5.10 (d、2H)、4.68 (t、1H)、2.22 (s、2H)。ケミカルシフトは 3.60 ppm の溶媒シグナルを基準とする。THF - d<sub>8</sub> 中の <sup>13</sup>C - NMR 測定値、(ppm) : 152.3、129.4、110.1、94.3、51.6。ケミカルシフトは

50

66.50 ppmの溶媒シグナル(真中のピーク)を基準とする。

【0065】

(n-BuCp)<sub>2</sub>Hf(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>の合成

6.87 mmol (3.38 g)の(n-BuCp)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>(Witco社製品番号TA2823)および150 mlのトルエンが、20℃で混合されて、茶灰色の溶液を与えた。13.74 mmol (1.79 g)のベンジルカリウムが、固体として10分間にわたって0℃の溶液に加えられた。冷却浴が取り除かれ、そして混合物は20℃で3時間攪拌された。溶媒が減圧下に除かれ、そして残留物が3×30 mlのペンタンを用いて抽出された。溶媒が、一緒にされたペンタン溶液から除かれて、3.86 gの(n-BuCp)<sub>2</sub>Hf(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>が黄色の液体として得られた。収率93%。

10

【0066】

トルエン-d<sub>8</sub>中の<sup>1</sup>H-NMR測定値、(ppm): 7.44 (t, 4H)、7.11 (d, 4H)、7.08 (t, 2H)、5.75 (m, 4H)、5.67 (m, 4H)、2.33 (t, 4H)、1.77 (s, 4H)、1.54 (m, 4H)、1.43 (m, 4H)、1.07 (t, 6H)。ケミカルシフトは2.30 ppmの溶媒シグナル(真中のピーク)を基準とする。トルエン-d<sub>8</sub>中の<sup>13</sup>C-NMR測定値、(ppm): 152.7、137.5、128、126.8、121.6、112.7、110.5、65.3、34.5、29.7、22.8、14.1。ケミカルシフトは20.46 ppmの溶媒シグナル(真中のピーク)を基準とする。元素分析: C 63.57% (計算値 63.72)、H 6.79% (計算値 6.68)、Hf 29.78% (計算値 29.59)、K < 0.1% (計算値 0)。

20

【0067】

[実施例2]

化合物2の調製

(n-BuCp)<sub>2</sub>Hf(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の合成

6.87 mmol (3.38 g)の(n-BuCp)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>(Witco社製品番号TA2823)および150 mlのトルエンが20℃で混合された。ペンタン中のトリメチルシリルメチルリチウム(Fluka社製品番号92972)13.75 mmol (22.5 ml、0.61 M)が、上記の緑がかった灰色の溶液に0℃で1分間にわたって加えられた。冷却浴が取り除かれ、そして反応混合物は20℃で5時間攪拌された。溶媒が減圧下に除かれ、そして残留物がペンタンで抽出されて、4.07 gの(n-BuCp)<sub>2</sub>Hf(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>が、純粋な状態で、ベージュ色のペンタン可溶の固体として得られた。収率99%。

30

【0068】

実測値 C 52.13、H 7.99、Hf 30.22、Si 9.24。C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>HfSi<sub>2</sub>についての計算値 C 52.46、H 8.13、Hf 29.98、Si 9.44。<sup>1</sup>H-NMR測定値(CDCI<sub>3</sub>)、

δ 5.97 (m, 4H, Cp-H), 5.67 (m, 4H, Cp-H),  
2.51 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 1.59 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.39  
(m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.93 (t, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -0.03  
(s, 18H, SiMe), -0.50 (s, 4H, Hf-CH<sub>2</sub>-)。ケミカルシフトは  
7.25 ppmの溶媒シグナルを基準とする。<sup>13</sup>C-NMR測定値(CDCI<sub>3</sub>)、  
δ 126.11 (C<sub>q</sub>), 111.18 (芳香環 C-H), 105.68 (芳香環  
C-H), 44.60 (Hf-CH<sub>2</sub>-), 34.18 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),  
30.01 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.45 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.89 (-  
CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.69 (SiMe)。

40

ケミカルシフトは77.00 ppmの溶媒シグナルを基準とする。

50

## 【 0 0 6 9 】

## [実施例 3]

## 触媒 1 の調製

467 g の  $n\text{-Bu-Cp}_2\text{HfCl}_2$  と、MAO のトルエン中 30 重量% 溶液 37.8 kg との錯体溶液が調製された。予備接触時間、70 分間。調製された錯体溶液は、30 kg の活性シリカ SP9-391 (Grace 社のシリカ担体) 上にゆっくりと添加された。24 で接触時間 3 時間。窒素パージによる乾燥、50 で 3 時間。既製触媒は  $\text{Al}/\text{Hf} = 200$  モル/モル、 $\text{Hf}$  0.40 重量% を持つ。

## 【 0 0 7 0 】

## [実施例 4]

## 触媒 2 の調製

6 ml のトルエン、152.6 mg の  $n\text{-Bu-Cp}_2\text{HfCl}_2$  および、MAO のトルエン中 30 重量% 溶液 13.75 ml の錯体溶液が調製された。予備接触時間、70 分間。調製された錯体溶液は、10.0551 g の活性シリカ SP9-393A (Grace 社のシリカ担体) 上にゆっくりと添加された。24 で接触時間 3 時間。窒素パージによる乾燥、50 で 3 時間。既製触媒は  $\text{Al}/\text{Hf} = 200$  モル/モル、 $\text{Hf}$  0.40 重量% を持つ。

## 【 0 0 7 1 】

## [実施例 5]

## 触媒 3 の調製

0.13 ml のトルエン、66 mg の  $n\text{-Bu-Cp}_2\text{HfBz}_2$  および、MAO のトルエン中 30 重量% 溶液 4.83 ml の錯体溶液が調製された。予備接触時間、70 分間。調製された錯体溶液は、1.9989 g の活性シリカ SP9-391 (Grace 社のシリカ担体) 上にゆっくりと添加された。24 で接触時間 3 時間。窒素パージによる乾燥、50 で 3 時間。既製触媒は  $\text{Al}/\text{Hf} = 200$  モル/モル、 $\text{Hf}$  0.40 重量% を持つ。

## 【 0 0 7 2 】

## [実施例 6]

## 触媒 4 の調製

0.11 ml のトルエン、60.3 mg の  $n\text{-Bu-Cp}_2\text{HfBz}_2$  および、MAO のトルエン中 30 重量% 溶液 4.43 ml の錯体溶液が調製された。予備接触時間、70 分間。調製された錯体溶液は、1.9989 g の活性シリカ SP9-393A (Grace 社のシリカ担体) 上にゆっくりと添加された。既製触媒は  $\text{Al}/\text{Hf} = 200$  モル/モル、 $\text{Hf}$  0.40 重量% を持つ。

## 【 0 0 7 3 】

## [実施例 7]

## 触媒 5 の調製

0.08 ml のトルエン、45.9 mg の  $(n\text{BuCp})_2\text{Hf}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$  および、MAO のトルエン中 30 重量% 溶液 3.42 ml の錯体溶液が調製された。予備接触時間、60 分間。調製された溶液は、1.043 g の活性シリカ SP9-393 (Grace 社のシリカ担体) 上にゆっくりと添加された。24 で接触時間 3 時間。窒素パージによる乾燥、50 で 2 時間。既製触媒は  $\text{Al}/\text{Hf} = 200$  モル/モル、 $\text{Hf}$  0.40 重量% を持つ。

## 【 0 0 7 4 】

## [実施例 8]

## (比較例)

重合が、表 1 に提示された重合手順に従って、実施例 3 に従って調製された 183.5 mg の触媒を使用することによって実施された。重合体収量は 248 g であった。

## 【 0 0 7 5 】

## [実施例 9]

10

20

30

40

50

(比較例)

重合が、表 1 に提示された重合手順に従って、実施例 4 に従って調製された 1 4 6 . 8 m g の触媒を使用することによって実施された。重合体収量は 1 9 7 g であった。

【 0 0 7 6 】

[実施例 1 0]

(比較例)

重合が、表 2 に提示された重合手順に従って、段階 1 ~ 7 を実施することによって、そして実施例 3 に従って調製された 2 3 6 m g の触媒を使用することによって実施された。重合体収量は 8 0 1 g であった。

【 0 0 7 7 】

10

[実施例 1 1]

(比較例)

重合が、表 2 に提示された重合手順に従って、全段階を実施することによって、そして実施例 3 に従って調製された 5 6 0 m g の触媒を使用することによって実施された。重合体収量は 8 8 1 g であった。

【 0 0 7 8 】

[実施例 1 2]

重合が、表 1 に提示された重合手順に従って、実施例 5 に従って調製された 1 9 7 . 3 m g の触媒を使用することによって実施された。重合体収量は 3 6 4 g であった。

【 0 0 7 9 】

20

[実施例 1 3]

重合が、表 1 に提示された重合手順に従って、実施例 7 に従って調製された 1 7 4 . 6 m g の触媒を使用することによって実施された。重合体収量は 2 8 1 g であった。

【 0 0 8 0 】

[実施例 1 4]

重合が、表 2 に提示された重合手順に従って、段階 1 ~ 7 を実施することによって、そして実施例 5 に従って調製された 2 1 0 m g の触媒を使用することによって実施された。重合体収量は 8 8 8 g であった。

【 0 0 8 1 】

[実施例 1 5]

30

重合が、表 2 に提示された重合手順に従って、段階 1 ~ 7 を実施することによって、そして実施例 6 に従って調製された 2 2 0 m g の触媒を使用することによって実施された。重合体収量は 8 6 8 g であった。

【 0 0 8 2 】

[実施例 1 6]

重合が、表 2 に提示された重合手順に従って、全段階を実施することによって、そして実施例 6 に従って調製された 3 5 2 m g の触媒を使用することによって実施された。重合体収量は 9 3 0 g であった。

【 0 0 8 3 】

[実施例 1 7]

40

重合が、表 2 に提示された重合手順に従って、全段階を実施することによって、そして実施例 7 に従って調製された 5 0 4 m g の触媒を使用することによって実施された。重合体収量は 1 0 1 9 g であった。

【 0 0 8 4 】

実施例のまとめ



【表 3】

表 3 単峰性重合による重合活性（重合手順 1）

重合試験	目的	Kg PE/g 触媒 h <sup>-1</sup>
実施例 8 (比較例)	SP9-391 担体付き (nBuCp) <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>	1.31
実施例 9 (比較例)	SP9-393A 担体付き (nBuCp) <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>	1.34
実施例 12	SP9-391 担体付き (nBuCp) <sub>2</sub> Hf(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub>	1.84
実施例 17	SP9-393A 担体付き (nBuCp) <sub>2</sub> Hf(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.61

10

【0085】

単峰性試験、2 L 反応器、温度+80、1-ヘキセン30 mL、重合時間60分間、エチレン分圧5バール p(C<sub>2</sub>=)、p(全圧)=17バール、H<sub>2</sub>なし。

【表 4】

20

表 4 双峰性重合による重合活性（重合手順 2）

重合試験	目的	様式	生産性 kg/g	ループ 滞留時間 分	気相 滞留時間 分
実施例 10 (比較例)	(nBuCp) <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub> *	スラリー	3.4	26	
実施例 14	(nBuCp) <sub>2</sub> Hf(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> *		4.2	161	
実施例 16	(nBuCp) <sub>2</sub> Hf(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> **		3.9	183	
実施例 11 (比較例)	(nBuCp) <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub> *	双峰性	1.6	26	162
実施例 16 (比較例)	(nBuCp) <sub>2</sub> Hf(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> **	分割比 40/60	2.6	35	180
実施例 17	(nBuCp) <sub>2</sub> Hf( CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) **	40/60	2.0	22	150

30

40

\* SP9-391 担体付き

\*\* SP9-393 担体付き

【0086】

50

5 . 2 - リットルの P M C ( 重合監視および制御機能付き ) 反応器、スラリー温度 8 5 / 気相温度 8 0 、  $p$  ( 全圧 ) = 2 1 バール、 $p$  (  $C_2$  ) = 7 バール、 $H_2 / C_2 = 3 . 2 / 0 \text{ mol / kmol}$ 、 $C_6 / C_2 = 5 6 / 5 9 \text{ mol / kmol}$

【 0 0 8 7 】

(  $n B u C p$  )<sub>2</sub> H f (  $C H_2 P h$  )<sub>2</sub> 触媒系が、2 塩化物類似体に比較して改善された活性および生産性を生じることが、上に提示された結果から明らかである。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP2004/003112
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F210/02 C08F4/642 C08F2/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EP0-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GIANNETTI, ENZO ET AL: "Homogeneous Ziegler-Natta catalysis. II. Ethylene polymerization by IVB transition metal complexes/methyl aluminoxane catalyst systems" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER CHEMISTRY EDITION, vol. 23, no. 8, 1985, pages 2117-2134, XP008021269 page 2125 - page 2127; tables 1,2	1-19,23
X	EP 0 481 480 A (IDEMITSU KOSAN CO) 22 April 1992 (1992-04-22) cited in the application page 3, line 9 - line 10 page 7; examples 3,4; table 1 ----- -/--	1-7,20, 23
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "G" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 9 July 2004		Date of mailing of the international search report 05 NOV 2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-2016		Authorized officer Parry, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2004/003112

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97/36937 A (DOW CHEMICAL CO) 9 October 1997 (1997-10-09) cited in the application claim 7 -----	1-7,20, 23
X	WO 00/40620 A (LEHTINEN ARJA ;SALO EIJA (FI); HOKKANEN HARRI (FI); KALLIO KALLE ()) 13 July 2000 (2000-07-13) cited in the application page 20; example 2; table 4 claims 14,19 -----	1-7,11, 23
X	EP 0 294 942 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 14 December 1988 (1988-12-14) cited in the application page 6, line 39 - page 8, line 35 -----	1-7,23
X	WO 96/18662 A (BOREALIS POLYMERS OY) 20 June 1996 (1996-06-20) example 1 -----	9-13,15, 23
X	BRUCE, MICHAEL D. ET AL: "Effect of Metal on the Stereospecificity of 2-Arylidene Catalysts for Elastomeric Polypropylene" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 119, no. 46, 1997, pages 11174-11182, XP001165611 page 11176 - page 11178; figure 6; examples 6,7; table 4 -----	20,23
X	EP 0 474 391 A (NIPPON OIL CO LTD) 11 March 1992 (1992-03-11) claims 4,11-13; table 1 -----	1-7,23
X	BESWICK, COLIN L. ET AL: "Metal-Alkyl Group Effects on the Thermodynamic Stability and Stereochemical Mobility of B(C6F5)3-Derived Zr and Hf Metallocenium Ion-Pairs" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 122, no. 42, 2000, pages 10358-10370, XP001165738 see scheme 1 page 10362 -----	20
X	BOCHMANN, MANFRED ET AL: "Base-free cationic zirconium benzyl complexes as highly active polymerization catalysts" ORGANOMETALLICS, vol. 12, no. 3, 1993, pages 633-640, XP001165622 page 635 - page 637; tables I-IV -----	1-7,23
X	WO 02/059160 A (UNIVATION TECH LLC) 1 August 2002 (2002-08-01) page 33; example 9 -----	1-7,23

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP2004/003112

**Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:  
1 - 19 and 23 (in part)

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ EP2004/ 003112

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-19 and 23 (in part)

the subject matter of claims 1-19 and 23 (in part) insofar as it relates to formula 1 where  $n = 0$ .

---

2. claims: 1-19 and 23 (in part)

the subject matter of claims 1-19 and 23 (in part) insofar as it relates to formula 1 where  $n = 1$ .

---

3. claims: 20 -22 (in part)

the subject matter of claims 20 -22 (in part), excluding the subject matter of groups 1 and 2.

---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP2004/003112

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0481480	A	22-04-1992	DE 69107006 D1	09-03-1995
			DE 69107006 T2	21-09-1995
			EP 0481480 A1	22-04-1992
			JP 3181945 B2	03-07-2001
			JP 5025215 A	02-02-1993
			US 5171919 A	15-12-1992
WO 9736937	A	09-10-1997	CA 2250577 A1	09-10-1997
			CN 1216996 A	19-05-1999
			DE 69703438 D1	07-12-2000
			DE 69703438 T2	08-03-2001
			EP 0889911 A1	13-01-1999
			ES 2152653 T3	01-02-2001
			JP 2000507499 T	20-06-2000
			KR 2000005128 A	25-01-2000
			WO 9736937 A1	09-10-1997
			US 6255246 B1	03-07-2001
			US 2001007044 A1	05-07-2001
WO 0040620	A	13-07-2000	FI 990003 A	05-07-2000
			AT 249482 T	15-09-2003
			AU 760137 B2	08-05-2003
			AU 2112600 A	24-07-2000
			BR 0007297 A	16-10-2001
			CN 1335861 T	13-02-2002
			DE 60005155 D1	16-10-2003
			DE 60005155 T2	08-07-2004
			EP 1159313 A1	05-12-2001
			ES 2206182 T3	16-05-2004
			WO 0040620 A1	13-07-2000
			US 6632884 B1	14-10-2003
EP 0294942	A	14-12-1988	JP 2538595 B2	25-09-1996
			JP 63280703 A	17-11-1988
			AT 108460 T	15-07-1994
			CA 1314536 C	16-03-1993
			CN 88103902 A ,B	14-12-1988
			DE 3850616 D1	18-08-1994
			DE 3850616 T2	20-10-1994
			EP 0294942 A1	14-12-1988
			KR 9201319 B1	10-02-1992
			US 5126301 A	30-06-1992
WO 9618662	A	20-06-1996	FI 96216 B	15-02-1996
			AT 177437 T	15-03-1999
			AU 706963 B2	01-07-1999
			AU 4118396 A	03-07-1996
			BR 9510034 A	28-10-1997
			CA 2207910 A1	20-06-1996
			CN 1173187 A ,B	11-02-1998
			CZ 9701840 A3	12-11-1997
			DE 69508277 D1	15-04-1999
			DE 69508277 T2	09-09-1999
			EP 0797599 A1	01-10-1997
			ES 2129878 T3	16-06-1999
			WO 9618662 A1	20-06-1996
			GR 3029896 T3	30-07-1999
			IL 116315 A	17-08-1999

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003112

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9618662 A		JP 10510570 T	13-10-1998
		RU 2161625 C2	10-01-2001
		US 5684097 A	04-11-1997
		ZA 9510501 A	19-06-1996
EP 0474391 A	11-03-1992	JP 2678396 B2	17-11-1997
		JP 4100808 A	02-04-1992
		JP 2678397 B2	17-11-1997
		JP 4108811 A	09-04-1992
		DE 69114087 D1	30-11-1995
		DE 69114087 T2	11-04-1996
WO 02059160 A	01-08-2002	EP 0474391 A2	11-03-1992
WO 02059160 A	01-08-2002	US 2002107344 A1	08-08-2002
		WO 02059160 A2	01-08-2002



---

 フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

F ターム(参考) 4H049 VN07 VP01 VQ09 VU14 VW02  
 4H050 AA01 AB40 WB11 WB17 WB21  
 4J128 AA01 AB00 AC10 AD06 BA01A BB01A BC25A CA28A CB05A DA01  
 EA02 ED01 ED02 ED03 ED04 FA02 FA04 GB01

## 【要約の続き】

の存在下に、少なくとも1のC<sub>2</sub> - 20 - - オレフィンをスラリー相において重合することを含む、オレフィン単独重合体または共重合体を調製する方法。