

(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2012-503686

(P2012-503686A)

(43) 公表日 平成24年2月9日 (2012. 2. 9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 210/16 (2006.01)	CO8F 210/16	4 F 0 7 1
CO8J 5/18 (2006.01)	CO8J 5/18 C E S	4 J 1 0 0
CO8F 4/6592 (2006.01)	CO8F 4/6592	4 J 1 2 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 49 頁)

(21) 出願番号	特願2011-528232 (P2011-528232)	(71) 出願人	500289758
(86) (22) 出願日	平成21年9月22日 (2009. 9. 22)		バーゼル・ポリオレフィン・ゲーエムペー ハー
(85) 翻訳文提出日	平成23年5月19日 (2011. 5. 19)		ドイツ連邦共和国ヴェッセリング5038 9, プリューレル・シュトラッセ 60
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/006833	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開番号	W02010/034461		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開日	平成22年4月1日 (2010. 4. 1)	(74) 代理人	100075270
(31) 優先権主張番号	08016863.6		弁理士 小林 泰
(32) 優先日	平成20年9月25日 (2008. 9. 25)	(74) 代理人	100080137
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行
		(74) 代理人	100094008
			弁理士 沖本 一暁

最終頁に続く

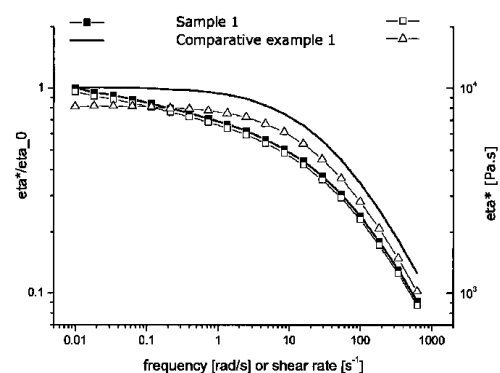
(54) 【発明の名称】 耐衝撃性 LLDPE 組成物及びそれから製造されるフィルム

(57) 【要約】

優れた機械／光学特性、及び例えばフィルム押出のための加工能力を示す新規な PE 材料を提供する。本発明のポリエチレンは、1つの単一の例えば気相反応器内で製造する。

【選択図】 図 1

Fig.1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンに重合している少なくとも 1 種類の $C_3 \sim C_{20}$ オレフィンモノマーを含み、 $< 0.96 \text{ g/cm}^3$ の密度を有し、 < 0.95 の標準化シェアニング指数 SHI^* (0.1 rad/秒) (ここで $SHI^*(\omega) = \eta^*(\omega) / \eta^0$ である) を有し、モノマー分布において少なくとも二峰性であり、CRYSTAFによって分析して高温ピーク重量フラクション (%HT) 及び低温ピーク重量フラクション (%LT) を含み、%LT が $> 60\%$ の CDBI を有するポリエチレン。

【請求項 2】

%LT フラクションがメタロセン触媒によって製造される、請求項 1 に記載のポリエチレン。

10

【請求項 3】

CRYSTAF 分析において %HT 重量フラクションと %LT 重量フラクションを区別するための温度閾値が 80°C であり、これはポリエチレンが $T > 80^\circ\text{C}$ の温度における高温ピーク重量フラクション (%HT) 及び $T < 80^\circ\text{C}$ の温度における低温ピーク重量フラクション (%LT) を含むことを意味する、請求項 1 又は 2 に記載のポリエチレン。

【請求項 4】

%LT が $> 70\%$ の CDBI を有し、及び／又は 1～4 の MWD を有する、請求項 1～3 のいずれかに記載のポリエチレン。

【請求項 5】

20

ポリエチレンが、 $0.90 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ の密度を有し、及び／又は $50,000 \sim 500,000 \text{ g/mol}$ の重量平均分子量 M_w 、及び／又は > 1.5 の M_z / M_w を有する、請求項 1～4 のいずれかに記載のポリエチレン。

【請求項 6】

%LT フラクションが、1 種類以上、好ましくは 1 種類又は 2 種類の異なるモノマーを含むエチレンと $C_3 \sim C_{20}$ -1-オレフィンコポリマーとのコポリマーである、請求項 1～5 のいずれかに記載のポリエチレン。

【請求項 7】

%LT フラクションが、 $0.91 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する LLDPE であるか、又は $0.88 \sim 0.91 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する VLDPE フラクションである、請求項 1～6 のいずれかに記載のポリエチレン。

30

【請求項 8】

%LT フラクションが、3.5 未満の狭い MWD を有し、好ましくは 1～3 の MWD を有する、請求項 1～7 のいずれかに記載のポリエチレン。

【請求項 9】

重合反応を単一の反応器内において混合触媒系を用いて行うことによって得られる、請求項 1～8 のいずれかに記載のポリエチレン。

【請求項 10】

ポリエチレンの %HT フラクションが、 0.94 g/cm^3 以上の密度を有し、好ましくは > 6 の MWD を有する、請求項 2～9 のいずれかに記載のポリエチレン。

40

【請求項 11】

ポリエチレンの %HT フラクションがエチレンホモポリマーサブフラクションを含み、及び／又は %HT フラクションが CRYSTAF からの積分解析によって求めてポリエチレン組成物の全重量の 5～30 重量%を構成する、請求項 2～10 のいずれかに記載のポリエチレン。

【請求項 12】

%HT フラクションが DSC において $120 \sim 124.5^\circ\text{C}$ の結晶熔融温度においてピークに達する、請求項 2～11 のいずれかに記載のポリエチレン。

【請求項 13】

%LT フラクションが DSC において $101 \sim 107^\circ\text{C}$ の結晶熔融温度においてピーク

50

に達し、より好ましくは%LTフラクションが105～106℃の結晶熔融温度において、最も好ましくは200℃以下、好ましくは150℃以下の温度における反応器から回収するポリエチレンのテンパリングの後にピークに達する、請求項2～12のいずれかに記載のポリエチレン。

【請求項14】

ポリエチレンがGPCによって測定して実質的に単峰性の分子量分布曲線を有する、請求項1～13のいずれかに記載のポリエチレン。

【請求項15】

ポリエチレンが全メチル基含量に基づいて炭素原子1000個あたり0.01～20の CH_3 の分岐を有する、請求項1～14のいずれかに記載のポリエチレン。

10

【請求項16】

重合反応を、少なくとも2種類の遷移金属コンプレックス触媒、より好ましくは丁度2種類の遷移金属コンプレックス触媒を含む触媒系を用いて単一の反応器内で行い、それらの1つがメタロセン触媒である、請求項2に記載のポリエチレン。

【請求項17】

遷移金属コンプレックスがいずれもチーグラ触媒ではない、請求項16に記載のポリエチレン。

【請求項18】

請求項1～17のいずれかに記載のポリエチレンを含むポリマーブレンド。

【請求項19】

ブレンドが、20～99%の請求項1～17のいずれかに記載の第1のポリエチレン、及び1～80%の第1のポリエチレンとは異なる第2のポリマーを含み、ここで重量%はポリマー混合物の全質量を基準とするものである、請求項18に記載のブレンド。

20

【請求項20】

重合反応を、少なくとも2種類の遷移金属コンプレックス触媒を含む触媒系を用いて単一の反応器内で行う、請求項1に記載のポリエチレンを製造するための重合方法。

【請求項21】

触媒系がチーグラ触媒を含まず、及び／又は第1の触媒(A)が%LT重量フラクションを含むか又は%LT重量フラクションである第1の生成物フラクションを与えるシングルサイト触媒である、請求項20に記載の重合方法。

30

【請求項22】

第1の触媒が%LT重量フラクションを含むか又は%LT重量フラクションである第1の生成物フラクションを与えるメタロセン触媒(A)である、請求項21に記載の重合方法。

【請求項23】

第2の触媒(B)が非メタロセンの遷移金属コンプレックス触媒であり、第2の触媒が第2の生成物フラクションを与え、第2の生成物フラクションが%HT重量フラクションを含むか又は%HT重量フラクションである、請求項21又は22に記載の重合方法。

【請求項24】

第2の触媒(B)が少なくとも2つのアリール基を有する三座リガンドを有する鉄コンプレックス触媒成分(B1)である、請求項23に記載の重合方法。

40

【請求項25】

2つのアリール基のそれぞれがオルト位にハロゲン及び／又はアルキル置換基を有する、請求項24に記載の重合方法。

【請求項26】

フィルム、繊維、又は成形品を製造するための、請求項1～17のいずれかに記載のポリエチレンの使用。

【請求項27】

更に、ポリマー加工添加剤を実質的に含まないフィルムを製造するため、及び／又はフルオロエラストマー加工添加剤を実質的に存在させないでブローンフィルム又はブロー成

50

形品を製造するための、請求項 26 に記載の使用。

【請求項 28】

ポリマー加工添加剤を含まないか又は実質的に含まない請求項 1 に記載のポリエチレン組成物又は請求項 18 に記載のポリエチレンブレンドを、かかる加工添加剤を継続的に存在させないで押出す工程を含む、フィルム、繊維、又は成形品、好ましくはポリマー加工添加剤を実質的に含まないフィルム又は成形品を製造する方法。

【請求項 29】

請求項 1 に記載のポリエチレンから製造される、フィルム、好ましくはブローンフィルム。

【請求項 30】

$< 15\%$ の曇り価及び／又は 60°C において $> 60\%$ の光沢値を有する、請求項 29 に記載のフィルム。

【請求項 31】

DIN-53375:1998 にしたがって < 1.50 の摩擦指数値を有する、請求項 29 又は 30 のいずれかに記載のフィルム。

【請求項 32】

フィルム厚さが $< 50\ \mu\text{m}$ である、請求項 29～31 のいずれかに記載のフィルム。

【請求項 33】

フィルム厚さが $10\sim 30\ \mu\text{m}$ である、請求項 32 に記載のフィルム。

【請求項 34】

$25\ \mu\text{m}$ のブローンフィルムについて ASTM-D1709:2005 方法 A にしたがって測定して少なくとも $1200\ \text{g}$ のダートドロップ衝撃値を有する、請求項 32 又は 33 に記載のフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、とりわけ押出フィルム又はブローンフィルムを製造するための、多峰性のコモノマー分布を有する新規な低密度のポリエチレン、並びにかかるポリエチレンを用いることによって得られる生成物に関する。驚くべきことに、本発明の LLDPE 組成物は、劇的に向上した機械的耐衝撃性及び優れた加工特性を示し、フィルム加工における加工助剤、特にフルオロエラストマーの添加を不要にすることができる。

【背景技術】

【0002】

メタロセン誘導 LLDPE から製造されるポリオレフィンフィルムは、それらの良好な光学特性及び封止強度のために、物品を包装するために用いるホイル又はフィルムのための最新技術になってきている。しかしながら、これに対して良好な加工性は LLDPE フィルムの本質ではない。

【0003】

Mobil Oil の U S - 5, 420, 220 においては、約 $800\ \text{g}$ の良好なダートドロップ衝撃強さ及び 5～7 の曇り価を伴う良好な光学特性を有するが、僅か $1\ \text{g}/10$ 分の非常に低いメルトフローインデックス ($@ 2.16\ \text{kg}$) (及び 17 のメルトフロー比 MFR 21/2、2.6 の MWD) を有する、 $0.918\ \text{g}/\text{cm}^3$ の単峰性 LLDPE ポリマーが記載されている。単峰性生成物は、流動床反応器内でのビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドによる触媒作用によって重合される。かかる生成物からフィルムを製造することができるが、低いメルトフローレートを考慮すると、かかる LLDPE のフィルム押出は高い運転圧力が必要で、メルトフラクチャーの危険性があり、このために、技術的に望ましくなく、例えば食品又は医薬の包装製品に関する特定の製造のニーズに反するフィルム加工助剤を加えることが必要である。加工添加剤は易抽出性であり、健康及び環境に有害であると考えられている。

【0004】

10

20

30

40

50

しばしば、若干量のより広範に分布している高密度ポリマー、例えばチーグラ触媒を用いて得られる伝統的なHDPEグレードを加えることによって、かかる材料の加工特性を向上させることが求められている。

【0005】

UnivationのWO-2001/098409においては、ホモポリマーHDPEと、 $0.89 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ の密度、 $2.0 \sim 3.0$ の $MWD = M_w / M_n$ 、 $50 \sim 85\%$ のCDBIを有し、TREF二峰性であるメタロセン誘導の狭い分布のVLDP Eとの、 $20:80$ の混合比のブレンドから製造される二層フィルム、及びこれらをかか成分のいずれか1つから製造される同様の非ブレンドフィルムと比較することが記載されている。二層であるにもかかわらず、得られるダートドロップ衝撃強さは僅か 634 g/ ミルであり、許容できるが良好でない約10の曇り価及び若干劣った光沢を合わせて有していた。

10

【0006】

また、UnivationのWO-2005/061614においては、約 1.1 g/10分 のメルトフローインデックス(@ 2.16 kg)及び僅か $166 \sim 318 \text{ g}$ の非常に低いダートドロップ衝撃値を有する $0.921 \sim 0.924 \text{ g/cm}^3$ の密度のポリマー組成物を与える、メタロセンで製造されるLLDPEと $2 \sim 10\%$ (w/w)の異なるHDPEグレードのブレンドが記載されており、実際、HDPEの代わりにHD-LDPEを用いて製造されるブレンドに関しても、単一のメタロセン生成物と比較したダートドロップの損失は通常 50% 以上に達していた。少なくとも幾つかの単一のHDPEグレードに関しては 10% より低い良好な曇り度が報告されているが、良好なダートドロップとは釣り合っていない。要約すると、ブレンドされた組成物においてメタロセン生成物の優れたダートドロップ特性を保持することは達成されていなかった。

20

【0007】

BorealisのEP-1333044B1においては、まず第1及び第2の反応器内で高密度で低分子量のエチレン-1-ヘキセンコポリマーを合成し、最後に、 0.949 g/cm^3 の密度及び 310 g/10分 のメルトフローインデックス(@ 2.16 kg) (これらは比較的低い重量及び低い剪断粘度を示す)を有する第2の生成物を、第3の反応器内で合成される高分子量のエチレン-1-ブテンコポリマーとブレンドするカスケード反応器プロセスが記載されている。反応器カスケード全体にわたってチーグラ・ナッタ触媒が用いられていた。結果として得られるVLDP E/HDPEブレンドは、 27 g/10分 の高負荷メルトフローインデックス(@ 21.6 kg)及び27のメルトフローレートMFR (これらは 0.923 g/cm^3 の全密度において大きく増加した粘度を示す)を有していた。かかる生成物の光学特性は非常に劣っていたが、ダートドロップは $>1700 \text{ g}$ に達した。しかしながら、高い粘度及び劣った光学特性は、かかるブレンドから製造されるフィルムによって示される優れたダートドロップ耐衝撃性では相殺されない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】US-5,420,220

40

【特許文献2】WO-2001/098409

【特許文献3】WO-2005/061614

【特許文献4】EP-1333044B1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、従来技術の欠点を回避し、その光学的品質を保持しながら良好な機械的耐衝撃特性を有する低密度エチレンポリマーを提供することである。驚くべきことに、この目的は、独立クレームによるポリマー組成物、及びそれから得られる対応する生成物、特にブローン又は押出フィルムによって達成される。

50

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明によれば、エチレンに重合している少なくとも1種類の $C_3 \sim C_{20}$ オレフィンモノマーを含み、 $\leq 0.960 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $< 0.935 \text{ g/cm}^3$ 、最も好ましくは $< 0.922 \text{ g/cm}^3$ の密度を有するポリエチレン又はポリエチレン組成物が提供される。かかるオレフィンは、アルケン、アルカジエン、アルカトリエン、又は共役若しくは非共役二重結合を有する他のポリエンであってよい。より好ましくは、これは共役二重結合を有しない α -オレフィンであり、最も好ましくは α -アルケンである。

【図面の簡単な説明】

【0011】

10

【図1】図1は、本発明の材料のバッチ及び比較標準試料（単峰性 m -LLDPE単独、本発明に関して用いたものと同じジルコノセン触媒）に関するSHI*値をプロットしたグラフである。

【図2】図2は、本発明の材料のバッチ及び比較標準試料に関するVan Gurp-Palmenプロットである。

【図3】図3は、実施例において用いた本発明の粒状ポリエチレン材料の透過電子顕微鏡（TEM）画像である。

【図4】図4は、実施例において用いた本発明の粒状ポリエチレン材料のCrystaf（登録商標）ダイアグラムを示す。

【発明を実施するための形態】

20

【0012】

好ましくは、本発明のポリエチレン又はPE組成物は、 $0.85 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $0.90 \sim 0.935 \text{ g/cm}^3$ 、最も好ましくは $0.91 \sim 0.925 \text{ g/cm}^3$ の密度を有し、且つ単独か又はこれと組み合わせて、好ましくはISO-1133:2005にしたがって測定して $0.1 \sim 10 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.8 \sim 5 \text{ g/10分}$ のメルトインデックス（@ 2.16 kg 、 190°C ）を有する。

【0013】

好ましくは、これはISO-1133:2005にしたがって測定して $10 \sim 100 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $20 \sim 50 \text{ g/10分}$ の高負荷メルトインデックス（@ 21.6 kg 、 190°C ）を有する。

30

【0014】

更に好ましくは、これは、 $3 < \text{MWD} < 8$ の多分散度又は分子量分布幅MWD（ここで $\text{MWD} = M_w / M_n$ である）を有し、好ましくは $3.6 < \text{MWD} < 5$ のMWDを有する。更に好ましくは、時にはFRR（フローレート比）と略称され、 $\text{MFR} (21.6/2.16) = \text{HLM I} / \text{MI}$ として定義されるメルトフローレートMFRは > 18 であり、好ましくは $18 < \text{MFR} < 30$ である。

【0015】

更に好ましくは、ポリエチレンは、 $50,000 \sim 500,000 \text{ g/mol}$ 、好ましくは $100,000 \sim 150,000 \text{ g/mol}$ の重量平均分子量 M_w を有し、好ましくは $200,000 \sim 800,000 \text{ g/mol}$ の z -平均分子量 M_z を有する。 z -平均分子量は、粘度、及びしたがって溶融流動挙動を主として決定する非常に高い分子量のフラクションに対してより感受性である。したがって、更なる分散度の指標として M_z / M_w 係数を計算することができる。好ましくは、本発明のポリエチレンは、 > 1.5 、好ましくは > 2 の M_z / M_w を有する。

40

【0016】

より好ましくは、かかるポリエチレンは、TREFF、CRYSTAF（登録商標）、及びDSCからなる群から選択される少なくとも1種類のモノマー分布分析法（好ましくはDSCによって測定する）によって分析して、モノマー分布において少なくとも二峰性である。モダリティ及びマルチモダリティはそれぞれ、例えばDSCから得ることができる分布曲線における明確に認識できる極大値の観点で解釈される。好ましくは、ポリエチレン

50

はCRYSTAF（登録商標）分析から、即ちCRYSTAF（登録商標）分布曲線の積分によって求めてポリエチレン組成物の全重量の1～40%の高温ピーク重量フラクション（%HT）（ここで、%HTは80℃の温度閾値より高い（略して、 $T > 80^{\circ}\text{C}$ に関する）ポリマーの割合である）を有し、より好ましくは、ポリエチレンは組成物の全重量の5～30%、更により好ましくは10%～28%、最も好ましくは15%～25%の%HTを有し、更に、ポリエチレンは80℃の温度閾値より低い（略して $T < 80^{\circ}\text{C}$ に関する）ポリマーの割合に関してCRYSTAF（登録商標）分析によって同様に測定して、組成物の全重量の95%乃至70%までの低温ピーク重量フラクション（%LT）を有する。

【0017】

本発明の更なる対象は、本発明のポリエチレンから製造されるブレンドである。したがって、本発明のポリエチレン組成物から製造される任意のブレンドにおいて、ブレンド用の成分として用いられ、好ましくは反応器ブレンド生成物それ自体として得られる本発明のポリエチレンの%LT及び%HT質量フラクションの相対割合は、95～70：5～30である。

【0018】

更に好ましくは、かかる%LTフラクションは、 $> 60\%$ 、好ましくは $> 70\%$ 、より好ましくは $> 80\%$ のCDBI値を有し、好ましくは1～3.5のMWDを有し、好ましくは本発明に関して定義するエチレン- $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ -1-オレフィンコポリマーであり、より好ましくはかかるコポリマーは1種類又は2種類の異なるモノマーを含む。

【0019】

また、更に好ましくは、%LTフラクションは、好ましくは $0.91 \sim 0.93 \text{ g/cm}^3$ の密度を有するLLDPEであるか、或いは好ましくは $0.88 \sim 0.91 \text{ g/cm}^3$ の密度を有するVLDPEフラクションであるか、及び／又はメタロセン触媒によって製造され、3.5未満の狭いMWDを有し、好ましくは1～3の範囲のMWDを有するVLDPE又はLLDPEである。

【0020】

好ましくは、ポリエチレンの%HTフラクションは、 0.94 g/cm^3 以上、好ましくは $0.94 \sim 0.98 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $0.95 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ の密度を有し、好ましくはモノマーを含まないか、又はHTフラクションそれ自体の5重量%未満、より好ましくは1重量%未満、より好ましくは0.5重量%未満のモノマーを含む。更に好ましくは、単独か又は上記と組み合わせて、かかる%HTフラクションは、 > 4 、好ましくは > 6 、より好ましくは > 8 、最も好ましくは > 10 、そして好ましくは20以下のMWDを有する。

【0021】

また、更に好ましくは、その良好な加工性と組み合わさった本発明のポリエチレン又はポリエチレン組成物の1つの顕著な特性として、ポリエチレンは、 $25 \mu\text{m}$ のフィルム厚さを有するブローンフィルムについてASTM-D1709：2005方法Aにしたがって測定して、少なくとも 1200 g 、より好ましくは少なくとも 1500 g のダートドロップ衝撃値を有する。かかる機械的耐衝撃性が僅か $25 \mu\text{m}$ の厚さのフィルムに関して得られ、これは注目すべきことである。部分的には、これは不連続的なモノマー分布、したがって組成物内における明確なサブフラクションの存在にもかかわらず、ポリマーの独特の均一度によって達成される。これに関し、好ましくは、ポリエチレン又はポリエチレン組成物に関する重合反応はワンポット反応で行う。

【0022】

本発明によれば、コポリマーはエチレンと少なくとも1種類のモノマーとのコポリマーとして理解すべきであり、即ち、本発明による「コポリマー」は、ターポリマー、及びより高級の多重モノマー共重合体も包含する。しかしながら好ましい態様においては、「コポリマー」はエチレンと実質的に1種類のモノマー種のみとの真に二元の共重合体である。「実質的に1種類」とは、好ましくは、モノマー内容物の $> 97\%$ （w/w）が1種類のモノマー分子又は種のみであり、言い換えればモノマーが少なくとも97

10

20

30

40

50

%の純度であることを意味する。

【0023】

C D B I (組成分布幅指数)は、組成分布の幅の指標である。これは、例えばW O - 9 3 / 0 3 0 9 3に記載されている。C D B Iは、平均全モノマーモル含量の $\pm 25\%$ のモノマー含量を有するコポリマー分子の重量%又は質量分率、即ちそのモノマー含量が平均モノマー含量の 50% 以内であるモノマー分子の割合として定義される。これは、T R E F (温度上昇溶出フラクション)分析(Wildら, J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed. Vol. 20, (1982), 441又は米国特許5, 008, 204)によって求められる。

【0024】

モル質量分布幅(MWD)又は多分散度は M_w / M_n として定義される。 M_w 、 M_n 、 M_z 、MWDの定義は、"Handbook of PE", A. Peacock編, p.7-10, Marcel Dekker Inc., New York/Basel 2000において見ることができる。モル質量分布、及び平均 M_n 、 M_w 、並びにそれから誘導される M_w / M_n の測定は、1995年2月発行のD I N - 5 5 6 7 2 - 1 : 1 9 9 5 - 0 2に記載されている方法を用いて高温ゲル透過クロマトグラフィーによって行った。言及したD I N標準規格による修正点は次の通りである: 溶媒1, 2, 4-トリクロロベンゼン(TCB); 装置及び溶液の温度 135°C ; 並びに、濃度検出器として、TCBと共に用いることができるPolymerChar (Valencia, Paterna 46980, スペイン) IR-4赤外検出器。

【0025】

直列に接続した以下のプリカラムSHODEX UT-G、並びに分離カラムSHODEX UT 806M(3x)及びSHODEX UT 807を装備したWATERS Alliance 2000を用いた。溶媒は窒素下で真空蒸留し、 0.025 重量%の2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノールで安定化した。用いた流速は 1 mL/分 であり、注入量は $500\text{ }\mu\text{L}$ であり、ポリマー濃度は $0.01\text{ }\text{w/w} < \text{濃度} < 0.05\text{ }\text{w/w}$ の範囲であった。分子量の較正は、Polymer Laboratories (現在はVarian, Inc., Essex Road, Church Stretton, Shropshire, SY6 6AX, 英国)からの $580\text{ g/モル} \sim 1160000\text{ g/モル}$ の範囲の単分散ポリスチレン(P S)標準試料、及び更にヘキサデカンを用いることによって行った。次に、汎用較正法(Benoit H., Rempp P.及びGrubisic Z., J. Polymer Sci., Phys. Ed., 5, 753 (1967))を用いて、較正曲線をポリエチレン(P E)に適合させた。ここで用いたMark-Houwinkパラメーターは、TCB中 135°C における有効値で、P Sに関しては、 $k_{P S} = 0.000121\text{ dL/g}$ 、 $\alpha_{P S} = 0.706$ であり、P Eに関しては、 $k_{P E} = 0.000406\text{ dL/g}$ 、 $\alpha_{P E} = 0.725$ であった。データの記録、較正、及び計算は、それぞれNTGPC-Control-V6.02.03及びNTGPC-V6.4.24(HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard-und Software mbH, Hauptstrasse 36, D-55437 Ober-Hilbersheim)を用いて行った。更に、低い圧力におけるスムーズで好都合な押出加工に関しては、好ましくは、分子量分布の標準的な測定のためのGPCによって測定して $< 1,000,000\text{ g/モル}$ のモル質量を有する本発明のポリエチレンの量は、好ましくは 95.5 重量%より多い。これは、"HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard-und Software mbH", Ober-Hilbersheim/ドイツのWIN-GPCソフトウェアを適用することによってモル質量分布測定の通常の過程において求められる(上記参照)。

【0026】

好ましくは、本発明のブレンドは、 $> 5\text{ Pa}$ 、好ましくは $> 10\text{ Pa}$ 、最も好ましくは $> 15\text{ Pa}$ の貯蔵弾性率 G' (0.02 rad/秒 において測定)を有する。より好ましくは、単独か又はこれらと組み合わせて、 0.02 rad において測定される $\tan \delta = G'' / G'$ は、 < 100 であり、好ましくは < 50 であり、最も好ましくは < 20 である。当業者に通常的に知られているように、 G' は、動的レオメーターにおいてポリマーブレンドを動的(正弦)変形した際の剪断/歪みの比として求められ、剪断による与えられたポリマー試料の弾性特性の指標である。動的プレート&コーン又はダブルプレートレオメーターは商業的に容易に入手でき、これにより自動データサンプリング及びデータの直接比較が可能である。実験方法の詳細な説明は実験セクションにおいて与える。

【0027】

好ましくは、成分(a)の固有粘度 η (vis)値は、0.3~7 Pa・秒、より好ましくは1~1.5 Pa・秒、又は場合によってより好ましくは1.3~2.5 Pa・秒である。 η (vis)は、ISO-1628-1及び-3にしたがって、毛細管粘度測定によってデカリン中135℃において測定される固有粘度である。

【0028】

本発明のポリエチレン(a)は、好ましくは、1000炭素原子あたり少なくとも0.1のビニル基、例えば1000炭素原子あたり0.6~2のビニル基を有する。1000炭素原子あたりのビニル基の含量は、ASTM-D6248-98にしたがってIRを用いて測定する。

【0029】

本発明のポリエチレンは、1000炭素原子あたり0.01~20の分岐、好ましくは1000炭素原子あたり0.5~10の分岐、特に好ましくは1000炭素原子あたり1.5~8の分岐を有する。1000炭素原子あたりの分岐は、James. C. Randall, JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 201-317 (1989)によって記載されているようにして ^{13}C -NMRを用いて測定し、これは末端基を含む1000炭素原子あたりの CH_3 基の全含量を指す。したがって、1000炭素原子あたりの CH_3 及び1000炭素原子あたりの分岐という表現は同義であるが、通常は、分岐の主な割合は、単にポリマー鎖中への単一のモノマーの挿入によるものであり、例えば1-ヘキセンモノマーによって C_4 又はブチル側鎖或いは短鎖分岐が生成する。分岐度は、明らかに1000炭素原子あたりの全 CH_3 基含量であり、これはモノマーの導入速度を反映している。個々のポリマー質量フラクションにおける分岐度は、 ^{13}C -NMRと組み合わせたHoltrupの溶媒-非溶媒抽出法(W. Holtrup, Makromol, Chem. 178, 2335 (1977))によって求める。かかる分別のための溶媒として130℃のキシレン及びエチレングリコールジエチルエーテルを用い、5gのポリエチレンをHoltrup分別によって8つのフラクションに分割した。フーリエ変換モードで120℃において100.61 MHzで操作するBruker DPX-400分光計上で、ポリマーの ^{13}C -NMR高温スペクトルを獲得した。ピーク δ (C. J. Carman, R.A. Harrington, 及びC.E. Wilkes, Macromolecules, 10, 3, 536 (1977))の炭素を29.9 ppmにおける内部参照として用いた。試料を、120℃において1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン- d_2 中に8% (wt/v)の濃度で溶解した。90°のパルス、15秒のパルス間遅延、及びCPD (WALTZ 16)を用いてそれぞれのスペクトルを獲得して ^1H - ^{13}C カップリングを除去した。6000又は9000 Hzのスペクトルウィンドウを用いて約1500~2000の過渡スペクトルを32 Kのデータ点で保存した。スペクトルの割り当ては、Kakugo (M.Kakugo, Y.Naito, K.Mizunuma, 及びT.Miyatake, Macromolecules 15, 4, 1150 (1982))及びJ.C. Randal, Macromol. Chem. Phys., C29, 201 (1989)を参照して行った。1-アルケンとして1-ブテン、1-ヘキセン、又は1-オクテンと共重合しているポリエチレンにおいて、1000炭素原子あたり0.01~20のエチル、ブチル、又はヘキシル短鎖分岐、より好ましくは1000炭素原子あたり1~10のエチル、ブチル、又はヘキシル分岐、特に好ましくは1000炭素原子あたり2~6のエチル、ブチル、又はヘキシル分岐を有することが特に好ましい。これは或いは「短鎖分岐」(SCB)と呼ぶことができ、かかる側鎖分岐は $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 側鎖である。

【0030】

本発明のポリエチレンは、好ましくは10000炭素原子あたり0~2の長鎖分岐、特に好ましくは10000炭素原子あたり0.1~1.5の長鎖分岐の長鎖分岐度 λ を有する。長鎖分岐度 λ は、例えばACS Series 521, 1993, Chromatography of Polymers, Ed. Theodore Provder; Simon Pang及びAlfred Rudin: Size-Exclusion Chromatographic Assessment of Long-Chain Branch (LCB) Frequency in Polyethylenes, p. 254-269に記載されているように光散乱によって測定した。LCBの存在は更にレオロジーデータから推測することができる(Trinkerら (Rheol. Acta 2002, 41:103-113; van Gurp-Palmen Plo

10

20

30

40

50

t-classification of long chain branched polymers by their topology) を参照)。

【0031】

本発明によれば、ポリエチレンは、与えられたポリマー鎖の分子量とは実質的に独立して結晶性挙動／溶融温度に基づいてモノマー含量を求める TREF 分析又は DSC 分析、好ましくは DSC 分析において、実質的に多峰性、好ましくは二峰性の分布を有することが非常に好ましい。TREF 又は DSC 多峰性分布とは、TREF/DSC 分析によって、少なくとも 2 つの異なる分岐及びしたがって重合中のモノマー挿入速度を示す少なくとも 2 つ又はそれ以上の明確な極大値が示されることを意味する。TREF は、結晶化挙動に基づき分子量とは実質的に独立して短側鎖分岐頻度に基づいてモノマー分布を分析する (Wild, L., Temperature rising elution fractionation, Adv. Polymer Sci. 98 :1-47 (1990)、米国特許 5, 008, 204 (参照として本明細書中に包含する) における記載も参照)。

【0032】

通常、本発明の好ましい態様においては、ポリエチレンは、好ましくは異なる触媒によって合成される少なくとも 2 種類、好ましくは実質的に丁度 2 種類の異なるポリマーサブフラクション、即ち、より低いか及び／又はゼロのモノマー含量、高い溶出温度を有し、好ましくはより広い分子量分布を有する第 1 の好ましくは非メタロセンポリマーサブフラクション (%HT 質量フラクション)、及びより高いモノマー含量、より狭い分子量分布、より低い溶出温度、及び場合によってはより低いビニル基含量を有する第 2 の好ましくはメタロセンポリマーサブフラクション (%LT 質量フラクション) を含む。好ましくは、最も高いモノマー含量 (及びより低いレベルの結晶化度) を有するポリエチレンの 40 重量%又は質量分率、より好ましくは 20 重量%は 1000 炭素原子あたり 2~40 分岐の分岐度を有し、及び／又は、最も低いモノマー含量 (及びより高いレベルの結晶化度) を有するポリエチレンの 40 重量%又は質量分率、より好ましくは 20 重量%は 1000 炭素原子あたり 3 未満、より好ましくは 0.01~2 分岐の分岐度を有する。更に、本発明のポリエチレン中の CH_3 より大きい側鎖の分岐の少なくとも 70% は、最も高いモル質量を有するポリエチレンの 50 重量%中に存在する。最も低いか又は最も高いモル質量を有するポリエチレンの部分は、溶媒-非溶媒分別法 (最近では上記で既に記載したように Holtrup 分別と呼ばれる) によって求める。結果として得られるポリマーフラクションにおける分岐度は、James. C. Randall, JMS-REV. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 201-317 (1989) によって記載されるようにして ^{13}C -NMR を用いて測定することができる。

【0033】

本発明のポリエチレンは、上記のようにモノマー分布において好ましくは二峰性又は少なくとも二峰性であるが、高温ゲル透過クロマトグラフィー分析 (上記のように特定の修正 (HT-GPC を用いる M_w 、 M_n の測定に関するセクションを参照) を行った 1995 年 2 月発行の DIN-55672-1:1995-02 に記載の方法にしたがうポリマーに関する高温 GPC) による質量分布分析において単峰性又は多峰性のポリエチレンであってよい。GPC 多峰性ポリマーの分子量分布曲線は、ポリマーサブフラクション又はサブタイプの分子量分布曲線の重なりとして見ることができ、これによれば、個々のフラクションに関する質量曲線において見られる単一のピークの代わりに 2 つ以上の明確な曲線極大値が示される。かかる分子量分布曲線を示すポリマーは、それぞれ、GPC 分析に関して「二峰性」又は「多峰性」と呼ばれる。

【0034】

本発明のポリエチレンには、0~6 重量%、好ましくは 0.1~1 重量%のそれ自体公知の助剤及び／又は添加剤、例えば加工安定剤、光及び熱及び／又は酸化剤の影響に対する安定剤を更に含ませることができる。当業者は、これらの添加剤のタイプ及び量に関して精通している。特に、本発明の更なる有利性として、更なる好ましい態様においては、本発明の接着性組成物から製造される押出フィルムは潤滑剤及び／又はポリマー加工助剤 (PPA) を加えることを更に必要とせず、これは本発明の接着性ポリマー組成物から製

造されるフィルムがかかる添加剤を実質的に含まないことを意味する。特に、かかる押出成形、キャスト、又はブローンフィルムは、驚くべきことに、加工特性を向上させるためにフルオロエラストマー加工添加剤を加える必要がなく、最も好ましくは、本発明のポリエチレンから製造されるブローンフィルムはフルオロエラストマー加工添加剤又は助剤を実質的に含まず、最も好ましくはそれを含まない。フィルムのブローにおいては、押出物をダイから取り出す時点又はその直後に摩擦力による表面のメルトフラクチャーによって製造されるフィルムに凹凸が生じ、しばしば「鮫肌状」の外観と呼ばれる非常に望ましくない表面の凹凸を有する危険性がある。技術的には、鮫肌状の外観を有する製品は単純に廃棄物であり、現在のフィルムブロー機内での高速加工中のメルトフラクチャーの危険性は押出速度に相関する。即ち、生成物がメルトフラクチャー現象をより受けやすい場合には、機械の押出速度及び圧力はより低くしなければならない。フルオロエラストマーは抗ブロッキング剤又は潤滑剤として機能する。これらは加工助剤として当該技術において通常的に知られており、例えばViton（登録商標）及びDynamar（登録商標）（例えばU S - A - 3 1 2 5 5 4 7も参照）の商品名で商業的に入手できる。加えるppm量を考慮すると、これらはまた、フィルムブローの前に均一な分布を達成するために激しいブレンドも必要であり、かかる更なるブレンド工程は時間がかかり、不具合の更なる潜在源である。最後に、医薬又は特に食品産業のような幾つかの用途のためには、かかる添加剤は包装された物品上に容易に漏出してそれに付着するので、存在させないことが非常に好ましい。特に食品用途に関しては、例えば、冷凍されたフィルム包装物品を加熱することによって形成されるペルフルオロ素化され潜在的に有害な分解生成物に関する幾つかの第1に不利な報告が発表されている。

【0035】

フルオロエラストマー助剤の不存在下で本発明のポリエチレンから製造されるブローンフィルムによって、優れたバブル安定性を有し、好ましくはフルオロエラストマーのような潤滑助剤及び更なるブレンド工程が回避される活発なプロセスが可能である。同じメタロセン又は第1の触媒（A）のみによって製造される狭い分布のTREF単峰性生成物と比較すると、本発明のTREF及び／又はDSC二峰性又は多峰性生成物は、単峰性の比較生成物と比較してより低い標準化シェアシンニング指数（SHI*）によって示されるより良好な加工性によって区別される。SHI*は、動的粘性率測定のための任意の与えられたラジアン角 ω に関して次式：

$$SHI^*(\omega) = \eta^*(\omega) / \eta^0$$

（式中、 η^0 はCox-Merz経験則によって求められる190℃におけるゼロ剪断粘性率であり； η^* は、例えば実験セクションにおいて記載するようなRheometrics RDA II動的レオメーターのようなコーン&プレート動的レオメーターにおいてポリマーブレンドの動的（正弦）剪断又は変形によって測定することができる190℃における複素粘性率（ $s \cdot G'$ 弾性率）である）

として定義される。Cox-Merz則によれば、回転速度 ω をラジアン単位で表すと、低い剪断速度においては、 η^* の数値は低剪断毛細管測定に基づく通常の固有粘度のものと同等である。流動学の分野の当業者は、このようにして η^0 を求めることに精通している。

【0036】

好ましくは、本発明のポリエチレンは、 < 0.98 、より好ましくは < 0.95 、更により好ましくは < 0.9 、最も好ましくは $0.5 < SHI^*(@0.1 \text{ rad/秒}) < 0.95$ の $SHI^*(@0.1 \text{ rad/秒})$ を有する。単独か又はこれと組み合わせて、好ましくは、本発明のポリエチレンは、 < 0.7 、好ましくは $0.4 < SHI^*(@2 \text{ rad/秒}) < 0.7$ の $SHI^*(@2 \text{ rad/秒})$ を有する。

【0037】

好ましくは、本発明のポリエチレンの SHI^* は、任意の与えられた回転数 ω に関して、メタロセン触媒のみによって重合される単峰性比較標準試料、即ち他は同等の合成及び加工条件下での第1のメタロセン触媒（A）の純粋な生成物の材料に関するそれぞれの値と比較して少なくとも10%低い。

【0038】

本発明の驚くべき要素は、実質的にメタロセン誘導VLDPE又はLLDPEである本発明のポリエチレンをコモノマー分布において二峰性にすることによって、いずれに関しても加工性を大きく向上させながらメタロセン生成物の優れたダートドロップ特性が文字通り保持されることである。従来技術からは、当業者は、加工性はダートドロップ特性を犠牲にしてしか達成することができず、否応なしにそれを損なうと予想するであろう。驚くべきことに、本発明によれば、ポリエチレン材料は、機械的衝撃特性、即ちダートドロップ抵抗特性を損なうことなく向上した加工性を有することを特徴とする。

【0039】

一般に、添加剤と本発明のポリエチレンとの混合は全ての公知の方法によって行うことができるが、好ましくは二軸押出機のような押出機を用いて直接行うことができる。本発明の接着性組成物からフィルム押出によって製造されるフィルムは、本発明の更なる対象である。押出機技術は、例えばUS-3, 862, 265、US-3, 953, 655、及びUS-4, 001, 172（参照として本明細書中に包含する）に記載されている。フィルム押出プロセスは、好ましくは、本発明によれば100～500 barの圧力及び好ましくは200～300℃の温度において運転する。

【0040】

本発明のポリエチレンを用いて5 μm～2.5 mmの厚さを有するフィルムを製造することができる。フィルムは、例えばブローンフィルム押出によって5 μm～250 μmの厚さで、或いはキャストフィルム押出によって10 μm～2.5 mmの厚さで製造することができる。ブローンフィルムが特に好ましい態様である。ブローンフィルム押出中においては、環状ダイを通してポリエチレン溶融体を押出す。形成されるバブルを空気で膨張させて、ダイの出口速度よりも速い速度で牽引する。バブルを空気流によって強く冷却して、フロストラインにおける温度が微結晶の融点より低くなるようにする。ここでバブルの寸法が固定される。次に、バブルを破壊し、必要ならば切断し、好適な巻取装置を用いて巻き取る。本発明のポリエチレンは、「通常」法又は「長ストーク」法のいずれかによって押出することができる。平坦なフィルムは、例えば冷却ロールライン又は熱成形フィルムライン内で得ることができる。更に、被覆及び積層ライン上で、本発明のポリエチレンから複合体フィルムを製造することができる。紙、アルミニウム、又は布帛基材が複合体構造中に導入されている複合体フィルムが特に好ましい。フィルムは、共押出によって得られる単層又は多層構造であってよく、好ましくは単層構造である。

【0041】

本発明のポリエチレンが重要な成分として存在するフィルムは、非ポリマー添加剤とは別に、50～100重量%、好ましくは70～90重量%の本発明のポリエチレンを含み、好ましくはフルオロエラストマーを実質的に含まないものである。特に、層の1つが50～100重量%の本発明のポリエチレンを含むフィルムも包含される。

【0042】

本発明のポリエチレン又はPE組成物は、下記に記載する触媒系、特にその好ましい態様を用いて得ることができる。好ましくは、重合反応は、2種類の触媒を含み、好ましくは少なくとも2種類の遷移金属コンプレックス触媒を含み、より好ましくは丁度2種類の遷移金属コンプレックス触媒を含む触媒組成物を用いて、好ましくは実質的に単一の反応器システム内で行う。このワンポット反応法によって、用いる触媒系から得られる生成物の他に例を見ない均一性が与えられる。本明細書においては、区域間において、少なくとも時々及び両方の方向に生成物の循環又は実質的な自由流動を与える二区域又は多区域反応器は、本発明による単一の反応器又は単一の反応器システムと考えられる。

【0043】

ポリエチレンを生成するための重合方法に関し、更に、第1の触媒がシングルサイト触媒又は触媒系であり、好ましくはシングルサイト特性を有するハーフサンドイッチ又はモノサンドイッチメタロセン触媒などのメタロセン触媒（A）であり、第1の触媒によって%LTピーク重量フラクションを構成する第1の生成物フラクションを与え、更に好まし

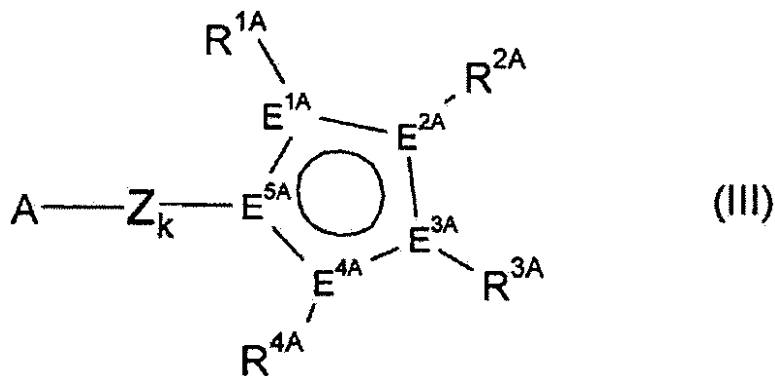
くは第2の触媒（B）が非メタロセン触媒又は触媒系であり、より好ましくは第2の触媒が好ましくは%HTピーク重量フラクションを構成する第2の生成物フラクションを与える非シングルサイト金属コンプレックス触媒であることが好ましい。より好ましくは、本発明の一態様においては、（B）は好ましくは、鉄コンプレックスが好ましくは三座リガンドを有する少なくとも1種類の鉄コンプレックス成分（B1）である。

【0044】

他の好ましい態様においては、非メタロセン重合触媒（B）は、そのシクロペンタジエニル系が非荷電ドナーによって置換されており、一般式： $C_p - Z_k - A - M^A$ （ここで、 $C_p - Z_k - A$ 部分は式：

【0045】

【化1】



【0046】

（式中、変数は以下の意味を有する：

$E^{1A} \sim E^{5A}$ は、それぞれ炭素であるか、或いは $E^{1A} \sim E^{5A}$ の1以下はリンであり、好ましくは $E^{1A} \sim E^{5A}$ は炭素であり；

$R^{1A} \sim R^{4A}$ は、それぞれ、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{22}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{22}$ アリール、アルキル基中に1～10個の炭素原子及びアリール基中に6～20個の炭素原子を有するアルキルアリール、 NR^{5A}_2 、 $N(SiR^{5A}_3)_2$ 、 OR^{5A} 、 $OSiR^{5A}_3$ 、 SiR^{5A}_3 、 BR^{5A}_2 であり、ここで有機基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ はまたハロゲンによって置換されていてもよく、及び2つの隣接する基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ はまた結合して少なくとも1つの5、6、又は7員の炭素環式環を形成していてもよく、及び／又は2つの隣接する基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ は結合して、N、P、O、及びSからなる群からの少なくとも1つの原子を含む少なくとも1つの5、6、又は7員の複素環を形成していてもよく、但し、かかる結合基によって形成される1つより多い環又は複素環が存在する場合には、かかる環又は複素環は縮合多環式環系を形成し、好ましくは、これらはオルト縮合縮合多環式環系を形成し、より好ましくは基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ によって形成される多環式環系は、環又は複素環が、ハロゲン、 NR^{5A}_2 、 $N(SiR^{5A}_3)_2$ 、 OR^{5A} 、 $OSiR^{5A}_3$ 、 SiR^{5A}_3 、 BR^{5A}_2 、 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル又は $C_2 \sim C_{22}$ アルケニルによって更に置換されていてもよい1つ又は2つ以下の5、6、又は7員の炭素環式環又は複素環を含み；

基 R^{5A} は、それぞれ、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子及びアリール部分に6～20個の炭素原子を有するアルキルアリールであり、2つのジェミナル基 R^{5A} はまた結合して5又は6員環を形成していてもよく；

Zは、Aと C_p との間の二価橋架基であり、

【0047】

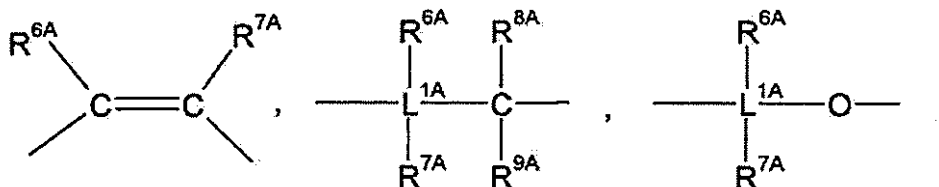
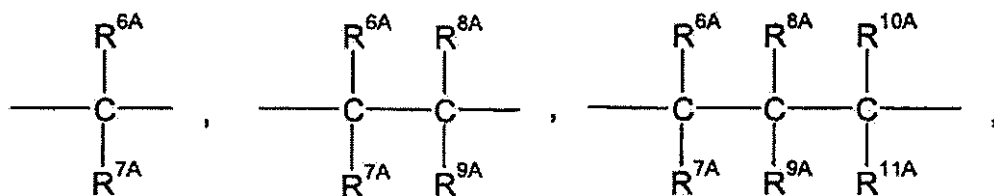
10

20

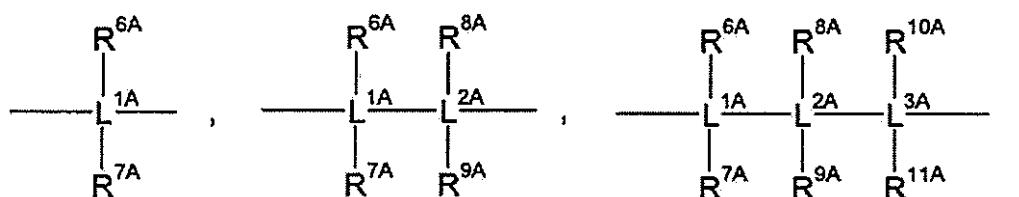
30

40

【化 2】



10



20

【0048】

—BR^{6A}—、—BNR^{6A}R^{7A}—、—AlR^{6A}—、—Sn(II)—、—O—、—S—、—SO—、—SO₂—、—NR^{6A}—、—CO—、—PR^{6A}—、又は—P(O)R^{6A}—であり；

(ここで、

L^{1A}～L^{3A}は、それぞれ、互いに独立して、珪素Si又はゲルマニウムGeであり；

R^{6A}～R^{11A}は、それぞれ、互いに独立して、水素、C₁～C₂₀アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₆～C₂₀アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子及びアリール部分に6～20個の炭素原子を有するアルキルアリール、又はSiR^{12A}₃であり、ここ有機基R^{6A}～R^{11A}はまたハロゲンによって置換されていてもよく、及び2つのジェミナル又は隣接基R^{6A}～R^{11A}はまた結合して5又は6員環を形成していてもよく；

30

基R^{12A}は、それぞれ、互いに独立して、水素、C₁～C₂₀アルキル、C₂～C₂₀アルケニル、C₆～C₂₀アリール、又はアルキル部分に1～10個の炭素原子及びアリール部分に6～20個の炭素原子を有するアルキルアリール、C₁～C₁₀アルコキシ、又はC₆～C₁₀アリールオキシであり、2つの基R^{12A}はまた結合して5又は6員環を形成してもよい)

からなる群から選択され；

40

Aは、元素周期律表の第15及び／又は16族の1種類以上の金属を含む非荷電ドナー基であり、好ましくはAは、環炭素に加えて酸素、イオウ、窒素、及びリンからなる群からのヘテロ原子を含む非置換、置換、又は縮合ヘテロ芳香族環系である)のものであり；

M^Aは、周期律表の第IV～VI族からの金属であり、好ましくは3の酸化状態のチタン、バナジウム、クロム、モリブデン、及びタングステンからなる群から選択され；そして

kは0又は1である)

を有する、元素周期律表の第4～6族の金属、好ましくはTi、V、Cr、Mo、及びWからなる群から選択される金属のモノシクロペンタジエニルコンプレックス触媒(B2)

50

である。

【0049】

本発明の幾つかの好ましい態様によれば、基 $R^{1A} \sim R^{4A}$ と一緒に炭素又は複素環式の多環式環系を形成する C_p 部分の好適な例は、例えば、1-インデニル、9-フルオレニル、1-s-(モノヒドロ)-インダセニルである。1-インデニル、及び1-インデニル部分を含むオルト縮合のトリ-又はより高級の炭素環式環系が非常に好ましい。1-インデニル及び1-s-(1H)-インダセニルが特に好ましい。エチレンと、オレフィンモノマー、特に $C_3 \sim C_{20}$ モノマー、最も好ましくは $C_3 \sim C_{10}$ モノマーとを共重合する際に好適な、非シングルサイトの多分散生成物特性を有するモノシクロペンタジエニル触媒が、EP-1572755-Aに記載されている。非シングルサイト特性は、選択される芳香族リガンドの特定の組合せ及び結合性に大きく依存するので、上記で記載したような任意のかかるコンプレックス(B2)に関する機能的記述である。

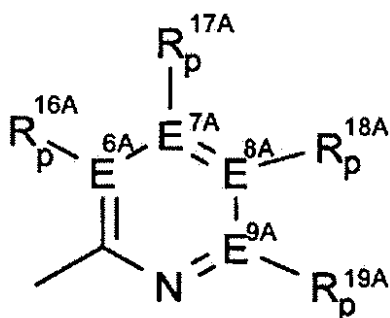
10

【0050】

更により好ましくは、上記に定義したモノシクロペンタジエニル触媒コンプレックス(A1)と組み合わせて、Aは式(IV)：

【0051】

【化3】



(IV)

20

【0052】

(式中、

$E^{6A} \sim E^{9A}$ は、それぞれ、互いに独立して炭素又は窒素であり；

$R^{16A} \sim R^{19A}$ は、それぞれ、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子及びアリール部分に6～20個の炭素原子を有するアルキルアリール、又は SiR^{20A}_3 であり、ここで有機基 $R^{16A} \sim R^{19A}$ はまたハロゲン又は窒素及び更に $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子及びアリール部分に6～20個の炭素原子を有するアルキルアリール、又は SiR^{20A}_3 によって置換されていてもよく、及び2つの隣接する基 $R^{16A} \sim R^{19A}$ はまた結合して5又は6員環を形成していてもよく；

30

基 R^{20A} は、それぞれ、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、又はアルキル基中に1～10個の炭素原子及びアリール基中に6～20個の炭素原子を有するアルキルアリールであり、2つの基 R^{20A} はまた結合して5又は6員環を形成していてもよく；

40

pは、 $E^{6A} \sim E^{9A}$ が窒素である場合には0であり、 $E^{6A} \sim E^{9A}$ が炭素である場合には1である)

の基である。

【0053】

好ましくは、Aは上記の式IVにおいて定義した通りであり、ここで0又は1つの $E^{6A} \sim E^{9A}$ は窒素である。触媒(A1) $C_p - Z_k - A - M^A$ の一般的組成に関し、特に上記で記載した任意の好ましい態様と組み合わせて、 M^A は、2、3、及び4の酸化状態のクロムであり、より好ましくは、 M^A は3の酸化状態のクロムであることが更に非常に好ましい。

50

【0054】

好ましくは、第1及び／又はメタロセン触媒(A)は、少なくとも1種類のジルコノセン触媒又は触媒系である。本発明によるジルコノセン触媒は、例えばシクロペンタジエニルコンプレックスである。例えば、シクロペンタジエニルコンプレックスは、例えばEP-129368、EP-561479、EP-545304、及びEP-576970に記載されているような橋架又は非橋架ビスシクロペンタジエニルコンプレックス、例えばEP-416815に記載されている橋架アミドシクロペンタジエニルコンプレックスのような橋架又は非橋架モノシクロペンタジエニル「ハーフサンドイッチ」コンプレックス、或いはUS-6,069,213、US-5,026,798に記載されているハーフサンドイッチコンプレックスであってよく、更に、EP-632063に記載されているような多核シクロペンタジエニルコンプレックス、EP-659758に記載されているようなπリガンド置換テトラヒドロペンタレン、又はEP-661300に記載されているようなπリガンド置換テトラヒドロインデンであってもよい。

10

【0055】

ここでの記載と合致するメタロセン触媒成分の非限定的な例としては、例えば、シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、インデニルジルコニウムジクロリド、(1-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1-プロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(2-プロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(1-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、(2-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、テトラヒドロインデニルジルコニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、シクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタンジクロリド、テトラメチルシクロペンタジエニルチタンジクロリド、(1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル(1,2,3,4-テトラメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル(1,2,3,4-テトラメチルシクロペンタジエニル)(1,2,3-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル(1,2,3,4-テトラメチルシクロペンタジエニル)(1,2,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル(1,2,3,4-テトラメチルシクロペンタジエニル)(2-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルシクロペンタジエニルインデニルジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル(2-メチルインデニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリル(1,2,3,4-テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドが挙げられる。

20

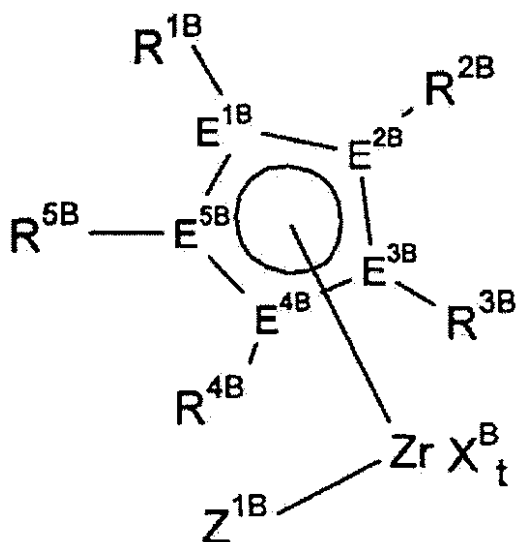
30

【0056】

特に好適なジルコノセン(A)は、一般式：

【0057】

【化 4】



10

【0058】

(式中、置換基及び指数は以下の意味を有する：

X^B は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、水素、C₁～C₁₀ アルキル、C₂～C₁₀ アルケニル、C₆～C₁₅ アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子及びアリール部分に6～20個の炭素原子を有するアルキルアリール、—OR^{6B}、又は—NR^{6B}R^{7B}であり、或いは2つの基X^Bは置換又は非置換ジエンリガンド、特に1, 3—ジエンリガンドを形成し、基X^Bは同一か又は異なり、互いに結合していてもよく；

20

E^{1B}～E^{5B}は、それぞれ炭素であるか、又はE^{1B}～E^{5B}の1つ以下はリン又は窒素であり、好ましくは炭素であり；

tは、1、2、又は3であり、Hfの価数によって定まり、一般式(VI)のメタロセンコンプレックスが非荷電であるような値であり；

ここで、

R^{6B}及びR^{7B}は、それぞれ、C₁～C₁₀ アルキル、C₆～C₁₅ アリール、それぞれアルキル部分に1～10個の炭素原子及びアリール部分に6～20個の炭素原子を有するアルキルアリール、アリールアルキル、フルオロアルキル、又はフルオロアリールであり；

30

R^{1B}～R^{5B}は、それぞれ、互いに独立して、水素、C₁～C₂₂ アルキル、置換基としてC₁～C₁₀ アルキル基を有してよい5～7員のシクロアルキル又はシクロアルケニル、C₂～C₂₂ アルケニル、C₆～C₂₂ アリール、アルキル部分に1～16個の炭素原子及びアリール部分に6～21個の炭素原子を有するアリールアルキル、NR^{8B}₂、N(SiR^{8B}₃)₂、OR^{8B}、OSiR^{8B}₃、SiR^{8B}₃であり、ここで、有機基R^{1B}～R^{5B}はまたハロゲンによって置換されていてもよく、及び／又は2つの基R^{1B}～R^{5B}、特に隣接する基はまた結合して5、6、又は7員環を形成していてもよく、及び／又は2つの隣接する基R^{1D}～R^{5D}は結合して、N、P、O、及びSからなる群からの少なくとも1つの原子を含む5、6、又は7員の複素環を形成していてもよく；

40

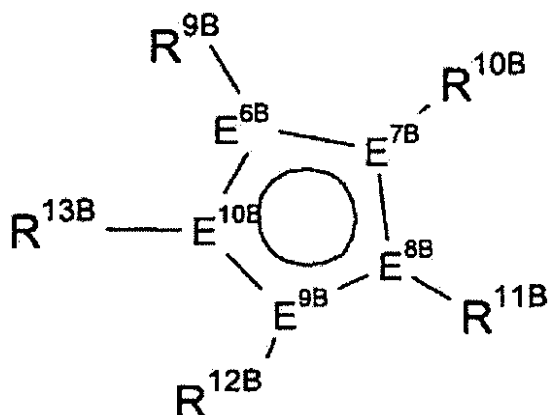
ここで、

基R^{8B}は、同一であっても異なってもよく、それぞれ、C₁～C₁₀ アルキル、C₃～C₁₀ シクロアルキル、C₆～C₁₅ アリール、C₁～C₄ アルコキシ、又はC₆～C₁₀ アリールオキシであってよく；

Z^{1B}は、X^B、又は

【0059】

【化 5】



10

【0060】

(式中、

基 $R^{9B} \sim R^{13B}$ は、それぞれ、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、置換基として $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基を有してよい 5～7 員のシクロアルキル又はシクロアルケニル、 $C_2 \sim C_{22}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{22}$ アリール、アルキル部分に 1～16 個の炭素原子及びアリール部分に 6～21 個の炭素原子を有するアリールアルキル、 $N R^{14B}_2$ 、 $N(Si R^{14B}_3)_2$ 、 OR^{14B} 、 $OSi R^{14B}_3$ 、 $Si R^{14B}_3$ であり、ここで、有機基 $R^{9B} \sim R^{13B}$ はまたハロゲンによって置換されていてもよく、及び／又は 2 つの基 $R^{9B} \sim R^{13B}$ 、特に隣接する基はまた結合して 5、6、又は 7 員環を形成していてもよく、及び／又は 2 つの隣接する基 $R^{9B} \sim R^{13B}$ は結合して、N、P、O、及び S からなる群からの少なくとも 1 つの原子を含む 5、6、又は 7 員の複素環を形成していてもよく；

20

基 R^{14B} は、同一か又は異なり、それぞれ、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{15}$ アリール、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、又は $C_6 \sim C_{10}$ アリールオキシであり；

$E^{6B} \sim E^{10B}$ は、それぞれ炭素であるか、又は $E^{6B} \sim E^{10B}$ の 1 つ以下はリン又は窒素であり、好ましくは炭素である)

であり；

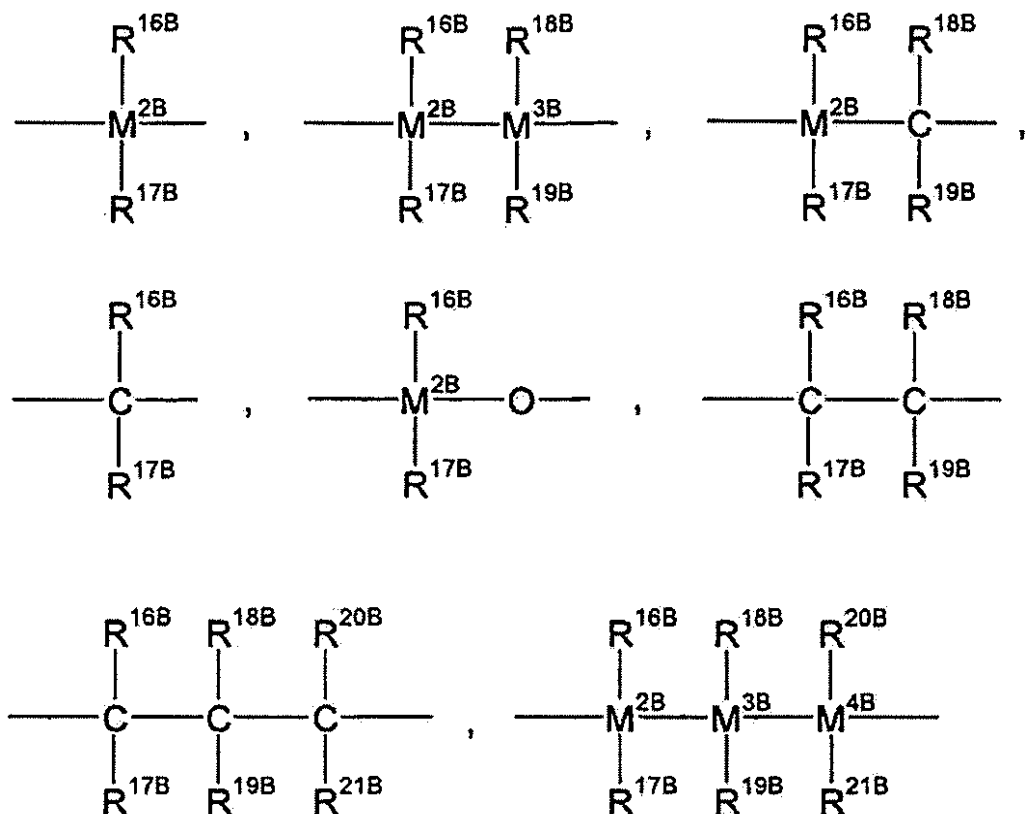
30

或いは、ここで基 R^{4B} 及び Z^{1B} は、一緒に $-R^{15B}_v - A^{1B} -$ 基を形成し、

ここで、 R^{15B} は、

【0061】

【化 6】



10

20

【0062】

であるか、又は $=\text{BR}^{16\text{B}}$ 、 $=\text{BNR}^{16\text{B}}\text{R}^{17\text{B}}$ 、 $=\text{AlR}^{16\text{B}}$ 、 $-\text{Ge}(\text{I I})-$ 、 $-\text{Sn}(\text{I I})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $=\text{SO}$ 、 $=\text{SO}_2$ 、 $=\text{NR}^{16\text{B}}$ 、 $=\text{CO}$ 、 $=\text{PR}^{16\text{B}}$ 、又は $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{16\text{B}}$ であり；

ここで、

$\text{R}^{16\text{B}} \sim \text{R}^{21\text{B}}$ は、同一か又は異なり、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、トリメチルシリル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ フルオロアルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ フルオロアリール基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ アリール基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルコキシ基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{15}$ アルキルアリールオキシ基、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ アルケニル基、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$ アリールアルキル基、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{40}$ アリールアルケニル基、又は $\text{C}_7 \sim \text{C}_{40}$ アルキルアリール基であり、或いは2つの隣接する基は、それらを結合する原子と一緒に4～15個の炭素原子を有する飽和又は不飽和環を形成し；

30

$\text{M}^{2\text{B}} \sim \text{M}^{4\text{B}}$ は、独立して、それぞれ、 Si 、 Ge 、又は Sn 、好ましくは Si であり；

$\text{A}^{1\text{B}}$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $>\text{NR}^{22\text{B}}$ 、 $>\text{PR}^{22\text{B}}$ 、 $=\text{O}$ 、 $=\text{S}$ 、 $=\text{NR}^{22\text{B}}$ 、 $-\text{O}-\text{R}^{22\text{B}}$ 、 $-\text{NR}^{22\text{B}}_2$ 、 $-\text{PR}^{22\text{B}}_2$ 、又は、非置換、置換、若しくは縮合複素環式環系であり；ここで、

40

基 $\text{R}^{22\text{B}}$ は、それぞれ、互いに独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アリール、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキル、 $\text{C}_7 \sim \text{C}_{18}$ アルキルアリール、又は $\text{Si}(\text{R}^{23\text{B}})_3$ であり；

$\text{R}^{23\text{B}}$ は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、置換基として $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基を有してもよい $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アリール、又は $\text{C}_3 \sim \text{C}_{10}$ シクロアルキルであり；

ν は、1であるか、或いは $\text{A}^{1\text{B}}$ が、非置換、置換、又は縮合複素環式環系である場合には0であってもよく；

或いは、ここで基 $\text{R}^{4\text{B}}$ 及び $\text{R}^{12\text{B}}$ は一緒に $-\text{R}^{15\text{B}}-$ 基を形成する) のジルコニウムコンプレックスである。

【0063】

50

A^{1B} は、例えば橋架基 R^{15B} と一緒に、アミン、エーテル、チオエーテル、又はホスフィン形成していてもよい。しかしながら、 A^{1B} はまた、環炭素に加えて酸素、イオウ、窒素、及びリンからなる群からのヘテロ原子を含んでいてもよい非置換、置換、又は縮合の複素環式芳香環系であってもよい。炭素原子に加えて環員として1～4個の窒素原子及び／又は1個のイオウ若しくは酸素原子を含んでいてもよい5員のヘテロアリール基の例は、2-フリル、2-チエニル、2-ピロリル、3-イソオキサゾリル、5-イソオキサゾリル、3-イソチアゾリル、5-イソチアゾリル、1-ピラゾリル、2-オキサゾリルである。1～4個の窒素原子及び／又は1個のリン原子を含んでいてもよい6員のヘテロアリール基の例は、2-ピリジニル、2-ホスファベンゼニル、3-ピリダジニル、2-ピリミジニル、4-ピリミジニル、2-ピラジニル、1, 3, 5-トリアジン-2-イルである。5員及び6員のヘテロアリール基は、また、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子及びアリール部分に6～10個の炭素原子を有するアルキルアリール、トリアルキルシリル、又はフッ素、塩素、若しくは臭素のようなハロゲンによって置換されていてもよく、或いは、1以上の芳香環又はヘテロ芳香環と縮合してもよい。ベンゾ縮合5員ヘテロアリール基の例は、2-インドリル、7-インドリル、2-クマロニルである。ベンゾ縮合6員ヘテロアリール基の例は、2-キノリル、8-キノリル、3-シンノリル、1-フタラジル、2-キナゾリル、及び1-フェナジルである。複素環の命名及び付番は、L. Fieser及びM. Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie, 第3改訂版, Verlag Chemie, Weinheim 1957からとった。

10

【0064】

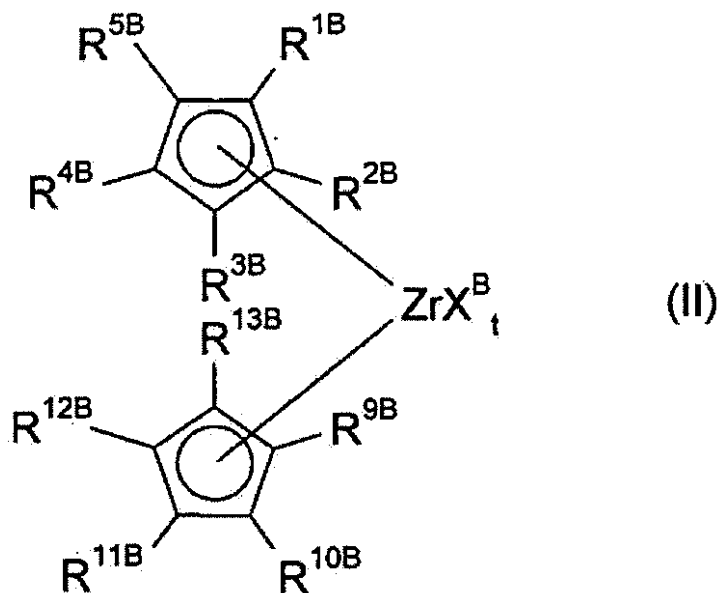
20

一般式 (I) 中の基 X^B は、好ましくは同一であり、好ましくは、フッ素、塩素、臭素、 $C_1 \sim C_7$ アルキル又はアラルキル、特に塩素、メチル、又はベンジルである。

一般式 (I) のジルコノセンの中で、式 (II) :

【0065】

【化7】



30

40

【0066】

のものが好ましい。

式 (VII) の化合物の中で、

X^B が、フッ素、塩素、臭素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、又はベンジルであるか、或いは2つの基 X^B が、置換又は非置換ブタジエンリガンドを形成し；

t が、1又は2、好ましくは2であり；

$R^{1B} \sim R^{5B}$ が、それぞれ、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_6 \sim C_8$ アリール、 NR^{8B}_2 、 $OSiR^{8B}_3$ 、又は $Si(R^{8B})_3$ であり；

$R^{9B} \sim R^{13B}$ が、それぞれ、水素、 $C_1 \sim C_8$ アルキル若しくは $C_6 \sim C_8$ アリー

50

ル、 $\text{NR}^{1\ 4\ \text{B}}_2$ 、 $\text{OSiR}^{1\ 4\ \text{B}}_3$ 、又は $\text{Si}(\text{R}^{1\ 4\ \text{B}})_3$ であり；

或いは、それぞれの場合において、2つの基 $\text{R}^{1\ \text{B}} \sim \text{R}^{5\ \text{B}}$ 及び／又は $\text{R}^{9\ \text{B}} \sim \text{R}^{13\ \text{B}}$ が、 C_5 環と一緒に、インデニル、フルオレニル、又は置換インデニル若しくはフルオレニル系を形成する；

ものが好ましい。

【0067】

シクロペンタジエニル基が同一である式(I I)のジルコノセンが特に有用である。

かかるコンプレックスの合成は、それ自体公知の方法によって行うことができ、適当に置換された環式炭化水素アニオンとジルコニウムのハロゲン化物との反応が好ましい。適当な製造法の例は、例えば、Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370に記載されている。

10

【0068】

メタロセンは、ラセミ又は偽ラセミ形態で用いることができる。偽ラセミという用語は、コンプレックスの全ての他の置換基を無視した場合に、2つのシクロペンタジエニルリガンドが互いに対してラセミ配列であるコンプレックスを指す。

【0069】

好ましくは、第2の触媒又は触媒系(B)は、少なくとも2つのアリール基を有する三座リガンドを有し、より好ましくはかかる2つのアリール基のそれぞれがオルト位にハロゲン及び／又はアルキル置換基を有し、好ましくはそれぞれのアリール基がオルト位にハロゲン及びアルキル置換基の両方を有する鉄成分をベースとする少なくとも1種類の重合触媒である。

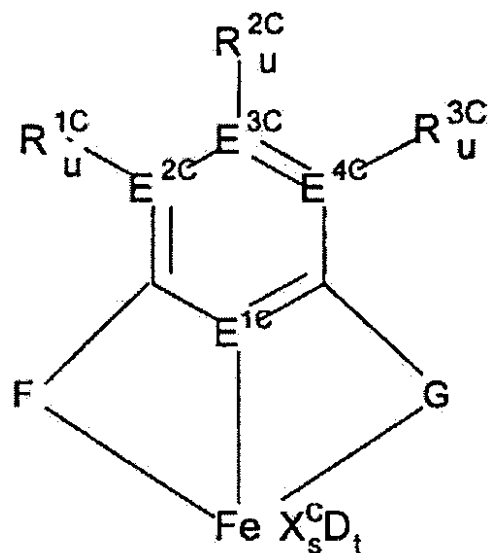
20

【0070】

好適な触媒(B)は、好ましくは一般式(III a)：

【0071】

【化8】



(IIIa)

30

40

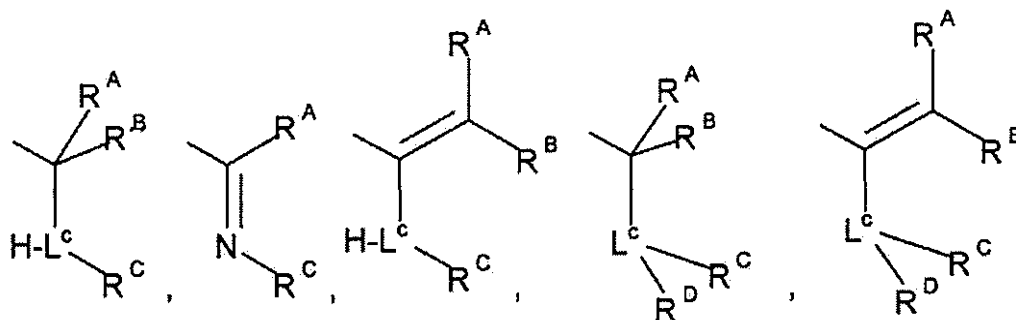
【0072】

(式中、変数は以下の意味を有する：

F及びGは、互いに独立して、

【0073】

【化 9】



10

【0074】

(式中、 L^C は窒素又はリンであり、好ましくは窒素である)

からなる群から選択され；

更に、好ましくはF及びGの少なくとも1つは、上記のかかる基から選択することができるエナミン又はイミノ基であり、但しFがイミノである場合にはGはイミノであり、G、Fは、それぞれ、それぞれがオルト位にハロゲン又はtert-アルキル置換基を有する少なくとも1つのアリール基を有し、一緒に式IIIIaの三座リガンドを形成し、或いはGはエナミンであり、より好ましくは少なくともF又はG或いは両方は、上記のかかる群から選択することができるエナミン基であり、或いはF及びGの両方はイミノであり、G、Fは、それぞれ、少なくとも1つ、好ましくは丁度1つのアリール基を有しており、それぞれのかかるアリール基は、オルト位に少なくとも1つのハロゲン又は少なくとも1つの $C_1 \sim C_{22}$ アルキル置換基、好ましくは丁度1つのハロゲン又は1つの $C_1 \sim C_2$ アルキルを有しており；

20

$R^{1C} \sim R^{3C}$ は、それぞれ、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{22}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{22}$ アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子及びアリール部分に6～20個の炭素原子を有するアルキルアリール、ハロゲン、 NR^{18C} 、 OR^{18C} 、 SiR^{19C}_3 であり、ここで有機基 $R^{1C} \sim R^{3C}$ はまたハロゲンによって置換されていてもよく、及び／又は2つの隣接する基 $R^{1C} \sim R^{3C}$ はまた結合して5、6、又は7員環を形成していてもよく、及び／又は2つの隣接する基 $R^{1C} \sim R^{3C}$ は結合して、N、P、O、及びSからなる群からの少なくとも1つの原子を含む5、6、又は7員の複素環を形成し；

30

R^A 、 R^B は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル基中に1～10個の炭素原子及びアリール基中に6～20個の炭素原子を有するアリールアルキル、又は SiR^{19C}_3 を表し、ここで有機基 R^A 、 R^B はまた、ハロゲンによって置換されていてもよく、及び／又はそれぞれの場合において2つの基 R^A 、 R^B はまた互いに結合して5又は6員環を形成していてもよく；

R^C 、 R^D は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル基中に1～10個の炭素原子及びアリール基中に6～20個の炭素原子を有するアリールアルキル、又は SiR^{19C}_3 を表し、ここで有機基 R^C 、 R^D はまた、ハロゲンによって置換されていてもよく、及び／又はそれぞれの場合において2つの基 R^C 、 R^D はまた互いに結合して5又は6員環を形成していてもよく；

40

E^{1C} は、窒素又はリンであり、好ましくは窒素であり；

$E^{2C} \sim E^{4C}$ は、それぞれ、互いに独立して、炭素、窒素、又はリンであり、但し好ましくは、 E^{1C} がリンである場合には、 $E^{2C} \sim E^{4C}$ はそれぞれ炭素であり、より好ましくはこれらは炭素又は窒素であり、但し好ましくは、 $E^{2C} \sim E^{4C}$ の群から選択される0、1、又は2つの原子は窒素であってよく、最も好ましくは $E^{2C} \sim E^{4C}$ はそれぞれ炭素であり；

uは、対応する $E^{2C} \sim E^{4C}$ が窒素又はリンである場合には0であり、 $E^{2C} \sim E^{4C}$ が炭素である場合には1であり；

50

基 R^{18C} 、 R^{19C} 、 X^C は、下記の式 I I I に関して与えられるものと同じように上記の式 I I I a において且つこれに関して定義され；

D は、非荷電のドナーであり；

s は、1、2、3、又は4であり；

t は、0～4である）

の鉄触媒コンプレックスである。

【0075】

分子中の3つの原子 $E^{2C} \sim E^{4C}$ は同一であっても異なってもよい。 E^{1C} がリンである場合には、 $E^{2C} \sim E^{4C}$ は好ましくはそれぞれ炭素である。 E^{1C} が窒素である場合には、 $E^{2C} \sim E^{4C}$ はそれぞれ好ましくは窒素又は炭素、特に炭素である。

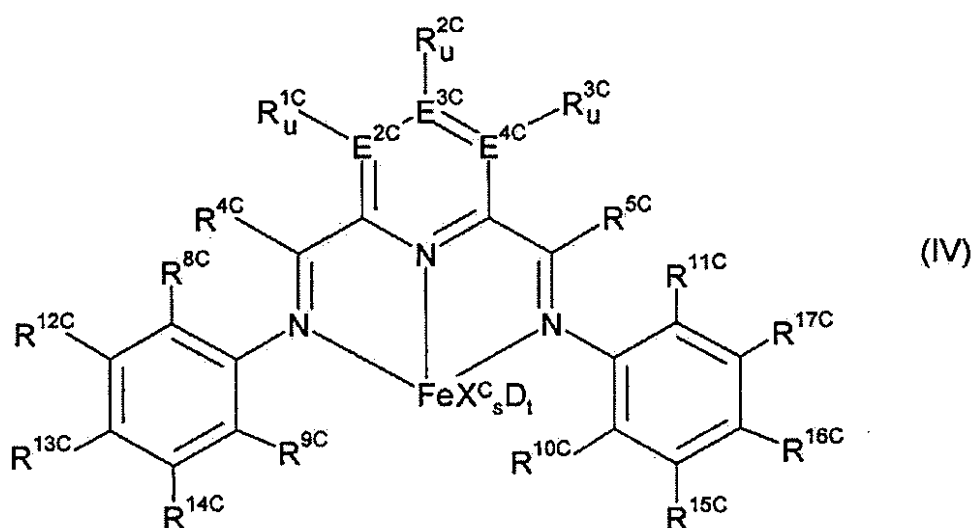
10

【0076】

好ましい態様においては、コンプレックス (B) は式 (IV)：

【0077】

【化10】



20

【0078】

(式中、

30

$E^{2C} \sim E^{4C}$ は、それぞれ、互いに独立して、炭素、窒素、又はリンであり、好ましくは炭素又は窒素であり、より好ましくは、 $E^{2C} \sim E^{4C}$ の0、1、又は2つの原子は窒素であり、但し窒素でない残りの基 $E^{2C} \sim E^{4C}$ は炭素であり、最も好ましくは、これらはそれぞれ炭素であり；

$R^{1C} \sim R^{3C}$ は、それぞれ、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{22}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{22}$ アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子及びアリール部分に6～20個の炭素原子を有するアルキルアリール、ハロゲン、 NR^{18C}_2 、 OR^{18C} 、 SiR^{19C}_3 であり、ここで有機基 $R^{1C} \sim R^{3C}$ はまたハロゲンによって置換されていてもよく、及び／又は2つの隣接する基 $R^{1C} \sim R^{3C}$ はまた結合して5、6、又は7員環を形成していてもよく、及び／又は2つの隣接する基 $R^{1C} \sim R^{3C}$ は結合して、N、P、O、及びSからなる群からの少なくとも1つの原子を含む5、6、又は7員の複素環を形成し；

40

$R^{4C} \sim R^{5C}$ は、それぞれ、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{22}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{22}$ アリール、アルキル部分に1～10個の炭素原子及びアリール部分に6～20個の炭素原子を有するアルキルアリール、 NR^{18C}_2 、 SiR^{19C}_3 であり、ここで有機基 $R^{4C} \sim R^{5C}$ はまたハロゲンによって置換されていてもよく；

u は、 $E^{2C} \sim E^{4C}$ が窒素又はリンである場合には0であり、 $E^{2C} \sim E^{4C}$ が炭素である場合には1であり；

$R^{8C} \sim R^{11C}$ は、それぞれ、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{22}$

50

C_2 アルケニル、 $C_6 \sim C_{22}$ アリール、アルキル部分に 1～10 個の炭素原子及びアリール部分に 6～20 個の炭素原子を有するアルキルアリール、ハロゲン、 NR^{18C}_2 、 OR^{18C} 、 SiR^{19C}_3 であり、ここで有機基 $R^{8C} \sim R^{11C}$ はまたハロゲンによって置換されていてもよく、及び／又は 2 つの隣接する基 $R^{8C} \sim R^{17C}$ はまた結合して 5、6、又は 7 員環を形成していてもよく、及び／又は 2 つの隣接する基 $R^{8C} \sim R^{17C}$ は結合して、N、P、O、及び S からなる群からの少なくとも 1 つの原子を含む 5、6、又は 7 員の複素環を形成し、 $R^{8C} \sim R^{11C}$ は、塩素、臭素、フッ素からなる群から選択されるハロゲンであってよく、但し好ましくは少なくとも R^{8C} 及び R^{10C} はハロゲン又は $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基であり；

$R^{12C} \sim R^{17C}$ は、それぞれ、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{22}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{22}$ アリール、アルキル部分に 1～10 個の炭素原子及びアリール部分に 6～20 個の炭素原子を有するアルキルアリール、ハロゲン、 NR^{18C}_2 、 OR^{18C} 、 SiR^{19C}_3 であり、ここで有機基 $R^{12C} \sim R^{17C}$ はまたハロゲンによって置換されていてもよく、及び／又は 2 つの隣接する基 $R^{8C} \sim R^{17C}$ はまた結合して 5、6、又は 7 員環を形成していてもよく、及び／又は 2 つの隣接する基 $R^{8C} \sim R^{17C}$ は結合して、N、P、O、又は S からなる群からの少なくとも 1 つの原子を含む 5、6、又は 7 員の複素環を形成し；

指数 v は、それぞれ、互いに独立して 0 又は 1 であり；

基 X^C は、それぞれ、互いに独立して、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、水素、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1～10 個の炭素原子及びアリール部分に 6～20 個の炭素原子を有するアルキルアリール、 NR^{18C}_2 、 OR^{18C} 、 SR^{18C} 、 SO_3R^{18C} 、 $OC(O)R^{18C}$ 、 CN 、 SCN 、 β -ジケトネート、 CO 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、又は嵩高の非配位アニオンであり、基 X^C は互いに結合していてもよく；

基 R^{18C} は、それぞれ、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1～10 個の炭素原子及びアリール部分に 6～20 個の炭素原子を有するアルキルアリール、 SiR^{19C}_3 であり、ここで有機基 R^{18C} はまた、ハロゲン、並びに窒素-及び酸素-含有基によって置換されていてもよく、及び 2 つの基 R^{18C} はまた結合して 5 又は 6 員環を形成していてもよく；

基 R^{19C} は、それぞれ、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、アルキル部分に 1～10 個の炭素原子及びアリール部分に 6～20 個の炭素原子を有するアルキルアリールであり、ここで有機基 R^{19C} はまた、ハロゲン、或いは窒素-及び酸素-含有基によって置換されていてもよく、及び 2 つの基 R^{19C} はまた結合して 5 又は 6 員環を形成していてもよく；

s は、1、2、3、又は 4、特に 2 又は 3 であり；

D は、非荷電のドナーであり；

t は、0～4、特に 0、1、又は 2 である）

のものである。

【0079】

置換基 $R^{1C} \sim R^{3C}$ 及び $R^{8C} \sim R^{17C}$ は広範囲に変化してよい。可能な炭素有機置換基 $R^{1C} \sim R^{3C}$ 及び $R^{8C} \sim R^{17C}$ は、線状であっても又は分岐であってもよい $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、又は n -ドデシル；置換基として $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基及び／又は $C_6 \sim C_{10}$ アリール基を有していてもよい 5～7 員のシクロアルキル、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、又はシクロドデシル；線状、環式、又は分岐であってよく、二重結合が内部であっても又は末端であってもよい $C_2 \sim C_{22}$ アルケニル、例えばビニル、1-アリル、2-アリル、3-アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル、又はシクロオクタジエニ

ル；更なるアルキル基によって置換されていてもよい $C_6 \sim C_{22}$ アリール、例えば、フェニル、ナフチル、ビフェニル、アントラニル、*o*-、*m*-、*p*-メチルフェニル、2, 3-, 2, 4-, 2, 5-, 又は 2, 6-ジメチルフェニル、2, 3, 4-, 2, 3, 5-, 2, 3, 6-, 2, 4, 5-, 2, 4, 6-, 又は 3, 4, 5-トリメチルフェニル；或いは、更なるアルキル基によって置換されていてもよいアリールアルキル、例えば、ベンジル、*o*-、*m*-、*p*-メチルベンジル、1-又は2-エチルフェニル；であり、ここで、2つの基 $R^{1C} \sim R^{3C}$ 及び／又は2つの隣接する基 $R^{8C} \sim R^{17C}$ はまた結合して5、6、又は7員環を形成していてもよく；及び／又は2つの隣接する基 $R^{1C} \sim R^{3C}$ 及び／又は2つの隣接する基 $R^{8C} \sim R^{17C}$ は、結合して、N、P、O、及びSからなる群からの少なくとも1つの原子を含む5、6、又は7員の複素環を形成していてもよく；及び／又は有機基 $R^{1C} \sim R^{3C}$ 及び／又は $R^{8C} \sim R^{17C}$ はまた、フッ素、塩素、又は臭素のようなハロゲンによって置換されていてもよい。更に、 $R^{1C} \sim R^{3C}$ 及び $R^{8C} \sim R^{17C}$ はまた、基 $-NR^{18C}_2$ 又は $-N(SiR^{19C}_3)_2$ 、 $-OR^{18C}$ 、又は $-OSiR^{19C}_3$ であってもよい。例は、ジメチルアミノ、*N*-ピロリジニル、ピコリニル、メトキシ、エトキシ、又はイソプロポキシ、或いはハロゲン、例えばフッ素、塩素、又は臭素である。

10

【0080】

かかるシリル置換基における好適な基 R^{19C} は、同様に、 $R^{1C} \sim R^{3C}$ に関して上記に与えた基の説明と同様である。例は、トリメチルシリル、トリ-*tert*-ブチルシリル、トリアリルシリル、トリフェニルシリル、又はジメチルフェニルシリルである。

20

【0081】

特に好ましいシリル置換基は、アルキル基中に1～10個の炭素原子を有するトリアルキルシリル基、特にトリメチルシリル基である。

可能な炭素有機置換基 R^{18C} は、線状であっても又は分岐であってもよい $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、又は*n*-ドデシル；置換基として $C_6 \sim C_{10}$ アリール基を有していてもよい5～7員のシクロアルキル、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、又はシクロドデシル；線状、環式、又は分岐であってもよく、二重結合が内部であっても又は末端であってもよい $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、例えばビニル、1-アリル、2-アリル、3-アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル、又はシクロオクタジエニル；更なるアルキル基及び／又は*N*-若しくは*O*-含有基によって置換されていてもよい $C_6 \sim C_{20}$ アリール、例えば、フェニル、ナフチル、ビフェニル、アントラニル、*o*-、*m*-、*p*-メチルフェニル、2, 3-, 2, 4-, 2, 5-, 又は 2, 6-ジメチルフェニル、2, 3, 4-, 2, 3, 5-, 2, 3, 6-, 2, 4, 5-, 2, 4, 6-, 又は 3, 4, 5-トリメチルフェニル、2-メトキシフェニル、2-*N*、*N*-ジメチルアミノフェニル；又は更なるアルキル基によって置換されていてもよいアリールアルキル、例えば、ベンジル、*o*-、*m*-、*p*-メチルベンジル、1-又は2-エチルフェニル；であり、ここで、2つの基 R^{18C} はまた結合して5又は6員環を形成していてもよく；及び有機基 R^{18C} はまた、フッ素、塩素、又は臭素のようなハロゲンによって置換されていてもよい。 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、並びにビニル、アリル、ベンジル、及びフェニルを基 R^{18C} として用いることが好ましい。

30

40

【0082】

好ましい基 $R^{1C} \sim R^{3C}$ は、水素、メチル、トリフルオロメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、ビニル、アリル、ベンジル、フェニル、オルト-ジアルキル-又は-ジクロロ-置換フェニル、トリアルキル-又はトリクロロ-置換フ

50

ェニル、ナフチル、ビフェニル、及びアントラニルである。

【0083】

好ましい基 $R^{12C} \sim R^{17C}$ は、水素、メチル、トリフルオロメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、ビニル、アリル、ベンジル、フェニル、フッ素、塩素、及び臭素、特に水素である。特に、 R^{13C} 及び R^{16C} はそれぞれ、メチル、トリフルオロメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、ビニル、アリル、ベンジル、フェニル、フッ素、塩素、又は臭素であり、 R^{12C} 、 R^{14C} 、 R^{15C} 、及び R^{17C} は、それぞれ水素である。

10

【0084】

置換基 $R^{4C} \sim R^{5C}$ は広範囲に変化してよい。可能な炭素有機置換基 $R^{4C} \sim R^{5C}$ は、例えば以下のものである：水素；線状であっても又は分岐であってもよい $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、 n -ノニル、 n -デシル、又は n -ドデシル；置換基として $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基及び／又は $C_6 \sim C_{10}$ アリール基を有していてもよい5～7員のシクロアルキル、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、又はシクロドデシル；線状、環式、又は分岐であってもよく、二重結合が内部であっても又は末端であってもよい $C_2 \sim C_{22}$ アルケニル、例えばビニル、1-アリル、2-アリル、3-アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル、又はシクロオクタジエニル；更なるアルキル基によって置換されていてもよい $C_6 \sim C_{22}$ アリール、例えば、フェニル、ナフチル、ビフェニル、アントラニル、 o -、 m -、 p -メチルフェニル、2, 3-, 2, 4-, 2, 5-, 又は 2, 6-ジメチルフェニル、2, 3, 4-, 2, 3, 5-, 2, 3, 6-, 2, 4, 5-, 2, 4, 6-, 又は 3, 4, 5-トリメチルフェニル；或いは、更なるアルキル基によって置換されていてもよいアリールアルキル、例えば、ベンジル、 o -、 m -、 p -メチルベンジル、1-又は2-エチルフェニル；ここで、有機基 $R^{4C} \sim R^{5C}$ はまた、フッ素、塩素、又は臭素のようなハロゲンによって置換されていてもよい。更に、 $R^{4C} \sim R^{5C}$ は、置換アミノ基 NR^{18C}_2 、又は $N(SiR^{19C}_3)_2$ 、例えばジメチルアミノ、 N -ピロリジニル、又はピコリニルであってもよい。好ましい基 $R^{4C} \sim R^{5C}$ は、水素、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、又はベンジル、特にメチルである。

20

30

【0085】

好ましい基 R^9C 及び R^{11C} は、水素、メチル、トリフルオロメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、ビニル、アリル、ベンジル、フェニル、フッ素、塩素、及び臭素である。

【0086】

特に、 R^8C 及び R^{10C} は、好ましくはハロゲン、例えばフッ素、塩素、又は臭素、特に塩素であり、 R^9C 及び R^{11C} は、それぞれ、ハロゲンによって置換されていてもよい $C_1 \sim C_{22}$ アルキル、特にハロゲンによって置換されていてもよい $C_1 \sim C_{22}$ n -アルキル、例えばメチル、トリフルオロメチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、 n -ヘプチル、 n -オクチル、ビニル、或いはハロゲン、例えばフッ素、塩素、又は臭素である。他の好ましい組合せにおいては、 R^8C 及び R^{10C} は $C_1 \sim C_{22}$ アルキル基であり、 R^9C 及び R^{11C} はそれぞれ、水素、又はハロゲン、例えばフッ素、塩素、又は臭素である。

40

【0087】

特に、 R^{12C} 、 R^{14C} 、 R^{15C} 、及び R^{17C} は同一であり、 R^{13C} 及び R^{16C}

50

6°C は同一であり、 $R^{9^{\circ}\text{C}}$ 及び $R^{11^{\circ}\text{C}}$ は同一であり、 $R^{8^{\circ}\text{C}}$ 及び $R^{10^{\circ}\text{C}}$ は同一である。これは、上記に記載の好ましい態様においても好ましい。

【0088】

リガンド $X^{\circ}\text{C}$ は、例えば、鉄コンプレックスの合成のために用いる適当な出発金属化合物の選択に由来するが、その後に変化させることもできる。可能なリガンド $X^{\circ}\text{C}$ は、特に、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素のようなハロゲン、特に塩素である。また、メチル、エチル、プロピル、ブチルのようなアルキル基、ビニル、アリル、フェニル、又はベンジルも用いることができるリガンド $X^{\circ}\text{C}$ である。アミド、アルコキシド、スルホネート、カルボキシレート、及びジケトネートも特に有用なリガンド $X^{\circ}\text{C}$ である。更なるリガンド $X^{\circ}\text{C}$ としては、純粋に例として且つ全く排他的でなく、トリフルオロアセテート、 BF_4^- 、 PF_6^- 、及び、弱配位又は非配位アニオン（例えば、S. Strauss, Chem. Rev., 1993, 93, 927-942を参照）、例えば $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ を言及することができる。したがって、特に好ましい態様は、 $X^{\circ}\text{C}$ が、ジメチルアミド、メトキシド、エトキシド、イソプロポキシド、フェノキシド、ナフトキシド、トリフレート、p-トルエンスルホネート、アセテート、又はアセチルアセトネートであるものである。

10

【0089】

リガンド $X^{\circ}\text{C}$ の数 s は、鉄の酸化状態によって定まる。したがって、数値 s は包括的な用語では与えることができない。触媒活性コンプレックス中の鉄の酸化状態は、当業者に通常的に知られている。しかしながら、その酸化状態が活性触媒のものに対応しないコンプレックスを用いることもできる。かかるコンプレックスは、次に好適な活性化剤を用いて適当に還元又は酸化することができる。 $+3$ 又は $+2$ の酸化状態の鉄コンプレックスを用いることが好ましい。

20

【0090】

Dは、非荷電のドナー、特に非荷電のルイス塩基又はルイス酸、例えばアミン、アルコール、エーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、スルフィド、又はホスフィンであり、これは鉄中心に結合していてよく、或いは鉄コンプレックスの製造からの残留溶媒として未だ存在していてもよい。リガンドDの数 t は $0 \sim 4$ であってよく、しばしば、その中で鉄コンプレックスを製造する溶媒、及び、得られたコンプレックスを乾燥する時間によって定まり、したがって、 0.5 又は 1.5 のような非整数であってもよい。特に、 t は、 0 、 $1 \sim 2$ である。

30

【0091】

化合物 (B) の製造は、例えば、J. Am. Chem. Soc., 120, p.4049以下 (1998)、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1998, 849、及び WO-98/27124において記載されている。好ましいコンプレックス (B) は、 $2, 6$ -ビス [1-(2-tert-ブチルフェニルイミノ)エチル]ピリジン鉄 (II)ジクロリド、 $2, 6$ -ビス [1-(2-tert-ブチル-6-クロロフェニルイミノ)エチル]ピリジン鉄 (II)ジクロリド、 $2, 6$ -ビス [1-(2-クロロ-6-メチルフェニルイミノ)エチル]ピリジン鉄 (II)ジクロリド、 $2, 6$ -ビス [1-(2, 4-ジクロロフェニルイミノ)エチル]ピリジン鉄 (II)ジクロリド、 $2, 6$ -ビス [1-(2, 6-ジクロロフェニルイミノ)エチル]ピリジン鉄 (II)ジクロリド、 $2, 6$ -ビス [1-(2, 4-ジクロロ-6-メチルフェニルイミノ)エチル]ピリジン鉄 (II)ジクロリド、 $2, 6$ -ビス [1-(2, 4-ジフルオロフェニルイミノ)エチル]ピリジン鉄 (II)ジクロリド、 $2, 6$ -ビス [1-(2, 4-ジブromoフェニルイミノ)エチル]ピリジン鉄 (II)ジクロリド、又はそれぞれのトリクロリド、ジブロミド、又はトリブロミドである。

40

【0092】

遷移金属コンプレックス (A)、即ち狭いMWD分布を生成するシングルサイト触媒と、広いMWD分布を生成する重合触媒 (B) とのモル比は、通常、 $100 \sim 1:1$ 、好ましくは $20 \sim 5:1$ 、特に好ましくは $1:1 \sim 5:1$ の範囲である。

【0093】

50

遷移金属コンプレックス（Ａ）及び／又は鉄コンプレックス（Ｂ）は、時には低い重合活性しか有さず、良好な重合活性を示すことができるように次に１種類以上の活性化剤（Ｃ）と接触させる。したがって、触媒系は、場合によっては成分（Ｃ）として１種類以上の活性化化合物、好ましくは１種類又は２種類の活性化化合物（Ｃ）を更に含む。

【００９４】

１種類又は複数の活性化剤（Ｃ）は、好ましくは、それぞれの場合においてそれらが活性化するコンプレックス（Ａ）又は（Ｂ）を基準として過剰又は化学量論量で用いる。用いる１種類又は複数の活性化化合物の量は、活性化剤（Ｃ）のタイプによって定まる。一般に、遷移金属コンプレックス（Ａ）又は鉄若しくは他のコンプレックス（Ｂ）と活性化化合物（Ｃ）とのモル比は、１：０．１～１：１００００、好ましくは１：１～１：２０００であってよい。

10

【００９５】

本発明の好ましい態様においては、触媒系は少なくとも１種類の活性化化合物（Ｃ）を含む。これらは、好ましくは、それらが活性化する触媒を基準として過剰又は化学量論量で用いる。一般に、触媒と活性化化合物（Ｃ）とのモル比は、１：０．１～１：１００００であってよい。かかる活性化化合物は、一般に、非荷電の強ルイス酸、ルイス酸カチオンを有するイオン性化合物、或いはカチオンとしてブレンステッド酸を含むイオン性化合物である。本発明の重合触媒の好適な活性化剤、特に非荷電の強ルイス酸及びルイス酸カチオンの定義、及びかかる活性化剤の好ましい態様、それらの製造方法、並びにそれらの使用の詳細及び化学量論に関する更なる詳細は、同じ出願人のＷＯ－０５／１０３０９６において既に詳細に示されている。例は、アルミノキサン、ヒドロキシアルミノキサン、ボラン、ボロキシシ、ボロン酸、及びボリン酸である。活性化化合物として用いるための非荷電の強ルイス酸の更なる例は、ＷＯ－０３／３１０９０及びＷＯ－０５／１０３０９６（参照として本明細書中に包含する）に与えられている。

20

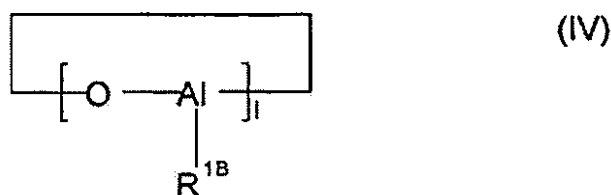
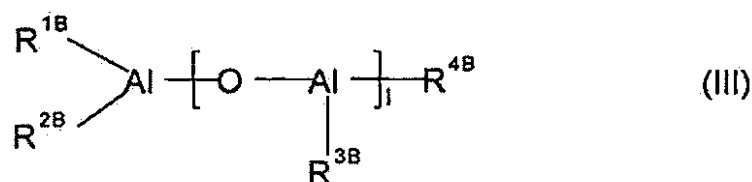
【００９６】

好適な活性化化合物（Ｃ）は、例として及び非常に好ましい態様としての両方で、アルミノキサン、非荷電の強ルイス酸、ルイス酸カチオンを有するイオン性化合物、又は含有イオン性化合物のような化合物である。アルミノキサンとして、例えばＷＯ－００／３１０９０（参照として本明細書中に包含する）に記載の化合物を用いることができる。特に有用なアルミノキサンは、一般式（ⅠⅠⅠ）又は（ⅠⅤ）

30

【００９７】

【化１１】



40

【００９８】

（式中、 $\text{R}^{1\text{B}} \sim \text{R}^{4\text{B}}$ は、それぞれ、互いに独立して、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル基、好ましくはメチル、エチル、ブチル、又はイソブチル基であり、 l は、１～４０、好ましくは４～２５の整数である）

の開鎖又は環式アルミノキサン化合物である。

【００９９】

50

特に有用なアルミノキサン化合物はメチルアルミノキサン (MAO) である。

更に、炭化水素基の幾つかが水素原子、又はアルコキシ、アリーロキシ、シロキシ、若しくはアミド基によって置換されている変性アルミノキサンを、活性化化合物 (C) として式 (I I I) 又は (I V) のアルミノキサン化合物に代えて用いることもできる。

【0100】

ボラン類及びボロキシン類、例えばトリアルキルボラン、トリアリールボラン、又はトリメチルボロキシンが、活性化化合物 (C) として特に有用である。少なくとも2つのペルフッ素化アリール基を有するボラン類を用いることが特に好ましい。より好ましくは、トリフェニルボラン、トリス (4-フルオロフェニル) ボラン、トリス (3, 5-ジフルオロフェニル) ボラン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボラン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン、トリス (トリル) ボラン、トリス (3, 5-ジメチルフェニル) ボラン、トリス (3, 5-ジフルオロフェニル) ボラン、又はトリス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ボランからなるリストから選択される化合物を用い、最も好ましくは、活性化化合物はトリス (ペンタフルオロフェニル) ボランである。また、ペルフッ素化アリール基を有するボリン酸類、例えば $(C_6F_5)_2BOH$ も特に言及される。活性化化合物 (C) として用いることができる好適な Bor ベースのルイス酸化合物のより包括的な定義は、上記の WO-05/103096 (参照として本明細書中に包含する) に与えられている。

【0101】

WO-9736937 (参照として本明細書中に包含する) に記載されているようなアニオン性ホウ素複素環を含む化合物、例えばジメチルアニリノボラトベンゼン又はトリチルボラトベンゼンもまた、活性化化合物 (C) として好適に用いることができる。好ましいイオン性活性化化合物 (C) は、少なくとも2つのペルフッ素化アリール基を有するボレート類を含んでいてよい。N, N-ジメチルアニリノテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、及び特に N, N-ジメチルシクロヘキシルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルベンジルアンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、又はトリチルテトラキスペンタフルオロフェニルボレートが特に好ましい。また、ジアニオン $[(C_6F_5)_2B-BC_6F_4-B(C_6F_5)_2]^{2-}$ におけるように2以上のボレートアニオンが互いに結合していてもよく、或いはボレートアニオンが橋架基を介して担体表面上の好適な官能基に結合していてもよい。更に好適な活性化化合物 (C) は WO-00/31090 (参照として本明細書中に包含する) に列記されている。

【0102】

更に特別に好ましい活性化化合物 (C) としては、好ましくは、ジ [ビス (ペンタフルオロフェニルボロキシ)] メチルアランのようなホウ素-アルミニウム化合物が挙げられる。かかるホウ素-アルミニウム化合物の例は、WO-99/06414 (参照として本明細書中に包含する) に開示されているものである。また、上記記載の全ての活性化化合物 (C) の混合物を用いることもできる。好ましい混合物は、アルミノキサン類、特にメチルアルミノキサン、及びイオン性化合物、特にテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートアニオンを含むもの、及び/又は非荷電の強ルイス酸、特にトリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン又はボロキシンを含む。

【0103】

触媒系には、更なる成分 (K) として、WO-05/103096 (参照として本明細書中に包含する) において一般式、その使用方法及び化学量論、並びに特定の例を用いて規定されている金属化合物を更に含ませることができる。金属化合物 (K) は、同様に触媒 (A) 及び (B) と、及び場合によっては活性化化合物 (C) 及び担体 (D) と、任意の順番で反応させることができる。

【0104】

更に、同時に担体 (D) として用いることができる活性化化合物 (C) を用いることもできる。かかる系は、例えば、無機酸化物をジルコニウムアルコキシドで処理し、次に例

えば四塩化炭素を用いて塩素化することによって得られる。かかる系の製造は、例えばWO-01/41920に記載されている。

【0105】

(C)の好ましい態様と、メタロセン(A)及び／又は遷移金属コンプレックス(B)の好ましい態様との組合せが特に好ましい。触媒成分(A)及び(B)のための共通の活性化剤(C)としては、アルミノキサンを用いることが好ましい。また、一般式(XII)のカチオンの塩様化合物、特にN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルシクロヘキシルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルベンジルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、又はトリチルテトラキスペンタフルオロフェニルボレートを、ジルコノセン(A)のための活性化剤(C)として、特に鉄コンプレックス(B)のための活性化剤(C)としてのアルミノキサンと組み合わせて組み合わせることも好ましい。

10

【0106】

メタロセン(A)及び鉄又は他の遷移金属コンプレックス(B)を気相中又は懸濁液中の重合プロセスにおいて用いることができるようにするためには、コンプレックスを固体の形態で用いる、即ちそれらを固体担体(D)に適用することがしばしば有利である。更に、担持コンプレックスは高い生産性を有する。したがって、メタロセン(A)及び／又は鉄コンプレックス(B)は、場合によっては、有機又は無機担体(D)上に固定化して、重合において担持形態で用いることもできる。これにより、例えば、反応器内の堆積物を回避し、ポリマーのモルホロジーを制御することができる。担体材料としては、シリカゲル、塩化マグネシウム、酸化アルミニウム、メソ多孔質材料、アルミノシリケート、ハイドロタルサイト、並びに、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、或いは極性官能基を有するポリマー、例えばエテンとアクリル酸エステル、アクロレイン、又は酢酸ビニルとのコポリマーのような有機ポリマーを用いることが好ましい。

20

【0107】

少なくとも1種類の遷移金属コンプレックス(A)、少なくとも1種類の鉄コンプレックス(B)、少なくとも1種類の活性化化合物(C)、及び有機又は無機の好ましくは多孔質の固体であってよい少なくとも1種類の担体成分(D)を含む触媒系が特に好ましい。(A)及び(B)は、更により好ましくは、異なる触媒中心の比較的接近した空間的近接状態を確保して、それによって形成される異なるポリマーの良好な混合を確保するために、共同又は共通の担体に適用する。

30

【0108】

メタロセン(A)、鉄又は他の遷移金属コンプレックス(B)、及び活性化化合物(C)は、互いに独立して、例えば逐次的か又は同時に固定化することができる。而して、担体成分(D)をまず1種類又は複数の活性化化合物(C)と接触させることができ、或いは、担体成分(D)をまず遷移金属コンプレックス(A)及び／又はコンプレックス(B)と接触させることができる。担体(D)と混合する前に、1種類以上の活性化化合物(C)を用いて遷移金属コンプレックス(A)を予備活性化することもできる。鉄成分は、例えば遷移金属コンプレックスと同時に活性化化合物(C)と反応させることができ、或いは後者を用いて別に予備活性化することができる。予備活性化したコンプレックス(B)を、予備活性化したメタロセンコンプレックス(A)の前又は後に担体に適用することができる。1つの可能な態様においては、コンプレックス(A)及び／又はコンプレックス(B)を担体材料の存在下で製造することもできる。更なる固定化方法は、担体に予め適用するか又は適用しないで触媒系を予備重合することである。

40

【0109】

固定化は、一般に不活性溶媒中で行い、これは固定化の後に濾過又は蒸発によって除去することができる。個々のプロセス工程の後、固体を、脂肪族又は芳香族炭化水素のような好適な不活性溶媒で洗浄し、乾燥することができる。しかしながら、未だ湿潤状態の担

50

持触媒を用いることも可能である。

【0110】

担持触媒系を製造する好ましい方法においては、少なくとも1種類のコンプレックス (B) を活性化化合物 (C) と接触させ、次に脱水又は不動態化した担体材料 (D) と混合する。メタロセンコンプレックス (A) を同様に、好適な溶媒中で少なくとも1種類の活性化化合物 (C) と接触させて、好ましくは可溶性の反応生成物、付加体、又は混合物を与える。このようにして得られる調製物を、次に固定化した例えば鉄コンプレックス (B) (これは直接か又は溶媒を分離除去した後に用いる) と混合し、溶媒を完全か又は部分的に除去する。得られる担持触媒系は、好ましくは乾燥して溶媒の全部又は殆どが担体材料の孔から除去されることを確保する。担持触媒は好ましくは自由流動粉末として得られる。上記のプロセスの工業的な実施の例は、WO-96/00243、WO-98/40419、又はWO-00/05277に記載されている。更なる好ましい態様は、まず担体成分 (D) 上の活性化化合物 (C) を製造し、次に担持化合物を遷移金属コンプレックス (A) 及び鉄又は他の遷移金属のコンプレックス (B) と接触させることを含む。

10

【0111】

用いる担体材料は、好ましくは、 $10 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の比表面積、 $0.1 \sim 5 \text{ mL/g}$ の範囲の孔容積、及び $1 \sim 500 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する。 $50 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の比表面積、 $0.4 \sim 3.5 \text{ mL/g}$ の範囲の孔容積、及び $5 \sim 350 \mu\text{m}$ の範囲の平均粒径を有する担体が好ましい。 $200 \sim 550 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の比表面積、 $0.5 \sim 3.0 \text{ mL/g}$ の範囲の孔容積、及び $10 \sim 150 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する担体が特に好ましい。

20

【0112】

メタロセンコンプレックス (A) は、好ましくは、最終触媒系中の遷移金属コンプレックス (A) からの遷移金属の濃度が、担体 (D) 1 g あたり $1 \sim 200$ マイクロモル、好ましくは $5 \sim 100$ マイクロモル、特に好ましくは $10 \sim 70$ マイクロモルとなるような量で適用する。例えば鉄のコンプレックス (B) は、好ましくは、最終触媒系中の鉄コンプレックス (B) からの鉄の濃度が、担体 (D) 1 g あたり $1 \sim 200$ マイクロモル、好ましくは $5 \sim 100$ マイクロモル、特に好ましくは $10 \sim 70$ マイクロモルとなるような量で適用する。

【0113】

無機担体は、例えば吸着水を除去するために熱処理にかけることができる。かかる乾燥処理は、一般に、 $50 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲の温度において行い、 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ における乾燥は、好ましくは減圧下及び／又は不活性ガス (例えば窒素) の雰囲気下で行い、或いは、無機担体は、固体の所望の構造を形成するか及び／又は表面上の所望のOH濃度を生成するように $200 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度においてカ焼することができる。また、担体は、金属アルキル、好ましくはアルミニウムアルキル、クロシラン、又は SiCl_4 のような通常の乾燥剤、或いはメチルアルミノキサンを用いて化学的に処理することもできる。例えばWO-00/31090に適切な処理法が記載されている。

30

【0114】

また、無機担体材料は化学的に変性することもできる。例えば、シリカゲルを NH_4SiF_6 又は他のフッ素化剤で処理することによりシリカゲル表面がフッ素化され、或いは、シリカゲルを、窒素、フッ素、又はイオウ含有基を有するシランで処理することによって、相応して変性されたシリカゲル表面が形成される。

40

【0115】

また、微粉碎ポリオレフィン粉末 (例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、又はポリスチレン) のような有機担体材料を用いることもでき、好ましくは、同様に、使用前に適当な精製及び乾燥操作によって、吸着湿分、溶媒残留物、又は他の不純物を除去する。また、官能化ポリマー担体、例えば、その官能基、例えばアンモニウム又はヒドロキシ基を介して少なくとも一つの触媒成分を固定化することができるポリスチレン、ポリエチレン

50

、ポリプロピレン、又はポリブチレンをベースとするものを用いることもできる。ポリマーブレンドを用いることもできる。

【0116】

担体成分(D)として好適な無機酸化物は、元素周期律表の第2、3、4、5、13、14、15、及び16族の元素の酸化物の中から見出すことができる。担体として好ましい酸化物の例としては、シリコーン、二酸化物、酸化アルミニウム、及び、カルシウム、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、又はチタン元素の混合酸化物、並びに対応する酸化物混合物が挙げられる。単独か又は上記記載の好ましい酸化物担体と組み合わせて用いることができる他の無機酸化物は、例えば、 MgO 、 CaO 、 $AlPO_4$ 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、又はこれらの混合物である。

10

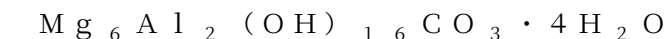
【0117】

更なる好ましい無機担体材料は、 $MgCl_2$ のような無機ハロゲン化物、或いは Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ のような炭酸塩、 Na_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ のような硫酸塩、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 、又は $Al(NO_3)_3$ のような硝酸塩である。

【0118】

オレフィン重合用の触媒のための固体担体材料(D)としては、その寸法及び構造によってそれらがオレフィン重合のための担体として好適である粒子をこの材料から製造することができるので、シリカゲルを用いることが好ましい。比較的小さい顆粒状粒子、即ち一次粒子の球状凝集物である噴霧乾燥シリカゲルが特に有用であることが分かった。シリカゲルは、使用前に乾燥及び／又はカ焼することができる。更なる好ましい担体(D)は、

20

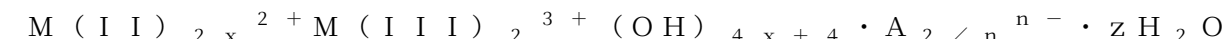


を有し、その構造が水滑石 $Mg(OH)_2$ のものから誘導される天然鉱物である。水滑石は、最密のヒドロキシルイオンの二つの層の間の8面体孔中に金属イオンを有し、8面体孔の各第2層のみが占有されている層状構造で結晶化する。ハイドロタルサイトにおいては、層の群が正の電荷を獲得する結果として、一部のマグネシウムイオンがアルミニウムイオンによって置き換えられている。これは、結晶水と一緒に中間層中に配置されているアニオンと釣り合っている。

30

【0119】

かかる層状構造は、マグネシウム－アルミニウム水酸化物においてのみならず、一般式



(式中、 $M(II)$ は、 Mg 、 Zn 、 Cu 、 Ni 、 Co 、 Mn 、 Ca 、及び／又は Fe のような二価の金属であり、 $M(III)$ は、 Al 、 Fe 、 Co 、 Mn 、 La 、 Ce 、及び／又は Cr のような三価の金属であり、 x は0.5刻みで0.5～10の数であり、 A は格子間アニオンであり、 n は格子間アニオン上の電荷であり、1～8、通常は1～4であってよく、 z は1～6、特に2～4の整数である)

の層状構造を有する混合金属水酸化物においても一般的に見られる。可能な格子間アニオンは、アルコキシドアニオン、アルキルエーテルスルフェート、アリールエーテルスルフェート、又はグリコールエーテルスルフェートのような有機アニオン；特に炭酸塩、炭酸水素塩、硝酸塩、塩化物、硫酸塩、又は $B(OH)_4^-$ のような無機アニオン；或いは $Mo_7O_{24}^{6-}$ 又は $V_{10}O_{28}^{6-}$ のようなポリオキソ金属アニオン；である。しかしながら、複数のかかるアニオンの混合物も可能である。

40

【0120】

したがって、層状構造を有するかかる混合金属水酸化物は全て、本発明の目的のためのハイドロタルサイトとみなすべきである。

カ焼ハイドロタルサイトは、カ焼、即ちそれを用いてとりわけ所望のヒドロキシド基含量を定めることができる加熱によってハイドロタルサイトから製造される。更に、結晶構

50

造も変化する。本発明にしたがって用いるカ焼ハイドロタルサイトの製造は、通常は180℃より高い温度において行う。250℃～1000℃、特に400℃～700℃の温度で3～24時間カ焼を行うことが好ましい。同時に、空気又は不活性ガスを固体の上に流したり、或いは真空を適用することができる。加熱によって、天然又は合成ハイドロタルサイトはまず水を放出し、即ち乾燥が起こる。更なる加熱、即ち実際のカ焼を行うと、ヒドロキシル基及び格子間アニオンが脱離することによって金属水酸化物が金属酸化物に転化する。OH基或いは炭酸塩のような格子間アニオンがカ焼ハイドロタルサイト中に未だ存在している可能性もある。この測定法は強熱減量である。これは、まず乾燥オープン内において200℃で30分間、次にマッフル炉内において950℃で1時間の2段階で加熱した試料が受ける重量損失である。

10

【0121】

而して、成分(D)として用いるカ焼ハイドロタルサイトは、M(III)に対するM(II)のモル比が、一般に0.5～10、好ましくは0.75～8、特に1～4の範囲である2価及び3価の金属M(II)及びM(III)の混合酸化物である。更に、通常量の不純物、例えばSi、Fe、Na、Ca、又はTi、並びに塩化物及び硫酸塩が存在していてもよい。好ましいカ焼ハイドロタルサイト(D)は、M(II)がマグネシウムであり、M(III)がアルミニウムである混合酸化物である。かかるアルミニウム-マグネシウム混合酸化物は、Condea Chemie GmbH(現在はSasol Chemie)、HamburgからPuralox Mgの商品名で得ることができる。構造変形が完全であるか又は実質的に完全であるカ焼ハイドロタルサイトもまた好ましい。カ焼、即ち構造の変形は、例えばX線回折パターンを用いて確認することができる。用いるハイドロタルサイト、カ焼ハイドロタルサイト、又はシリカゲルは、一般に、5～200µmの平均粒径D50を有する微粉碎粉末として用いられ、通常は、0.1～10cm³/gの孔容積及び30～1000m²/gの比表面積を有する。メタロセンコンプレックス(A)は、好ましくは、最終触媒系中の遷移金属コンプレックス(A)からの遷移金属の濃度が、担体(D)1gあたり1～100マイクロモルとなるような量で適用する。

20

【0122】

また、触媒系を、まずオレフィン、好ましくはC₂～C₁₀-1-アルケン、特にエチレンで予備重合し、次に得られた予備重合触媒固体を実際の重合において用いることもできる。予備重合において用いる触媒固体とその上に重合するモノマーとの質量比は、通常、1:0.1～1:1000、好ましくは1:1～1:200の範囲である。更に、変性成分として少量のオレフィン、好ましくは1-オレフィン、例えばビニルシクロヘキサン、スチレン、又はフェニルジメチルビニルシラン、静電防止化合物又は好適な不活性化合物、例えばワックス又はオイルを、触媒系の製造中又は製造後に添加剤として加えることができる。添加剤と遷移金属化合物(A)及び鉄コンプレックス(B)の合計とのモル比は、通常、1:1000～1000:1、好ましくは1:5～20:1である。

30

【0123】

本発明のポリエチレンを製造するためには、エチレンを、3～20個の炭素原子、好ましくは3～10個の炭素原子を有するオレフィン、好ましくは1-アルケン又は1-オレフィンと共に上記に記載のように重合する。好ましい1-アルケンは、線状又は分岐のC₃～C₁₀-1-アルケン、特に線状の1-アルケン、例えば、エテン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、又は分岐の1-アルケン、例えば4-メチル-1-ペンテンである。C₄～C₁₀-1-アルケン、特に線状のC₆～C₁₀-1-アルケンが特に好ましい。また、種々の1-アルケンの混合物を重合することもできる。エテン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、及び1-デセンからなる群から選択される少なくとも1種類の1-アルケンを重合することが好ましい。1種類より多いコモノマーを用いる場合には、好ましくは1つのコモノマーは1-ブテンであり、第2のコモノマーはC₅～C₁₀アルケン、好ましくは1-ヘキセン、1-ペンテン、又は4-メチル-1-ペンテンである。エチレン-1-ブテン-C₅～C₁₀-1-アルケンターポリマーが1つの好ましい

40

50

態様である。好ましくは、ポリエチレン中のかかるコモノマーの重量割合は、少なくとも、遷移金属触媒（A）によって合成され、%LTピークフラクションに対応する第1の生成物フラクション中において0.1～20重量%、通常は約5～15%の範囲である。

【0124】

エチレンを1-アルケンと共に重合するための本発明方法は、通常的に知られている工業的重合法を用いて、 $-60\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $25\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度、及び $0.5\sim 4000\text{ bar}$ 、好ましくは $1\sim 100\text{ bar}$ 、特に好ましくは $3\sim 40\text{ bar}$ の圧力下で行うことができる。重合は、公知の方法で、バルク中、懸濁液中、気相中、或いは超臨界媒体中で、オレフィンの重合のために用いられる通常の反応器内において行うことができる。これは、バッチ式か、又は好ましくは1以上の段階で連続的に行うことができる。管状反応器又はオートクレーブ内での高圧重合法、溶液法、懸濁法、攪拌気相法、及び気相流動床法が全て可能である。

10

【0125】

重合は、例えば攪拌オートクレーブ内でバッチ式か、或いは例えば管状反応器、好ましくはループ反応器内で連続的のいずれかで行うことができる。

上記記載の重合法の中で、特に気相流動床反応器内での気相重合、特にループ反応器及び攪拌タンク反応器内での溶液重合及び懸濁重合が特に好ましい。気相重合は、一般に、 $30\sim 125^{\circ}\text{C}$ の範囲で $1\sim 50\text{ bar}$ の圧力において行う。

【0126】

気相重合は、また、循環気体の一部を露点より低く冷却し、二相混合物として反応器に再循環する凝縮又は超凝縮モードで行うこともできる。更に、2つの重合区域が互いに接続されており、ポリマーが、これらの2つの区域を複数回交互に通過する多区域反応器を用いることができる。2つの区域が異なる重合条件を有することもできる。かかる反応器は、例えばWO-97/04015に記載されている。更に、モル質量調整剤、例えば水素、或いは静電防止剤のような通常の添加剤を重合において用いることもできる。水素を加え温度を上昇させると、通常、より低い $\bar{M}$ 平均モル質量が得られ、このため、本発明によれば、水素応答性で、その活性が水素によって調節されているか又は調節することができるシングルサイト遷移金属コンプレックス触媒（A）のみが好ましい。

20

【0127】

好ましくは単一の反応器内で本発明のポリエチレンを製造することによって、エネルギー消費が減少し、その後のブレンド工程が必要なく、種々のポリマーの分子量分布及び分子量分率の簡単な制御が可能になる。更に、ポリエチレンの良好な混合が達成される。好ましくは本発明によれば、本発明のポリエチレンは、例えば二軸押出機内で $60^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ から $200^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ に徐々にゆっくりと加熱することによる粉末反応生成物の更なるテンパリング工程（例えば、押出機ZSK-240, Werner & Pfleiderer; 剪断を低く保持するために $8\sim 12\text{ t/時}$ において最大 227 回転/分—篩板を通して水浴中への実際のポンプ移送は、押出機に接続したギヤタイプのポンプによって達成し; このようにして徐々に加熱することによって5区域にわたって粉末を溶融し、その後の区域 $6\sim 14$ は 47 bar の水蒸気によって加熱する）の後に最適に達成される。より好ましくは、テンパリング処理は、 $60\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度又はピーク温度範囲において、好ましくはDSCプロファイルにおけるピーク温度が安定でそれ以上シフトしなくなるまで行う。

30

40

【0128】

以下の実施例によって、本発明の範囲を限定することなく本発明を説明する。

【実施例】

【0129】

殆どの具体的な方法は、既に上記において記載し言及している。

NMR試料は、不活性ガス下でチューブ内に配置し、適当な場合には溶融した。溶媒信号が ^1H -及び ^{13}C -NMRスペクトルにおける内部標準として働き、それらの化学シフトをTMSに関連する値に変換した。

【0130】

50

1 0 0 0 炭素原子あたりの分岐を、James C. Randall, JMS-REV, Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), 201-317 (1989)によって記載されているようにして ^{13}C -NMRを用いて測定した。これは、1 0 0 0 炭素原子あたりの CH_3 基の全含量に基づく。1 0 0 0 炭素原子あたりの CH_3 より大きい側鎖、特にエチル、ブチル、及びヘキシル側鎖分岐を、このようにして同様に測定した。個々のポリマー質量フラクションにおける分岐度は、 ^{13}C -NMRと組み合わせたHoltrupの方法(W. Holtrup, Makromol, Chem. 178, 2335 (1977))によって測定した。フーリエ変換モードで1 2 0 °Cにおいて1 0 0 . 6 1 M H zで操作するBruker DPX400分光計上で、ポリマーの ^{13}C -NMR高温スペクトルを獲得した。ピーク δ (C. J. Carman, R.A. Harrington, 及びC.E. Wilkes, Macromolecules, 10, 3, 536 (1977))炭素を2 9 . 9 p p mにおける内部参照として用いた。試料を、1 2 0 °Cにおいて1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン- d_2 中に8 % (w t / v)の濃度で溶解した。9 0 °のパルス、パルス間の遅延1 5 秒、及びC P D (W A L T Z 1 6)を用いてそれぞれのスペクトルを獲得して ^1H - ^{13}C カップリングを除去した。6 0 0 0 又は9 0 0 0 H zのスペクトルウィンドウを用いて約1 5 0 0 ~ 2 0 0 0 の過渡スペクトルを3 2 Kのデータ点で保存した。スペクトルの割り当ては、Kakugo (M.Kakugo, Y.Naito, K.Mizunuma, 及びT.Miyatake, Macromolecules 15, 4, 1150 (1982))及びJ.C. Randal, Macromol. Chem. Phys., C29, 201 (1989)を参照して行った。

【0 1 3 1】

ポリマーの溶融エンタルピー (ΔH_f) は、標準法 (I S O - 1 1 3 5 7 - 3 (1 9 9 9)) にしたがって、熱流 D S C (TA-Instruments Q2000) 上での示差走査熱量測定 (D S C) によって測定した。試料ホルダーであるアルミニウム皿に5 ~ 6 m g の試料を装填し、密封した。次に、試料を雰囲気温度から2 0 0 °Cへ2 0 K / 分の加熱速度で加熱した (第1の加熱)。2 0 0 °Cにおいて5 分間の保持時間 (これによって微結晶を完全に溶融させることができた) の後、試料を2 0 K / 分の冷却速度で- 1 0 °Cに冷却し、その温度で2 分間保持した。最後に、試料を- 1 0 °Cから2 0 0 °Cへ2 0 K / 分の加熱速度で加熱した (第2の加熱)。基準線を構築した後、第2の加熱操作のピークの下側の面積を測定し、対応する I S O (1 1 3 5 7 - 3 (1 9 9 9)) にしたがって融解エンタルピー (ΔH_f) (J / g) を計算した。

【0 1 3 2】

Polymer Char, P.O. Box 176, E-46980 Paterna, スペインからの装置上で、溶媒として1, 2-ジクロロベンゼンを用いてCrystaf (登録商標) 測定を行い、関連するソフトウェアを用いてデータを処理した。特に、Crystaf (登録商標) 温度-時間曲線は、積分すると個々のピークフラクションを定量することができる。微分Crystaf (登録商標) 曲線によって短鎖分岐分布のモダリティが示される。また、用いるモノマーのタイプに応じて好適な校正曲線を用いることによって、得られるCrystaf (登録商標) 曲線を1 0 0 0 炭素原子あたりの CH_3 基に変換することもできるが、ここでは行わなかった。

【0 1 3 3】

密度 (g / c m ³) は I S O - 1 1 8 3 にしたがって測定した。ビニル基含量は、A S T M - D 6 2 4 8 - 9 8 にしたがって I R を用いて測定した。同様に、ビニリデン基のものを別に測定した。フィルムのダートドロップ衝撃値は、2 5 μm のフィルム厚さを有する記載のブローンフィルムについて、A S T M - D 1 7 0 9 : 2 0 0 5 方法 A によって測定した。摩擦係数又は滑り摩擦係数は、D I N - 5 3 3 7 5 A (1 9 8 6) にしたがって測定した。

【0 1 3 4】

曇り度は、A S T M - D 1 0 0 3 - 0 0 によって、少なくとも5 片の1 0 $\times$ 1 0 c m のフィルムについてBYK Gardener Haze Guard Plus Device上で測定した。フィルムの透明度は、A S T M - D 1 7 4 6 - 0 3 にしたがって、少なくとも5 片の1 0 $\times$ 1 0 c m のフィルムについて、校正セル7 7 . 5 によって校正したBYK Gardener Haze Guard Plus Device上で測定した。異なる角度における光沢は、A S T M - D 2 4 5 7 - 0 3 にしたがって、少なくとも5 片のフィルムについて、フィルムを固定するための真空プレート

る光沢度計上で測定した。

【0135】

モル質量分布、及び平均 M_n 、 M_w 、 M_z 、及びそれから誘導される M_w/M_n の測定は、1995年2月発行のDIN-55672-1:1995-02に記載されている方法を用いて高温ゲル透過クロマトグラフィーによって行った。言及したDIN標準規格による修正点は次の通りである：溶媒1, 2, 4-トリクロロベンゼン(TCB)；装置及び溶液の温度135℃；並びに、濃度検出器として、TCBと共に用いるのに適しているPolymerChar (Valencia, Paterna 46980, スペイン) IR-4赤外検出器。この方法の更なる詳細に関しては、本明細書において上記に更に詳細に示す方法の記載を参照されたい。与えられたMark-Houwink定数に基づく汎用較正法を適用することは、更に、較正後のクロマトグラフィー操作中に与えられた試料をスパイクするために更なる内部標準PEを用いることに関する更なる説明と共に、ASTM-6479-99からうまく且つ包括的に詳細に示唆することができる。

10

【0136】

動的粘性率測定は、貯蔵弾性率 (G') 及び損失弾性率 (G'') を複素粘性率 η^* と共に求めるために行う。測定は、Rheometrics RDA II 動的レオメーターのようなコーン&プレートレオメーター、又はAnton-Paar MCR 300 (Anton Paar GmbH, Graz/オーストリア) のような同様のダブルプレートレオメーターにおいてポリマーブレンドの動的(正弦)変形によって行う。以下に与える測定のためにAnton-Paarレオメーターモデルを用いた。まず、次のようにして測定用の試料(粒状又は粉末状形態)を調製した：2.2gの材料を秤量し、これを用いて70×40×1mmの成形用プレートに充填した。プレートをプレス内に配置し、20~30barの圧力で200℃に1分間加熱した。200℃の温度に達した後、試料を100barにおいて4分間プレスした。プレス時間の終了後、材料を室温に冷却し、プレートを成形体から取り外した。プレスしたプレートに関して、あり得る亀裂、不純物、又は異質物について視覚品質管理試験を行った。プレスした成形体から直径25mm、厚さ0.8~1mmのポリマーディスクを切り出し、動的機械分析(又は周波数掃引)測定のためにレオメーター内に導入した。

20

【0137】

Anton Paar MCR300応力制御回転レオメーター内で、周波数の関数としての弾性係数 (G')、粘性係数 (G'')、及び複素粘性率の測定を行った。装置に、プレート/プレート構造物、即ちそれぞれがそれらの間に1.000mmの標準的な間隙を有する半径24.975mmの2つの平行ディスクを装備した。この間隙に関して、~0.5mLの試料を装填し、測定温度(PEに関する標準： $T=190^\circ\text{C}$)において加熱した。溶融した試料を試験温度に5分間保持して、均一な溶融を達成した。その後、0.01及び628rad/秒の間の点を対数的に採取する装置によって周波数掃引を開始した。

30

【0138】

0.05(又は5%)の歪み振幅を用いて線形範囲の周期的変形を加えた。周波数を、628.3rad/秒(又は~100Hz)から開始して8.55rad/秒に変化させ、非常に低い周波数に関しては、増加したサンプリング速度を用いて4.631rad/秒から0.01rad/秒(又は0.00159Hz)へ試験を継続して、低周波数範囲に関してより多くの点が採取されるようにした。

40

【0139】

加えられた変形から得られる剪断応力振幅及び位相遅れを獲得し、これを用いて弾性率及び複素粘性率を周波数の関数として計算した。

周波数範囲から高周波数から低周波数へ対数的に降下する複数の点を選択し、それぞれの周波数点における結果を少なくとも2~3の振幅後に示し、安定な測定値を獲得した。

【0140】

下表における略号：

Cat. : 触媒；

T(poly) : 重合温度；

50

M_w : 重量平均モル質量 ;

M_n : 数平均モル質量 ;

M_z : z 平均モル質量 ;

M_c : 絡合臨界重量 ;

密度 : ポリマー密度 ;

生産性 : 1 時間あたり用いる触媒 1 g あたりで得られるポリマーの g 数での触媒の生産性 ;

全 CH_3 は末端基を含む 1 0 0 0 炭素あたりの CH_3 基の量である ;

L T % : $T < 80^\circ C$ におけるフラクションとして積分曲線から求めた、CRYSTAF (登録商標) から求めた低温重量フラクション (図 4 参照) 。

10

【0141】

H T % : $T > 80^\circ C$ におけるフラクションとして積分曲線から求めた、CRYSTAF (登録商標) から求めた高温重量フラクション (図 4 参照) 。

触媒系の個々の成分の製造 :

ビス (1-n-ブチル-3-メチル-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドは、Chemtura Corporation から商業的に入手できる。

【0142】

2, 6-ビス [1-(2, 4, 6-トリメチルフェニルイミノ) エチル] ピリジンを、WO-98/27124 の実施例 1 におけるようにして調製し、同様の方法で塩化鉄 (I I) と反応させて、同様に WO-98/27124 に開示されている 2, 6-ビス [1-(2, 4, 6-トリメチルフェニルイミノ) エチル] ピリジン鉄 (I I) ジクロリドを与えた。

20

【0143】

固体担体粒子上の混合触媒系の製造及び小規模重合 :

(a) 担体の予備処理 :

Grace からの噴霧乾燥シリカゲルである Sylopol XP0-2326A を、 $600^\circ C$ において 6 時間カ焼した。

【0144】

(b) 混合触媒系の製造及びバッチ重合 :

b. 1. 混合触媒 1 :

2608 mg のコンプレックス 1 及び 211 mg のコンプレックス 2 を、122 mL の MAO 中に溶解した。この溶液を、 $0^\circ C$ において、100.6 g の上記の XP02326 担体に加えた (装填量 : 60 : 4 マイクロモル / g) 。

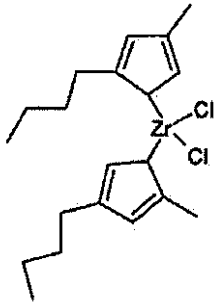
30

【0145】

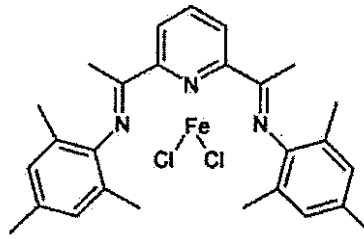
その後、触媒溶液を室温にゆっくりと加熱し、2 時間攪拌した。196 g の触媒が得られた。粉末は象牙色を有していた。コンプレックス 1 の装填量は 60 マイクロモル / g であり、コンプレックス 2 の装填量は 4 マイクロモル / g であり、A1 / (コンプレックス 1 + コンプレックス 2) の比は 90 : 1 (モル : モル) であった。

【0146】

【化 1 2】



コンプレックス 1



コンプレックス 2

10

【0 1 4 7】

1. 7 Lオートクレープ内での重合：

1. 7 Lの鋼製オートクレープに、アルゴン下70℃において、>1 mmの粒径を有する100 gのPE粉末（既に真空中80℃において8時間乾燥し、アルゴン雰囲気下で保存していた）を充填した。125 mgのトリイソブチルアルミニウム（ヘプタン中TiBAI、50 mg/mL）、2 mLのヘプタン、及び50 mgのCostelan AS100（ヘプタン中Costelan、50 mg/mL）を加えた。5分間攪拌した後に触媒を加え、触媒投与ユニットを2 mLのヘプタンですすいだ。まず、圧力を窒素によって70℃において10 barに上昇させ、次にエチレンに対する一定の比：0.1 mL/gで供給するエチレン及びヘキセンによって20 barの圧力を調節した。重合中は、エチレンに対する一定の比：0.1 mL/gで供給する更なるエチレン及びヘキセンを加えることによって、70℃において20 barの圧力を1時間一定に保持した。1時間後、圧力を解放した。オートクレープからポリマーを取り出し、ポリマー床を除去するために篩別した。

20

【0 1 4 8】

【表 1】

重合実験	触媒	触媒(mg)	ヘキセン (mL)	PE ポリマー 収量 (g)	生産性 (g/g)	IV (dL/g)	IR:ベンジル基 (1/1000C)	IR:ヘキセン (%)
1	1	168	18	155	923	3,06	0,2	4,8

30

【0 1 4 9】

b. 2. 混合触媒 2：

2620 mgのメタロセンコンプレックス1及び265 mgのコンプレックス2を、138 mLのMAO中に溶解した。この溶液を、0℃において、101 gの上記のXP02326担体に加えた（装填量：60：5マイクロモル/g）。その後、触媒溶液を室温にゆっくりと加熱し、2時間攪拌した。196 gの触媒が得られた。粉末は象牙色を有していた。コンプレックス1の装填量は60マイクロモル/gであり、コンプレックス2の装填量は4マイクロモル/gであり、Al /（コンプレックス1 + コンプレックス2）の比は90：1（モル：モル）であった。

40

【0 1 5 0】

1. 7 Lオートクレープ内での重合：

1. 7 Lの鋼製オートクレープに、アルゴン下70℃において、>1 mmの粒径を有する100 gのPE粉末（既に真空中80℃において8時間乾燥し、アルゴン雰囲気下で保存していた）を充填した。125 mgのトリイソブチルアルミニウム（ヘプタン中TiBAI、50 mg/mL）、2 mLのヘプタン、及び50 mgのCostelan AS100（ヘプタン中Costelan、50 mg/mL）を加えた。5分間攪拌した後に触媒を加え、触媒投与ユニットを2 mLのヘプタンですすいだ。まず、圧力を窒素によって70℃において10 bar

50

rに上昇させ、次にエチレンに対する一定の比：0.1 mL/gで供給するエチレン及びヘキセンによって20 barの圧力を調節した。重合中は、エチレンに対する一定の比：0.1 mL/gで供給する更なるエチレン及びヘキセンを加えることによって、70℃において20 barの圧力を1時間一定に保持した。1時間後、圧力を解放した。オートクレーブからポリマーを取り出し、ポリマー床を除去するために篩別した。

【0151】

【表2】

重合実験	触媒	触媒(mg)	ヘキセン (mL)	PE ポリマー 収量 (g)	生産性 (g/g)	IV (dL/g)	IR:ビニル基 (1/1000C)	IR:ヘキセン (%)
2	2	126	36	298	2365	2,9	0,16	4,3

10

【0152】

b. 3. 混合触媒3:

398.9 mgのコンプレックス1 (1.6 mg、25重量%トルエン溶液)を、N₂雰囲気下でガラスフラスコ内に充填し、次に29.8 mgのコンプレックス2を加え、両方のコンプレックスを17.5 mLのMAO中に溶解した。

【0153】

この溶液を、0℃において、101 gの上記のXP02326担体に加えた(装填量:65:4マイクロモル/g)。その後、触媒溶液を室温にゆっくりと加熱し、2時間攪拌した。29.5 gの触媒が得られた。粉末は象牙色を有していた。コンプレックス1の装填量は65マイクロモル/gであり、コンプレックス2の装填量は4マイクロモル/gであり、A1/(コンプレックス1+コンプレックス2)の比は85:1(モル:モル)であった。

20

【0154】

1. 7 L気相オートクレーブ内での重合:

1. 7 Lの鋼製オートクレーブに、アルゴン下70℃において、>1 mmの粒径を有する100 gのPE粉末(既に真空中80℃において8時間乾燥し、アルゴン雰囲気下で保存していた)を充填した。200 mgのイソプレニルアルミニウム(ヘプタン中IPRA、50 mg/mL)、及び50 mgのCostelan AS100(ヘプタン中Costelan、50 mg/mL)を加えた。5分間攪拌した後に触媒を加え、触媒投与ユニットを7 mLのヘプタンですすいだ。まず、アルゴン圧を70℃において10 barに上昇させ、次にエチレンに対する一定の比:0.1 mL/gで供給するエチレン及びヘキセンによって20 barの圧力を調節した。重合中は、エチレンに対する一定の比:0.1 mL/gで供給する更なるエチレン及びヘキセンを加えることによって、70℃において20 barの圧力を1時間一定に保持した。1時間後、圧力を解放した。オートクレーブからポリマーを取り出し、ポリマー床を除去するために篩別した。

30

【0155】

【表3】

40

重合実験	触媒	触媒(mg)	ヘキセン (mL)	PE ポリマー 収量 (g)	生産性 (g/g)	IV (dL/g)	IR:ビニル基 (1/1000C)	IR:ヘキセン (%)
3	3	148	22	191	1291	2,8	0,12	4,0

【0156】

3種類の混合触媒バッチによって製造された3種類のポリマーb. 1、b. 2、b. 3は全て、DSCを用いてモノマー分布において二峰性であることを示すことができた。

パイロットスケール気相重合:

単一の気相反応器内でポリマーを製造した。上記記載の混合触媒1及び2を、それぞれ

50

実験（A）及び（B）のために用いた。用いたモノマーは1-ヘキセンであった。両方の実験に関して不活性ガスとして窒素／プロパンを用いた。モル質量調整剤として水素を用いた。

【0157】

（A）触媒1は、安定な運転のための直径508mmの連続気相流動床反応器内で運転した。試料1と示す生成物が製造された。触媒収率は $>5\text{ kg/g}$ （触媒1gあたりのポリマーのkg数）であった。灰分は約 0.008 g/100 g であった。

【0158】

（B）触媒2は、安定な運転のための直径219mmの連続気相流動床反応器内で運転した。試料2と示す生成物が製造された。触媒収率は $>5\text{ kg/g}$ （触媒1gあたりのポリマーのkg数）であった。灰分は約 0.009 g/100 g であった。

【0159】

プロセスパラメータを下記に報告する。

【0160】

【表4】

実験	A	B
試料	1	2
T (°C)	85	85
P (bar)	24	24
C ₂ H ₄ (体積%)	57	64
不活性物質 (体積%)	40	35
プロパン (体積%)	35	22
C ₆ /C ₂ 供給比 (kg/kg)	0,11	0,095
水素供給速度 (L/時)	~15	~1,6
反応器産出量 (kg/時)	39	5

【0161】

造粒及びフィルム押出：

スクリュウの組合せE1Hを有するKobe LCM50押出機上でポリマー試料を造粒した。処理量は 57 kg/時 であった。ゲートの正面において 220°C の溶融温度を有するように、Kobeのゲート位置を調節した。ギャポンプの吸引圧は 2.5 bar に保持した。ローターの回転数は 500 rpm に保持した。

【0162】

2000 ppm のHostanox PAR 24FF、 1000 ppm のIrganox 1010、及び 1000 ppm のZn-ステアレートを加えてポリエチレンを安定化した。材料の特性を表1及び2に与える。表2は、加工挙動に関連するレオロジー挙動（シェアシンニング）を示す。

【0163】

フィルムブロー：

Alpine HS50Sフィルムライン（Hosokawa Alpine AG, Augsburg/ドイツ）上でのブローンフィルム押出によって、ポリマーをフィルムに押出した。

【0164】

環状ダイの直径は 120 mm であり、 2 mm のギャップ幅を有していた。Charlotte混合セクション及び 50 mm の直径を有するバリヤスクリュウを、 40 kg/時 の産出量に対応するスクリュウ速度で用いた。 190°C から 210°C への温度プロファイルを用いた。冷却はHK300ダブルリップクーラーを用いて行った。ブローアップ比は $1:2.5$ のオーダーであった。フロストラインの高さは約 250 mm であった。 $25\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを有するフィルムが得られた。フィルムの光学特性及び機械特性を表3にまとめる。本発明のポリ

エチレン組成物から製造されたフィルム中には、フルオロエラストマー添加剤は含まれていなかった。これに対して、比較例に関して用いた材料から製造されたフィルムは、通常的にフルオロエラストマー（600～800ppmのフルオロエラストマー—PPA様物質、例えばDynamar FX 5920A PPA, Dyneon GmbH, Kelsterbach/ドイツ）をブレンドしていた。

【0165】

ポリマー生成物の特性：

かくして得られた材料の特性を下表1～3に示す。比較標準試料（比較例1）として、本出願の出願人によって販売され、本発明によるポリエチレン材料を製造するために上記で用いたものと同じメタロセン触媒1を単一の触媒として単独で用いた基本的に同様の気相プロセスで製造された単峰性mLLDPE製品である商業的に入手できるLuflexen（登録商標）18P FAX m—LLDPE（Basel Polyolefine GmbH, Wesseling, ドイツから商業的に入手できる）（下記においては略して18P FAXと呼ぶ）を用いた。

【0166】

【表5】

表1：

重量%HDPE 又は%HTはCrystafによって積分曲線から $T>80^{\circ}\text{C}$ におけるフракシオンとして得た（図4参照）

試料	1	2	比較例 1
IV (dL/g)	2,01	1,95	2,09
GPC Mw (g/モル)	117306	113220	124093
GPC Mn (g/モル)	26942	32252	32027
GPC Mw/Mn	4,35	3,51	3,87
GPC Mz (g/モル)	464421	252789	258945
DSC Tm2 (°C)	121,94	123,04	118,54
DSC 第2ピーク (°C)	106	105,5	なし
ビニル二重結合 IR (1/1000C)	0,27	0,2	0,14
ブチル分岐—C ₆ IR (重量%)	7,7	7,4	6,7
MFR 2.16kg (g/10 分)	1,1	1,1	1,0
MFR 5kg (g/10 分)	2,9	3,1	2,5
MFR 10kg (g/10 分)	6,7	7,3	5,7
MFR 21.6kg (g/10 分)	20,0	21,7	16,1
密度 (g/cm ³)	0,9186	0,9202	0,9189
(%HDPE=)%HT (Crystaf>80°C)	15,4	20,1	-

【0167】

【表 6】

表 2 :

試料 1

周波数 (rad/秒)	G' (Pa)	G'' (Pa)	$ \eta^* $ (Pa·s)	d(°)	$ G^* $ (Pa)	η^*/η^0
0,01	(13,4)	95,8	9590		95,871	1
0,01847	15,6	168	9120	84,7	168,53	0,950991
0,03413	30,1	300	8830	84,3	301,34	0,920751
0,06305	60,4	529	8440	83,5	531,98	0,880083
0,1165	120	931	8060	82,7	938,76	0,840459
0,2152	229	1630	7640	82	1643,1	0,796663
0,3975	450	2850	7250	81	2883	0,755996
0,7344	870	4930	6820	80	5009,8	0,711157
1,357	1700	8500	6390	78,7	8672,9	0,666319
2,507	3390	14500	5940	76,8	14892	0,619395
4,631	6730	24000	5390	74,3	24946	0,562044
8,555	13500	39200	4840	71	41437	0,504692
15,8	26300	61700	4240	66,9	67037	0,442127
29,2	49200	92700	3590	62	104930	0,374348
53,94	86800	132000	2930	56,7	158120	0,305527
99,65	144000	178000	2300	51,1	228700	0,239833
184,1	223000	226000	1720	45,5	317410	0,179353
340,1	324000	272000	1250	40	423510	0,130344
628,3	452000	312000	874	34,6	549070	0,091137

Y

【0168】

【表 7】

比較例 1

周波数 (rad/秒)	G' (Pa)	G'' (Pa)	$ \eta^* $ (Pa·s)	d(°)	$ G^* $ (Pa)	η^*/η^0
0,01	0,322	72,1	7210	89,7	72,147	1
0,01847	1,43	134	7250	89,4	133,85	1,00554785
0,03413	0,0677	248	7280	90	248,37	1,00970874
0,06305	3,14	459	7290	89,6	459,42	1,0110957
0,1165	17,9	840	7210	88,8	840,38	1
0,2152	54,3	1550	7200	88	1549,6	0,99861304
0,3975	135	2830	7120	87,3	2831	0,98751734
0,7344	381	5150	7030	85,8	5163,8	0,97503467
1,357	1030	9240	6850	83,7	9297,7	0,95006935
2,507	2600	16300	6590	80,9	16520	0,91400832
4,631	6160	27700	6130	77,5	28408	0,85020804
8,555	14100	45900	5610	73	48032	0,77808599
15,8	29700	72500	4960	67,7	78334	0,68793343
29,2	57800	108000	4200	61,9	122640	0,58252427
53,94	103000	152000	3410	55,8	183690	0,47295423
99,65	170000	200000	2640	49,6	262890	0,36615811
184,1	260000	249000	1960	43,7	360060	0,27184466
340,1	373000	292000	1390	38,1	473680	0,19278779
628,3	510000	327000	965	32,7	606010	0,13384189

【0169】

本発明のポリマーは、m-LLDPE（比較例 1）の加工のために一般的に必要な加工助剤としてのフルオロエラストマーを用いずに加工することができる。この特徴は、ブレンド中のHDPE（%HT）成分によって達成される。

【0170】

向上した加工性は、比較例 1 と比較した本発明のポリマーのレオロジー挙動によって説明することができる。表 2 及び対応する図 1 を参照。図 1 は、本発明の材料のバッチ、及

10

20

30

40

50

び比較標準試料（単峰性m-LLDPE単独、本発明に関して用いたものと同じジルコニウム触媒）に関するSHI*値をプロットしたものである。本発明の生成物は良好な加工性を示す。周波数=0.01radにおける粘度に対する与えられた回転数におけるSHI*は、常に比較ポリマーのものよりも低い。これによって、加工における有利性が与えられる。図2において下記に更に示すVan Gurp-Palmenプロット（上記のTrinkelら、2002）においては欠陥が観察されなかったもので、この特徴はLCBの存在によるものではない。良好な加工特性は、低い回転数、特に5rad/秒より低く、表において更に1rad/秒より低い回転数における本ポリマー組成物に関する非常に大きい貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ から特に明らかである。これらは材料の弾性特性の指標であり、本発明のポリエチレンは、標準試料の優れたダートドロップ値を保持しながら5倍向上した弾性率を有する。

10

【0171】

図3は、実施例において用いた本発明の粒状ポリエチレン材料の透過電子顕微鏡（TEM）画像を示す。全ての画像において左下の角部のスケールバーによって示されているように、解像度は左から右へ増加する。左側の画像によって2~3 μm の範囲の物体を識別することができ、右側の画像は数十ナノメートル（~50nmの範囲）異なる物体を識別することができる最大の解像度である。球状の構造は観察されなかった（左側の画像）。より大きい倍率においては、結晶質の薄層が明らかであった（右側の画像）。本発明の生成物の優れた混合品質が明らかである。

【0172】

図4は、同じ試料のCrystaf（登録商標）ダイアグラムを示す。微分輪郭プロットから2つの異なる高温及び低温ピークフラクションの区別が明らかであるが、ピークの形状は溶媒効果のためにDSC分析とは異なる可能性があり、結晶化温度も同様である。2番目のグラフ（ボールオンスティックプロット）は、それに基づいて高温フラクションの質量分率を本発明にしたがって計算した積分形態である。適宜、80℃における下降は低温フラクションから高温フラクションを区切るように示された。したがって、高温フラクションに関して与えられる全ての数値は、>80℃の任意の温度に関するCrystaf曲線の積分から算出され、逆もまた同様である。

20

【0173】

表3は、比較単峰性材料と比較したポリエチレン試料1bから製造したブローンフィルムについて行った機械的及び光学的試験に関する試験結果を示す。

30

【0174】

【表 8】

表 3 :

フィルム特性	1	比較例 1 (LF 18P Fax)
厚さ (μm)	25	25
曇り度 (%)	11,1	20,5
光沢度 60° (%)	80	52
摩擦係数 μ (内部/内部, DIN 53375A(1986)による, 無次元)	0,82	2,05
ブロッキング値 70°C (内部/内部) (N)	77	70
ダートドロップ衝撃値 (DDI) (g) ASTM D1709-A	>1680	>1680
破断点引張歪み 機械/横方向 (%) ISO 527 R-D	499/524	869/933
エルメンドルフ引裂強さ 機械/横方向 (g/層) ISO 6383-2	480/760	339/461

10

20

【0175】

本発明によるポリエチレン組成物から製造されるフィルムは、DIN-53375にしたがって、1.90未満、好ましくは1.60未満、より好ましくは1.30未満、最も好ましくは1.00未満、及び/又は1.00～0.30の範囲の摩擦係数を有する。特に且つ好ましくは、本発明の材料は、フルオロエラストマーの不存在下で製造されるフィルムの摩擦係数に関するかかる低い著しい数値を得ることができる。ポリエチレン材料及び/又はそれから製造されるフィルムは、摩擦減少剤又は抗ブロッキング剤を実質的に含まず、特にフルオロエラストマー添加剤を含まないか又は実質的に含まない。ポリオレフィン加工助剤 (PPA) とも呼ばれる摩擦減少剤は、本発明の思想の範囲内においては、ブローンフィルムの摩擦係数を減少させることができる添加剤を意味する。上記で製造した比較試料は、そうでなければ不可避免的なメルトフラクチャー現象を回避するためにかかる添加剤を常に含み、このために特に $\geq 40\text{ kg/時のフィルム加工速度}$ においては比較試料の機械的及び光学的特性は更に低下する。幾つかの規制機関が少なくとも幾つかの食品、パーソナルケア/化粧品、及び医薬用途に関してかかる添加剤の存在を嫌うことを考えると、これは極めて優れた成果である。更に、特に食品用途に関して公の議論及び関心が高まっている。

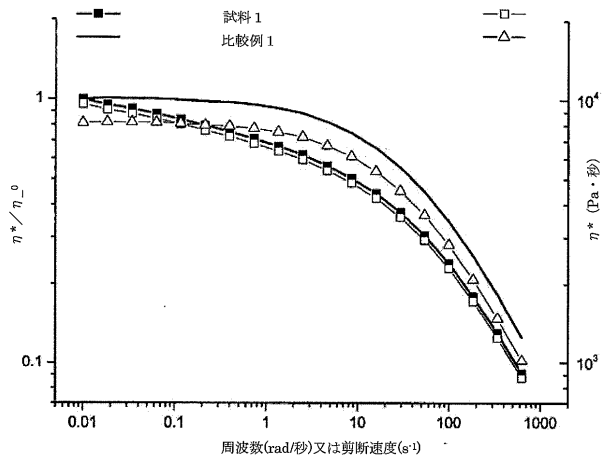
30

【0176】

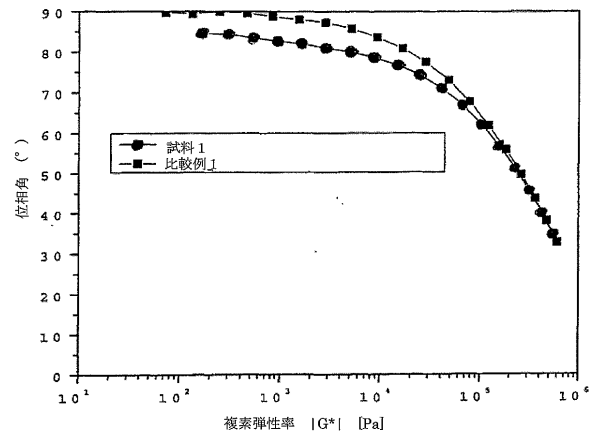
また、優れた機械的耐衝撃性を維持しながら劇的に向上した加工特性を有する本発明のポリエチレンの更に別の利益は、フルオロエラストマー添加剤は殆ど他の種類のポリオレフィン添加剤と相溶性であるが、顔料又は抗ブロッキング剤のような幾つかの材料は、ポリマー中のフルオロカーボンエラストマー加工添加剤に悪影響を与えることが知られていることである (Rudinら, 1985, J. Plast. Film Sheet I (3): 189, Fluorocarbon Elastomer Processing Aid in Film Extrusion of LLDPEs; B. Johnson及びJ. Kunde, SPE ANTEC 88 Conference Proceedings XXXIV: 1425 (1988), The Influence of Polyolefin Additives on the Performance of Fluorocarbon Elastomer Process Aids)。したがって、フルオロエラストマー添加剤の必要なしに材料の加工挙動を向上させることによって、犠牲を伴うことなく必要な他の添加剤を自由に選択することが可能になる。

40

【図 1】

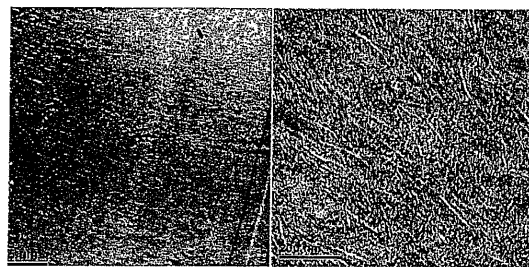


【図 2】



【図 3】

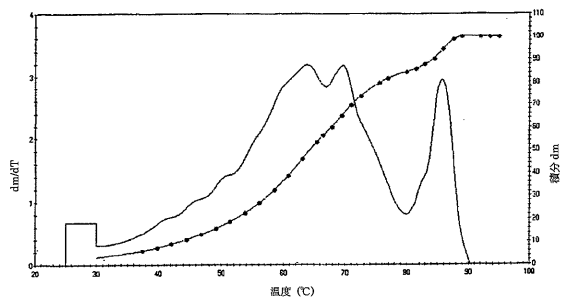
TEM : 試料 2

左 : 5 μm スケールバー

右 : 200 nm スケールバー

【図 4】

試料 1

— 微分 CRYSTAF 分布 dm/dT ●●● 積分 CRYSTAF 分布 $\int dm$ 

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/006833

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F210/16 C08F4/6592 C08F4/70		
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) 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) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/103095 A1 (BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE]; KIPKE JENNIFER [DE]; MIHAN SHAHRAM [DE];) 3 November 2005 (2005-11-03) page 1, lines 5-14 page 3, lines 27-35 page 4, lines 5-24 page 6, lines 13-14 page 7, lines 18-33 page 8, lines 6-23 page 9, lines 12-23 page 10, lines 14-18 page 41, lines 17-18 page 41, lines 33-34 tables 2,3 ----- -/-	1-34
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family 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 10 November 2009		Date of mailing of the international search report 17/11/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Queste, Sébastien

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/006833

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 657 026 B1 (KIMBERLEY BRIAN STEPHEN [GB] ET AL) 2 December 2003 (2003-12-02) page 1, lines 6-7 page 3, lines 45-65 page 4, lines 9-10 page 10, lines 1-31 page 11, lines 43-44 page 12, line 14 example 41	1-34
X	US 2002/058584 A1 (BENNETT ALISON MARGARET ANNE [US] ET AL) 16 May 2002 (2002-05-16) paragraphs [0001], [0007], [0012], [0044], [0051] - [0054], [0063], [0065] - [0069] example 3	1-25
X,P	EP 2 003 166 A1 (REPSOL YPF S A [ES]) : 17 December 2008 (2008-12-17) paragraphs [0001], [0018], [0046], [0053], [0054], [0059], [0060], [0064]	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/006833

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005103095	A1	03-11-2005	
		AR 048629 A1	10-05-2006
		AT 397629 T	15-06-2008
		AU 2005235721 A1	03-11-2005
		AU 2005235722 A1	03-11-2005
		AU 2005235755 A1	03-11-2005
		BR PI0510239 A	23-10-2007
		BR PI0510263 A	30-10-2007
		BR PI0510275 A	23-10-2007
		CA 2562289 A1	03-11-2005
		CA 2562292 A1	03-11-2005
		CA 2562925 A1	03-11-2005
		CN 1976957 A	06-06-2007
		CN 1976958 A	06-06-2007
		DE 102004020524 A1	10-11-2005
		EP 1753794 A1	21-02-2007
		EP 1753791 A1	21-02-2007
		EP 1740623 A1	10-01-2007
		WO 2005103096 A1	03-11-2005
		WO 2005103100 A1	03-11-2005
		ES 2308484 T3	01-12-2008
		JP 2007534812 T	29-11-2007
		JP 2007534813 T	29-11-2007
		JP 2007534822 T	29-11-2007
		KR 20070015408 A	02-02-2007
		KR 20070015409 A	02-02-2007
		KR 20070015410 A	02-02-2007
		US 2007255033 A1	01-11-2007
		US 2008286509 A1	20-11-2008
		US 2007213205 A1	13-09-2007
US 6657026	B1	02-12-2003	
		AT 280185 T	15-11-2004
		AU 2738599 A	27-09-1999
		CA 2323477 A1	16-09-1999
		CA 2586497 A1	16-09-1999
		CN 1299377 A	13-06-2001
		CO 5070721 A1	28-08-2001
		DE 69921304 D1	25-11-2004
		DE 69921304 T2	24-02-2005
		DZ 2740 A1	08-09-2003
		EP 1062249 A1	27-12-2000
		ES 2229683 T3	16-04-2005
		WO 9946302 A1	16-09-1999
		ID 26574 A	18-01-2001
		JP 2002506090 T	26-02-2002
		MX PA00008941 A	04-06-2002
		PT 1062249 E	31-12-2004
US 6657026	B1	US 2007078249 A1	05-04-2007
US 2002058584	A1	16-05-2002	NONE
EP 2003166	A1	17-12-2008	NONE

フロントページの続き

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

(74)代理人 100108899

弁理士 松本 謙

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(74)代理人 100114904

弁理士 小磯 貴子

(74)代理人 100129311

弁理士 新井 規之

(72)発明者 ファンティネル, ファビアナ

ドイツ国 6 0 4 8 6 フランクフルト, オームシュトラッセ 5 3

(72)発明者 マネバッハ, ゲルト

ドイツ国 5 6 2 9 4 ミュンスターマイフェルト, クリンムガッセ 8

(72)発明者 ミハン, シャーラム

ドイツ国 6 5 8 1 2 パート・ゾーデン, シラーシュトラッセ 2 5

(72)発明者 マイアー, ゲルハルドゥス

ドイツ国 6 0 3 2 0 フランクフルト, アイヒェンドルフシュトラッセ 3

(72)発明者 ヴィットリアス, イアコボス

ドイツ国 5 5 1 2 8 マイッツ, ホルンダーヴェーク 3 1

Fターム(参考) 4F071 AA15 AA17 AA18 AA81 AA82 AA84 AA87 AF15 AF16 AF23

AF28 AF30 AF32 BA01 BB06 BC01

4J100 AA02P AA03Q AA04Q AA07Q AA16Q AA19Q CA04 DA01 DA04 DA06

DA11 DA13 DA14 DA15 DA19 DA24 DA52 DA62 DA64 FA10

FA22 JA58

4J128 AA02 AB00 AC28 AC46 AD05 AF03 BA01A BA01B BB01A BB01B

BC15B BC25A CA28A EA01 EB02 EB09 EC02 FA04 FA09 GA01

GA04 GA06 GA07 GA08 GA16 GA18 GA19 GA26 GB01