

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6929879号
(P6929879)

(45) 発行日 令和3年9月1日 (2021. 9. 1)

(24) 登録日 令和3年8月13日 (2021. 8. 13)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 4/654 (2006. 01)

C O 8 F 4/654

C O 8 F 10/00 (2006. 01)

C O 8 F 10/00 5 1 0

請求項の数 10 (全 68 頁)

(21) 出願番号 特願2018-561572 (P2018-561572)
 (86) (22) 出願日 平成28年5月26日 (2016. 5. 26)
 (65) 公表番号 特表2019-516852 (P2019-516852A)
 (43) 公表日 令和1年6月20日 (2019. 6. 20)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/034431
 (87) 国際公開番号 W02017/204811
 (87) 国際公開日 平成29年11月30日 (2017. 11. 30)
 審査請求日 令和1年5月21日 (2019. 5. 21)
 (31) 優先権主張番号 62/340, 347
 (32) 優先日 平成28年5月23日 (2016. 5. 23)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 590001706
 ダブリュー・アール・グレース・アンド・
 カンパニー・コーン
 W R GRACE & CO-CONN
 アメリカ合衆国メリーランド州21044
 , コロンビア, グレース・ドライブ 75
 00

最終頁に続く

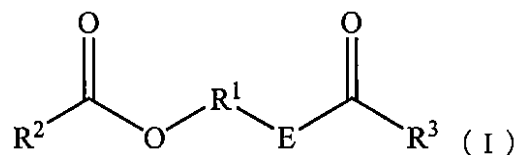
(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン触媒用の非フタレート型供与体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

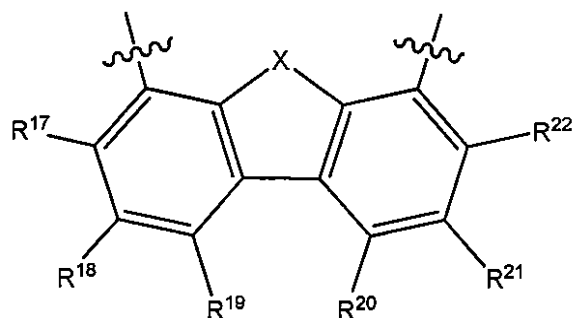
オレフィン重合に使用するための固体触媒成分であって、前記固体触媒成分は、
 チタンと、
 マグネシウムと、
 ハロゲンと、
 内部電子供与体化合物と、を含み、
 前記内部電子供与体化合物は、式 (I) :

【化 1】



で表される少なくとも 1 種の化合物であり、
 R^1 は、式：

【化 1 - 2】



10

の基であり、

E は、O、または $-N(R^4)-$ であり、

R^2 及び R^3 は、個別に、H、 OR^4 、 SR^8 、 NR^4_2 、 PR^4_2 、 $Si(R^5)_2$ 、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ヘテロシクリル、アリール又はヘテロアリールであり、

それぞれの R^4 は、個別に、H、アルキル又はアリールであり、

それぞれの R^5 は、個別に、H、 OR^4 、アルキル又はアリールであり、

R^8 は、ハロアリール、ハロヘテロアリール又はハロヘテロシクリルであり、

R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、 OR^4 、 SR^4 、 NR^4_2 、 PR^4_2 、 SiR^5_3 、アルキル、アリールであるか、又は、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} のうち隣接するいずれかの 2 つの構成部分は、共に結合して、縮合環構造を形成することができ、

20

X は、C、S、P、O 又は NR^Y であり、 R^Y は、H、アルキル、アルケニル又はアルキニルであり、

但し、

E が O である場合、 R^2 及び R^3 は、両方とも OR^4 であることはなく、

R^2 が OR^4 である場合、 R^3 は、フェニルではない、

固体触媒成分。

【請求項 2】

30

R^2 及び R^3 は、個別に、 OR^4 、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ ハロヘテロシクリル、 $C_6 \sim C_{12}$ ハロアリール又は $C_4 \sim C_{15}$ ハロヘテロアリールであり、

R^4 は、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル又は $C_6 \sim C_{12}$ アリールであり、

R^5 は、H、 OR^4 、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル又は $C_6 \sim C_{12}$ アリールである、請求項 1 に記載の固体触媒成分。

【請求項 3】

前記内部電子供与体化合物が、ビス(フラン-2-カルボン酸)ジベンゾ[b, d]フラン-4, 6-ジイル、ジヘプタン酸ジベンゾ[b, d]フラン-4, 6-ジイル、ジペンタン酸ジベンゾ[b, d]フラン-4, 6-ジイル、ビス(2-メトキシ安息香酸)ジベンゾ[b, d]フラン-4, 6-ジイル、2-メチル安息香酸[6-(2-メチルベンゾイル)オキシジベンゾフラン-4-イル]、4-エトキシ安息香酸[6-(4-エトキシベンゾイル)オキシジベンゾフラン-4-イル]、4-メトキシ安息香酸[6-(4-メトキシベンゾイル)オキシジベンゾフラン-4-イル]、安息香酸(6-ベンゾイルオキシジベンゾフラン-4-イル)、又は安息香酸[6-(シクロヘキサンカルボニルオキシ)ジベンゾフラン-4-イル]である、請求項 1 に記載の固体触媒成分。

40

【請求項 4】

前記チタンは、少なくとも 1 つのチタン-ハロゲン結合を有するチタン化合物と、ハロゲン化マグネシウム結晶格子上に担持されている前記内部電子供与体化合物と、を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

50

【請求項 5】

前記チタンは、 $TiCl_3$ 又は $TiCl_4$ を含む、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

【請求項 6】

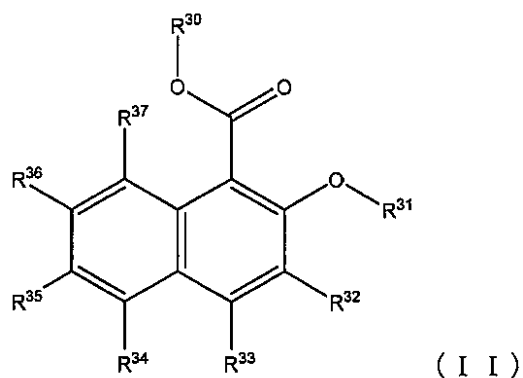
前記固体触媒成分は、カルボン酸のモノエステル又はポリエステル、エーテル、ケトン、カルボン酸基及びエーテル基を含む有機化合物、カルボン酸基及びカルボニル基を含む有機化合物、並びにカルボン酸基、エーテル基及びカルボニル基を含む有機化合物からなる群から選択される、少なくとも 1 種の二次内部供与体化合物を更に含む、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 種の二次内部供与体化合物は、

一般式 (I I) :

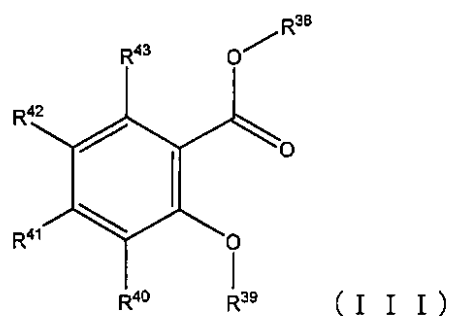
【化 5】



で表される化合物、

一般式 (I I I) :

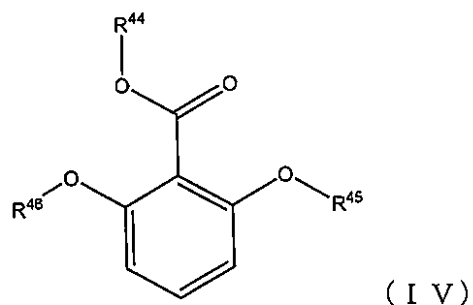
【化 6】



で表される化合物、

一般式 (I V) :

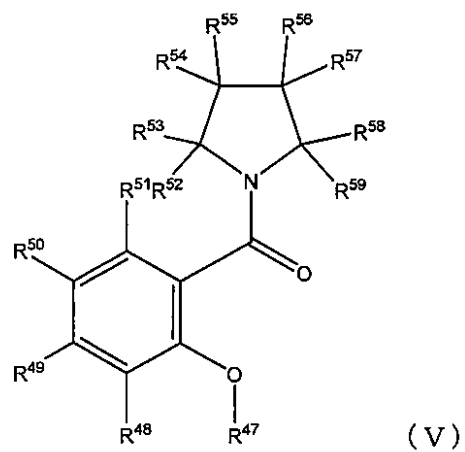
【化 7】



で表される化合物、

一般式 (V) :

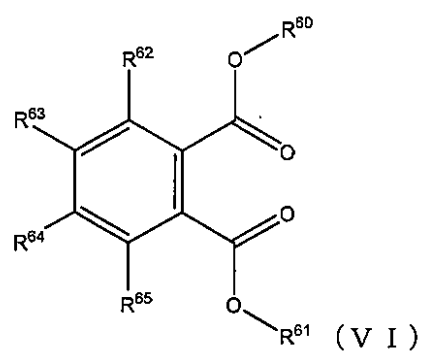
【化 8】



10

で表される化合物、
一般式 (V I) :

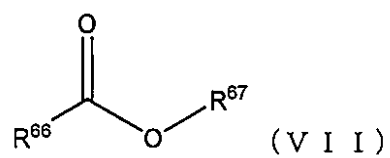
【化 9】



20

で表される化合物、
一般式 (V I I) :

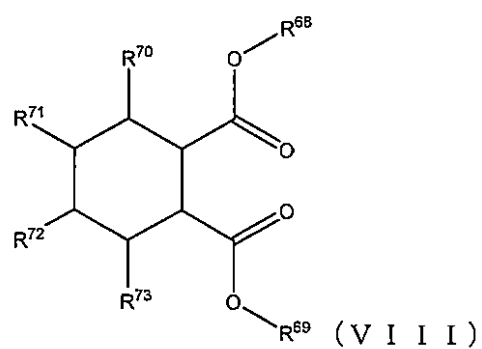
【化 1 0】



30

で表される化合物、
一般式 (V I I I) :

【化 1 1】



40

で表される化合物、及び
これらの組み合わせ

50

[式中、

R^{30} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{31} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

10

R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 及び R^{37} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{38} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

20

R^{39} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

30

R^{44} 、 R^{45} 及び R^{46} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{47} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

40

R^{48} 、 R^{49} 、 R^{50} 及び R^{51} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 及び R^{59} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基

50

を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されてよく、

R^{60} 及び R^{61} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 及び R^{65} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

10

R^{66} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{67} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

20

R^{68} 及び R^{69} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 及び R^{73} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよい] からなる群から選択される、請求項6に記載の固体触媒成分。

30

【請求項8】

オレフィン重合に使用するための触媒系であって、前記触媒系は、
請求項6又は7に記載の固体触媒成分と、
有機アルミニウム化合物と、を含む、触媒系。

【請求項9】

有機ケイ素化合物を更に含む、請求項8に記載の触媒系。

【請求項10】

オレフィンモノマーを重合又は共重合するプロセスであって、前記プロセスは、
請求項9に記載の触媒系を提供することと、
前記触媒系の存在下で前記オレフィンモノマーを重合又は共重合して、ポリマー又はコポリマーを形成することと、

40

前記ポリマー又は前記コポリマーを回収することと、を含む、プロセス。

【発明の詳細な説明】

【関連出願】

【0001】

関連出願に対する相互参照

[0001]

50

本願は、その内容が参照により本明細書に援用されている、2016年5月23日出願の米国仮特許出願第62/340347号に対する優先権を主張する。

【技術分野】

【0002】

[0002]

本技術は、全般的には、ポリオレフィン触媒に関する。本技術は、特に、内部電子供与体に関する。

【背景技術】

【0003】

[0003]

ポリオレフィンは、単純オレフィン由来のポリマーの1分類である。ポリオレフィンを製造する既知の方法は、チーグラナーナッタ型重合触媒の使用を伴う。これらの触媒は、遷移金属ハロゲン化物を用いてビニルモノマーを重合して、アイソタクチックな立体化学的配置を有するポリマーを提供する。

【0004】

[0004]

基本的に、2種類のチーグラナーナッタ触媒系は、オレフィンの重合又は共重合の通常のプロセスで使用される。第1の種類は、その最も広範な定義において、塩化ジエチルアルミニウム (DEAC) などのアルミニウム化合物と組み合わせて用いる $TiCl_3$ 系触媒成分を含み、これは $TiCl_4$ をアルキルアルミニウムで還元して得られる。アイソタクチック性の点でポリマーの適度な特性にもかかわらず、触媒は、ポリマー中に多量の触媒残渣が存在するようになる非常に低い活性を特徴とする。

【0005】

[0005]

第2の種類の触媒系は、上にチタン化合物及び内部電子供与体化合物が担持されている、二ハロゲン化マグネシウムを有する固体触媒成分を含む。アイソタクチックポリマー生成物に高い選択性を維持するためには、触媒合成中に、多様な内部電子供与体化合物を添加しなければならない。従来、ポリマーの高い結晶化度が必要とされる場合、外部供与体化合物もまた重合反応中に添加される場合がある。内部及び外部電子供与体化合物の両方が、触媒成分の必須組成物となる。

【発明の概要】

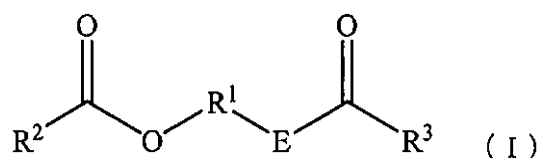
【0006】

[0006]

一態様では、オレフィン重合に使用するための固体触媒成分が提供され、固体触媒成分は、チタン、マグネシウム、ハロゲン及び内部電子供与体化合物を含む。内部電子供与体化合物は、式 (I) :

【0007】

【化1】



【0008】

で表される少なくとも1種の化合物であってもよい。

式 (I) において、 R^1 は、 O 、 $-CR^6R^7-$ 、 $-N(R^4)-$ 、 S 、 $-P(R^4)-$ 、 $-Si(R^5)_2-$ 、シクロアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロシクリレン、アリーレン又はヘテロアリーレンであってもよく、 E は、 $-CR^6R^7-$ 、 O 、 S 、 $-OS(=O)_2O-$ 、 $-OS(=O)O-$ 、 $-S(=O)O-$ 、 $-N(R^4)-$ 、 S 、 $-P(R^4)-$ 、 $-Si(R^5)_2-$ であってもよく、 R^2 及び R^3 は、別個に、 H

10

20

30

40

50

、 OR^4 、 SR^8 、 NR^4_2 、 PR^4_2 、 $\text{Si}(\text{R}^5)_2$ 、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ヘテロシクリル、アリール又はヘテロアリールであってもよく、 R^4 は、H、アルキル又はアリールであってもよく、 R^5 は、H、 OR^4 、アルキル又はアリールであってもよく、 R^6 は、H、アルキル又はシクロアルキルであってもよく、 R^7 は、H、アルキル又はシクロアルキルであってもよく、 R^8 は、ハロアリール、ハロヘテロアリール又はハロヘテロシクリルであってもよい。式(I)は、以下の条件に従ってもよい。EがOである場合、 R^2 及び R^3 は、両方とも OR^4 であることはなく； R^2 が OR^4 である場合、 R^3 は、フェニルではなく；EがOであり、 R^1 がナフチルである場合、 R^2 及び R^3 は、両方ともフェニルであることはなく。

【0009】

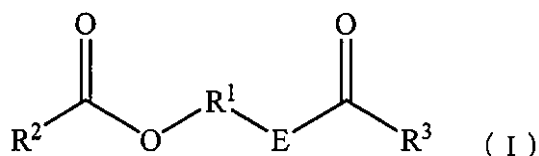
10

[0007]

別の態様では、オレフィン重合に使用するための固体触媒成分が提供され、固体触媒成分は、チタン化合物、マグネシウム化合物及び内部電子供与体化合物の反応生成物を含み、内部電子供与体化合物は、式(I)：

【0010】

【化2】



20

【0011】

で表される少なくとも1種の化合物である。

式(I)において、 R^1 は、O、 $-\text{CR}^6\text{R}^7-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)-$ 、S、 $-\text{P}(\text{R}^4)-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^5)_2-$ 、シクロアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロシクリレン、アリーレン又はヘテロアリーレンであってもよく、Eは、 CH_2 、O、S、 $-\text{OS}(=\text{O})_2\text{O}-$ 、 $-\text{OS}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})\text{O}-$ 、 NR^4 、 PR^4 又は $\text{Si}(\text{R}^{15})(\text{R}^{16})$ であってもよく、 R^2 及び R^3 は、別個に、H、 OR^4 、 SR^8 、 NR^4_2 、 PR^4_2 、 $\text{Si}(\text{R}^5)_2$ 、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ヘテロシクリル、アリール又はヘテロアリールであってもよく、 R^4 は、H、アルキル又はアリールであってもよく、 R^5 は、H、 OR^4 、アルキル又はアリールであってもよく、 R^{15} は、H、 OR^4 、アルキル又はアリールであってもよく、 R^{16} は、H、 OR^4 、アルキル又はアリールであってもよく、 R^8 は、ハロアリール、ハロヘテロアリール又はハロヘテロシクリルであってもよい。式(I)は、以下の条件に従ってもよい。EがOである場合、 R^2 及び R^3 は、両方とも OR^4 であることはなく； R^2 が OR^4 である場合、 R^3 は、フェニルではなく；EがOであり、 R^1 がナフチルである場合、 R^2 及び R^3 は、両方ともフェニルであることはなく。

30

【0012】

[0008]

別の態様では、オレフィン重合に使用するための触媒系が提供され、触媒系は、本明細書に記載されたオレフィン重合触媒のいずれかを有機アルミニウム化合物と共に含む。いくつかの実施形態では、本明細書に記載された固体触媒成分は、本明細書に記載されたように、少なくとも1種の二次内部供与体を更に含んでもよい。いくつかの実施形態では、触媒系は、有機ケイ素化合物を更に含んでもよい。

40

【0013】

[0009]

別の態様では、オレフィンモノマーを重合又は共重合するためのプロセスが提供され、プロセスは、本明細書に記載された触媒系のいずれかを提供することと、オレフィンモノマーをその触媒系の存在下で重合又は共重合して、ポリマー又はコポリマーを形成することと、ポリマー又はコポリマーを回収することと、を含む。

50

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】[0010] 実施例による、様々なトリエチルアルミニウム対シクロヘキシル（ジメトキシ）シラン比（ Al/Si ）で生成したポリマーサンプルの関数としての、ポリプロピレン非晶質含有率のC E Fグラフである。

【図2】[0011] 実施例による、様々なトリエチルアルミニウム対シクロヘキシル（ジメトキシ）シラン比（ Al/Si ）で生成したポリマーサンプルの関数としての、最大結晶性ピーク（ $T_{e1, max}$ ）におけるポリプロピレン溶出温度のC E Fグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

10

[0012]

様々な実施形態が以下に記載される。特定の実施形態が、網羅的な説明として又は本明細書で論じられる広範な態様に対する制限として意図されていないことに留意されたい。特定の実施形態と併せて記載された一態様は、その実施形態に必ずしも制限されず、任意の他の実施形態（複数可）により実践されてもよい。

【0016】

[0013]

本明細書で使用するとき、「約（about）」は、当業者によって理解され、使用される文脈に応じてある程度の幅で変化することとなる。当業者にとって明確ではない用語を使用する場合、その用語が使用される文脈が与えられると、「約」は、特定の用語のプラス又はマイナス10%までを意味することとなる。

20

【0017】

[0014]

用語「a」、「an」及び「the」並びに要素を記載する文脈において（特に下記請求項の文脈において）同様の言及は、本明細書に示されていない限り又は文脈によって明確に否定されない限り、単数及び複数の両方を表わすものと解釈される。本明細書における値の範囲の列挙は、本明細書に別途記載のない限り、その範囲内にあるそれぞれの個々の値について個別に言及する簡略な方法として機能することを単に意図し、それぞれの個々の値は、本明細書で個別に列挙されているかのように本明細書に組み込まれている。本明細書に記載されたすべての方法は、本明細書に別途記載のない限り又は文脈によって明確に否定されない限り、任意の好適な順番で行われてもよい。本明細書に提供された任意の例及びあらゆる例、又は例示的な用語（例えば、「など」）の使用は、単に実施形態をより明らかにすることを意図し、特に明記しない限り、特許請求の範囲を限定するものではない。明細書中のいかなる用語も、任意の特許請求の範囲に記載されていない要素を必須として示しているとして解釈すべきではない。

30

【0018】

[0015]

一般的に、「置換された（substituted）」は、以下で定義されるように（例えば、アルキル基）、内部に含まれた水素原子への1つ以上の結合が、非水素原子又は非炭素原子への結合により置換されたアルキル基、アルケニル基、アリール基又はエーテル基を指す。置換基はまた、炭素（複数可）又は水素（複数可）の原子に対する1つ以上の結合が、ヘテロ原子に対する二重結合又は三重結合を含む、1つ以上の結合で置換された基を含む。したがって、置換基は、別途記載のない限り、1つ以上の置換基で置換されることとなる。いくつかの実施形態では、置換基は、1、2、3、4、5又は6個の置換基により置換されている。置換基の例としては、ハロゲン（すなわち、F、Cl、Br及びI）；ヒドロキシル；アルコキシ基、アルケノキシ基、アルキノキシ基、アリールオキシ基、アラールキルオキシ基、ヘテロシクリルオキシ基及びヘテロシクリルアルコキシ基；カルボニル（オキソ）；カルボキシル；エステル；ウレタン；オキシム；ヒドロキシルアミン；アルコキシアミン；アラールコキシアミン；チオール；スルフィド；スルホキシド；スルホン；スルホニル；スルホンアミド；アミン；N-オキシド；ヒドラジン；ヒドラジド；ヒドラ

40

50

ゾン；アジド；アミド；尿素；アミジン；グアニジン；エナミン；イミド；イソシアネート；イソチオシアネート；シアネート；チオシアネート；イミン；ニトロ基；ニトリル（すなわち、C N）などが挙げられる。

【0019】

[0016]

本明細書で使用する時、「アルキル」基は、1～約20個の炭素原子、一般的には、1～12個の炭素原子、又はいくつかの実施形態では、1～8個の炭素原子を有する直鎖及び分岐鎖アルキル基を含む。本明細書で使用する時、「アルキル基」は、下記に定義されたようなシクロアルキル基を含む。アルキル基は、置換又は無置換であってもよい。アルキル基は、1回以上置換されてもよい。アルキル基は、2回以上置換されてもよい。直鎖アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基及びn-オクチル基が挙げられる。分岐鎖アルキル基の例としては、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基及び1-シクロペンチル-4-メチルペンチルが挙げられるが、これらに限定されない。代表的な置換アルキル基は、例えば、アミノ基、チオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシ基並びに／又はF基、Cl基、Br基及びI基などのハロ基により1回以上置換されてもよい。本明細書で使用する時、用語ハロアルキルは、1つ以上のハロ基を有するアルキル基である。いくつかの実施形態では、ハロアルキルは、ペルハロアルキル基を指す。

10

【0020】

[0017]

シクロアルキル基は、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、シクロヘプチル及びシクロオクチル基などの環状アルキル基であるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態では、シクロアルキル基は、3～8個の環員を有するが、他の実施形態では、環炭素原子の数は、3～5、6又は7の範囲である。シクロアルキル基は、置換又は無置換であってもよい。シクロアルキル基は、ノルボルニル基、アダマンチル基、ボルニル基、カンフェニル基、イソカンフェニル基及びカレニル基などのこれらに限定されない多環式シクロアルキル基、並びに、デカリニルなどのこれらに限定されない縮合環を更に含む。シクロアルキル基はまた、上記で定義されたように、直鎖又は分岐鎖アルキル基で置換された環を含む。代表的な置換シクロアルキル基は、モノ置換又は2回以上置換されてもよく、2, 2-；2, 3-；2, 4-；2, 5-；又は2, 6-ジ置換シクロヘキシル基又はモノ、ジ若しくはトリ置換ノルボルニル基又はシクロヘプチル基などであるが、これらに限定されず、これらは、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、チオ基、ヒドロキシ基、シアノ基及び／又はハロ基で置換されてもよい。

20

30

【0021】

[0018]

アルケニル基は、2～約20個の炭素原子を有する直鎖、分岐鎖又は環状アルキル基であり、少なくとも1つの二重結合を更に含む。いくつかの実施形態では、アルケニル基は、1～12個の炭素、一般的には1～8個の炭素原子を有する。アルケニル基は、置換又は無置換であってもよい。アルケニル基としては、中でも、例えば、ビニル基、プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、イソブテニル基、シクロヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキサジエニル基、ペンタジエニル基及びヘキサジエニル基などが挙げられる。アルケニル基は、アルキル基と同様に置換してもよい。二価のアルケニル基、すなわち、2つの結合点を有するアルケニル基としては、 $\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{C}=\text{CH}_2$ 又は $\text{C}=\text{CHCH}_3$ が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0022】

[0019]

本明細書で使用する時、「アリール」基又は「芳香族」基は、ヘテロ原子を含まない環状芳香族炭化水素である。アリール基は、単環式、二環式及び多環式の環系を含む。したがって、アリール基としては、フェニル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニ

50

レニル基、インダセニル基、フルオレニル基、フェナントレニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、ナフタセニル基、クリセニル基、ピフェニル基、アントラセニル基、インデニル基、インダニル基、ペントレニル基及びナフチル基が挙げられるが、これらに限定されない。1つ以上のアルキル基を有するアリール基はまた、アルカリール基と称され得る。いくつかの実施形態では、アリール基は、6～14個の炭素を含み、その他では基の環部分において、6～12個又は更には6～10個の炭素原子を含む。用語「アリール基」は、縮合環芳香族脂肪族環系（例えば、インダニル、テトラヒドロナフチルなど）などの縮合環を含む基を含む。アリール基は、置換又は無置換であってもよい。

【0023】

[0020]

ヘテロシクリル又はヘテロ環は、N、O及びSなどであるが、これらに限定されないヘテロ原子が1個以上である、3個以上の環員を含む単環式、二環式及び多環式環化合物を含む、芳香族及び非芳香族環化合物の両方を指す。ヘテロシクリル基の例としては、ピロリル、ピロリニル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピリジニル、ジヒドロピリジニル、ピリミジニル、ピラジニル、ピリダジニル、トリアゾリル（例えば、4H-1, 2, 4-トリアゾリル、1H-1, 2, 3-トリアゾリル、2H-1, 2, 3-トリアゾリルなど）、テトラゾリル（例えば、1H-テトラゾリル、2H-テトラゾリルなど）などであるが、これらに限定されない、1～4個の窒素原子を含む不飽和3～8員環；ピロリジニル、イミダゾリジニル、ピペリジニル、ピペラジニルなどであるが、これらに限定されない、1～4個の窒素原子を含む飽和3～8員環；インドリル、イソインドリル、インドリニル、インドリジニル、ベンゾイミダゾリル、キノリル、イソキノリル、インダゾリル、ベンゾトリアゾリルなどであるが、これらに限定されない、1～4個の窒素原子を含む、縮合不飽和ヘテロ環基；オキサゾリル、イソオキサゾリル、オキサジアゾリル（例えば、1, 2, 4-オキサジアゾリル、1, 3, 4-オキサジアゾリル、1, 2, 5-オキサジアゾリルなど）などであるが、これらに限定されない、1～2個の酸素原子及び1～3個の窒素原子を含む、不飽和3～8員環；モルホリニルなどであるが、これらに限定されない、1～2個の酸素原子及び1～3個の窒素原子を含む、飽和3～8員環；1～2個の酸素原子及び1～3個の窒素原子を含む不飽和縮合ヘテロ環基、例えば、ベンゾオキサゾリル、ベンゾオキサジアゾリル、ベンゾオキサジニル（例えば、2H-1, 4-ベンゾオキサジニルなど）；チアゾリル、イソチアゾリル、チアジアゾリル（例えば、1, 2, 3-チアジアゾリル、1, 2, 4-チアジアゾリル、1, 3, 4-チアジアゾリル、1, 2, 5-チアジアゾリルなど）などであるが、これらに限定されない、1～3個の硫黄原子及び1～3個の窒素原子を含む不飽和3～8員環；チアゾロジニルなどであるが、これらに限定されない、1～2個の硫黄原子及び1～3個の窒素原子を含む、飽和3～8員環；チエニル、ジヒドロジチイニル、ジヒドロジチオニル、テトラヒドロチオフェン、テトラヒドロチオピランなどであるが、これらに限定されない、1～2個の硫黄原子を含む、飽和及び不飽和3～8員環；1～2個の硫黄原子及び1～3個の窒素原子を含む、ベンゾチアゾリル、ベンゾチアジアゾリル、ベンゾチアジニル（例えば、2H-1, 4-ベンゾチアジニルなど）、ジヒドロベンゾチアジニル（例えば、2H-3, 4-ジヒドロベンゾチアジニルなど）などであるが、これらに限定されない、不飽和縮合ヘテロ環、フリルなどであるが、これらに限定されない、酸素原子を含む、不飽和3～8員環；ベンゾジオキサソリル（例えば、1, 3-ベンゾジオキサソイルなど）などの、1～2個の酸素原子を含む、不飽和縮合ヘテロ環；ジヒドロオキサチイニルなどであるが、これらに限定されない、1個の酸素原子及び1～2個の硫黄原子を含む、不飽和3～8員環；1, 4-オキサチアンなどの、1～2個の酸素原子及び1～2個の硫黄原子を含む、飽和3～8員環；ベンゾチエニル、ベンゾジチニルなどの、1～2個の硫黄原子を含む、不飽和縮合環、ベンゾオキサチイニルなどの、1個の酸素原子及び1～2個の酸素原子を含む不飽和縮合ヘテロ環が挙げられる。ヘテロシクリル基としてはまた、環内の1個以上のS原子が1個又は2個の酸素原子と二重結合している上記のヘテロシクリル基（スルホキシド及びスルホン）が挙げられる。例えば、ヘテロシクリル基としては、テトラヒドロチオフェンオキシド及びテトラヒドロ

10

20

30

40

50

チオフェン1, 1-ジオキシドが挙げられる。一般的なヘテロシクリル基は、5個又は6個の環員原子を含む。したがって、例えば、ヘテロシクリル基としては、モルホリニル、ピペラジニル、ピペリジニル、ピロリジニル、イミダゾリル、ピラゾリル、1, 2, 3-トリアゾリル、1, 2, 4-トリアゾリル、テトラゾリル、チオフェニル、チオモルホリニル、チオモルホリニルのS原子が1個以上のO原子に結合しているチオモルホリニル、ピロリル、ピリジニルホモピペラジニル、オキサゾリジン-2-オンイル、ピロリジン-2-オンイル、オキサゾリル、キヌクリジニル、チアゾリル、イソオキサゾリル、フラニル、ジベンジルフラニル及びテトラヒドロフラニルが挙げられる。ヘテロシクリル又はヘテロ環は、置換されてもよい。

【0024】

10

[0021]

ヘテロアリール基は、1個以上がN、O及びSなどであるが、これらに限定されないヘテロ原子である、5個以上の環員を含む芳香族環化合物である。ヘテロアリール基としては、ピロリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、ピリジニル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、チオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、フラニル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、インドリル基、アザインドリル（ピロロピリジニル）基、インダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、イミダゾピリジニル（アザベンゾイミダゾリル）基、ピラゾロピリジニル基、トリアゾロピリジニル基、ベンゾトリアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾチアジアゾリル基、イミダゾピリジニル基、イソオキサゾロピリジニル基、チアナフチル基、プリニル基、キサンチニル基、アデニニル基、グアニニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、テトラヒドロキノリニル基、キノキサリニル及びキナゾリニル基などであるが、これらに限定されない基が挙げられる。ヘテロアリール基は、インドリル基などのすべての環が芳香族である縮合環化合物を含み、2, 3-ジヒドロインドリル基などの環のうちの1つのみが芳香族である縮合環化合物を含む。語句「ヘテロアリール基」は、縮合環化合物を含むが、この語句は、アルキル基などの、環員のうちの1個に結合した他の基を有するヘテロアリール基を含まない。むしろ、そのような置換基を有するヘテロアリール基は、「置換ヘテロアリール基」と称される。代表的な置換ヘテロアリール基は、上記に挙げた置換基などの様々な置換基により1回以上置換されてもよい。

20

30

【0025】

[0022]

本明細書で使用する時、接頭辞「ハロ」は、「ハロ」接頭辞により修飾されている基に結合しているハロゲン（すなわち、F、Cl、Br又はI）を指す。例えば、ハロアリールは、ハロゲン化アリール基である。

【0026】

[0023]

本技術の化合物の範囲内で2つ以上の結合点（すなわち、二価、三価又は多価）を有する本明細書に記載された基は、接尾辞「エン」を用いて指定される。例えば、二価アルキル基は、アルキレン基であり、二価アリール基は、アリーレン基であり、二価ヘテロアリール基は、二価ヘテロアリーレン基などである。

40

【0027】

[0024]

一態様では、固体触媒成分は、チタン、マグネシウム、ハロゲン及び内部電子供与体化合物を含む。固体触媒成分では、内部電子供与体は、式（I）で表される少なくとも1種の化合物であり、以下を参照されたい。固体触媒成分、有機アルミニウム及び有機ケイ素を含むオレフィン重合触媒系もまた提供される。他の態様では、固体触媒成分を作製する方法及び触媒系が提供される。加えて、その触媒系を使用するオレフィンの重合及び共重合の方法が提供される。

【0028】

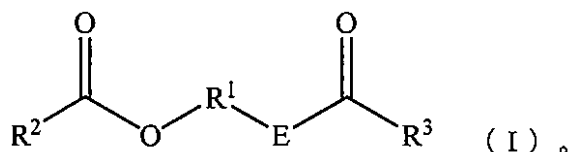
50

[0025]

一態様では、固体触媒成分は、チタン、マグネシウム、ハロゲン及び内部電子供与体化合物を含む。特に、固体触媒成分は、少なくとも1つのチタン－ハロゲン結合を有するチタン化合物及び内部電子供与体化合物を含む。チタン化合物は、 TiCl_4 又は TiCl_3 であってもよい。内部電子供与体は、式(I)で表される少なくとも1種の化合物であってもよい。

【0029】

【化3】



10

【0030】

[0026]

式(I)において、 R^1 は、 O 、 $-\text{CR}^6\text{R}^7-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)-$ 、 S 、 $-\text{P}(\text{R}^4)-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^5)_2-$ 、シクロアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロシクリレン、アリーレン又はヘテロアリーレンであってもよく、 E は、 $-\text{CR}^6\text{R}^7-$ 、 O 、 S 、 $\text{OS}(=\text{O})_2\text{O}-$ 、 $-\text{OS}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)-$ 、 S 、 $-\text{P}(\text{R}^4)-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^5)_2-$ であってもよく、 R^2 及び R^3 は、個別に、 H 、 OR^4 、 SR^8 、 NR^4_2 、 PR^4_2 、 $\text{Si}(\text{R}^5)_2$ 、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ヘテロシクリル、アリール又はヘテロアリールであってもよく、 R^4 は、 H 、アルキル又はアリールであってもよく、 R^5 は、 H 、 OR^4 、アルキル又はアリールであってもよく、 R^6 は、 H 、アルキル又はシクロアルキルであってもよく、 R^7 は、 H 、アルキル又はシクロアルキルであってもよく、 R^8 は、ハロアリール、ハロヘテロアリール又はハロヘテロシクリルであってもよい。更に、式(I)は、以下を含む条件に従ってもよい。 E が O である場合、 R^2 及び R^3 は、両方とも OR^4 であることはなく； R^2 が OR^4 である場合、 R^3 は、フェニルではなく； E が O であり、 R^1 がナフチルである場合、 R^2 及び R^3 は、両方ともフェニルであることはない。いくつかの実施形態では、 R^1 は、シクロアルキレン、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロシクリレン、アリーレン又はヘテロアリーレンであってもよい。

20

30

【0031】

[0027]

上記固体触媒成分の任意では、 R^1 は、 CH_2 、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキレン、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルキレン、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニレン、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルキニレン、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ ヘテロシクリル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ アリーレン又は $\text{C}_4 \sim \text{C}_{15}$ ヘテロアリーレンであってもよく、 E は、 CH_2 、 O 、 S 又は NR^4 であってもよく、 R^2 及び R^3 は、個別に、 OR^4 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルキニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ ヘテロシクリル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ アリール又は $\text{C}_4 \sim \text{C}_{15}$ ヘテロアリールであってもよく、 R^4 は、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル又は $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ アリールであってもよく、 R^5 は、 H 、 OR^4 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル又は $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ アリールであってもよい。上記実施形態の任意では、 R^1 は、 CH_2 、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキレン、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルキレン、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニレン、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルキニレン、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ ヘテロシクリル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ アリーレン又は $\text{C}_4 \sim \text{C}_{15}$ ヘテロアリーレンであってもよく、 E は、 CH_2 、 O 、 S 又は NR^4 であってもよく、 R^2 及び R^3 は、個別に、 OR^4 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルキニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ ハロヘテロシクリル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ ハロアリール又は $\text{C}_4 \sim \text{C}_{15}$ ハロヘテロアリールであり、 R^4 は、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル又は $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ アリールであってもよく、あるいは、 R^5 は、 H 、 OR^4 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル又は $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ アリールであってもよい。いくつか

40

50

の実施形態では、 R^1 は、ナフチレン、 $C_4 \sim C_{15}$ ジベンゾフラニレン、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキレン又は $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンであってもよい。

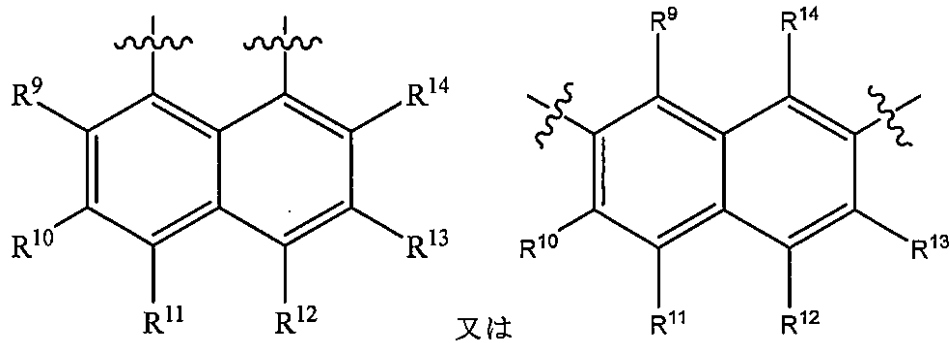
【0032】

[0028]

上記実施形態のいくつかでは、 R^1 は、式

【0033】

【化4】



10

【0034】

であり、

式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、 OR^4 、 SR^4 、 NR^4_2 、 PR^4_2 、 SiR^5_3 、アルキル、アリールであるか、又は、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} のうち隣接するいずれかの2つの構成部分は、共に結合して縮合環構造を形成してもよい。いくつかの実施形態では、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、OH、 $OC_1 \sim C_6$ アルキル、 NH_2 又は $C_1 \sim C_6$ アルキルである。

20

【0035】

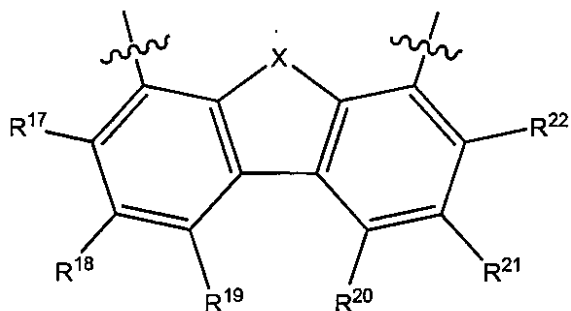
[0029]

上記実施形態のいくつかでは、 R^1 は、式

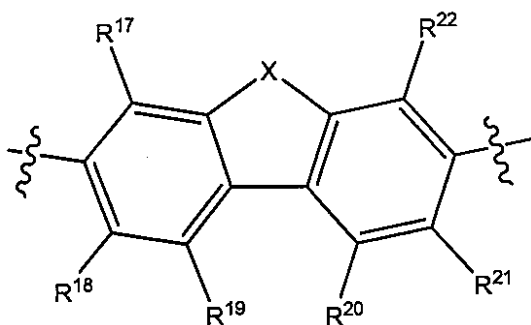
【0036】

30

【化 5】

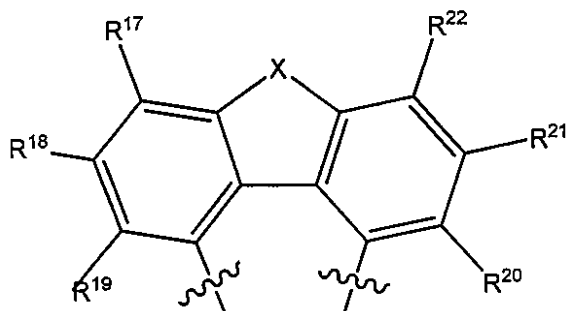


10



又は

20



【0037】

であり、

式中、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、 OR^4 、 SR^4 、 NR^4_2 、 PR^4_2 、 SiR^5_3 、アルキル、アリールであるか、又は、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} のうち隣接するいずれかの2つの構成部分は、共に結合して縮合環構造を形成することができ、Xは、C、S、P、O又は NR^Y であってもよく、 R^Y は、H、アルキル、アルケニル又はアルキニルであってもよい。いくつかの実施形態では、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、OH、 $\text{OC}_1\sim\text{C}_6$ アルキル、 NH_2 又は $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキルである。いくつかの実施形態では、Xは、C、O又は NR^Y であってもよい。いくつかの実施形態では、 R^Y は、H、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキル、 $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ アルケニル又は $\text{C}_2\sim\text{C}_6$ アルキニルであってもよく、1個以上のハロゲンにより任意に置換されていてよい。いくつかの実施形態では、Xは、O

30

40

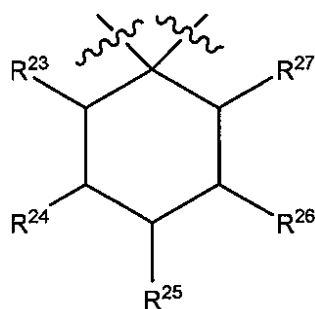
【0038】

[0030]

いくつかの実施形態では、 R^1 は、下式の基であり、

【0039】

【化 6】



【0040】

式中、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶及びR²⁷は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、OR⁴、SR⁴、NR⁴₂、PR⁴₂、SiR⁵₃、アルキル、アリールであるか、又は、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶及びR²⁷のうち隣接するいずれかの2つの構成部分は、共に結合して縮合環構造を形成してもよい。いくつかの実施形態では、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶及びR²⁷は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、OH、OC₁～C₆アルキル、NH₂又はC₁～C₆アルキルである。

【0041】

[0031]

上記実施形態の任意では、R¹は、CH(R²⁸)(R²⁹)であり、R²⁸及びR²⁹は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、OR⁴、SR⁴、NR⁴₂、PR⁴₂、SiR⁵₃、アルキル、シクロアルキル又はアリールである。いくつかの実施形態では、R²⁸及びR²⁹は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、OH、OC₁～C₆アルキル、NH₂、C₁～C₆アルキル又はC₁～C₆シクロアルキルである。

【0042】

[0032]

上記実施形態のいくつかのものは、Eは、O又はNHである。いくつかの実施形態では、Eは、Oである。

【0043】

[0033]

上記実施形態のいくつかでは、R²及びR³は、個別に、OC₁～C₆アルキル、C₁～C₆アルキル、C₂～C₆アルケニル、C₃～C₆シクロアルキル、C₃～C₆ヘテロシクリル、C₅～C₁₂アリール又はC₄～C₆ヘテロアリールであってもよい。いくつかの実施形態では、C₂～C₆アルケニルは、C₁～C₆アルキル、C₅～C₆アリール、C₅～C₆ハロアリール又はC₅～C₁₀アルカリールにより1回以上置換されてもよい。いくつかの実施形態では、C₅～C₁₂アリールは、C₁～C₆アルキル、C₅～C₆アリール、C₅～C₆ハロアリール又はC₅～C₁₀アルカリールにより1回以上置換されている。いくつかの実施形態では、R²及びR³は、個別に、C₃～C₆ハロヘテロシクリル、C₅～C₁₂ハロアリール又はC₄～C₆ハロヘテロアリールであってもよい。

【0044】

[0034]

上記実施形態のいくつかでは、R²及びR³は、個別に、OC₁～C₆アルキル、C₁～C₆アルキル、C₂～C₆アルケニル、C₃～C₆シクロアルキル、C₃～C₆ヘテロシクリル、C₅～C₁₂アリール又はC₄～C₆ヘテロアリールであってもよい。いくつかの実施形態では、R²及びR³は、個別に、C₁～C₆アルキル又はOC₁～C₆アルキルにより任意選択的に置換された、C₁～C₆アルキル、C₃～C₆シクロアルキル、C₄～C₆ヘテロアリール又はC₅～C₆アリールであってもよい。いくつかの実施形態では、R²及びR³は、同一であってもよい。

【0045】

[0035]

式 I の例示的な化合物としては、フラン-2-カルボン酸 (E)-8-((3-(4-フルオロフェニル)アクリロイル)オキシ)ナフタレン-1-イル、安息香酸 (E)-8-((3-(2-フルオロフェニル)アクリロイル)オキシ)ナフタレン-1-イル、安息香酸 (E)-8-((3-(4-フルオロフェニル)アクリロイル)オキシ)ナフタレン-1-イル、(2E, 2'E)-ビス(3-フェニルアクリル酸)ナフタレン-1, 8-ジイル、安息香酸 8-(シンナモイルオキシ)ナフタレン-1-イル、(2E, 2'E)-ビス(2-メチル-3-フェニルアクリル酸)ナフタレン-1, 8-ジイル、(2E, 2'E)-ビス(3-(p-トリル)アクリル酸)ナフタレン-1, 8-ジイル、(2E, 2'E)-ビス(3-(o-トリル)アクリル酸)ナフタレン-1, 8-ジイル、(2E, 2'E)-ビス(3-(4-フルオロフェニル)アクリル酸)ナフタレン-1, 8-ジイル、(2E, 2'E)-ビス(3-(2-フルオロフェニル)アクリル酸)ナフタレン-1, 8-ジイル、[1, 1'-ビフェニル]-2-カルボン酸 8-(シンナモイルオキシ)ナフタレン-1-イル、安息香酸 8-アセトキシナフタレン-1-イル、安息香酸 8-((シクロプロパンカルボニル)オキシ)ナフタレン-1-イル、安息香酸 8-((シクロペンタンカルボニル)オキシ)ナフタレン-1-イル、安息香酸 8-((3, 3-ジメチルブタノイル)オキシ)ナフタレン-1-イル、安息香酸 8-ベンズアミドナフタレン-1-イル、[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸 8-(シンナモイルオキシ)ナフタレン-1-イル、フラン-2-カルボン酸 (E)-8-((3-(2-フルオロフェニル)アクリロイル)オキシ)ナフタレン-1-イル、フラン-2-カルボン酸 8-((2-フルオロベンゾイル)オキシ)ナフタレン-1-イル、フラン-2-カルボン酸 8-((4-フルオロベンゾイル)オキシ)ナフタレン-1-イル、フラン-2-カルボン酸 8-(フラン-2-カルボキシアミド)ナフタレン-1-イル、炭酸=ブチル=1-ベンゾイルシクロヘキシル、2-シクロペンチル-2-((メトキシカルボニル)オキシ)-5-メチルヘキサン酸メチル、ビス(フラン-2-カルボン酸)ナフタレン-1, 8-ジイル、2-フルオロ安息香酸 8-(ベンゾイルオキシ)ナフタレン-1-イル、フラン-2-カルボン酸 8-(ベンゾイルオキシ)ナフタレン-1-イル、ビス((1, 1'-ビフェニル)-4-カルボン酸)ナフタレン-1, 8-ジイル、[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸 8-(ベンゾイルオキシ)ナフタレン-1-イル、又は [1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸 8-((シクロヘキサンカルボニル)オキシ)ナフタレン-1-イルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0046】

[0036]

式 I の他の例示的な化合物としては、ビス(フラン-2-カルボン酸)ジベンゾ [b, d] フラン-4, 6-ジイル、ジヘプタン酸ジベンゾ [b, d] フラン-4, 6-ジイル、ジペンタン酸ジベンゾ [b, d] フラン-4, 6-ジイル、ビス(2-メトキシ安息香酸)ジベンゾ [b, d] フラン-4, 6-ジイル、2-メチル安息香酸 [6-(2-メチルベンゾイル)オキシジベンゾフラン-4-イル]、4-エトキシ安息香酸 [6-(4-エトキシベンゾイル)オキシジベンゾフラン-4-イル]、4-メトキシ安息香酸 [6-(4-メトキシベンゾイル)オキシジベンゾフラン-4-イル]、安息香酸 (6-ベンゾイルオキシジベンゾフラン-4-イル)、又は安息香酸 [6-(シクロヘキサンカルボニルオキシ)ジベンゾフラン-4-イル] が挙げられるが、これらに限定されない。

【0047】

[0037]

いくつかの実施形態では、固体触媒成分は、カルボン酸のモノエステル又はポリエステル、エーテル、ケトン、カルボン酸基及びエーテル基を含む有機化合物、カルボン酸基及びカルボニル基を含む有機化合物、並びにカルボン酸基、エーテル基及びカルボニル基を含む有機化合物からなる群から選択される、少なくとも 1 種の二次内部供与体化合物を更に含んでもよい。

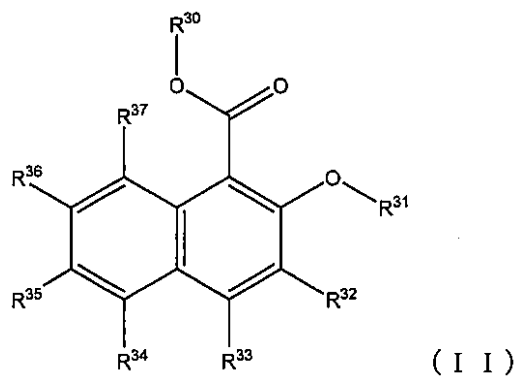
【 0 0 4 8 】

[0038]

いくつかの実施形態では、二次内部供与体化合物は、
一般式 (I I) :

【 0 0 4 9 】

【化 7】



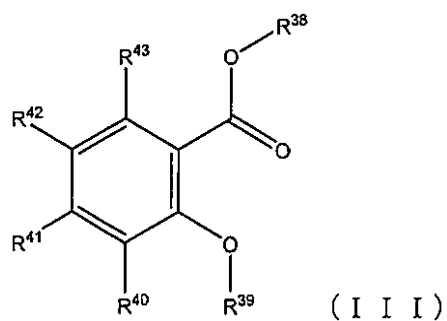
10

【 0 0 5 0 】

で表される化合物、
一般式 (I I I) :

【 0 0 5 1 】

【化 8】



20

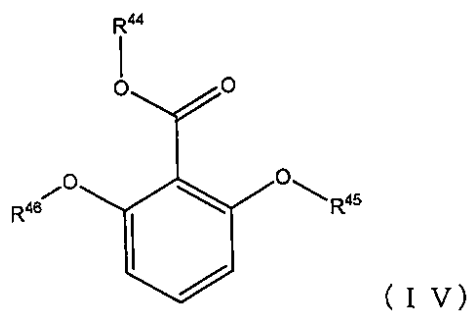
30

【 0 0 5 2 】

で表される化合物、
一般式 (I V) :

【 0 0 5 3 】

【化 9】



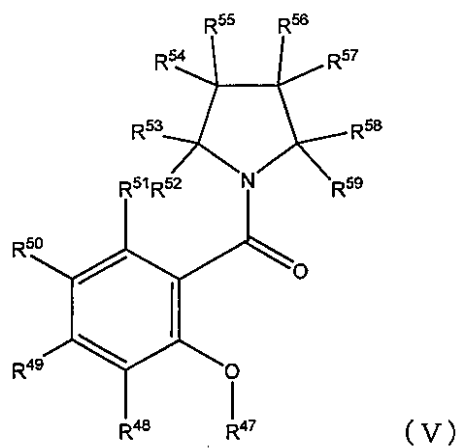
40

【 0 0 5 4 】

で表される化合物、
一般式 (V) :

【 0 0 5 5 】

【化 1 0】



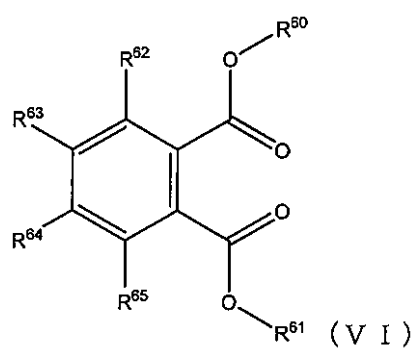
10

【 0 0 5 6】

で表される化合物、
一般式 (V I) :

【 0 0 5 7】

【化 1 1】



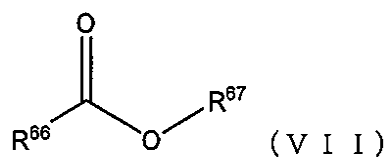
20

【 0 0 5 8】

で表される化合物、
一般式 (V I I) :

【 0 0 5 9】

【化 1 2】



30

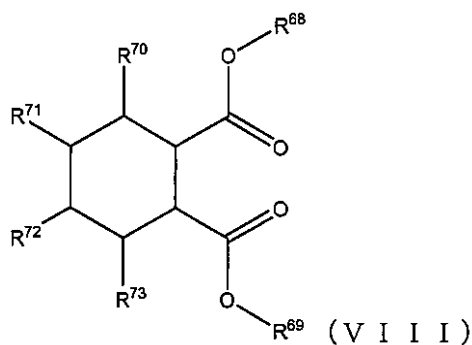
【 0 0 6 0】

で表される化合物、
一般式 (V I I I) :

【 0 0 6 1】

40

【化 1 3】



【0062】

で表される化合物、及び

これらの組み合わせからなる群から選択されてもよい

[式中、 R^{30} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択されてもよく、ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{31} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択されてもよく、ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 及び R^{37} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択されてもよく、ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{38} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択されてもよく、ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{39} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択されてもよく、ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択されてもよく、ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{44} 、 R^{45} 及び R^{46} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択されてもよく、ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{47} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択されてもよく、ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

10

20

30

40

50

CH₂ - 基の代わりに -O - 基、-NH - 基若しくは -S - 基、又は -C = 基の代わりに -N = 基を任意に含んでよく、ヒドロカルビル基は、1 つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{4 8}、R^{4 9}、R^{5 0} 及び R^{5 1} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の C₁ ~ C_{2 2} ヒドロカルビル基からなる群から選択されてもよく、ヒドロカルビル基は、-CH₂ - 基の代わりに -O - 基、-NH - 基若しくは -S - 基、又は -C = 基の代わりに -N = 基を任意に含んでよく、ヒドロカルビル基は、1 つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{5 2}、R^{5 3}、R^{5 4}、R^{5 5}、R^{5 6}、R^{5 7}、R^{5 8} 及び R^{5 9} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の C₁ ~ C_{2 2} ヒドロカルビル基からなる群から選択されてもよく、ヒドロカルビル基は、-CH₂ - 基の代わりに -O - 基、-NH - 基若しくは -S - 基、又は -C = 基の代わりに -N = 基を任意に含んでよく、ヒドロカルビル基は、1 つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

10

R^{6 0} 及び R^{6 1} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の C₁ ~ C_{2 2} ヒドロカルビル基からなる群から選択されてもよく、ヒドロカルビル基は、-CH₂ - 基の代わりに -O - 基、-NH - 基若しくは -S - 基、又は -C = 基の代わりに -N = 基を任意に含んでよく、ヒドロカルビル基は、1 つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{6 2}、R^{6 3}、R^{6 4} 及び R^{6 5} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の C₁ ~ C_{2 2} ヒドロカルビル基からなる群から選択されてもよく、ヒドロカルビル基は、-CH₂ - 基の代わりに -O - 基、-NH - 基若しくは -S - 基、又は -C = 基の代わりに -N = 基を任意に含んでよく、ヒドロカルビル基は、1 つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

20

R^{6 6} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の C₁ ~ C_{2 2} ヒドロカルビル基からなる群から選択されてもよく、ヒドロカルビル基は、-CH₂ - 基の代わりに -O - 基、-NH - 基若しくは -S - 基、又は -C = 基の代わりに -N = 基を任意に含んでよく、ヒドロカルビル基は、1 つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{6 7} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の C₁ ~ C_{2 2} ヒドロカルビル基からなる群から選択されてもよく、ヒドロカルビル基は、-CH₂ - 基の代わりに -O - 基、-NH - 基若しくは -S - 基、又は -C = 基の代わりに -N = 基を任意に含んでよく、ヒドロカルビル基は、1 つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

30

R^{6 8} 及び R^{6 9} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の C₁ ~ C_{2 2} ヒドロカルビル基からなる群から選択されてもよく、ヒドロカルビル基は、-CH₂ - 基の代わりに -O - 基、-NH - 基若しくは -S - 基、又は -C = 基の代わりに -N = 基を任意に含んでよく、ヒドロカルビル基は、1 つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{7 0}、R^{7 1}、R^{7 2} 及び R^{7 3} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の C₁ ~ C_{2 2} ヒドロカルビル基からなる群から選択されてもよく、ヒドロカルビル基は、-CH₂ - 基の代わりに -O - 基、-NH - 基若しくは -S - 基、又は -C = 基の代わりに -N = 基を任意に含んでよく、ヒドロカルビル基は、1 つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよい」。

40

【0063】

[0039]

内部電子供与体化合物の使用は、高い／改善された触媒活性、高い／改善された水素応答、ポリマー分画値及び^{1 3}C NMR 分析により測定された所望の／制御可能な結晶性、並びに溶融流量指標及び高温サイズ排除クロマトグラフィー (HSEC) によって測定される所望の／制御可能な分子量などの、結果得られた触媒の改善された性能特性に寄与

50

[0044]

一実施形態では、固体触媒成分は、式（I）の少なくとも1種の内部電子供与体化合物を含むが、他の内部電子供与体を含まない。別の実施形態では、固体触媒成分は、式（I）の少なくとも1種の内部電子供与体に加えて、他の内部電子供与体を含む。例えば、固体触媒成分を調製するとき、他の内部電子供与体は、式（I）の少なくとも1種の内部電子供与体に加えて、使用／添加してもよい。

【0069】

[0045]

他の内部電子供与体の例としては、有機酸エステルなどの酸素含有電子供与体が挙げられる。具体例としては、エチルマロン酸ジエチル、プロピルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジエチル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ-2-エチルヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ-2-イソノニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジプロピル、コハク酸ジイソプロピル、コハク酸ジブチル、コハク酸ジイソブチル、コハク酸ジオクチル、コハク酸ジイソノニル、及び9, 9-ビス（メトキシメチル）フッ素（9, 9-bis(methoxymethyl)fluorine）、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパンなどのジエテル化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0070】

[0046]

内部電子供与体化合物は、単独で又は組み合わせて用いてもよい。内部電子供与体化合物を用いる場合、それらを直接的に出発物質として使用する必要はなく、固体触媒成分を調製する過程で電子供与体に変換可能な化合物を、出発物質として使用することもできる。

【0071】

[0047]

これにより、別の態様では、固体触媒成分は、マグネシウム化合物及びチタン化合物を式（I）の少なくとも1種の内部電子供与体化合物と接触させることにより作製してもよい。

【0072】

[0048]

一実施形態では、固体触媒成分は、マグネシウム化合物及びチタン化合物を式（I）の少なくとも1種の内部電子供与体化合物の存在下で接触させることにより作製される。別の実施形態では、固体触媒成分は、任意選択的にチタン化合物を有し、任意選択的に式（I）の少なくとも1種の内部電子供与体化合物を有するマグネシウム系触媒担体／触媒結晶格子を形成し、このマグネシウム系触媒担体／触媒結晶格子をチタン化合物及び内部電子供与体化合物と接触させることにより作製される。更に別の実施形態では、固体触媒成分は、マグネシウム系触媒担体／触媒結晶格子をチタン化合物と接触させて混合物を形成し、次いでその混合物を式（I）の少なくとも1種の内部電子供与体化合物と接触させることにより作製される。更にまた別の実施形態では、固体触媒成分は、マグネシウム系触媒担体／触媒結晶格子をチタン化合物と接触させて混合物を形成し、次いでその混合物を式（I）の少なくとも1種の内部電子供与体化合物と再び接触させることにより作製される。このような式（I）の少なくとも1種の内部電子供与体化合物との繰り返しの接触は、1

回、2回、3回、4回又はそれ以上、連続的に、あるいは式(I)の少なくとも1種の内部電子供与体化合物の追加投与を伴う接触の間に他の行為を実施しつつ行うことができる。

【0073】

[0049]

一般的に、マグネシウム系触媒担体／触媒結晶格子は、有機エポキシ化合物、有機リン化合物及び任意選択の不活性希釈剤を含む溶媒混合物に、マグネシウム化合物を溶解して均一溶液を形成することにより作製される。

【0074】

[0050]

有機エポキシ化合物は、少なくとも1つのエポキシ基を有する化合物をモノマー、ダイマー、オリゴマー及びポリマーの形態で含む。エポキシ化合物の例としては、脂肪族エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、芳香族エポキシ化合物などが挙げられるが、これらに限定されない。脂肪族エポキシ化合物の例としては、ハロゲン化脂肪族エポキシ化合物、ケト基を有する脂肪族エポキシ化合物、エーテル結合を有する脂肪族エポキシ化合物、エステル結合を有する脂肪族エポキシ化合物、3級アミノ基を有する脂肪族エポキシ化合物又はシアノ基を有する脂肪族エポキシ化合物などが挙げられるが、これらに限定されない。脂環式エポキシ化合物の例としては、ハロゲン化脂環式エポキシ化合物、ケト基を有する脂環式エポキシ化合物、エーテル結合を有する脂環式エポキシ化合物、エステル結合を有する脂環式エポキシ化合物、3級アミノ基を有する脂環式エポキシ化合物又はシアノ基を有する脂環式エポキシ化合物などが挙げられるが、これらに限定されない。芳香族エポキシ化合物の例としては、ハロゲン化芳香族エポキシ化合物、ケト基を有する芳香族エポキシ化合物、エーテル結合を有する芳香族エポキシ化合物、エステル結合を有する芳香族エポキシ化合物、3級アミノ基を有する芳香族エポキシ化合物又はシアノ基を有する芳香族エポキシ化合物などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0075】

[0051]

エポキシ化合物の具体例としては、エピフルオロヒドリン、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、ヘキサフルオロプロピレンオキシド、1, 2-エポキシ-4-フルオロブタン、1-(2, 3-エポキシプロピル)-4-フルオロベンゼン、1-(3, 4-エポキシブチル)-2-フルオロベンゼン、エポキシプロピル-4-クロロベンゼン、1-(3, 4-エポキシブチル)-3-クロロベンゼンなどが挙げられるが、これらに限定されない。ハロゲン化脂環式エポキシ化合物の具体例としては、4-フルオロ-1, 2-シクロヘキセンオキシド、6-クロロ-2, 3-エポキシビシクロ[2, 2, 1]ヘプタンなどが挙げられる。ハロゲン化芳香族エポキシ化合物の具体例としては、4-フルオロスチレンオキシド、1-(1, 2-エポキシプロピル)-3-トリフルオロベンゼンなどが挙げられる。

【0076】

[0052]

有機リン化合物としては、オルトリン酸及びホスホン酸のヒドロカルビルエステル及びハロヒドロカルビルエステルが挙げられてもよいが、これらに限定されない。具体的な例としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリブチル及び亜リン酸トリフェニルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0077】

[0053]

マグネシウム化合物を十分溶解させるために、不活性希釈剤が、溶媒混合物に追加されてもよい。不活性希釈剤は、それがマグネシウム化合物の溶解を容易にすることができる限り、一般的には芳香族炭化水素又はアルカンであり得る。芳香族炭化水素の例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベン

10

20

30

40

50

ゼン、クロトルエン及びそれらの誘導体を含むが、これらに限定されない。アルカンの例としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタンなどの約3～約30個の炭素有する、直鎖、分岐鎖又は環状のアルカンが挙げられる。これらの不活性希釈剤は、単独で又は組み合わせて使用されてもよい。

【0078】

[0054]

実施例による固体触媒成分を作製する実施形態では、マグネシウム系触媒担体／触媒結晶格子は、液体四ハロゲン化チタンなどのチタン化合物と混合されて、補助沈殿剤の任意選択的な存在下で固体沈殿物を形成する。補助沈殿剤は、固体の沈殿の前、間又は後に添加して、固体上に装荷されてもよい。

10

【0079】

[0055]

補助沈殿剤は、カルボン酸、カルボン酸無水物、エーテル、ケトン又はこれらの混合物を含んでもよい。具体的な例としては、無水酢酸、無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、酢酸、プロピオン酸、酪酸、アクリル酸、メタクリル酸、アセトン、メチルエチルケトン、ベンゾフェノン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル及びジペンチルエーテルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0080】

[0056]

固体沈殿のプロセスは、3つの方法のうちの少なくとも1つによって実施してもよい。1つの方法は、液体四ハロゲン化チタンなどのチタン化合物を、マグネシウム系触媒担体／触媒結晶格子と-40℃～約0℃の温度で混合し、温度を約60℃～約100℃までなど、約30℃～約120℃までゆっくりと上昇させながら、固形物を沈殿させることを含む。第2の方法は、チタン化合物をマグネシウム系触媒担体／触媒結晶格子に低温又は室温で滴下して添加し、固形物をすぐに沈殿させることを伴う。第3の方法では、第1のチタン化合物をマグネシウム系触媒担体／触媒結晶格子に滴下して添加し、第2のチタン化合物をこのマグネシウム系触媒担体／触媒結晶格子と混合することを含む。これらの方法では、内部電子供与体化合物は、望ましくは、反応系内に存在してもよい。式(I)の少なくとも1種の内部電子供与体化合物は、マグネシウム系触媒担体／触媒結晶格子が得られた後、又は固体沈殿物が形成された後のいずれかで、添加してもよい。

20

30

【0081】

[0057]

いくつかの実施形態では、固体触媒成分は、粒状かつ／又は球状であってもよい。いくつかの実施形態では、固体触媒成分は、粒状であってもよい。いくつかの実施形態では、固体触媒成分は、球状であってもよい。

【0082】

[0058]

一実施形態では、固体触媒成分を形成するとき、界面活性剤を使用してもよい。界面活性剤は、固体触媒成分及び触媒系の有益な特性の多くに寄与することができる。界面活性剤の一般的な例としては、ポリアクリレート、ポリメタクリレート及びポリアルキルメタクリレートなどのポリマー界面活性剤が挙げられる。ポリアルキルメタクリレートは、少なくとも2種の異なるメタクリレートモノマー、少なくとも3種の異なるメタクリレートモノマーなどの1種以上のメタクリレートモノマーを含んでもよいポリマーである。更に、アクリレートポリマー及びメタクリレートポリマーは、ポリマー界面活性剤が少なくとも約40重量%のアクリレートモノマー及びメタクリレートモノマーを含む限り、アクリレートモノマー及びメタクリレートモノマー以外のモノマーを含んでもよい。

40

【0083】

[0059]

一実施形態では、非イオン性界面活性剤及び／又はアニオン性界面活性剤を使用しても

50

よい。非イオン性界面活性剤及び／又はアニオン界面活性剤の例としては、リン酸エステル、スルホン酸アルキル、スルホン酸アリール、スルホン酸アルキルアリール、スルホン酸直鎖アルキルベンゼン、アルキルフェノール、エトキシ化アルコール、カルボン酸エステル、脂肪族アルコール、脂肪族エステル、脂肪族アルデヒド、脂肪族ケトン、脂肪酸亜硝酸塩、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、無水コハク酸、無水フタル酸、ロジン、テルペン又はフェノールなどが挙げられるが、これらに限定されない。実際に、多くの無水物界面活性剤が効果的である。いくつかの場合では、無水界面活性剤が存在しないと、微細な触媒担体粒子が形成され、一方では、無水界面活性剤を過剰使用すると、針状物と呼ばれることもあるストロー形状の物質が形成される。

【0084】

10

[0060]

固体触媒前駆体は、下記の方法により形成することができる。トルエンなどの溶媒中、マグネシウム及びチタンを含む溶液は、 $TiCl_4$ などのハロゲン化剤をマグネシウム系溶液に $-25^{\circ}C$ などの比較的低温で、約 $0^{\circ}C$ になるまで添加した後に現れる。次いで、油相が形成され、この油相は、約 $40^{\circ}C$ まで安定な炭化水素相内に分散されてもよい。結果得られたマグネシウム材料は、この時点で半固形となり、粒子形態は、この時決定される。半固体は、約 $40^{\circ}C$ ～約 $80^{\circ}C$ で固体に転換する。

【0085】

[0061]

均一な固体粒子を得ることを容易にするために、沈殿のプロセスは、ゆっくりと実施してもよい。ハロゲン化チタンを低温又は室温で滴下して添加する第2の方法が適用される時、プロセスは、約1時間～約6時間の期間をかけて行ってもよい。温度をゆっくりと上昇させる第1の方法が適用されるとき、昇温速度は、1時間当たり約 $4^{\circ}C$ ～約 $125^{\circ}C$ とすることができる。

20

【0086】

[0062]

固体沈殿物は、混合物から最初に分離される。このようにして得られた固体沈殿物は、種々の錯体及び副生成物が混入する場合があるため、更なる処理が場合により必要であってもよい。一実施形態では、固体沈殿物は、チタン化合物で処理し、固体沈殿物から副生成物を実質的に除去する。

30

【0087】

[0063]

固体沈殿物は、不活性希釈剤で洗浄し、次いでチタン化合物又はチタン化合物と不活性希釈剤との混合物で処理してもよい。この処理で使用されるチタン化合物は、固体沈殿物の形成に使用されるチタン化合物と同一であってもよい。使用されるチタン化合物の量は、担体中のマグネシウム化合物1モル当たり、約2～約15モルなどの約1～約20モルである。処理温度は、約 $60^{\circ}C$ ～約 $100^{\circ}C$ などの約 $50^{\circ}C$ ～約 $150^{\circ}C$ である。固体沈殿物を処理するために四ハロゲン化チタンと不活性希釈剤との混合物を使用する場合、処理溶液中の四ハロゲン化チタンの体積％は、約10％～約100％であり、残りは、不活性希釈剤である。

40

【0088】

[0064]

処理済みの固体は、不活性希釈剤で更に洗浄し、無効なチタン化合物及び他の副生成物を除去してもよい。本明細書で使用される不活性希釈剤は、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン及び他の炭化水素であってもよい。

【0089】

[0065]

チタン化合物及び任意選択的に不活性希釈剤で固体沈殿物を処理することによって、固体沈殿物中の副生成物は、固体沈殿物から除去されてもよい。一実施形態では、固体沈殿

50

物は、およそ2回以上かつ5回以下、チタン化合物及び任意選択的に不活性希釈剤で処理される。

【0090】

[0066]

不活性希釈剤で固体沈殿物を処理することによって、固体沈殿物中の遊離チタン化合物は、固体沈殿物から除去されてもよい。その結果、得られた固体沈殿物は、遊離チタン化合物を実質的に含有しない。一実施形態では、ろ液のチタン含有量が約100 ppm以下になるまで、固体沈殿物は、不活性希釈剤で繰り返し処理される。別の実施形態では、ろ液のチタン含有量が約50 ppm以下になるまで、固体沈殿物は、不活性希釈剤で繰り返し処理される。更に別の実施形態では、ろ液のチタン含有量が約10 ppm以下になるまで、固体沈殿物は、不活性希釈剤で処理される。一実施形態では、固体沈殿物は、およそ3回以上かつ7回以下、不活性希釈剤で処理される。

10

【0091】

[0067]

一実施形態では、固体触媒成分は、約0.5～約6.0重量%のチタンと、約10～約25重量%のマグネシウムと、約40～約70重量%のハロゲンと、約1から約50重量%の式(I)の少なくとも1種の内部電子供与体化合物と、任意選択的に、約0～約15重量%の不活性希釈剤と、を含む。別の実施形態では、固体触媒成分は、式(I)の内部電子供与体化合物のうちの少なくとも1種を約2～約25重量%で含む。更に別の実施形態では、固体触媒成分は、式(I)の内部電子供与体化合物のうちの少なくとも1種を約5～約20重量%で含む。

20

【0092】

[0068]

固体触媒成分の調製に使用される成分の量は、調製の方法に応じて変化してもよい。一実施形態では、固体触媒成分の作製に使用されるマグネシウム化合物1モル当たり、約0.01～約5モルの式(I)の内部電子供与体化合物の少なくとも1種及び約0.01～約500モルのチタン化合物が使用される。別の実施形態では、固体触媒成分の作製に使用されるマグネシウム化合物1モル当たり、約0.05～約2モルの式(I)の内部電子供与体化合物のうちの少なくとも1種及び約0.05～約300モルのチタン化合物が使用される。

30

【0093】

[0069]

一実施形態では、固体触媒成分において、ハロゲン／チタンの原子比は、約4～約200であり、内部電子供与体／チタンのモル比は、約0.01～約10であり、マグネシウム／チタンの原子比は、約1～約100である。別の実施形態では、固体触媒成分において、ハロゲン／チタンの原子比は、約5～約100であり、内部電子供与体／チタンのモル比は、約0.2～約6であり、マグネシウム／チタンの原子比は、約2～約50である。

【0094】

[0070]

得られた固体触媒成分は、概して、市販のハロゲン化マグネシウムよりも小さい結晶サイズのハロゲン化マグネシウムを含み、通常、約10～約1,000 m²/g又は約100～約800 m²/gの比重面積などの、少なくとも約5 m²/gの比表面積を有する。表面積は、B. E. T. 法に従って測定してもよい。上記の成分が一体化されて、固体触媒成分の一体構造を形成しているため、固体触媒成分の組成物は、例えば、ヘキサンなどによる洗浄によって実質的に変化しない。

40

【0095】

[0071]

固体触媒成分は、例えば、ケイ素化合物、アルミニウム化合物などの無機化合物又は有機化合物で希釈した後に用いてもよい。

50

【0096】

[0072]

触媒系は、固形触媒成分に加えて、少なくとも1種の有機アルミニウム化合物を含んでもよい。分子内に少なくとも1つのアルミニウム-炭素結合を有する化合物は、有機アルミニウム化合物として用いてもよい。有機アルミニウム化合物としては、下記化学式（I I I）の化合物が挙げられる。 AlR_nX_{3-n} （I I I）。式（I I I）において、Rは、独立して、通常1～約20個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、Xは、ハロゲン原子を表し、nは、0より大きく、（3を含む）最大3までを含む。

【0097】

[0073]

式（I I I）によって表わされる有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム及びトリヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；塩化ジエチルアルミニウム、塩化ジブチルアルミニウム及び臭化ジエチルアルミニウムなどのハロゲン化ジアルキルアルミニウム；セスキ塩化エチルアルミニウム、セスキ塩化ブチルアルミニウム及びセスキ臭化エチルアルミニウムなどのセスキハロゲン化アルキルアルミニウム；二塩化エチルアルミニウム、二塩化プロピルアルミニウム及び二臭化ブチルアルミニウムなどの二ハロゲン化アルキルアルミニウム；水素化ジエチルアルミニウム及び水素化ジブチルアルミニウムなどの水素化ジアルキルアルミニウム；並びに二水素化エチルアルミニウム及び二水素化プロピルアルミニウムなどの、その他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウムが挙げられるが、これらに限定されない。

【0098】

[0074]

有機アルミニウム化合物は、触媒系において、（固体触媒成分からの）アルミニウムの、チタンに対するモル比が約5～約1,000である量で使用される。別の実施形態では、触媒系内のアルミニウムのチタンに対するモル比は、約10～約700である。更に別の実施形態では、触媒系内のアルミニウムのチタンに対するモル比は、約25～約400である。

【0099】

[0075]

触媒系は、固形触媒成分に加えて、少なくとも1種の有機ケイ素化合物を含んでもよい。この有機ケイ素化合物は、場合により外部電子供与体と称する。有機ケイ素化合物は、少なくとも1つの水素配位子（炭化水素基）を有するケイ素を含む。炭化水素基の一般的な例としては、アルキル基、シクロアルキル基、（シクロアルキル）メチレン基、アルケン基及び芳香族基などが挙げられる。

【0100】

[0076]

有機ケイ素化合物は、オレフィン重合用のチーグラ-ナッタ型触媒系の一成分として機能する外部電子供与体として用いられるとき、制御可能な分子量分布及び制御可能な結晶化度を有し、その一方で触媒活性に関して高性能を保持するポリマー（少なくともその一部がポリオレフィンである）を得る能力に寄与する。

【0101】

[0077]

有機ケイ素化合物は、触媒系において、有機アルミニウム化合物の、有機ケイ素化合物に対するモル比が約1～約200となる量で用いられる。いくつかの実施形態では、有機アルミニウム化合物の、有機ケイ素化合物に対するモル比は、約1～約100である。いくつかの実施形態では、有機アルミニウム化合物の、有機ケイ素化合物に対するモル比は、約2～約90である。いくつかの実施形態では、有機アルミニウム化合物の、有機ケイ素化合物に対するモル比は、約5～約70である。いくつかの実施形態では、有機アルミニウム化合物の、有機ケイ素化合物に対するモル比は、約1～約60である。更に別の実

施形態では、有機アルミニウム化合物の、有機ケイ素化合物に対するモル比は、約7～約35である。

【0102】

[0078]

一実施形態では、有機ケイ素化合物は、化学式(IV)： $R_n Si(OR')_{4-n}$ (IV)によって表され、式中、それぞれのR及びR'は、独立して、炭化水素基を表し、nは、0から4未満である。

【0103】

[0079]

式(IV)の有機ケイ素化合物の具体例としては、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジエトキシシラン、*t*-アミルメチルジエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス-*o*-トリジメトキシシラン(bis-*o*-tolyl dimethoxysilane)、ビス-*m*-トリジメトキシシラン(bis-*m*-tolyl dimethoxysilane)、ビス-*p*-トリジメトキシシラン(bis-*p*-tolyl dimethoxysilane)、ビス-*p*-トリジエトキシシラン(bis-*p*-tolyl diethoxysilane)、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*iso*-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロロトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン及びメチルトリアリルオキシシランが挙げられるが、それらに限定されない。

【0104】

[0080]

別の実施形態では、有機ケイ素化合物は、化学式(V)によって表される。 $SiR_m(OR'')_{3-m}$ (V)。式(V)において、mは、0～約2などの0～3未満であり、Rは、独立して、環状炭化水素基又は置換環状炭化水素基を表す。Rの具体例としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、2-メチルシクロペンチル、3-メチルシクロペンチル、2-エチルシクロペンチル、3-プロピルシクロペンチル、3-イソプロピルシクロペンチル、3-ブチルシクロペンチル、3-第三ブチルシクロペンチル、2,2-ジメチルシクロペンチル、2,3-ジメチルシクロペンチル、2,5-ジメチルシクロペンチル、2,2,5-トリメチルシクロペンチル、2,3,4,5-テトラメチルシクロペンチル、2,2,5,5-テトラメチルシクロペンチル、1-シクロペンチルプロピル、1-メチル-1-シクロペンチルエチル、シクロペンテニル、2-シクロペンテニル、3-シクロペンテニル、2-メチル-1-シクロペンテニル、2-メチル-3-シクロペンテニル、3-メチル-3-シクロペンテニル、2-エチル-3-シクロペンテニル、2,2-ジメチル-3-シクロペンテニル、2,5-ジメチル-3-シクロペンテニル、2,3,4,5-テトラメチル-3-シクロペンテニル、2,2,5,5-テトラメチル-3-シクロペンテニル、1,3-シクロペンタジエニル、2,4-シクロペンタジエニル、1,4-シクロペンタジエニル、2-メチル-1,3-シクロペンタジエニル、2-メチル-2,4-シクロペンタジエニル、3-メチル-2,4-シクロペンタ

ジエニル、2-エチル-2, 4-シクロペンタジエニル、2, 2-ジメチル-2, 4-シクロペンタジエニル、2, 3-ジメチル-2, 4-シクロペンタジエニル、2, 5-ジメチル-2, 4-シクロペンタジエニル、2, 3, 4, 5-テトラメチル-2, 4-シクロペンタジエニル、インデニル、2-メチルインデニル、2-エチルインデニル、2-インデニル、1-メチル-2-インデニル、1, 3-ジメチル-2-インデニル、インダニル、2-メチルインダニル、2-インダニル、1, 3-ジメチル-2-インダニル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-2-インデニル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-メチル-2-インデニル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1, 3-ジメチル-2-インデニル、フルオレニル基、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、エチルシクロヘキシル、プロピルシクロヘキシル、イソプロピルシクロヘキシル、n-ブチルシクロヘキシル、第三ブチルシクロヘキシル、ジメチルシクロヘキシル及びトリメチルシクロヘキシルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0105】

[0081]

式(V)において、R'及びR''は、同一であるか又は異なり、それぞれ炭化水素を表す。R'及びR''の例は、3個以上の炭素原子を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基である。更に、R及びR'は、アルキル基などによって架橋されてもよい。有機ケイ素化合物の一般的な例としては、Rがシクロペンチル基であり、R'がメチル基又はシクロペンチル基などのアルキル基であり、R''がアルキル基、特にメチル基又はエチル基である、式(V)の有機ケイ素化合物が挙げられる。

【0106】

[0082]

式(V)の有機ケイ素化合物の具体的な例としては、シクロプロピルトリメトキシシラン、シクロブチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2, 3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2, 5-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、シクロペンテニルトリメトキシシラン、3-シクロペンテニルトリメトキシシラン、2, 4-シクロペンタジエニルトリメトキシシラン、インデニルトリメトキシシラン及びフルオレニルトリメトキシシランなどのトリアルコキシシラン；ジシクロペンチルジメトキシシラン、ビス(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ビス(3-第三ブチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ビス(2, 3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ビス(2, 5-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、ジシクロブチルジエトキシシラン、シクロプロピルシクロブチルジエトキシシラン、ジシクロペンテニルジメトキシシラン、ジ(3-シクロペンテニル)ジメトキシシラン、ビス(2, 5-ジメチル-3-シクロペンテニル)ジメトキシシラン、ジ-2, 4-シクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ビス(2, 5-ジメチル-2, 4-シクロペンタジエニル)ジメトキシシラン、ビス(1-メチル-1-シクロペンチルエチル)ジメトキシシラン、シクロペンチルシクロペンテニルジメトキシシラン、シクロペンチルシクロペンタジエニルジメトキシシラン、ジインデニルジメトキシシラン、ビス(1, 3-ジメチル-2-インデニル)ジメトキシシラン、シクロペンタジエニルインデニルジメトキシシラン、ジフルオレニルジメトキシシラン、シクロペンチルフルオレニルジメトキシシラン及びインデニルフルオレニルジメトキシシランなどのジアルコキシシラン；トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンテニルメトキシシラン、トリシクロペンタジエニルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシラン、ビス(2, 5-ジメチルシクロペンチル)シクロペンチルメトキシシラン、ジシクロペンチルシクロペンテニルメトキシシラン、ジシクロペンチルシクロペンタジエニルメトキシシラン(dicyclopentylcyclopentenadienylmethoxysilane)及びジインデニルシクロペンチルメトキシシラ

ンなどのモノアルコキシシラン；並びにエチレンビス-シクロペンチルジメトキシシランが挙げられるが、これらに限定されない。

【0107】

[0083]

オレフィンの重合は、上述した触媒系の存在下で実行してもよい。一般的に、オレフィン、所望のポリマー生成物を形成するために、好適な条件下で上述の触媒系に接触せられる。一実施形態では、本重合の前に、後述する予備重合が実施される。別の実施形態では、重合は、予備重合なしで実施される。更に別の実施形態では、コポリマーの形成は、少なくとも2つの重合ゾーンを用いて実施される。

【0108】

[0084]

予備重合では、固形触媒成分は、有機アルミニウム化合物の少なくとも一部分と組み合わせて通常用いられる。これは、有機ケイ素化合物（外部電子供与体化合物）の一部又は全体の存在下で実施されてもよい。予備重合で用いられる触媒系の濃度は、本重合の反応系における濃度よりもはるかに高くてもよい。

【0109】

[0085]

予備重合では、予備重合における固形触媒成分の濃度は、後述する不活性炭化水素媒体1リットル当たりのチタン原子の数として計算され、通常、約0.01～約200ミリモル、好ましくは、約0.05～約100ミリモルである。一実施形態では、予備重合は、オレフィン及び上記触媒系成分を不活性炭化水素媒体に添加し、穏和な条件下でオレフィンを重合することにより実施される。

【0110】

[0086]

不活性炭化水素媒体の具体例としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン及びケロシンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン及びメチルシクロペンタンなどの脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン及びキシレンなどの芳香族炭化水素、並びにそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。液体オレフィンは、不活性炭化水素媒体の一部又は全部の代わりに用いられてもよい。

【0111】

[0087]

予備重合に用いられるオレフィンは、本重合に用いられるオレフィンと同一であってもよい又は異っていてもよい。

【0112】

[0088]

予備重合の反応温度は、生じた予備ポリマーを不活性炭化水素媒体に実質的に溶解させないために十分な温度である。一実施形態では、温度は、約-20℃～約100℃である。別の実施形態では、温度は、約-10℃～約80℃である。更に別の実施形態では、温度は、約0℃～約40℃である。

【0113】

[0089]

任意選択的に、水素などの分子量制御剤は、予備重合において用いられてもよい。分子量制御剤は、予備重合により得られるポリマーが、デカリン中135℃で測定した固有粘度が少なくとも約0.2 dl/g、好ましくは、約0.5～1.0 dl/gとなるような量で用いられる。

【0114】

[0090]

一実施形態では、予備重合は、望ましくは、触媒系の固形触媒成分1g当たり、約0.1g～約1.000gのポリマーが形成されるように実行される。別の実施形態では、予

10

20

30

40

50

備重合は、望ましくは、固形触媒成分 1 g 当たり、約 0.3 g ～ 約 500 g のポリマーが形成されるように実行される。予備重合によって形成されるポリマーの量が多すぎると、本重合におけるオレフィンポリマーの生成効率が下がる場合があり、得られたオレフィンポリマーをフィルム又は他の物品に成形したとき、成形品にフィッシュアイが発生しやすくなる。予備重合は、バッチ式で又は連続的に実施されてもよい。

【0115】

[0091]

予備重合が上述のように実行された後、又は予備重合をせずに、固形触媒成分、有機アルミニウム化合物及び有機ケイ素化合物（外部の電子供与体化合物）から形成された、上述したオレフィン重合触媒系の存在下で、オレフィンの主重合が実行される。

10

【0116】

[0092]

本重合で用いられてもよいオレフィンの例は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-オクテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-エイコセン及びビニルシクロヘキサンなどの、2～20個の炭素原子を有する α -オレフィンである。このプロセスでは、これらの α -オレフィンは、単独で又は任意の組み合わせで用いられてもよい。いくつかの実施形態では、オレフィンは、エチレン、プロピレン又はこれらの混合物であってもよい。いくつかの実施形態では、オレフィンは、エチレンであってもよい。いくつかの実施形態では、オレフィンは、プロピレンであってもよい。

20

【0117】

[0093]

一実施形態では、プロピレン若しくは1-ブテンは、単独重合されるか、又は、主成分としてプロピレン若しくは1-ブテンを含む混合オレフィンが共重合される。混合オレフィンを用いるとき、主成分としてのプロピレン又は1-ブテンの割合は、通常、少なくとも約50モル%、好ましくは、少なくとも約70モル%である。

【0118】

[0094]

予備重合を実施することにより、本重合における触媒系は、活性度について調整されてもよい。この調整により、高いかさ密度を有する粉末状ポリマーが生じやすくなる。更に、予備重合が実施されたとき、生じるポリマーの粒子形状は、球状になり、スラリー重合の場合には、スラリーは、優れた特性を得るが、気相重合の場合には、ポリマーシード床が、優れた特性を得る。更に、これらの実施形態では、少なくとも3個の炭素原子を有する α -オレフィンを重合することにより、高い立体規則性指数を有するポリマーは、高い触媒効率で生成してもよい。そのため、プロピレンコポリマーを生成するとき、生じるコポリマー粉末又はコポリマーの扱いが容易になる。

30

【0119】

[0095]

これらのオレフィンの単独重合では、共役ジエン又は非共役ジエンなどの多価不飽和化合物は、モノマーとして用いてもよい。モノマーの例としては、スチレン、ブタジエン、アクリロニトリル、アクリルアミド、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、フタル酸ジアリル、アルキルメタクリレート及びアルキルアクリレートが挙げられる。一実施形態では、モノマーは、熱可塑性モノマー及びエラストマー性モノマーを含む。

40

【0120】

[0096]

オレフィンの本重合は、通常、気相又は液相で実施される。一実施形態では、重合（主重合）は、重合ゾーンの体積1リットル当たりのTi原子として計算される約0.001～約0.75ミリモルの量で固形触媒成分を含み、固形触媒成分中のチタン原子1モル当

50

たり約1～約2, 000モルの量で有機アルミニウム化合物を含み、有機アルミニウム化合物中の金属原子1モル当たりの有機ケイ素化合物中のSi原子として計算される、約0.001～約10モルの量で有機ケイ素化合物を含む触媒系を用いる。別の実施形態では、重合は、重合ゾーンの体積1リットル当たりのTi原子として計算される0.005～約0.5ミリモルの量で固形触媒成分を含み、固形触媒成分中のチタン原子1モル当たり約5～約500モルの量で有機アルミニウム化合物を含み、有機アルミニウム化合物中の金属原子1モル当たりの有機ケイ素化合物中のSi原子として計算される約0.01～約2モルの量で有機ケイ素化合物を含む触媒系を用いる。更に別の実施形態では、重合は、有機アルミニウム化合物中の金属原子1モル当たりの有機ケイ素化合物中のSi原子として計算される約0.005～約1モルの量の安息香酸アルキル誘導体を含む触媒系を用いる。

10

【0121】

[0097]

有機アルミニウム化合物及び有機ケイ素化合物が予備重合で部分的に用いられるとき、予備重合に供される触媒系は、触媒系成分の残りと共に用いられる。予備重合に供される触媒系は、予備重合生成物を含んでもよい。

【0122】

[0098]

重合時に水素を使用すると、生じるポリマーの分子量の制御を促進かつ寄与し、得られたポリマーは、高いメルトフローレートを有してもよい。この場合には、結果得られるポリマーの立体規則性指数及び触媒系の活性度は、一般的に増加する。

20

【0123】

[0099]

一実施形態では、重合温度は、約20℃～約200℃である。別の実施形態では、重合温度は、約50℃～約180℃である。一実施形態では、重合圧力は、一般的には、大気圧～約100kg/cm²である。別の実施形態では、重合圧力は、一般的には、約2kg/cm²～約50kg/cm²である。本重合は、バッチ式で、半連続的に又は連続的に実施されてもよい。また、重合は、異なる反応条件下で2つ以上の段階で実施してもよい。

【0124】

30

[0100]

このようにして得られたオレフィンポリマーは、ホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー又はインパクトコポリマーであってもよい。インパクトコポリマーは、ポリオレフィンホモポリマー及びポリオレフィンゴムの均質混合物を含む。ポリオレフィンゴムの例としては、エチレンプロピレンメチレンコポリマーゴム（EPM）及びエチレンプロピレンジエンメチレンターポリマーゴム（EPDM）などの、エチレンプロピレンゴム（EPR）が挙げられる。

【0125】

[0101]

触媒系を用いて得られたオレフィンポリマーは、非常に少量の非晶質ポリマー成分を有し、そのため、非常に少量の炭化水素可溶性成分を有する。したがって、得られたポリマーから成形されたフィルムは、低い表面粘着性を有する。

40

【0126】

[0102]

重合プロセスによって得られたポリオレフィン、粒径分布、粒径及びかさ密度において優れており、得られたコポリオレフィン、狭い組成分布を有する。インパクトコポリマーでは、優れた流動性、耐低温性及び剛性と弾性との間の所望のバランスが得られてもよい。

【0127】

[0103]

50

一実施形態では、プロピレンと、2個又は約4個～約20個の炭素原子を有する α -オレフィンとが、上述の触媒系の存在下で共重合される。触媒系は、上述の予備重合に供される触媒系であってもよい。別の実施形態では、プロピレン及びエチレンゴムは、直列に連結された2つ以上の反応器内で形成されて、インパクトポリマーを形成する。

【0128】

[0104]

2個の炭素原子を有する α -オレフィン、エチレンであり、約4～約20個の炭素原子を有する α -オレフィンの例は、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-デセン、ビニルシクロヘキサン、1-テトラデセンなどである。

10

【0129】

[0105]

本重合では、プロピレンは、このような α -オレフィンのうちの2種類以上と共重合されてもよい。例えば、プロピレンを、エチレン及び1-ブテンと共重合させることが可能である。一実施形態では、プロピレンは、エチレン、1-ブテン又はエチレン及び1-ブテンと共重合される。

【0130】

[0106]

プロピレンと別の α -オレフィンとのブロック共重合は、2段階で実施されてもよい。第1の段階の重合は、プロピレンの単独重合又はプロピレンの他の α -オレフィンとの共重合であってもよい。一実施形態では、第1の段階で重合されるモノマーの量は、約50～約95重量%である。別の実施形態では、第1の段階で重合されるモノマーの量は、約60～約90重量%である。この第1の段階の重合は、必要に応じて、同一であるか又は異なる重合条件下で2つ以上の段階で実行されてもよい。

20

【0131】

[0107]

一実施形態では、第2の段階の重合は、望ましくは、プロピレンの他の α -オレフィン（複数可）に対するモル比が約10/90～約90/10となるように、実施される。別の実施形態では、第2の段階の重合は、望ましくは、プロピレンの他の α -オレフィン（複数可）に対するモル比が約20/80～約80/20となるように実施される。更に別の実施形態では、第2の段階の重合は、望ましくは、プロピレンの他の α -オレフィン（複数可）に対するモル比が約30/70～約70/30となるように実施される。別の α -オレフィンの結晶性ポリマー又はコポリマーを生成することを、第2の段階の重合において提供してもよい。

30

【0132】

[0108]

このようにして得られるプロピレンコポリマーは、ランダムコポリマー又は上述のブロックコポリマーであってもよい。このプロピレンコポリマーは、一般的には、2個又は約4～約20個の炭素原子を有する α -オレフィンに由来する約7～約50モル%のユニットを含む。一実施形態では、プロピレンランダムコポリマーは、2個又は約4～約20個の炭素原子を有する α -オレフィンに由来する約7～約20モル%のユニットを含む。別の実施形態では、プロピレンブロックコポリマーは、2個又は4～20個の炭素原子を有する α -オレフィンに由来する約10～約50モル%のユニットを含む。

40

【0133】

[0109]

別の実施形態では、触媒系で作製されたコポリマーは、約50～約99重量%のポリ- α -オレフィン及び約1～約50重量%のコモノマー（例えば、熱可塑性モノマー又はエラストマー性モノマー）を含む。別の実施形態では、触媒系で作製されたコポリマーは、約75%～約98重量%のポリ- α -オレフィン及び約2%～約25重量%のコモノマーを含む。

50

【0134】

[0110]

使用できる多価不飽和化合物について言及がない場合、重合の方法、触媒系の量及び重合条件は、上述の実施形態と同じ説明を適用できることが理解されるべきである。

【0135】

[0111]

この触媒／方法によれば、いくつかの場合では、約0.5%～約10%のキシレン可溶性(XS)を有するポリ- α -オレフィンの生成をもたらすことができる。別の実施形態では、約1.5%～約8%のキシレン可溶性(XS)を有するポリ- α -オレフィンが生成される。別の実施形態では、約2.5%～約5%のキシレン可溶性(XS)を有するポリ- α -オレフィンが生成される。XSは、キシレンに溶解する固体ポリマーのパーセントを指す。低XS%値は、概して、高アイソタクチックポリマー（すなわち、結晶性がより高い）に対応するが、高XS%値は、概して、低アイソタクチックポリマーに対応する。

10

【0136】

[0112]

本明細書に記載の触媒及び方法を用いて製造されたポリ- α -オレフィンは、約50℃～約200℃の最大結晶ピーク($T_{el, max}$)における溶出温度を示すことができる。別の実施形態では、ポリ- α -オレフィンは、約90℃～約150℃の最大結晶ピーク($T_{el, max}$)における溶出温度を有する。別の実施形態では、ポリ- α -オレフィンは、約100℃～約125℃の最大結晶ピーク($T_{el, max}$)における溶出温度を有する。最大結晶ピーク($T_{el, max}$)における高溶出温度は、高アイソタクチックポリマー（すなわち、高結晶性）であることを指す。

20

【0137】

[0113]

本明細書に記載の触媒及び方法を用いて製造されたポリ- α -オレフィンは、約20kg/mol～約200kg/molの数平均分子量(M_n)を示すことができる。いくつかの実施形態では、 M_n は、約25kg/mol～150kg/molであってもよい。いくつかの実施形態では、 M_n は、約30kg/mol～100kg/molであってもよい。本明細書に記載の触媒及び方法を用いて製造されたポリ- α -オレフィンは、約150kg/mol～約800kg/molの重量平均分子量(M_w)を示すことができる。いくつかの実施形態では、 M_w は、約250kg/mol～約700kg/molであってもよい。いくつかの実施形態では、 M_n は、約300kg/mol～約650kg/molであってもよい。

30

【0138】

[0114]

本明細書に記載の触媒及び方法を用いて製造されたポリ- α -オレフィンは、約3～約15の(M_w/M_n として算出される)多分散指数(PDI)を示してもよい。いくつかの実施形態では、PDIは、約3.5～約12.5であってもよい。いくつかの実施形態では、PDIは、約4.0～約10であってもよい。

40

【0139】

[0115]

一実施形態では、（触媒1g当たり生成されるポリマーのキログラムとして測定される）触媒系のバルクスラリー重合における触媒効率は、少なくとも約30である。別の実施形態では、触媒系の触媒効率は、少なくとも約60である。

【0140】

[0116]

触媒／方法は、いくつかの場合では、約0.1～約100のメルトフロー指数(MFI)を有するポリ- α -オレフィンの生成をもたらすことができる。MFIは、ASTM規格のD1238に従って測定される。別の実施形態では、約5～約30のMFIを有する

50

ポリ- α -オレフィンが生成される。一実施形態では、インパクトポリプロピレン-エチレンプロピレンゴム生成物は、約4～約10のMFIを有する。別の実施形態では、インパクトポリプロピレン-エチレンプロピレンゴム生成物は、約5～約9のMFIを有する。いくつかの場合では、比較的高いMFIは、比較的高い触媒効率を得ることが可能であることを示す。

【0141】

[0117]

触媒／方法は、いくつかの場合では、少なくとも約0.3cc/gのバルク密度(BD)を有するポリ- α -オレフィンの生成をもたらすことができる。別の実施形態では、少なくとも約0.4cc/gのBDを有するポリ- α -オレフィンが生成される。

10

【0142】

[0118]

一実施形態では、少なくとも約0.3cc/gのBDを有するインパクトポリプロピレン-エチレンプロピレンゴム生成物が生成される。別の一実施形態では、少なくとも約0.4cc/gのBDを有するインパクトポリプロピレン-エチレンプロピレンゴム生成物が生成される。

【0143】

[0119]

触媒／方法は、比較的に狭い分子量分布を有するポリ- α -オレフィンの生成をもたらす。多分散指数(PI)は、ポリマーの分子量分布と緊密に関連している。剪断貯蔵弾性率(G')と損失弾性率(G'')のクロスオーバーをプロットしてPIを求める。一実施形態では、触媒系で作製されたポリプロピレンポリマーのPIは、約2～約12である。別の実施形態では、触媒系で作製されたポリプロピレンポリマーのPIは、約5～約11である。

20

【0144】

[0120]

メルトフロー性と、押出成形性と、剛性と弾性との間の望ましいバランスと、良好な立体的規則性制御と、ポリマー粒径、形状、粒径分布及び分子量分布に対する良好な制御と、高触媒効率及び／又は良好な操作性を有する衝撃強さのうちの1つ以上の増強された特性を有するポリプロピレン系インパクトコポリマーの調製を含む本方法により、プロピレンブロックコポリマー及びインパクトコポリマーを調製することができる。固形触媒成分を含む触媒系を用いることにより、高い触媒効率と、優れたメルトフロー性、押出成形性、成形性、剛性、弾性及び耐衝撃強度のうちの1つ以上と、を同時に有する触媒が得られる。

30

【0145】

[0121]

本発明は、これまで大略的に説明されているが、図示によって提供され、本発明の限定を意図していない、以下の実施例を参照することにより、より容易に理解されるであろう。

【実施例】

40

【0146】

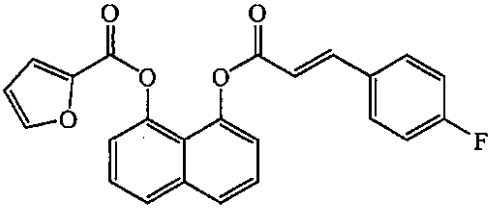
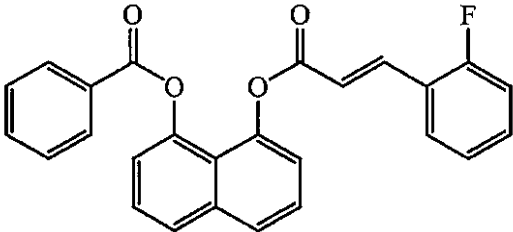
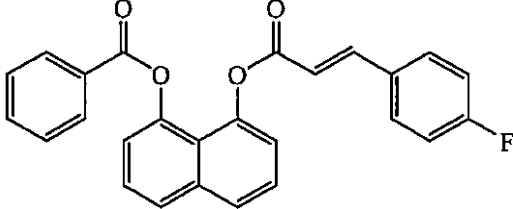
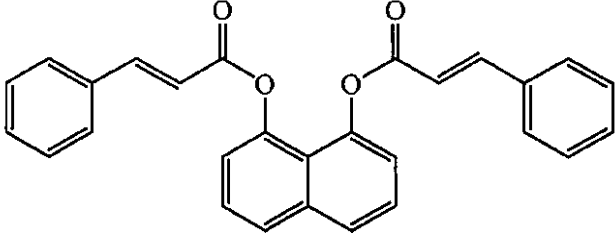
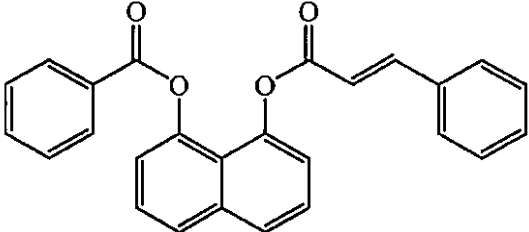
[0122]

概要。内部電子供与体として使用された例示的な化合物を表1に示す。以下参照のこと。

【0147】

【表 1 - 1】

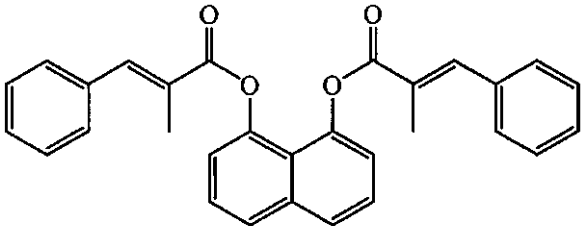
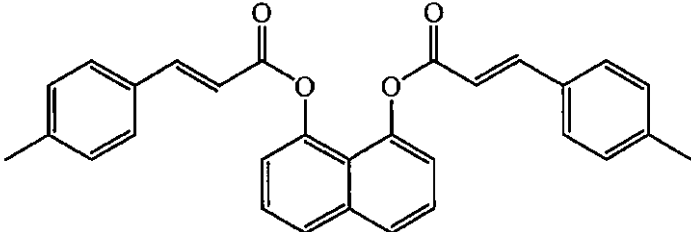
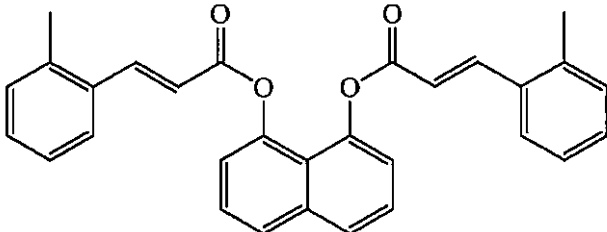
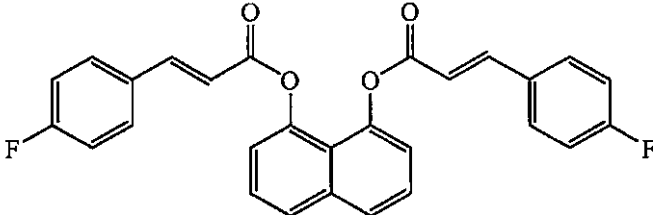
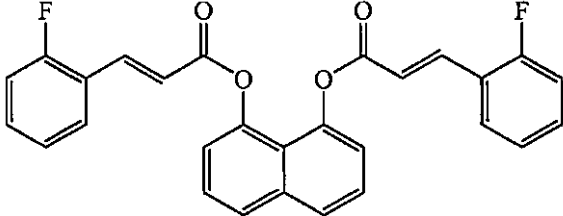
表 1 : 非フタレート型内部電子供与体

ドナー番号	構造
1	 フラン-2-カルボン酸(E)-8-((3-(4-フルオロフェニル)アクリロイル)オキシ)ナフタレン-1-イル
2	 安息香酸(E)-8-((3-(2-フルオロフェニル)アクリロイル)オキシ)ナフタレン-1-イル
3	 安息香酸(E)-8-((3-(4-フルオロフェニル)アクリロイル)オキシ)ナフタレン-1-イル
4	 (2E, 2'E)-ビス(3-フェニルアクリル酸)ナフタレン-1, 8-ジイル
5	 安息香酸8-(シンナモイルオキシ)ナフタレン-1-イル

【0148】

【表 1 - 2】

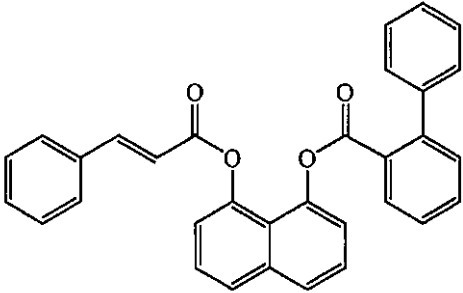
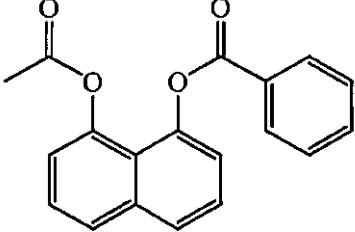
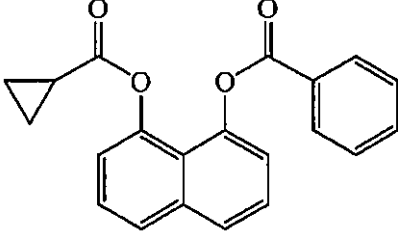
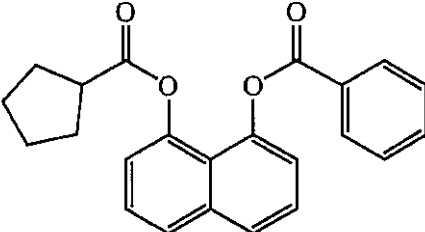
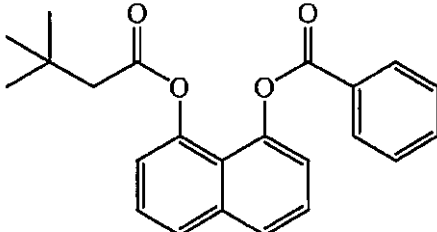
(表 1 の続き)

ドナー番号	構造
6	 (2E, 2'E)-ビス(2-メチル-3-フェニルアクリル酸)ナフタレン-1, 8-ジイル
7	 (2E, 2'E)-ビス(3-(p-トリル)アクリル酸)ナフタレン-1, 8-ジイル
8	 (2E, 2'E)-ビス(3-(o-トリル)アクリル酸)ナフタレン-1, 8-ジイル
9	 (2E, 2'E)-ビス(3-(4-フルオロフェニル)アクリル酸)ナフタレン-1, 8-ジイル
10	 (2E, 2'E)-ビス(3-(2-フルオロフェニル)アクリル酸)ナフタレン-1, 8-ジイル

【 0 1 4 9 】

【表 1 - 3】

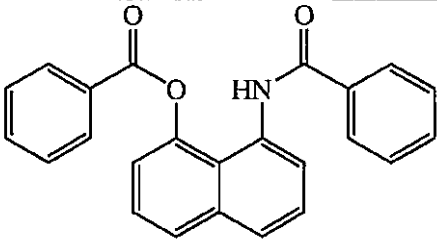
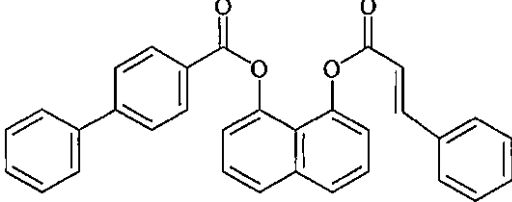
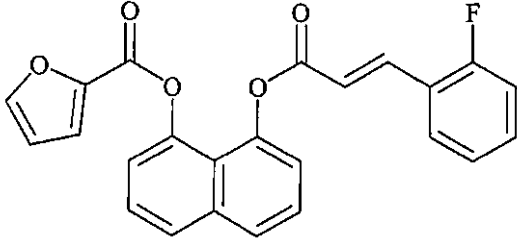
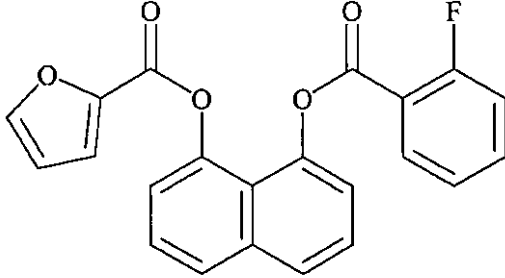
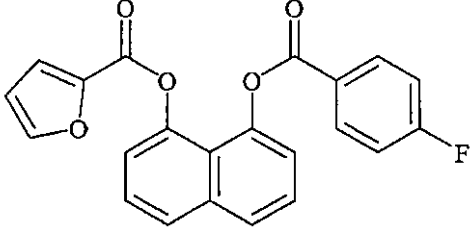
(表 1 の続き)

ドナー番号	構造
11	 [1,1'-ビフェニル]-2-カルボン酸8-(シンナモイルオキシ)ナフタレン-1-イル
12	 安息香酸8-アセトキシナフタレン-1-イル
13	 安息香酸8-((シクロプロパンカルボニル)オキシ)ナフタレン-1-イル
14	 安息香酸8-((シクロペンタンカルボニル)オキシ)ナフタレン-1-イル
15	 安息香酸8-((3,3-ジメチルブタノイル)オキシ)ナフタレン-1-イル

【0150】

【表 1 - 4】

(表 1 の続き)

ドナー番号	構造
16	 安息香酸8-ベンズアミドナフタレン-1-イル
17	 [1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸8-(シシナモイルオキシ)ナフタレン-1-イル
18	 フラン-2-カルボン酸(E)-8-((3-(2-フルオロフェニル)アクリロイル)オキシ)ナフタレン-1-イル
19	 フラン-2-カルボン酸8-((2-フルオロベンゾイル)オキシ)ナフタレン-1-イル
20	 フラン-2-カルボン酸8-((4-フルオロベンゾイル)オキシ)ナフタレン-1-イル

10

20

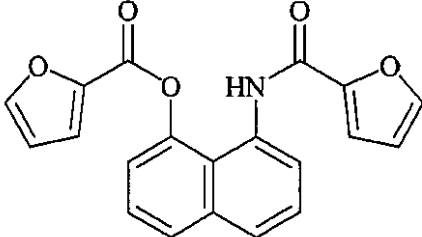
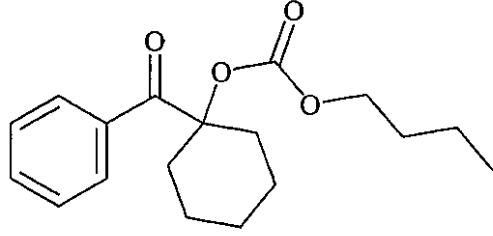
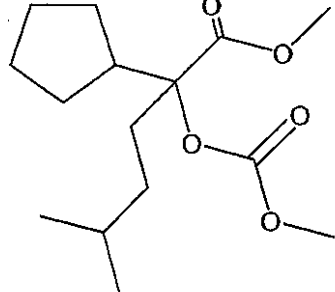
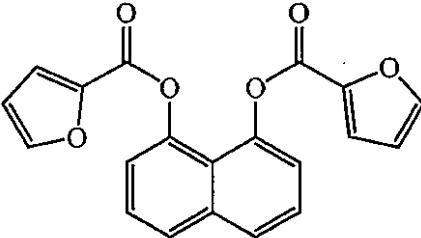
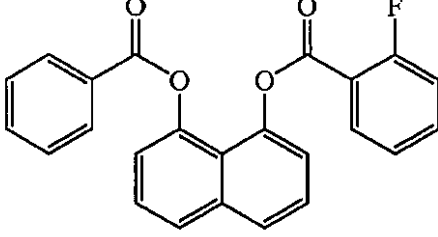
30

40

【0151】

【表 1 - 5】

(表 1 の続き)

ドナー番号	構造
21	 フラン-2-カルボン酸8-(フラン-2-カルボキシアミド) ナフタレン-1-イル
22	 炭酸=ブチル=1-ベンゾイルシクロヘキシル
23	 2-シクロペンチル-2-((メキシカルボニル)オキシ)- 5-メチルヘキサン酸メチル
24	 ビス(フラン-2-カルボン酸)ナフタレン-1, 8-ジイル
25	 2-フルオロ安息香酸8-(ベンゾイルオキシ)ナフタレン-1-イル

10

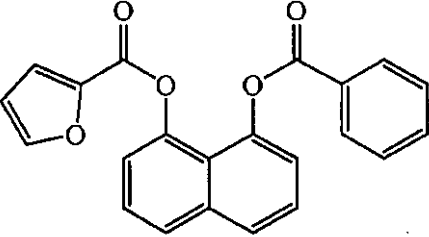
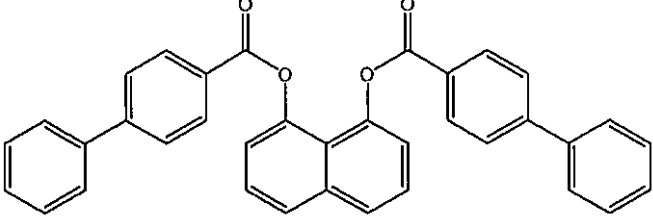
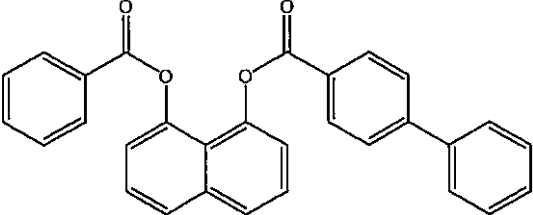
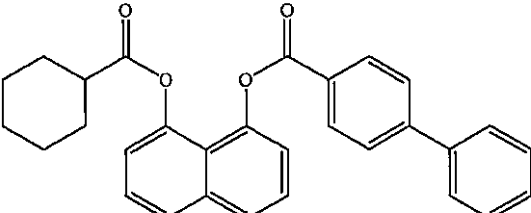
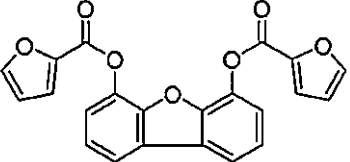
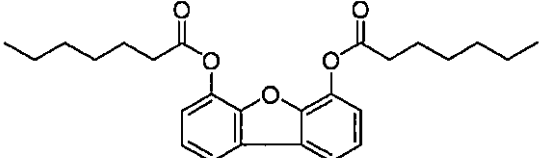
20

30

40

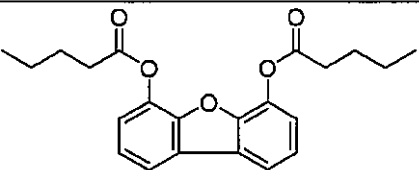
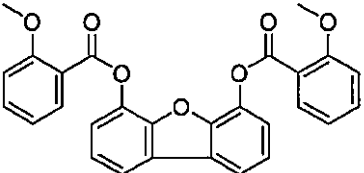
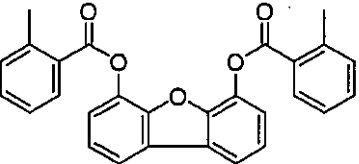
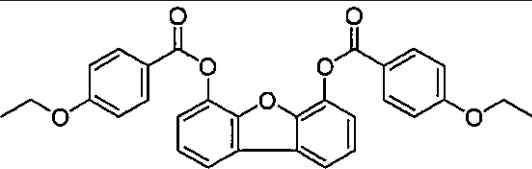
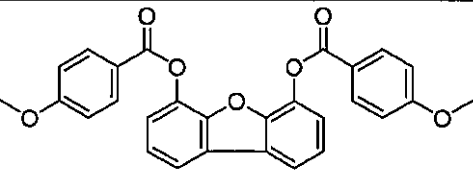
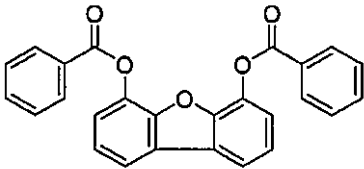
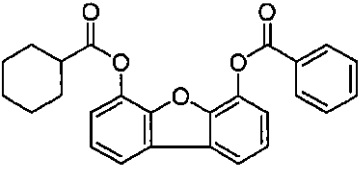
【表 1 - 6】

(表 1 の続き)

ドナー番号	構造
26	 フラン-2-カルボン酸8-(ベンゾイルオキシ)ナフタレン-1-イル
27	 ビス(〔〔1, 1'-ビフェニル〕-4-カルボン酸〕ナフタレン-1, 8-ジイル
28	 〔1, 1'-ビフェニル〕-4-カルボン酸8-(ベンゾイルオキシ)ナフタレン-1-イル
29	 〔1, 1'-ビフェニル〕-4-カルボン酸8-((シクロヘキサンカルボニル)ナフタレン-1-イル
30	 ビス(フラン-2-カルボン酸)ジベンゾ〔b, d〕フラン-4, 6-ジイル
31	 ジヘプタン酸ジベンゾ〔b, d〕フラン-4, 6-ジイル

【0153】

【表 1 - 7】
(表 1 の続き)

ドナー番号	構造
32	 ジペンタン酸ジベンゾ[b, d]フラン-4, 6-ジイル
33	 ビス(2-メトキシ安息香酸)ジベンゾ[b, d]フラン-4, 6-ジイル
34	 2-メチル安息香酸[6-(2-メチルベンゾイル)オキシジベンゾフラン-4-イル]
35	 4-エトキシ安息香酸[6-(4-エトキシベンゾイル)オキシジベンゾフラン-4-イル]
36	 4-メトキシ安息香酸[6-(4-メトキシベンゾイル)オキシジベンゾフラン-4-イル]
37	 安息香酸(6-ベンゾイルオキシジベンゾフラン-4-イル)
38	 安息香酸[6-(シクロヘキサンカルボニル)ジベンゾフラン-4-イル]

実施例 1。触媒の調製。3.3 g の MgCl_2 、0.8 g の無水フタル酸、6.41 g のエピクロロヒドリン、6.70 g のリン酸トリブチル及び 40.92 g のトルエンを、250 mL の反応器に窒素下で添加した。混合物を 60℃ に加熱して、400 rpm で 2 時間攪拌した。その後、この混合物を -30℃ に冷却し、65 g の TiCl_4 を添加し、その添加の間、反応器を -25℃ に維持する。攪拌速度を 200 rpm まで低下させ、反応器を 85℃ まで 2 時間かけて加熱した。その温度に到達した後、30 分間、攪拌速度を 400 rpm に増加し、3.9 mmol のビス（フラン-2-カルボン酸）ナフタレン-1, 8-ジイルを添加し、1 時間攪拌し、次いでろ過した。トルエン（38 mL）及び 2.08 mmol のビス（フラン-2-カルボン酸）ナフタレン-1, 8-ジイルを反応器に添加し、この混合物を 85℃ まで加熱し、400 rpm にて 1 時間攪拌し、ろ過した。加熱を停止し、混合物を 65 mL のトルエンで洗浄し、ろ過した。更に 65 mL のトルエンを添加し、混合物を窒素下で攪拌することなく終夜放置した。トルエンをろ過で除去し、混合物を 95℃ に加熱する前に 10 重量%の TiCl_4 -トルエンを 66.25 mL 添加し、400 rpm にて 1 時間攪拌し、次いでろ過した。この工程をそれぞれ 110℃、400 rpm 及び 30 分間の条件で 3 回繰り返した。最終触媒を、65 mL のヘキサンで 4 回洗浄し、ヘキサンスラリーとして回収した。

10

【0155】

[0124]

実施例 2。非フタレート型内部電子供与体 1～29 を用いた重合。プロピレン重合を 1 ガロンの反応器で実施した。反応器を、100℃ にて窒素下で 1 時間パージした。室温にて、ヘプタン中 25 重量%の TEAL （トリエチルアルミニウム）1.5 mL を、反応器内に添加した。その後、反応器に、シクロヘキシルメチルジメトキシシランの 0.0768 M 溶液を 0.94 mL 添加し、次いで 1 重量%ヘキサンスラリーとして 7.0 mg の触媒を添加した。反応器に、5 標準リットルの H_2 を加え、次いで 1300 g のプロピレンを加えた。反応器を加熱して、その後、70℃ にて 1 時間保持した。この保持の終わりに、反応器内を大気圧にし、ポリマーを回収した。表 1 に列挙された他のドナーについても同様の手順を遂行し、集計結果が得られた。

20

【0156】

【表 2】

表 2：非フタレート型内部電子供与体 1～29 に対する重合データ

ドナー番号	CE	%XS	MFR	PI
1	33.1	3.86	3.9	N/A
2	35.1	3.42	2.0	N/A
3	37.2	3.59	1.9	N/A
4	26.3	3.67	5.6	4.14
5	33.2	3.66	2.3	4.21
6	21.7	2.99	13.6	5.26
7	33.2	3.78	5.7	4.58
8	39.2	3.7	0.6	N/A
9	27.8	3.94	6.8	4.50
10	22.9	3.31	11.7	5.6
11	33	6.3	3.8	4.9
12	37.6	3.17	1.3	N/A
13	49.8	1.71	0.5	N/A
	65.7(40L)	2.56	88.3	N/A
	51.1(15L)	1.84	2.1	5.2
	48.9(P2)	2.22	0.8	N/A
14	71.6(P2-40L)	3.29	75.9	N/A
	52.8	2.11	0.1	N/A
	76.9(40L)	3.31	21.9	N/A
	63.8(15L)	2.48	0.4	N/A
15	46.6	3.11	0.3	N/A
	64.3(40L)	4.95	54	N/A
	44.7(P2)	3.6	0.3	N/A
	44.8	3.18	0.6	5.7
16	44.8	3.18	0.6	5.7
17	37.4	3.22	13	4.8
18	30.6	3.54	2.5	4.21
19	35.4	2.26	0.7	N/A
20	43.7	2.14	0.6	N/A
	64.6	2.43	77.6	
	(40L)			
21	33.7	3.06	2.0	N/A
22	20.2	13.3 7	22.8	N/A
23	進行中			N/A
24	49.9	2.73	1.1	3.99
25	43.5	1.7	0.9	N/A
	52.3(40L)	2.6	125.1	N/A
	46.4(15L)	1.83	506	5.02
26	39.0	1.78	0.9	4.4
27	28.4	6.89	12.3	4.18
28	55.7	1.37	0.1	N/A
	47.5(2eq)	1.35	0.1	N/A
	74.1(40L)	2.09	16	N/A
29	42.6	2.16	0.4	4.5
	32.8(2eq)	2.14	0.9	N/A
	48(40L)	2.53	34.7	N/A

【0157】

CE＝触媒活性（kg ポリマー／g 触媒／時）

%XS＝キシレン可溶性

MFR＝メルトフローレート（g ポリマー／10分）

PI＝多分散指数

N/A－該当なし

[0125]

実施例 3。非フタレート型内部電子供与体 37 を用いた重合。触媒は、実施例 1 の手順に従い、ビス（フラン-2-カルボン酸）ナフタレン-1, 8-ジイルを安息香酸（6-ベンゾイルオキシジベンゾフラン-4-イル）で置換した内部電子供与体 37 を含んで調

製された。プロピレン重合は、実施例 2 の手順に従って行われた。

【0158】

[0126]

実施例 4。非フタレート型内部電子供与体 37 を用いた多様なプロピレン重合条件。プロピレン重合を、液相用におよそ 5 mL の作業体積を有する 23 mL 反応器セル内で実施した。反応器を、90～140℃にて窒素下で 8 時間パージした。室温で、少量のトリエチルアルミニウム (TEAL) (0.1 mg、1 μ mol) が存在する約 4.2 mL のヘプタンを添加し、次いで反応器を最大およそ 1.4 bar までプロピレンにより予圧した。H₂/N₂ の混合物 (pH₂/N₂ は、0.3～2.0 bar で変化した) を添加し、反応器を安定化させ、プロピレンで維持した。次いで温度を一定の攪拌下 (800 rpm) で 70℃まで上昇させると、反応器の圧力は、およそ 5.0 bar に増加した。反応器は、70℃に保持され、(重合条件に応じて) 0.25～1.0 重量%のヘプタン溶液として、0.75～0.15 mg の触媒、約 6.0 重量%の保存ヘプタン溶液由来の様々な量のシクロヘキシルメチル (ジメトキシ) シラン、及びトリエチルアルミニウム (TEAL) (1.1 mg、10 μ mol) を共にニードルを使用して投入され、反応器は、ニードルを洗浄するために使用されるヘプタンの追加量を考慮して、合計体積 0.8 mL を受け入れた。次いで、反応器は、プロピレンを 30 分間、一定に供給することにより 5.5 bar に加圧された。重合反応の終了時に、反応器を大気圧にし、溶媒を蒸発させ、ポリマーを回収した。すべての重合は、少なくとも 2 回行われた。表にまとめた結果を表 3 において報告する。

【0159】

【表 3】

表 3：非フタレート型内部電子供与体 37 に対する重合条件

pH ₂ (bar)	Si/Ti	Al/Si	収量(mg)	CE(kg/g. h)
0.03	219	1	110	2.9
0.03	22	10	185	4.9
0.03	5.5	40	202	5.4
0.03	3.7	60	215	5.7
0.07	219	1	94	2.5
0.07	22	10	148	3.9
0.07	5.5	40	158	4.2
0.07	3.7	60	166	4.4
0.10	219	1	119	2.4
0.10	22	10	164	3.3
0.10	5.5	40	224	4.5
0.10	3.7	60	201	4.0

【0160】

[0127]

表 3 のポリマーは、結晶化溶出分画 (CEF)、高温サイズ排除クロマトグラフィー (HSEC) 及び炭素 13 核磁気共鳴 (¹³C NMR) によって特徴が明らかとなった。

【0161】

[0128]

CEF 分析を用いて、従来のキシレン可溶性 (XS) 留分と相同であることが期待される、ポリマーの非晶質画分を判定した。データはまた、最大結晶ピーク (T_{el, max}) における溶出温度を有する結晶性画分のアイソタクチシティの程度と相関する。図 1 は、生成したポリマーの非晶質画分の量と相関する、Al/Si 対溶解性画分の CEF 図である。反応器内の外部供与体の量が低減されるにつれて、溶解性画分の増加が少ないことが観察されたことを、データが実証している。理論により束縛されるものではないが、そ

の結果が立体規則性鎖及び／又はオリゴマー鎖の生成が少ないことであると推測される。図2は、ポリマーの高結晶性留分のアイソタクチシティの程度と相関する、Al/Si対最大結晶ピーク ($T_{el, max}$) における温度のCEF図である。外部供与体の量が反応器内で減少するにつれて、結晶性画分のアイソタクチシティの減少に起因して、 $T_{el, max}$ が減少することを、データが実証している。

【0162】

【表4】

表4：非フタレート型内部電子供与体37に対するCEF重合データ

Al/Si	pH ₂ :0.03bar		pH ₂ :0.07bar		pH ₂ :0.10bar	
	X _{soluble} (%)	T _{el, max} (°C)	X _{soluble} (%)	T _{el, max} (°C)	X _{soluble} (%)	T _{el, max} (°C)
1	4.0	117.4	3.8	117.4	3.8	117.2
10	3.8	116.7	3.7	116.7	4.1	116.5
40	4.5	116.2	4.3	116.8	4.4	116.3
60	4.3	116.5	4.2	116.2	4.0	115.8

【0163】

[0129]

HSEC分析を用いて、ポリマー分子量及び分子量分布を判定した。すべての結果は、2回行って得た。

【0164】

【表5】

表5：非フタレート型内部電子供与体37に対するHSEC重合データ

Al/Si	H ₂ :0.5psi			H ₂ :1.0psi			H ₂ :1.5psi		
	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	PDI	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	PDI	Mn (kg/mol)	Mw (kg/mol)	PDI
1	NA/ NA	NA/ NA	NA/ NA	64/65	876/ 756	13.7/ 11.7	58/74	561/ 689	9.7/ 9.3
10	55/ 58	367/ 355	6.7/ 6.7	60/60	624/ 614	10.4/ 10.2	42/44	287/ 293	6.8/ 6.7
40	58/ 56	410/ 396	7.1/ 7.1	48/49	351/ 357	6.5/ 7.3	42/48	239/ 348	6.9/ 7.2
60	56/ 57	388/ 424	6.9/ 7.4	47/46	330/ 309	7.0/ 6.7	48/47	299/ 312	6.2/ 6.6

【0165】

[0130]

¹³C NMR分析を用いて、¹³C NMRのメチル領域におけるアイソタクチックペンタッド [mmmm] の相対的な存在量の測定により、アイソタクチシティの平均ポリマー度を判定した。ポリプロピレン試料中のアイソタクチシティの平均度を推定するために、メチル領域におけるアイソタクチックペンタッド [mmmm] の相対的存在量を表6に示す。反応器内の外部供与体の量を減少させることにより、ポリマーのアイソタクチシティ度が [mmmm] の相対的存在量 (abundance) により示唆されるように減少することを、データは実証している。

【0166】

【表 6】

表 6：非フタレート型内部電子供与体 3 7 に対する ^{13}C NMR 重合データ

Al/Si	pH ₂ :0.03bar	pH ₂ :0.07bar	pH ₂ :0.10bar
	mmmm	mmmm	mmmm
1	97.1	96.4	96.8
10	NA	96.5	NA
40	95.8	96.1	95.9
60	94.6	95.5	95.7

10

【0167】

[0131]

ある特定の実施形態が例示され説明されてきたが、当該技術分野において通常の手法に従って、以下の請求項において定義される、最も広い態様における技術から逸脱することなく、そこに変更や修正を加えることが可能であるということを理解すべきである。

【0168】

[0132]

本明細書において例示的に説明された実施形態は、本明細書において具体的に開示されない任意の要素（複数可）、限定（複数可）なしで、好適に実行し得る。したがって、例えば、「備える（comprising）」、「含む（including）」、「含む（containing）」などは、広い意味で、制限なく読み取るべきものである。また、本明細書において使用される用語や表現は、説明のための用語として用いられており、制限のための用語として用いられてはおらず、そのような用語や表現の使用において、図示され説明された機能特徴又はその部分のいかなる均など物も排除しようという何らの意図もなく、請求された技術の範囲内で、様々な修正が可能であるということが認識される。また、「～から本質的になる（consisting essentially of）」というフレーズは、具体的に言及された要素と、請求された技術の基本的及び新しい特徴に実質的に影響しない追加的な要素とを含むものとして理解される「～からなる（consisting of）」というフレーズは、具体的に言及されていないいかなる要素をも排除する。

20

30

【0169】

[0133]

本開示は、この出願書において説明された具体的な実施形態により限定されることはない。その趣旨及び範囲から逸脱することなく、また当業者には明らかなように、多くの修正及び変更が行われてもよい。本開示に挙げられた方法に加えて、本開示の範囲内で機能的に等価な方法及び組成が、これまでの説明から、当業者には明らかであろう。そのような修正及び変更は、付属の請求項の範囲に収まるものとして意図されている。本開示は、付属の請求項が権利を主張する等価物の全範囲と共に、そのような請求項の用語によってのみ、制限されるべきである。本開示は、特定の、方法、試薬、化合物組成又は生物学的システム（これらは当然のことながら変化し得るものである）に制限されないということも理解されるべきである。また、本明細書において用いられる用語は、特定の実施形態を説明する目的のみで用いられており、限定的なものとしては意図されていないということも理解されるべきである。

40

【0170】

[0134]

また、本開示の機能特徴又は態様が、マーカッシュ群の用語により記述される場合には、当業者は、開示はまた、それによって、任意の個々の成員要素又はマーカッシュ群の下位群によっても記載されるということを認識するであろう。

【0171】

[0135]

50

当業者には理解できるように、任意の及びすべての目的に対して、特に、書面による説明を提供することにより、本明細書において開示されたすべての範囲はまた、任意の及びすべての可能な下位範囲と、その下位範囲の組み合わせを包含する。任意の列挙された範囲は、少なくとも等しく半分、3分の1、4分の1、5分の1、10分の1などに分割されている同一の範囲を十分に説明し、かつ可能にするとして、容易に理解され得る。非限定的例として、本明細書で論じられたそれぞれの範囲は、下側の3分の1、中間の3分の1及び上側の3分の1に容易に分割することができる。当業者によってまた理解されるように、「まで (up to)」、「少なくとも (at least)」、「より大きい (greater than)」、「未満 (less than)」などのすべての用語は、列挙された数字を含み、上述したように下位範囲にその後分割され得る範囲について言及する。最後に、当業者によって理解されるであろうように、範囲にはそれぞれの個別の構成員が含まれる。

10

【0172】

[0136]

公開出版物、特許出願書、交付済み特許及び本明細書において言及されるその他の文書はすべて、それぞれ個別の公開出版物、特許出願書、交付済み特許又はその他の文書がまるで、その全体が参照により組み込まれることが具体的かつ個別に指摘されているかのように、参照により本明細書に援用されている。参照により組み込まれるテキストに含まれる定義は、本開示内の定義に矛盾する場合には、排除される。

【0173】

[0137]

20

以下の請求項に、その他の実施形態が記載される。

[発明の態様]

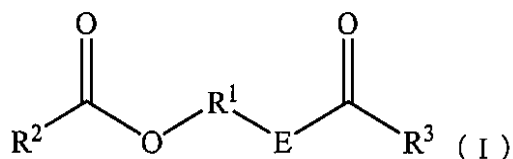
[1]

オレフィン重合に使用するための固体触媒成分であって、前記固体触媒成分は、
チタンと、
マグネシウムと、
ハロゲンと、
内部電子供与体化合物と、を含み、

前記内部電子供与体化合物は、式 (I) :

【化23-1】

30



で表される少なくとも1種の化合物であり、

R^1 は、O、 $-\text{CR}^6\text{R}^7-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)-$ 、S、 $-\text{P}(\text{R}^4)-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^5)_2-$ 、シクロアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロシクリレン、アリーレン又はヘテロアリーレンであり、

E は、 $-\text{CR}^6\text{R}^7-$ 、O、S、 $-\text{OS}(=\text{O})_2\text{O}-$ 、 $-\text{OS}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)-$ 、S、 $-\text{P}(\text{R}^4)-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^5)_2-$ であり、

40

R^2 及び R^3 は、個別に、H、 OR^4 、 SR^8 、 NR^4_2 、 PR^4_2 、 $\text{Si}(\text{R}^5)_2$ 、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ヘテロシクリル、アリール又はヘテロアリールであり、

それぞれの R^4 は、個別に、H、アルキル又はアリールであり、

それぞれの R^5 は、個別に、H、 OR^4 、アルキル又はアリールであり、

R^6 は、H、アルキル又はシクロアルキルであり、

R^7 は、H、アルキル又はシクロアルキルであり、

R^8 は、ハロアリール、ハロヘテロアリール又はハロヘテロシクリルであり、

但し、

50

EがOである場合、 R^2 及び R^3 は、両方とも OR^4 であることはなく、
 R^2 が OR^4 である場合、 R^3 は、フェニルではなく、
 EがOであり、 R^1 がナフチルである場合、 R^2 及び R^3 は、両方ともフェニルであることはない、固体触媒成分。

[2]

R^1 は、シクロアルキレン、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロシクリレン、アリーレン又はヘテロアリーレンである、1に記載の固体触媒成分。

[3]

R^1 は、 CH_2 、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキレン、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニレン、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキニレン、 $C_3 \sim C_{12}$ ヘテロシクリレン、 $C_5 \sim C_{12}$ アリーレン又は $C_4 \sim C_{15}$ ヘテロアリーレンであり、

Eは、 CH_2 、O、S又は NR^4 であり、

R^2 及び R^3 は、個別に、 OR^4 、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ ヘテロシクリル、 $C_5 \sim C_{12}$ アリール又は $C_4 \sim C_{15}$ ヘテロアリールであり、

R^4 は、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル又は $C_5 \sim C_{12}$ アリールであり、

R^5 は、H、 OR^4 、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル又は $C_5 \sim C_{12}$ アリールである、1又は2に記載の固体触媒成分。

[4]

R^1 は、 CH_2 、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキレン、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニレン、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキニレン、 $C_3 \sim C_{12}$ ヘテロシクリル、 $C_5 \sim C_{12}$ アリーレン又は $C_4 \sim C_{15}$ ヘテロアリーレンであり、

Eは、 CH_2 、O、S又は NR^4 であり、

R^2 及び R^3 は、個別に、 OR^4 、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ ハロヘテロシクリル、 $C_5 \sim C_{12}$ ハロアリール又は $C_4 \sim C_{15}$ ハロヘテロアリールであり、

R^4 は、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル又は $C_5 \sim C_{12}$ アリールであり、

R^5 は、H、 OR^4 、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル又は $C_5 \sim C_{12}$ アリールである、1又は2に記載の固体触媒成分。

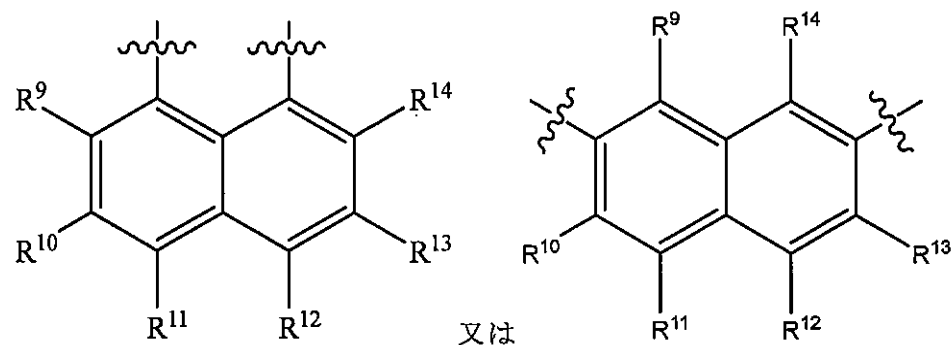
[5]

R^1 は、ナフチレン、 $C_4 \sim C_{15}$ ジベンゾフラニレン、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキレン又は $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンである、1～4のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

[6]

R^1 は、式：

【化23-2】



であり、

式中、

R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、 OR^4 、 SR^4 、 NR^4_2 、 PR^4_2 、 SiR^5_3 、アルキル、アリールであるか、又は、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} のうち隣接

10

20

30

40

50

するいずれかの2つの構成部分は、共に結合して、縮合環構造を形成することができる、1～5のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

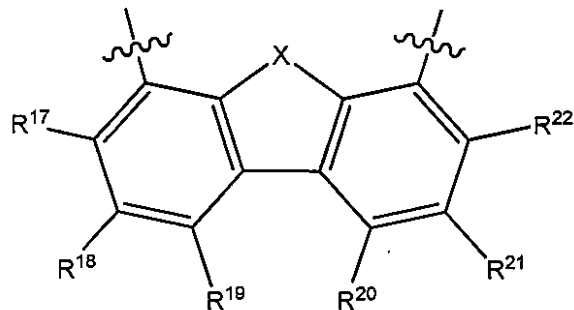
[7]

R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、OH、 $OC_1 \sim C_6$ アルキル、 NH_2 又は $C_1 \sim C_6$ アルキルである、6に記載の固体触媒成分。

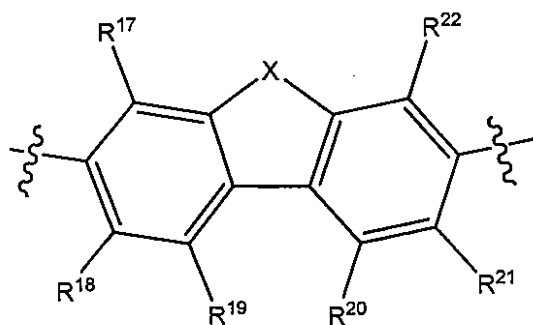
[8]

R^1 は、式：

【化23-3】

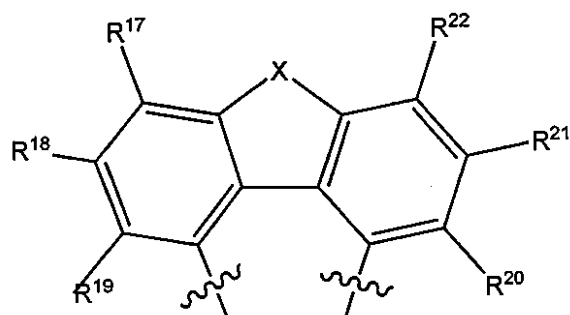


10



20

又は



30

であり、

式中、

R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、 OR^4 、 SR^4 、 NR^4_2 、 PR^4_2 、 SiR^5_3 、アルキル、アリールであるか、又は、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} のうち隣接するいずれかの2つの構成部分は、共に結合して、縮合環構造を形成することができ、

40

Xは、C、S、P、O又は NR^Y であり、 R^Y は、H、アルキル、アルケニル又はアルキニルである、1～5のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

[9]

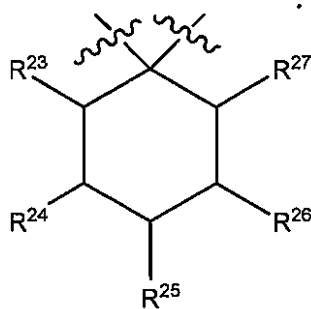
R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、OH、 $OC_1 \sim C_6$ アルキル、 NH_2 又は $C_1 \sim C_6$ アルキルである、8に記載の固体触媒成分。

[10]

R^1 は、式：

50

【化 2 3 - 4】



10

であり、
式中、

R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶及びR²⁷は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、OR⁴、SR⁴、NR⁴₂、PR⁴₂、SiR⁵₃、アルキル、アリールであるか、又は、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³及びR¹⁴のうち隣接するいずれかの2つの構成部分は、共に結合して、縮合環構造を形成することができる、1～5のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

[1 1]

R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶及びR²⁷は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、OH、OC₁～C₆アルキル、NH₂又はC₁～C₆アルキルである、1

20

[1 2]

R¹は、CH(R²⁸)(R²⁹)であり、R²⁸及びR²⁹は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、OR⁴、SR⁴、NR⁴₂、PR⁴₂、SiR⁵₃、アルキル、シクロアルキル又はアリールである、1～5のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

[1 3]

R²⁸及びR²⁹は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、OH、OC₁～C₆アルキル、NH₂、C₁～C₆アルキル又はC₁～C₆シクロアルキルである、1

30

[1 4]

Eは、O又はNHである、1～13のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

[1 5]

Eは、Oである、1～14のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

[1 6]

R²及びR³は、個別に、OC₁～C₆アルキル、C₁～C₆アルキル、C₂～C₆アルケニル、C₃～C₆シクロアルキル、C₃～C₆ヘテロシクリル、C₅～C₁₂アリール又はC₄～C₆ヘテロアリールである、1～3又は5～15のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

[1 7]

前記C₂～C₆アルケニルは、C₁～C₆アルキル、C₅～C₆アリール、C₅～C₆ハロアリール又はC₅～C₁₀アルカリールにより1回以上置換されている、16に記載の固体触媒成分。

40

[1 8]

前記C₅～C₁₂アリールは、C₁～C₆アルキル、C₅～C₆アリール、C₅～C₆ハロアリール又はC₅～C₁₀アルカリールにより1回以上置換されている、16に記載の固体触媒成分。

[1 9]

R²及びR³は、個別に、C₃～C₆ハロヘテロシクリル、C₅～C₁₂ハロアリール又はC₄～C₆ハロヘテロアリールである、1、2又は4～15のいずれか一項に記載の

50

固体触媒成分。

[20]

R² 及び R³ は、個別に、C₁～C₆ アルキル又は OC₁～C₆ アルキルにより任意選択的に置換された、C₁～C₆ アルキル、C₃～C₆ シクロアルキル、C₄～C₆ ヘテロアリール又は C₅～C₆ アリールである、16に記載の固体触媒成分。

[21]

R² 及び R³ は、同一である、20に記載の固体触媒成分。

[22]

フラン-2-カルボン酸(E)-8-((3-(4-フルオロフェニル)アクリロイル)オキシ)ナフタレン-1-イル、安息香酸(E)-8-((3-(2-フルオロフェニル)アクリロイル)オキシ)ナフタレン-1-イル、安息香酸(E)-8-((3-(4-フルオロフェニル)アクリロイル)オキシ)ナフタレン-1-イル、(2E, 2'E)-ビス(3-フェニルアクリル酸)ナフタレン-1, 8-ジイル、安息香酸8-(シンナモイルオキシ)ナフタレン-1-イル、(2E, 2'E)-ビス(2-メチル-3-フェニルアクリル酸)ナフタレン-1, 8-ジイル、(2E, 2'E)-ビス(3-(p-トリル)アクリル酸)ナフタレン-1, 8-ジイル、(2E, 2'E)-ビス(3-(o-トリル)アクリル酸)ナフタレン-1, 8-ジイル、(2E, 2'E)-ビス(3-(4-フルオロフェニル)アクリル酸)ナフタレン-1, 8-ジイル、(2E, 2'E)-ビス(3-(2-フルオロフェニル)アクリル酸)ナフタレン-1, 8-ジイル、[1, 1'-ビフェニル]-2-カルボン酸8-(シンナモイルオキシ)ナフタレン-1-イル、安息香酸8-アセトキシナフタレン-1-イル、安息香酸8-(シクロプロパンカルボニル)オキシ)ナフタレン-1-イル、安息香酸8-(シクロペンタンカルボニル)オキシ)ナフタレン-1-イル、安息香酸8-((3, 3-ジメチルブタノイル)オキシ)ナフタレン-1-イル、安息香酸8-ベンズアミドナフタレン-1-イル、[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸8-(シンナモイルオキシ)ナフタレン-1-イル、フラン-2-カルボン酸(E)-8-((3-(2-フルオロフェニル)アクリロイル)オキシ)ナフタレン-1-イル、フラン-2-カルボン酸8-(2-フルオロベンゾイル)オキシ)ナフタレン-1-イル、フラン-2-カルボン酸8-(4-フルオロベンゾイル)オキシ)ナフタレン-1-イル、フラン-2-カルボン酸8-(フラン-2-カルボキシアミド)ナフタレン-1-イル、炭酸=ブチル=1-ベンゾイルシクロヘキシル、2-シクロペンチル-2-(メトキシカルボニル)オキシ)-5-メチルヘキサン酸メチル、ビス(フラン-2-カルボン酸)ナフタレン-1, 8-ジイル、2-フルオロ安息香酸8-(ベンゾイルオキシ)ナフタレン-1-イル、フラン-2-カルボン酸8-(ベンゾイルオキシ)ナフタレン-1-イル、ビス((1, 1'-ビフェニル)-4-カルボン酸)ナフタレン-1, 8-ジイル、[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸8-(ベンゾイルオキシ)ナフタレン-1-イル、又は[1, 1'-ビフェニル]-4-カルボン酸8-(シクロヘキサンカルボニル)オキシ)ナフタレン-1-イルである、1に記載の固体触媒成分。

[23]

ビス(フラン-2-カルボン酸)ジベンゾ[b, d]フラン-4, 6-ジイル、ジヘプタン酸ジベンゾ[b, d]フラン-4, 6-ジイル、ジペンタン酸ジベンゾ[b, d]フラン-4, 6-ジイル、ビス(2-メトキシ安息香酸)ジベンゾ[b, d]フラン-4, 6-ジイル、2-メチル安息香酸[6-(2-メチルベンゾイル)オキシジベンゾフラン-4-イル]、4-エトキシ安息香酸[6-(4-エトキシベンゾイル)オキシジベンゾフラン-4-イル]、4-メトキシ安息香酸[6-(4-メトキシベンゾイル)オキシジベンゾフラン-4-イル]、安息香酸(6-ベンゾイルオキシジベンゾフラン-4-イル)、又は安息香酸[6-(シクロヘキサンカルボニルオキシ)ジベンゾフラン-4-イル]である、1に記載の固体触媒成分。

[24]

前記チタンは、少なくとも1つのチタン-ハロゲン結合を有するチタン化合物と、ハロ

10

20

30

40

50

ゲン化マグネシウム結晶格子上に担持されている前記内部電子供与体化合物と、を含む、
1～23のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

[25]

前記チタンは、少なくとも1つのチタン－ハロゲン結合を有するチタン化合物と、二塩
化マグネシウム結晶格子上に担持されている前記内部電子供与体化合物と、を含む、1～
24のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

[26]

前記チタンは、 $TiCl_3$ 又は $TiCl_4$ を含む、1～25のいずれか一項に記載の固
体触媒成分。

[27]

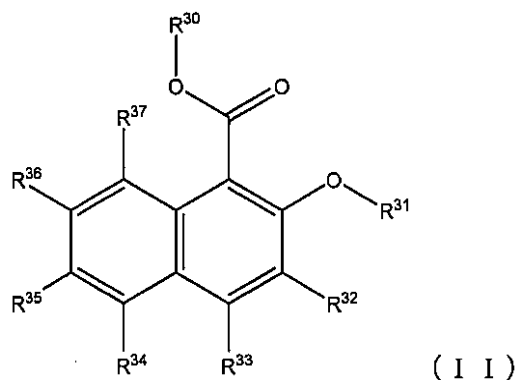
前記固体触媒成分は、カルボン酸のモノエステル又はポリエステル、エーテル、ケトン
、カルボン酸基及びエーテル基を含む有機化合物、カルボン酸基及びカルボニル基を含む
有機化合物、並びにカルボン酸基、エーテル基及びカルボニル基を含む有機化合物からな
る群から選択される、少なくとも1種の二次内部供与体化合物を更に含む、1～26のい
ずれか一項に記載の固体触媒成分。

[28]

前記少なくとも1種の二次内部供与体化合物は、

一般式 (I I) :

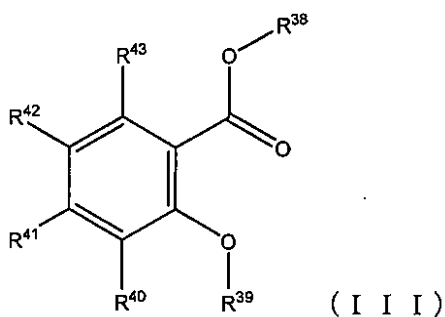
【化23-5】



で表される化合物、

一般式 (I I I) :

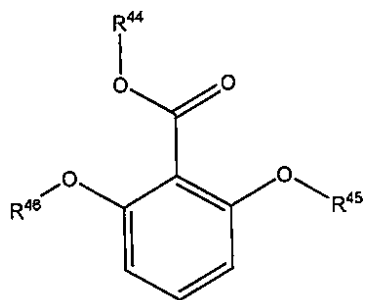
【化23-6】



で表される化合物、

一般式 (I V) :

【化 2 3 - 7】

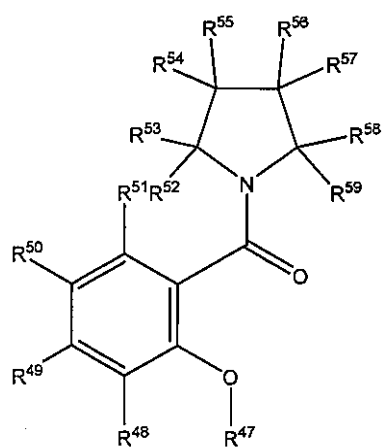


(IV)

で表される化合物、
一般式 (V) :

10

【化 2 3 - 8】

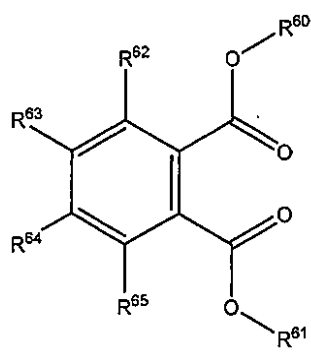


(V)

20

で表される化合物、
一般式 (VI) :

【化 2 3 - 9】



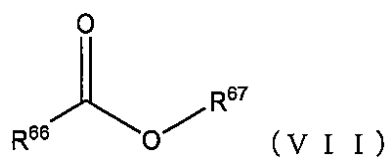
(VI)

30

で表される化合物、
一般式 (VII) :

【化 2 3 - 10】

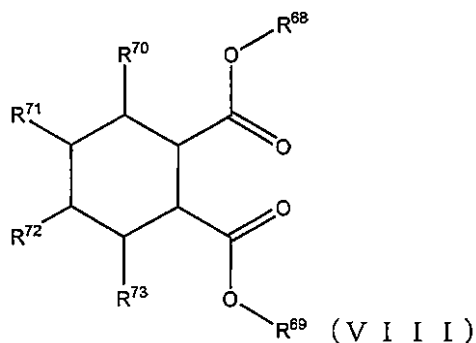
40



(VII)

で表される化合物、
一般式 (VIII) :

【化 2 3 - 1 1】



10

で表される化合物、及び

これらの組み合わせ

[式中、

R^{30} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{31} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

20

R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 及び R^{37} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{38} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

30

R^{39} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 及び R^{43} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

40

R^{44} 、 R^{45} 及び R^{46} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{47} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

50

$_2$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

$R^{4\ 8}$ 、 $R^{4\ 9}$ 、 $R^{5\ 0}$ 及び $R^{5\ 1}$ は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{2\ 2}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

$R^{5\ 2}$ 、 $R^{5\ 3}$ 、 $R^{5\ 4}$ 、 $R^{5\ 5}$ 、 $R^{5\ 6}$ 、 $R^{5\ 7}$ 、 $R^{5\ 8}$ 及び $R^{5\ 9}$ は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{2\ 2}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

10

$R^{6\ 0}$ 及び $R^{6\ 1}$ は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{2\ 2}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

$R^{6\ 2}$ 、 $R^{6\ 3}$ 、 $R^{6\ 4}$ 及び $R^{6\ 5}$ は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{2\ 2}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

20

$R^{6\ 6}$ は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{2\ 2}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

$R^{6\ 7}$ は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{2\ 2}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

30

$R^{6\ 8}$ 及び $R^{6\ 9}$ は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{2\ 2}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

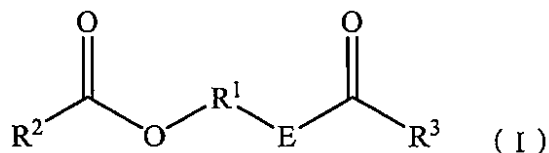
$R^{7\ 0}$ 、 $R^{7\ 1}$ 、 $R^{7\ 2}$ 及び $R^{7\ 3}$ は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{2\ 2}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよい] からなる群から選択される、27に記載の固体触媒成分。

40

[29]

チタン化合物、マグネシウム化合物及び内部電子供与体化合物の反応生成物を含み、前記内部電子供与体化合物は、式 (I) :

【化 23-12】



で表される少なくとも1種の化合物であり、

R^1 は、 O 、 $-\text{C}(\text{R}^6)(\text{R}^7)-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)-$ 、 S 、 $-\text{P}(\text{R}^4)-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^5)_2-$ 、シクロアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロシクリレン、アリーレン又はヘテロアリーレンであり、

E は、 CH_2 、 O 、 S 、 $-\text{OS}(=\text{O})_2\text{O}-$ 、 $-\text{OS}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})\text{O}-$ 、 NR^4 、 PR^4 又は $\text{Si}(\text{R}^{15})(\text{R}^{16})$ であり、

R^2 及び R^3 は、個別に、 H 、 OR^4 、 SR^8 、 NR^4_2 、 PR^4_2 、 $\text{Si}(\text{R}^5)_2$ 、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ヘテロシクリル、アリール又はヘテロアリールであり、

R^4 は、 H 、アルキル又はアリールであり、

R^{15} は、 H 、 OR^4 、アルキル又はアリールであり、

R^{16} は、 H 、 OR^4 、アルキル又はアリールであり、

R^8 は、ハロアリール、ハロヘテロアリール又はハロヘテロシクリルであり、

但し、

E が O である場合、 R^2 及び R^3 は、両方とも OR^4 であることはなく、

R^2 が OR^4 である場合、 R^3 は、フェニルではなく、

E が O であり、 R^1 がナフチルである場合、 R^2 及び R^3 は、両方ともフェニルであることはない、オレフィン重合に使用するための固体触媒成分。

[30]

R^1 は、シクロアルキレン、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、ヘテロシクリレン、アリーレン又はヘテロアリーレンである、29に記載の固体触媒成分。

[31]

R^1 は、 CH_2 、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキレン、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルキレン、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニレン、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルキニレン、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ ヘテロシクリレン、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ アリーレン又は $\text{C}_4 \sim \text{C}_{15}$ ヘテロアリーレンであり、

E は、 CH_2 、 O 、 S 又は NR^4 であり、

R^2 及び R^3 は、個別に、 OR^4 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルキニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ ヘテロシクリル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ アリール又は $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$ ヘテロアリールであり、

R^4 は、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル又は $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ アリールであり、

R^{15} は、 H 、 OR^4 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル又は $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ アリールであり、

R^{16} は、 H 、 OR^4 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル又は $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ アリールである、29又は30に記載の固体触媒成分。

[32]

R^1 は、 CH_2 、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキレン、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルキレン、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニレン、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルキニレン、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ ヘテロシクリル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ アリーレン又は $\text{C}_4 \sim \text{C}_{15}$ ヘテロアリーレンであり、

E は、 CH_2 、 O 、 S 又は NR^4 であり、

R^2 及び R^3 は、個別に、 OR^4 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルケニル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ アルキニル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ シクロアルキル、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ ハロヘテロシクリル、 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ ハロアリール又は $\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$ ハロヘテロアリールであり、

R^4 は、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル又は $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ アリールであり、

R^{15} は、 H 、 OR^4 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル又は $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ アリールであり、

R^{16} は、 H 、 OR^4 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ アルキル又は $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ アリールである、29

10

20

30

40

50

又は 30 に記載の固体触媒成分。

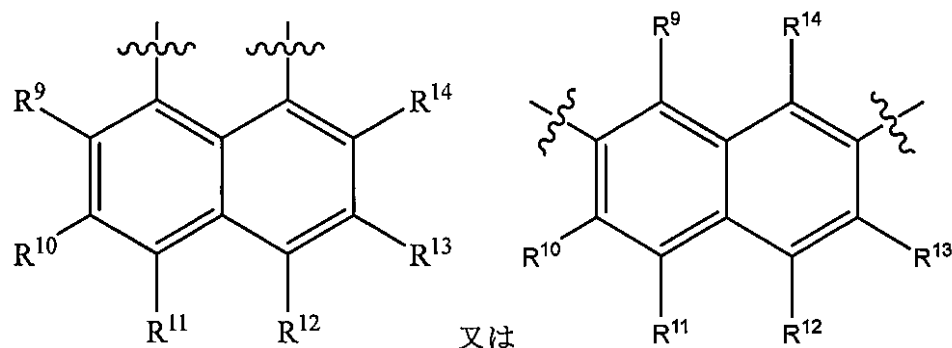
[3 3]

R^1 は、ナフチレン、 $C_4 \sim C_{15}$ ジベンゾフラニレン、 $C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキレン又は $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンである、29～32のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

[3 4]

R^1 は、式：

【化 2 3－1 3】



10

であり、

式中、

R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、 OR^4 、 SR^4 、 NR^4_2 、 PR^4_2 、 SiR^5_3 、アルキル、又はアリールであるか、あるいは、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} のうち隣接するいずれかの2つの構成部分は、共に結合して、縮合環構造を形成することができる、29～33のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

20

[3 5]

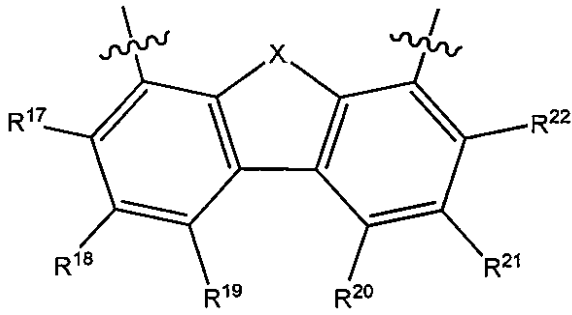
R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、OH、 $OC_1 \sim C_6$ アルキル、 NH_2 又は $C_1 \sim C_6$ アルキルである、34に記載の固体触媒成分。

[3 6]

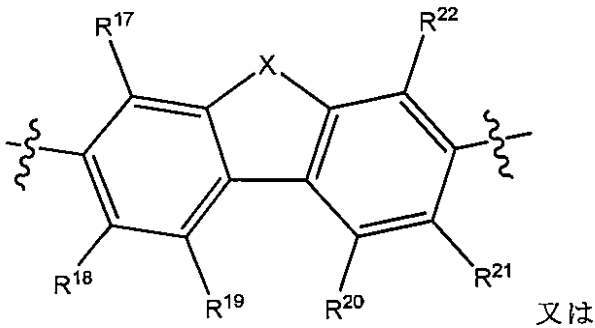
R^1 は、式：

30

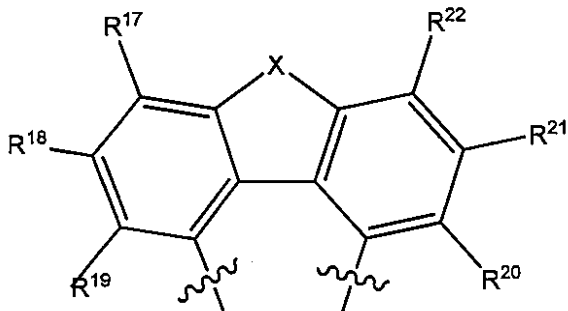
【化 2 3 - 1 4】



10



20



であり、

式中、

R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、 OR^4 、 SR^4 、 NR^4_2 、 PR^4_2 、 SiR^5_3 、アルキル、アリールであるか、又は、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} のうち隣接するいずれかの2つの構成部分は、共に結合して、縮合環構造を形成することができ、

30

Xは、C、S、P、O又は NR^Y であり、 R^Y は、H、アルキル、アルケニル又はアルキニルである、29～33のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

〔37〕

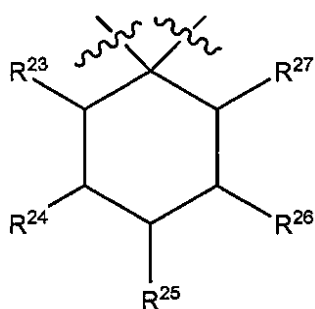
R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 及び R^{22} は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、OH、 $OC_1 \sim C_6$ アルキル、 NH_2 又は $C_1 \sim C_6$ アルキルである、36に記載の固体触媒成分。

〔38〕

40

 R^1 は、式：

【化 2 3 - 1 5】



50

の基であり、
式中、

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 及び R^{27} は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、 OR^4 、 SR^4 、 NR^4_2 、 PR^4_2 、 SiR^5_3 、アルキル、アリールであるか、又は、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} のうち隣接するいずれかの2つの構成部分は、共に結合して、縮合環構造を形成することができる、29～33のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

[39]

R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 及び R^{27} は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、OH、 $OC_1 \sim C_6$ アルキル、 NH_2 又は $C_1 \sim C_6$ アルキルである、38に記載の固体触媒成分。

10

[40]

R^1 は、 $CH(R^{28})(R^{29})$ であり、 R^{28} 及び R^{29} は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、 OR^4 、 SR^4 、 NR^4_2 、 PR^4_2 、 SiR^5_3 、アルキル、シクロアルキル又はアリールである、29～33のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

[41]

R^{28} 及び R^{29} は、独立して、H、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、OH、 $OC_1 \sim C_6$ アルキル、 NH_2 、 $C_1 \sim C_6$ アルキル又は $C_1 \sim C_6$ シクロアルキルである、40に記載の固体触媒成分。

20

[42]

E は、O 又は NH である、29～41のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

[43]

E は、O である、29～42のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

[44]

R^2 及び R^3 は、個別に、 $OC_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_6$ ヘテロシクリル、 $C_5 \sim C_{12}$ アリール又は $C_4 \sim C_6$ ヘテロアリールである、29～31又は33～43のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

[45]

前記 $C_2 \sim C_6$ アルケニルは、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_5 \sim C_6$ アリール、 $C_5 \sim C_6$ ハロアリール又は $C_5 \sim C_{10}$ アルカリールにより置換されている、44に記載の固体触媒成分。

30

[46]

R^2 及び R^3 は、個別に、 $C_3 \sim C_6$ ハロヘテロシクリル、 $C_5 \sim C_{12}$ ハロアリール又は $C_4 \sim C_6$ ハロヘテロアリールである、29、30又は32～43のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

[47]

R^2 及び R^3 は、個別に、 $C_1 \sim C_6$ アルキル又は $OC_1 \sim C_6$ アルキルにより任意選択的に置換された、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_3 \sim C_6$ シクロアルキル、 $C_4 \sim C_6$ ヘテロアリール又は $C_5 \sim C_6$ アリールである、46に記載の固体触媒成分。

40

[48]

R^2 及び R^3 は、同一である、47に記載の固体触媒成分。

[49]

前記内部供与体は、フラン-2-カルボン酸(E)-8-((3-(4-フルオロフェニル)アクリロイル)オキシ)ナフタレン-1-イル、安息香酸(E)-8-((3-(2-フルオロフェニル)アクリロイル)オキシ)ナフタレン-1-イル、安息香酸(E)-8-((3-(4-フルオロフェニル)アクリロイル)オキシ)ナフタレン-1-イル、(2E, 2'E)-ビス(3-フェニルアクリル酸)ナフタレン-1, 8-ジイル、安息香酸8-(シンナモイルオキシ)ナフタレン-1-イル、(2E, 2'E)-ビス(2

50

ーメチルー3ーフェニルアクリル酸)ナフタレンー1, 8ージイル、(2E, 2'E)ービス(3ー(pートリル)アクリル酸)ナフタレンー1, 8ージイル、(2E, 2'E)ービス(3ー(oートリル)アクリル酸)ナフタレンー1, 8ージイル、(2E, 2'E)ービス(3ー(4ーフルオロフェニル)アクリル酸)ナフタレンー1, 8ージイル、(2E, 2'E)ービス(3ー(2ーフルオロフェニル)アクリル酸)ナフタレンー1, 8ージイル、[1, 1'ービフェニル]ー2ーカルボン酸8ー(シンナモイルオキシ)ナフタレンー1ーイル、安息香酸8ーアセトキシナフタレンー1ーイル、安息香酸8ー((シクロプロパンカルボニル)オキシ)ナフタレンー1ーイル、安息香酸8ー((シクロペンタンカルボニル)オキシ)ナフタレンー1ーイル、安息香酸8ー((3, 3ージメチルブタノイル)オキシ)ナフタレンー1ーイル、安息香酸8ーベンズアミドナフタレンー1ーイル、[1, 1'ービフェニル]ー4ーカルボン酸8ー(シンナモイルオキシ)ナフタレンー1ーイル、フランー2ーカルボン酸(E)ー8ー((3ー(2ーフルオロフェニル)アクリロイル)オキシ)ナフタレンー1ーイル、フランー2ーカルボン酸8ー((2ーフルオロベンゾイル)オキシ)ナフタレンー1ーイル、フランー2ーカルボン酸8ー((4ーフルオロベンゾイル)オキシ)ナフタレンー1ーイル、フランー2ーカルボン酸8ー(フランー2ーカルボキシアミド)ナフタレンー1ーイル、炭酸=ブチル=1ーベンゾイルシクロヘキシル、2ーシクロペンチルー2ー((メトキシカルボニル)オキシ)ー5ーメチルヘキサン酸メチル、ビス(フランー2ーカルボン酸)ナフタレンー1, 8ージイル、2ーフルオロ安息香酸8ー(ベンゾイルオキシ)ナフタレンー1ーイル、フランー2ーカルボン酸8ー(ベンゾイルオキシ)ナフタレンー1ーイル、ビス(([1, 1'ービフェニル]ー4ーカルボン酸)ナフタレンー1, 8ージイル、[1, 1'ービフェニル]ー4ーカルボン酸8ー(ベンゾイルオキシ)ナフタレンー1ーイル、又は[1, 1'ービフェニル]ー4ーカルボン酸8ー((シクロヘキサンカルボニル)オキシ)ナフタレンー1ーイルを含む、29に記載の固体触媒成分。

[50]

ビス(フランー2ーカルボン酸)ジベンゾ[b, d]フランー4, 6ージイル、ジヘプタン酸ジベンゾ[b, d]フランー4, 6ージイル、ジペンタン酸ジベンゾ[b, d]フランー4, 6ージイル、ビス(2ーメトキシ安息香酸)ジベンゾ[b, d]フランー4, 6ージイル、2ーメチル安息香酸[6ー(2ーメチルベンゾイル)オキシジベンゾフランー4ーイル]、4ーエトキシ安息香酸[6ー(4ーエトキシベンゾイル)オキシジベンゾフランー4ーイル]、4ーメトキシ安息香酸[6ー(4ーメトキシベンゾイル)オキシジベンゾフランー4ーイル]、安息香酸(6ーベンゾイルオキシジベンゾフランー4ーイル)、又は安息香酸[6ー(シクロヘキサンカルボニルオキシ)ジベンゾフランー4ーイル]である、29に記載の固体触媒成分。

[51]

前記チタンは、少なくとも1つのチタンーハロゲン結合を有するチタン化合物と、ハロゲン化マグネシウム結晶格子上に担持されている前記内部電子供与体化合物と、を含む、29～50のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

[52]

前記チタンは、少なくとも1つのチタンーハロゲン結合を有するチタン化合物と、二塩化マグネシウム結晶格子上に担持されている前記内部電子供与体化合物と、を含む、29～51のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

[53]

前記チタンは、TiCl₃又はTiCl₄を含む、29～52のいずれか一項に記載の固体触媒成分。

[54]

前記固体触媒成分は、カルボン酸のモノエステル又はポリエステル、エーテル、ケトン、カルボン酸基及びエーテル基を含む有機化合物、カルボン酸基及びカルボニル基を含む有機化合物、並びにカルボン酸基、エーテル基及びカルボニル基を含む有機化合物からなる群から選択される、少なくとも1種の二次内部供与体化合物を更に含む、29～53の

10

20

30

40

50

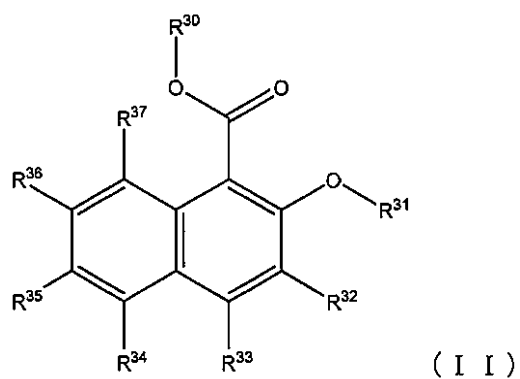
いずれか一項に記載の固体触媒成分。

[5 5]

前記少なくとも 1 種の二次内部供与体化合物は、

一般式 (I I) :

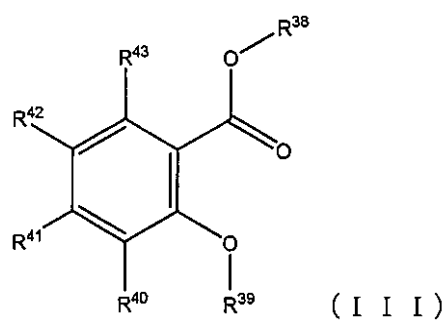
【化 2 3 - 1 6】



で表される化合物、

一般式 (I I I) :

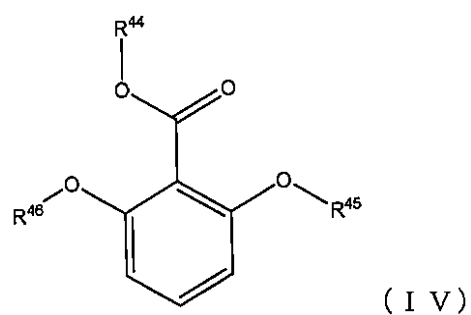
【化 2 3 - 1 7】



で表される化合物、

一般式 (I V) :

【化 2 3 - 1 8】

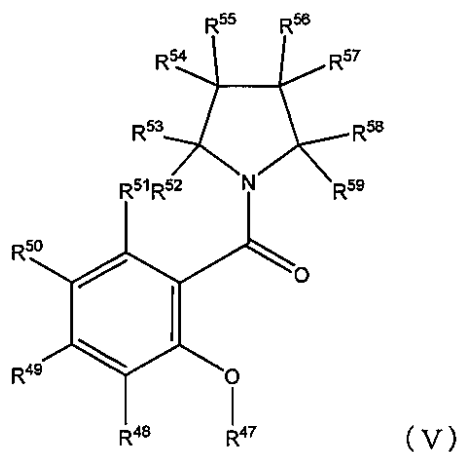


で表される化合物、

一般式 (V) :

40

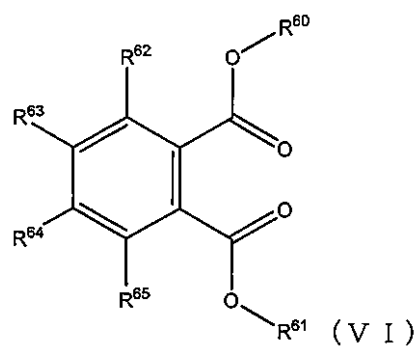
【化 2 3 - 1 9】



10

で表される化合物、
一般式 (V I) :

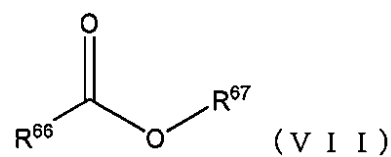
【化 2 3 - 2 0】



20

で表される化合物、
一般式 (V I I) :

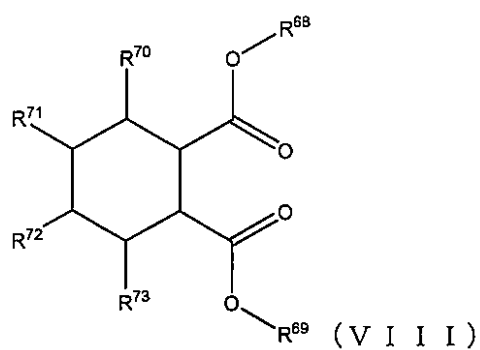
【化 2 3 - 2 1】



30

で表される化合物、
一般式 (V I I I) :

【化 2 3 - 2 2】



40

で表される化合物及び
これらの組み合わせ

〔式中、

R³⁰ は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の C

50

R³₁は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和のC₁～C₂₂ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

10

20

20

30

30

40

40

50

R^{60} 及び R^{61} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 及び R^{65} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

10

R^{66} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{67} は、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

20

R^{68} 及び R^{69} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよく、

R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 及び R^{73} は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン及び直鎖又は分岐鎖、環式又は非環式、飽和又は非飽和の $C_1 \sim C_{22}$ ヒドロカルビル基からなる群から選択され、前記ヒドロカルビル基は、 $-CH_2-$ 基の代わりに $-O-$ 基、 $-NH-$ 基若しくは $-S-$ 基、又は $-C=$ 基の代わりに $-N=$ 基を任意に含んでよく、前記ヒドロカルビル基は、1つ以上のハロゲンにより任意に置換されていてよい] からなる群から選択される、54に記載の固体触媒成分。

30

[56]

オレフィン重合に使用するための触媒系であって、前記触媒系は、
27又は28に記載のオレフィン重合触媒成分と、
有機アルミニウム化合物と、を含む、触媒系。

[57]

有機ケイ素化合物を更に含む、56に記載の触媒系。

[58]

前記有機ケイ素化合物は、化学式 (III) :

$R_n Si(OR')_{4-n}$ (III) で表され、

式中、それぞれの R 及び R' は、独立して、炭化水素基を表し、 n は、0~3の整数である、57に記載の触媒系。

40

[59]

前記有機ケイ素化合物は、化学式 (IV) :

$SiR R' m (OR'')_{3-m}$ (IV) で表され、

式中、 R は、独立して、環状炭化水素基又は置換環状炭化水素基を表し、それぞれの R' 及び R'' は、独立して、炭化水素基を表し、 m は、0~2の整数である、57に記載の触媒系。

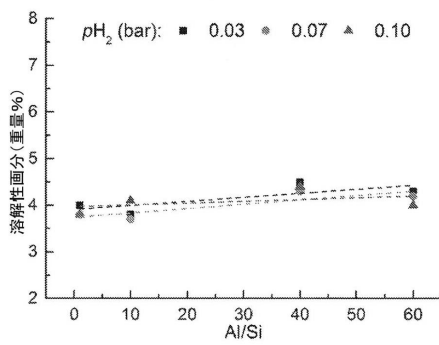
[60]

オレフィンモノマーを重合又は共重合するプロセスであって、前記プロセスは、

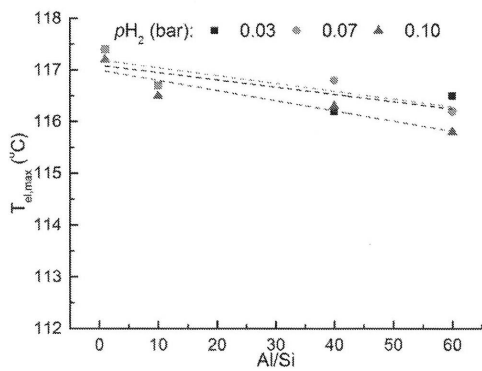
50

57に記載の触媒系を提供することと、
 前記触媒系の存在下で前記オレフィンモノマーを重合又は共重合して、ポリマー又はコポリマーを形成することと、
 前記ポリマー又は前記コポリマーを回収することと、を含む、プロセス。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(73)特許権者 513156456

ブラスケム アメリカ インコーポレイテッド
BRASKEM AMERICA, INC.
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19103 フィラデルフィア マーケット・ストリート
1735、トゥエンティエイス フロアー

(74)代理人 100140109

弁理士 小野 新次郎

(74)代理人 100118902

弁理士 山本 修

(74)代理人 100106208

弁理士 宮前 徹

(74)代理人 100120112

弁理士 中西 基晴

(74)代理人 100104374

弁理士 野矢 宏彰

(72)発明者 グエン, ビン・タイン

アメリカ合衆国テキサス州77573, リーグ・シティ, クレセント・ベイ・ドライブ 113

(72)発明者 フェルナンデス, ジョナス・アウヴェス

アメリカ合衆国ペンシルバニア州15203, ピッツバーグ, サウス・トゥエンティシックス・
ストリート 34, アpartment 34ビー

(72)発明者 マリン, ウラジーミル・ピー

アメリカ合衆国テキサス州77064, ヒューストン, ベクサー・ドライブ 8803

(72)発明者 パテル, ムシュタク・アハメド

インド国マハーラーシュトラ 410210, セクター-10, プロット ナンバー 269, ヘ
クスブロックス, ヘクス-4, フラット-1204

審査官 堀 洋樹

(56)参考文献 特表2014-533769 (JP, A)

特表2016-510835 (JP, A)

米国特許出願公開第2011/0213106 (US, A1)

特表2011-529888 (JP, A)

特表2013-512996 (JP, A)

特表2013-515146 (JP, A)

国際公開第2012/118510 (WO, A1)

国際公開第2016/025194 (WO, A1)

欧州特許出願公開第02712875 (EP, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4/00-4/82

CAplus/REGISTRY (STN)