(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-503313
(P2025-503313A)
(43)公表日　令和7年1月30日(2025.1.30)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
C08F 4/654(2006.01)		C08F	4/654		4J128
C08F 10/00 (2006.01)		C08F	10/00	510	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全37頁）

(21)出願番号　特願2024-545796(P2024-545796)
(86)(22)出願日　令和5年1月27日(2023.1.27)
(85)翻訳文提出日　令和6年9月13日(2024.9.13)
(86)国際出願番号　PCT/US2023/011701
(87)国際公開番号　WO2023/147021
(87)国際公開日　令和5年8月3日(2023.8.3)
(31)優先権主張番号　63/305,172
(32)優先日　令和4年1月31日(2022.1.31)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV
最終頁に続く

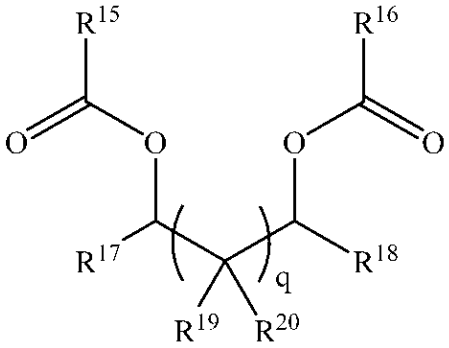
(71)出願人　590001706
ダブリュー・アール・グレース・アンド・カンパニー－コーン
ＷＲ ＧＲＡＣＥ ＆ ＣＯ－ＣＯＮＮ
アメリカ合衆国メリーランド州２１０４４，コロンビア，グレース・ドライブ
７５００
(74)代理人　100118902
弁理士　山本 修
(74)代理人　100106208
弁理士　宮前 徹
(74)代理人　100196508
弁理士　松尾 淳一
(74)代理人　100120754
弁理士　松田 豊治
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　マグネシウム、チタン、エポキシ化合物および１，２－フェニレンジベンゾエートをベースとする化合物のような内部電子供与体を含むオレフィン重合触媒

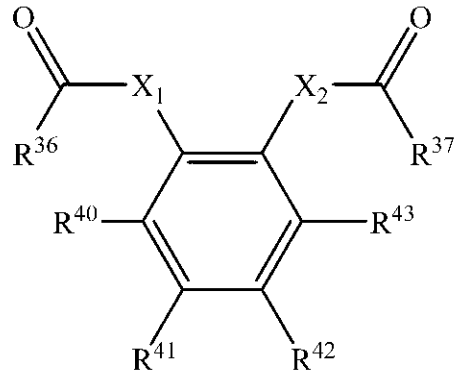
(57)【要約】
オレフィン重合のための固体の触媒成分を調製する方法は、炭化水素溶媒中におけるハロゲン化物含有マグネシウム化合物とエポキシ化合物の反応により均質な溶液を形成するステップと、少なくとも１種の非フタレート内部供与体を均質な溶液に加えて第１の混合物を形成するステップと、第１の混合物を第１のチタン化合物で処理して固体の沈殿を形成するステップと、固体の沈殿を第１の混合物から分離して固体の触媒成分を形成するステップとを含む。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
オレフィン重合のための固体の触媒成分を調製する方法であって、
炭化水素溶媒中におけるハロゲン化物含有マグネシウム化合物とエポキシ化合物の反応によりマグネシウム溶液を形成するステップと、
マグネシウム溶液に少なくとも１種の非フタレート内部供与体を加えて第１の混合物を形成するステップと、
第１の混合物を第１のチタン化合物で処理して固体の沈殿を形成するステップと、
固体の沈殿を第１の混合物から分離して固体の触媒成分を形成するステップと
を含む、方法。
【請求項２】
処理するステップがさらに、固体の沈殿を第２のチタン化合物で処理して固体の触媒成分を形成するステップを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
処理するステップがさらに、固体の沈殿を第２のチタン化合物および第２の内部電子供与体で処理して固体の触媒成分を形成するステップを含む、請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
マグネシウム溶液がさらに有機ケイ素化合物を含む、請求項１から３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】
有機ケイ素化合物が$R_nSi(OR')_{4-n}$［式中、Ｒはアルキル、またはアリールであり；Ｒ’はアルキル、アリールである］として表される、請求項４に記載の方法。
【請求項６】
有機ケイ素がポリシロキサンである、請求項４に記載の方法。
【請求項７】
マグネシウム溶液がさらに、マグネシウムに移動することができる少なくとも１つのハロゲン原子を含有するハロゲン化剤を含む、請求項１から６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
ハロゲン化剤が、塩化アリーロイル、塩化アルカノイル、塩化アルキル、ＨＣｌ、$TiCl_4$、R_nTiCl_{4-n}、CCl_4、R_nSiCl_{4-n}、およびR_nAlCl_{3-n}であり、ここでＲはアルキル、シクロアルキル、アリール、またはアルコキシを表し、ｎは式０＜ｎ＜４を満たす整数であり、ハロゲン化剤対マグネシウム化合物の比はモル基準で少なくとも１：１である、請求項７に記載の方法。
【請求項９】
マグネシウム溶液がさらに有機リン化合物を含む、請求項１から８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
マグネシウム溶液がさらに、有機ケイ素化合物、ポリアクリレート、有機リン化合物、またはこれらのいずれか２種以上の混合物を含む、請求項１から９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
第１および（存在するならば）第２のチタン化合物が、
$Ti(OR)_gX_{4-g}$
［式中、各Ｒは独立してC_1－C_{20}アルキル、C_3－C_{20}シクロアルキル、またはC_6－C_{30}アリールであり、
Ｘは Ｂｒ、Ｃｌ、またはＩであり、
ｇは０、１、２、３、または４である］
により表される、請求項２から１０のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１２】
固体の触媒成分が約３ミクロン～約１００ミクロンの平均粒径（５０容量％基準）を示す、請求項１から１１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１３】
内部電子供与体が、
【化１】

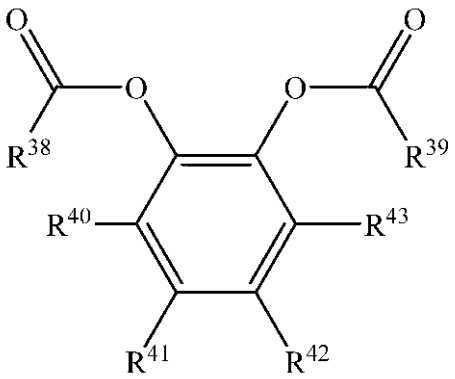


［式中、Ｒ１５～Ｒ２０はそれぞれ独立してＨ、ヘテロ原子、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アラルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル、ヘテロアリール、またはヘテロアリールアルキルであり；
ｑは０～１２の整数である］
として表される、請求項１から１２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１４】
内部電子供与体が以下の式：
【化２】



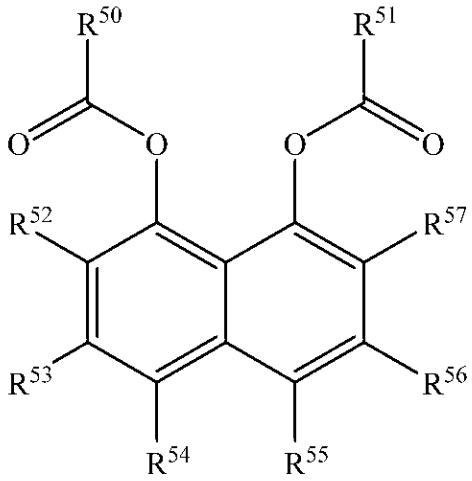
［式中、
Ｒ４０～Ｒ４３はそれぞれ独立してＨ、ヘテロ原子、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アラルキル、アルキルアリール、または－ＯＲ４４から選択され；ここでＲ４４はＣ１－Ｃ２０アルキル、Ｃ６－Ｃ２０アリール、Ｃ６－Ｃ２０アラルキル、またはＣ６－Ｃ２０アルキルアリールであり、
Ｒ３６およびＲ３７はそれぞれ独立してＦ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アラルキル、アルキルアリール、－ＯＲ４５、または－ＮＲ２４６から選択され、
Ｒ４５はＣ１－Ｃ２０アルキル、Ｃ６－Ｃ２０アリール、またはアルキルアリールであり、
Ｘ１およびＸ２はそれぞれＯ、Ｓ、またはＮＲ４７であり、
Ｒ４７はＨ、Ｃ１－Ｃ２０アルキル、Ｃ６－Ｃ２０アリール、Ｃ６－Ｃ２０アラルキルである］、または

【化３】



［式中、Ｒ３８、Ｒ３９、Ｒ４０、Ｒ４１、Ｒ４２、およびＲ４３はそれぞれ独立してＨ、ヘテロ原子、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アルキルアリール、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル、ヘテロアリール、またはヘテロアリールアルキルである］、または

【化４】



［式中、それぞれのＲ５０～Ｒ５７はそれぞれ独立してＨ、ヘテロ原子、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アラルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル（ｈｅｔｅｒｃｙｃｌｙｌａｌｋｙｌ）、複素環式アルキルもしくはアリール、ヘテロアリール、またはヘテロアリールアルキルである］

のうちの１つにより表される、請求項１から１３のいずれか一項に記載の方法。

【請求項１５】

ハロゲン化物含有マグネシウム、チタン化合物、および内部電子供与体を含む、オレフィン重合のための固体の触媒成分であって、

固体の触媒成分が、ハロゲン化物含有マグネシウム（ｍａｇｅｎｓｉｕｍ）、エポキシ化合物、および内部電子供与体を含有する均質な反応混合物から調製され、混合物にハロゲン化チタンが添加されて、固体の触媒成分が形成され、

ハロゲン化物含有マグネシウムが、

$Mg(OR')_xX'_{2-x}$

により表され、

各Ｒ’は独立して場合によりハロゲンで置換されてもよいＣ１－Ｃ２０アルキル、または場合によりハロゲンで置換されてもよいＣ３－Ｃ２０シクロアルキルアルキルであり、

Ｘ’はＢｒ、Ｃｌ、またはＩであり、

ｘは０、１または２であり、

内部電子供与体が非フタレート内部電子供与体であり、

内部電子供与体が固体の触媒成分の総固形分重量を基準にして約３ｗｔ％～約２５ｗｔ％存在し、
チタン化合物が、
$Ti(OR)_gX_{4-g}$
により表され、
各Ｒは独立してC_1－C_{20}アルキル、C_3－C_{20}シクロアルキル、またはC_6－C_{30}アリールであり、
ＸはＢｒ、Ｃｌ、またはＩであり、
ｇは０、１、２、３、または４であり、
チタンが固体の触媒成分の総固形分重量を基準にして１ｗｔ％～約６ｗｔ％存在し、
固体の触媒成分が約３ミクロン～約１００ミクロンの粒径（５０容量％基準）を有する、
固体の触媒成分。

【請求項１６】
オレフィンの重合に使用される触媒系であって、請求項１から１４のいずれか一項に記載の方法により生成される固体の触媒成分、有機アルミニウム化合物、および場合により有機ケイ素化合物および／または酸素もしくは窒素原子を含む有機外部供与体化合物を含む、触媒系。

【請求項１７】
有機アルミニウム化合物がアルキル－アルミニウム化合物である、請求項１６に記載の触媒系。

【請求項１８】
アルキル－アルミニウム化合物がトリアルキルアルミニウム化合物である、請求項１７に記載の触媒系。

【請求項１９】
トリアルキルアルミニウム化合物がトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、またはトリ－ｎ－オクチルアルミニウムを含む、請求項１８に記載の触媒系。

【請求項２０】
オレフィン系モノマーを重合または共重合する方法であって、オレフィン系モノマーを請求項１６から１９のいずれか一項に記載の触媒系と接触させてポリオレフィンポリマーを形成するステップを含む、方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
関連出願の相互参照
[0001]本出願は２０２２年１月３１日に出願された米国仮特許出願第６３／３０５，１７２号の優先権の利益を主張し、その出願は参照によりすべてのあらゆる目的で全体として本明細書に組み込まれる。
分野
[0002]本科学技術は一般にポリオレフィン触媒系に関する。より具体的には、本科学技術は、ハロゲン化物含有マグネシウム（ｈａｌｉｄｅ－ｃｏｎｔａｉｎｉｎｇ ｍａｇｎｅｓｉｕｍ）、チタン化合物、および内部電子供与体（ｉｎｔｅｒｎａｌ ｅｌｅｃｔｒｏｎ ｄｏｎｏｒ）を含むオレフィン重合のための固体の触媒成分に関する。
【背景技術】
【０００２】
[0003]ポリオレフィンは単純なオレフィンから誘導されるポリマーの一種類である。ポリオレフィンを作成する既知の方法はチーグラー－ナッタ（Ｚｉｅｇｌｅｒ－Ｎａｔｔａ）重合触媒の使用を含む。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極めてアイソタクチックな立体化学的な配置のポリマーを提供する。
【０００３】

[0004]基本的に、２つのタイプのチーグラー－ナッタ触媒系がオレフィンの重合または共重合のための通常のプロセスで使用される。第１のものはその最も広い定義で、ジエチルアルミニウムクロリド（ＤＥＡＣ）のようなアルミニウム化合物と一緒に使用されるアルミニウムアルキルを用いたＴｉＣｌ$_4$の還元により得られるＴｉＣｌ$_3$系触媒成分を含む。アイソタクチシティーの点ではポリマーの適度な特性にもかかわらず触媒は、ポリマー中に大量の触媒残渣を存在させることになる非常に低い活性により特徴付けられる。
【０００４】
[0005]第２のタイプの触媒系は、チタン化合物およ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（ｍａｇｎｅｓｉｕｍ　ｄｉｈａｌｉｄｅ）を有する固体のプレ触媒成分を含む。アイソタクチックなポリマー生成物に対する高い選択性を維持するために、多様な内部電子供与体化合物がプレ触媒合成中に添加されなければならない。重合反応に先立って（Ｐｒｉｏｒ）、アルミニウムアルキルの存在下でチタン（ｔｉｔａｔｎｉｕｍ）化合物の酸化状態が低下されて触媒を形成する。慣用的に、ポリマーのより高い結晶化度が必要とされるとき、外部供与体化合物も重合反応中に添加されることがある。内部および外部の電子供与体化合物の両方が触媒系の重要な組成物となる。
【０００５】
[0006]通例、マグネシウムチーグラー－ナッタ触媒は、マグネシウム化合物（例えばＭｇＣｌ$_2$）をハロエポキシ化合物（例えばエピクロロヒドリン）と混合して溶液を形成することにより調製される（例えば米国特許第９，５９３，１８２号および同第８，３４４，０７９号参照）。この溶液にチタン種（例えばＴｉＣｌ$_4$）が加えられ、続いて内部供与体が添加されて固体の触媒成分を形成する。しかしながら、このプロセスは不規則な形状の触媒粒子または粉末を生じる傾向があり、これらは不十分に成形された（ｓｈａｐｅｄ）ポリマーまたはより使用し難い（ｄｉｆｆｕｌｔ）触媒となる。言い換えると、これらのタイプの触媒、および得られるポリマーの生じる形態は制御し難い。これに対処するために、表面化合物（ｓｕｒｆａｃｅ　ｃｏｍｐｏｕｎｄ）がマグネシウム溶液に加えられることができるが、これは工業的重合方法に負の影響を及ぼす可能性がある粉末を生じる傾向がある。マグネシウム系チーグラー－ナッタ触媒を形成するための他の方法が必要とされる。
【発明の概要】
【０００６】
[0007]一態様において、ハロゲン化物含有マグネシウム、チタン化合物、および内部電子供与体を含む、オレフィン重合のための固体の触媒成分であって、固体の触媒成分が、固体の触媒成分がハロゲン化物含有マグネシウム、エポキシ化合物、および内部電子供与体を含有する均質な反応混合物から調製され、この混合物にハロゲン化チタンが添加されて固体の触媒成分が形成される、固体の触媒成分が提供される。ハロゲン化物含有マグネシウムは、$Mg(OR')_xX'_{2-x}$と表され得、それぞれのＲ’は独立してハロゲンまたは場合によりハロゲンで置換されてもよいＣ$_3$－Ｃ$_{20}$シクロアルキルアルキルで場合により置換されてもよいＣ$_1$－Ｃ$_{20}$アルキルであり；Ｘ’はＢｒ、Ｃｌ、またはＩであり；ｘは０、１または２であり；内部電子供与体は非フタレート（ｎｏｎ－ｐｈｔｈａｌａｔｅ）内部電子供与体であり；内部電子供与体は固体の触媒成分の総固形分重量を基準にして約３ｗｔ％～約２５ｗｔ％存在し；チタン化合物は、$Ti(OR)_gX_{4-g}$により表され、それぞれのＲは独立してＣ$_1$－Ｃ$_{20}$アルキル、Ｃ$_3$－Ｃ$_{20}$シクロアルキル、またはＣ$_6$－Ｃ$_{30}$アリールであり；ＸはＢｒ、Ｃｌ、またはＩであり；ｇは０、１、２、３、または４であり；チタンは固体の触媒成分の総固形分重量を基準にして１ｗｔ％～約６ｗｔ％存在し；固体の触媒成分は粒径約３ミクロン～約１００ミクロン（５０容量％基準）を有する。
【０００７】
[0008]別の態様において、オレフィン重合のための固体の触媒成分を調製する方法であって、炭化水素溶媒中におけるハロゲン化物含有マグネシウム化合物とエポキシ化合物との反応により均質な溶液を形成するステップと、少なくとも１種の内部供与体を均質な

溶液と接触させて第１の混合物を形成するステップと、第１の混合物を第１のチタン化合物で処理して固体の沈殿を形成するステップと、第１の混合物から固体の沈殿を分離して固体の触媒成分を形成するステップとを含む、方法が提供される。

【０００８】

[0009]別の態様において、オレフィンの重合に使用される触媒系であって、本明細書に記載される方法により生成される固体の触媒成分、有機アルミニウム化合物、および場合により有機ケイ素化合物および／または酸素または窒素原子を含む有機外部供与体化合物を含む、触媒系が提供される。

【０００９】

[0010]別の態様において、オレフィン系モノマーを重合または共重合する方法であって、有機アルミニウム化合物およびシラン化合物を単独でまたは活性制限剤（ａｃｔｉｖｉｔｙ　ｌｉｍｉｔｉｎｇ　ａｇｅｎｔ）と一緒に含む少なくとも１種の選択性制御剤（ｓｅｌｅｃｔｉｖｉｔｙ　ｃｏｎｔｒｏｌ　ａｇｅｎｔ）の存在下で、オレフィン系モノマーを本明細書に記載される触媒成分と接触させて、ポリオレフィンポリマーを形成するステップを含む、方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１】[0011]実施例１で生成されたポリマー粒子のＳＥＭ像を示す図である。

【図２】[0012]実施例６で生成されたポリマーの光学像を示す図である。

【図３】[0013]実施例９で生成されたポリマーのＳＥＭ像を示す図である。

【図４】[0014]は実施例１４（比較）で生成されたＰＰポリマーのＳＥＭ像を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

[0015]以下様々な実施形態が本明細書に記載される。具体的な実施形態は、徹底的な記載、または本明細書に述べられるより広い態様に対する制限とすることを意図し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る一態様は必ずしもその実施形態に制限されず、他のいかなる実施形態で実施されてもよい。

【００１２】

[0016]本明細書で使用されるとき、「約」は当業者により理解され、それが使用される状況に応じてある程度変化する。使用される状況を考えて当業者に明らかでない用語が使用されていれば、「約」はその特定の用語のプラスまたはマイナス１０％までを意味する。

【００１３】

[0017]（殊に以下の特許請求の範囲において）要素を記載する上で用語「ａ」および「ａｎ」および「ｔｈｅ」ならびに類似の指示対象の使用は、本明細書中で他に示されるかまたは状況により明らかに否定されない限り単数および複数の両方をカバーすると解釈されたい。本明細書中値の範囲の記述は、単に、本明細書中で他に示されない限りその範囲内に入る一つ一つの値に個別に言及する簡略表記法として役立たせることが意図され、それぞれの別々の値はあたかも本明細書で個別に列挙されるかのように本明細書に組み込まれる。本明細書に記載されるすべての方法は、本明細書中で他に示されるかまたはその他状況により明らかに否定されない限りいかなる適切な順序で行なわれてもよい。本明細書で提供されるありとあらゆる例、または例となる言葉（例えば、「のような」）の使用は、単に実施形態をより明瞭にすることが意図されており、他に述べない限り特許請求の範囲の範囲に制限を課すものではない。本明細書中のいかなる言葉も特許請求の範囲に記載されてない要素を必須として示すと解釈されてはならない。

【００１４】

[0018]一般に、「置換された」とは、含有される１つまたは複数の水素原子との結合が非水素または非炭素原子との結合により置き替えられた、以下に定義されるアルキル、アルケニル、アリール、またはエーテル基（例えば、アルキル基）に関わる。置換された

基はまた、１つまたは複数の炭素または水素原子との結合がヘテロ原子との二重または三重結合を含めた１つまたは複数の結合により置き替えられた基も含む。このように、置換された基は他に断らない限り１つまたは複数の置換基で置換される。一部の実施形態において、置換された基は１、２、３、４、５、または６個の置換基で置換される。置換基の例は、ハロゲン（すなわち、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩ）；ヒドロキシル；アルコキシ、アルケノキシ、アルキノキシ、アリールオキシ、アラルキルオキシ、ヘテロシクリルオキシ、およ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；ヒドラゾン；アジド；アミド；ウレア；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、ＣＮ）；などを含む。

【００１５】

[0019]本明細書で使用されるとき、「アルキル」基は１～約２０個の炭素原子、通例１～１２個の炭素または、一部の実施形態においては１～８個の炭素原子を有する直鎖および分岐アルキル基を含む。本明細書で使用されるとき、「アルキル基」は以下で定義されるシクロアルキル基を含む。アルキル基は置換されても置換されなくてもよい。アルキル基は１つまたは複数置換され得る。アルキル基は２つ以上置換され得る。直鎖アルキル基の例はメチル、エチル、ｎ－プロピル、ｎ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、およびｎ－オクチル基を含む。分岐アルキル基の例は、限定されないが、イソプロピル、ｓｅｃ－ブチル、ｔ－ブチル、ネオペンチル、イソペンチル基、および１－シクロペンチル－４－メチルペンチルを含む。代表的な置換されたアルキル基は、例えば、アミノ、チオ、ヒドロキシ、シアノ、アルコキシ、および／またはハロ基、例えばＦ、Ｃｌ、Ｂｒ、およびＩ基で１つまたは複数置換され得る。本明細書で使用されるとき用語ハロアルキルは１つまたは複数のハロ基を有するアルキル基である。一部の実施形態において、ハロアルキルはペルハロアルキル基に関わる。

【００１６】

[0020]シクロアルキル基は、限定されないが、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、およびシクロオクチル基のような環式アルキル基である。一部の実施形態において、シクロアルキル基は３～８個の環員を有するが、他の実施形態において環炭素原子の数は３～５、６、または７個の範囲である。シクロアルキル基は置換されても置換されなくてもよい。シクロアルキル基はさらに、限定されないが、ノルボルニル、アダマンチル、ボルニル、カンフェニル、イソカンフェニル、およびカレニル（ｃａｒｅｎｙｌ）基のような多環式シクロアルキル基、ならびに限定されないが、デカリニル、などのような縮合環を含む。シクロアルキル基はまた、上で定義された直鎖または分岐鎖アルキル基で置換された環も含む。代表的な置換されたシクロアルキル基はモノ置換でもまたは一回より多く置換されてもよく、例えば、限定されないが、２，２－；２，３－；２，４－；２，５－；もしくは２，６－ジ置換シクロヘキシル基またはモノ－、ジ－もしくはトリ置換されたノルボルニルもしくはシクロヘプチル基でもよく、これらは例えば、アルキル、アルコキシ、アミノ、チオ、ヒドロキシ、シアノ、および／またはハロ基で置換されてもよい。

【００１７】

[0021]アルケニル基は２～約２０個の炭素原子を有し、さらに少なくとも１つの二重結合を含む直鎖、分岐または環状のアルキル基である。一部の実施形態において、アルケニル基は１～１２個の炭素、または通例１～８個の炭素原子を有する。アルケニル基は置換されても置換されなくてもよい。アルケニル基は、例えば、中でもビニル、プロペニル、２－ブテニル、３－ブテニル、イソブテニル、シクロヘキセニル、シクロペンテニル、シクロヘキサジエニル、ブタジエニル、ペンタジエニル、およびヘキサジエニル基を含む。アルケニル基はアルキル基と同様に置換され得る。二価のアルケニル基、すなわち、２つの結合点をもつアルケニル基は、限定されないが、ＣＨ－ＣＨ＝ＣＨ$_2$、Ｃ＝ＣＨ$_2$、

またはＣ＝ＣＨＣＨ$_3$を含む。

【００１８】

[0022]本明細書で使用されるとき、「アリール」、または「芳香族」基はヘテロ原子を含有しない環状の芳香族炭化水素である。アリール基は単環式、二環式および多環式の環系を含む。したがって、アリール基は、限定されないが、フェニル、アズレニル、ヘプタレニル、ビフェニレニル、インダセニル、フルオレニル、フェナントレニル、トリフェニレニル、ピレニル、ナフタセニル、クリセニル、ビフェニル、アントラセニル、インデニル、インダニル、ペンタレニル、およびナフチル基を含む。１つまたは複数のアルキル基をもつアリール基はアルカリール基ともいうことができる。一部の実施形態において、アリール基は基の環部分に６～１４個の炭素、他では６～１２個またはさらには６～１０個の炭素原子を含有する。句「アリール基」は縮合した芳香族－脂肪族環系のような縮合環を含有する基を含む（例えば、インダニル、テトラヒドロナフチル、など）。アリール基は置換されても置換されなくてもよい。

【００１９】

[0023]ヘテロシクリルまたは複素環は、３個以上の環員を含有し、そのうちの１個または複数が限定されないがＮ、Ｏ、およびＳのようなヘテロ原子である、単環式、二環式、および多環式の環化合物を含む芳香族および非芳香族の環化合物の両方をいう。ヘテロシクリル基の例は限定されないが以下を含む：１～４個の窒素原子を含有する不飽和の３～８員環、例えば、限定されないがピロリル、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－トリアゾリル等）、テトラゾリル（例えば１Ｈ－テトラゾリル、２Ｈ　テトラゾリル、等）；１～４個の窒素原子を含有する飽和した３～８員環、例えば、限定されないが、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；１～４個の窒素原子を含有する縮合した不飽和の複素環式基、例えば、限定されないが、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、ベンズイミダゾリル、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；１～２個の酸素原子および１～３個の窒素原子を含有する不飽和の３～８員環、例えば、限定されないが、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、等）；１～２個の酸素原子および１～３個の窒素原子を含有する飽和した３～８員環、例えば、限定されないが、モルホリニル；１～２個の酸素原子および１～３個の窒素原子を含有する不飽和の縮合した複素環式基、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等）；１～３個のイオウ原子および１～３個の窒素原子を含有する不飽和の３～８員環、例えば、限定されないが、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、等）；１～２個のイオウ原子および１～３個の窒素原子を含有する飽和した３～８員環、例えば、限定されないが、チアゾロジニル（ｔｈｉａｚｏｌｏｄｉｎｙｌ）；１～２個のイオウ原子を含有する飽和および不飽和の３～８員環、例えば、限定されないが、チエニル、ジヒドロジチイニル（ｄｉｈｙｄｒｏｄｉｔｈｉｉｎｙｌ）、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；１～２個のイオウ原子および１～３個の窒素原子を含有する不飽和の縮合した複素環式環、例えば、限定されないが、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、等）、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、等）、酸素原子を含有する不飽和の３～８員環、例えば、限定されないがフリル；１～２個の酸素原子を含有する不飽和の縮合した複素環式環、例えばベンゾジオキソリル（例えば、１，３－ベンゾジオキソリル（ｂｅｎｚｏｄｉｏｘｏｙｌ）、等）；酸素原子および１～２個のイオウ原子を含有する不飽和の３～８員環、例えば、限定されないが、ジヒドロオキサチイニル（ｄｉｈｙｄｒｏｏｘａｔｈｉｉｎｙｌ）；１～２個の酸素原子および１～２個のイ

オウ原子を含有する飽和した３～８員環、例えば１，４－オキサチアン；１～２個のイオウ原子を含有する不飽和の縮合環、例えばベンゾチエニル、ベンゾジチイニル（ｂｅｎｚｏｄｉｔｈｉｉｎｙｌ）；ならびに酸素原子および１～２個の酸素原子を含有する不飽和の縮合した複素環式環、例えばベンゾオキサチイニル。ヘテロシクリル基はまた、上に記載されたもので、環内の１個または複数のＳ原子が１個または２個の酸素原子に二重結合しているもの（スルホキシドおよびスルホン）も含む。例えば、ヘテロシクリル基はテトラヒドロチオフェンオキシドおよびテトラヒドロチオフェン１，１－ジオキシドを含む。典型的なヘテロシクリル基は５または６個の環員を含有する。したがって、例えば、ヘテロシクリル基はモルホリニル、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個または複数の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、およびテトラヒドロフラニルを含む。ヘテロシクリルまたは複素環は置換されてもよい。

【００２０】

[0024]ヘテロアリール基は、５個以上の環員を含有し、そのうちの１個または複数が限定されないがＮ、Ｏ、およびＳのようなヘテロ原子である芳香族の環化合物である。ヘテロアリール基は、限定されないが、ピロリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、ピリジニル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、フラニル、ベンゾフラニル、ジベンゾフラニル、インドリル、アザインドリル（ピロロピリジニル）、インダゾリル、ベンゾイミダゾリル、イミダゾピリジニル（アザベンゾイミダゾリル）、ピラゾロピリジニル、トリアゾロピリジニル、ベンゾトリアゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾチアジアゾリル、イミダゾピリジニル、イソオキサゾロピリジニル、チアナフチル、プリニル、キサンチニル、アデニニル、グアニニル、キノリニル、イソキノリニル、テトラヒドロキノリニル、キノキサリニル、およびキナゾリニル基のような基を含む。ヘテロアリール基は、すべての環が芳香族である縮合環化合物、例えばインドリル基を含み、また１つの環のみが芳香族である縮合環化合物、例えば２，３－ジヒドロインドリル基を含む。句「ヘテロアリール基」は縮合環化合物を含むが、この句はアルキル基のような他の基が環員の１つに結合しているヘテロアリール基を含まない。むしろ、かかる置換を含むヘテロアリール基は「置換されたヘテロアリール基」といわれる。代表的な置換されたヘテロアリール基は上に挙げたような様々な置換基で１つまたは複数置換され得る。

【００２１】

[0025]本明細書で使用されるとき、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、またはＩ）を指す。例えば、ハロアリールはハロゲン化されたアリール基である。

【００２２】

[0026]本科学技術の化合物内に２つ以上の結合点を有する（すなわち、二価、三価、または多価の）本明細書に記載される基は、接尾辞「エン」を使用して示される。例えば、二価のアルキル基はアルキレン基であり、二価のアリール基はアリーレン基であり、二価のヘテロアリール基は二価のヘテロアリーレン基である、など。

【００２３】

[0027]オレフィン重合のための固体の触媒系を調製する方法が本明細書に記載される。この方法は塩化マグネシウム溶液へのチタンの添加に先立つ内部供与体の組み込みを含む。方法では、マグネシウム化合物（例えば$MgCl_2$）が有機エポキシ化合物、有機リン化合物、および任意的な不活性希釈剤を含む溶媒混合物に溶かされて均質な溶液を形成する。この均質な溶液に次いで内部供与体　（表面活性化合物および構造指向分子（ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ－ｄｉｒｅｃｔｉｎｇ　ｍｏｌｅｃｕｌｅ）でもある）が加えられる。そ

の後、チタン（ｔｉｔａｎｔｉｕｍ）種（例えば$TiCl_4$）が加えられて固体の触媒成分を沈殿させる。その後の工程または洗浄で、少なくとも１種の追加の内部供与体および／または他のチタン種が使用されてもよいが、固体の触媒成分は多くの場合そのまま使用するのに適している。したがって、本明細書に記載されるプロセスはより迅速でより経済的であり、改良された形態（触媒粒径）および触媒性能（触媒活性、触媒立体規則性および水素反応）を提供する。

【００２４】

[0028]一般的事項として、マグネシウム化合物とエポキシ化合物の反応中に形成されるマグネシウムを含有する溶液が内部供与体で処理される。電子供与体は、マグネシウム原子に配位し、所望の形態の固体触媒成分の沈殿プロセスの制御を可能にする能力を有する酸素原子を含有する有機化合物である。マグネシウムを含有する溶液中の有機ケイ素化合物、アクリレート（ａｃｒｙｌａｔｅｓｌ）、および／または他の界面活性剤の組合せは触媒成分のさらなる形態制御形態（ｍｏｒｐｈｏｌｏｇｙ ｃｏｎｔｒｏｌ ｍｏｒｐｈｏｌｏｇｙ）を可能にする。また、マグネシウムを含有する溶液は分散液、コロイド、エマルション、またはその他の二相系の形態であり得ることも指摘される。均質な溶液は、撹拌、掻きまわし、混合、高および／または低剪断混合、混合ノズル、噴霧器、膜乳化技術、ミリング超音波処理、振動、微小流動化（ｍｉｃｒｏｆｌｕｉｄｉｚａｔｉｏｎ）、などの１つまたは複数を含む慣用のエマルション技術を用いて乳化されることができる。

【００２５】

[0029]一態様において、オレフィン重合のための固体の触媒成分を形成する方法が提供される。この方法は、ハロゲン化物含有マグネシウム化合物、エポキシ化合物、リン化合物、および非フタレート内部電子供与体の均質な溶液を形成することを含む。この均質な溶液に次いでハロゲン化チタンが加えられて固体の触媒成分を形成する。言い換えると、オレフィン重合のための固体の触媒成分を調製するプロセスは、炭化水素溶媒中におけるハロゲン化物含有マグネシウム化合物とエポキシ化合物の反応により均質な溶液を形成し；この均質な溶液に少なくとも１種の非フタレート内部供与体を加えて第１の混合物を形成し；この第１の混合物を第１のチタン化合物で処理して固体の沈殿を形成し；この固体の沈殿を第１の混合物から分離して固体の触媒成分を形成することを含む。一部の実施形態において、第１のチタン化合物で処理する工程はさらに、非フタレート内部供与体または慣用供与体であり得るさらなる内部供与体で処理することを含む。一部の実施形態において、処理する工程はさらに、固体の沈殿を第２のチタン化合物で処理して固体の触媒成分を形成することを含む。さらなる実施形態において、処理する工程はさらに、固体の沈殿を第２のチタン化合物および第２の内部電子供与体で処理して固体の触媒成分を形成することを含む。

【００２６】

[0030]マグネシウム化合物の関連分子または分子群を、配位した有機化合物と共に溶液中に含有するマグネシウム溶液への第１のハロゲン化チタン化合物の添加中、溶液中のマグネシウム化合物とハロゲン化チタン化合物との間で反応が起こり、ハロゲン化マグネシウムおよびハロゲン化マグネシウムとハロゲン化チタン化合物の錯体およびチタンアルコキシドを形成する。この反応の開始時（通常低温；すなわち－３５～－２０℃）ハロゲン化マグネシウム分子およびハロゲン化マグネシウムとハロゲン化チタン化合物の錯体の新しく形成される関連群は「油相－小滴」（回りの他の媒体（溶媒）より高い粘度の液体）として存在する。反応中、温度は０～４０℃に上昇し、そこで油相中のハロゲン化マグネシウム分子およびハロゲン化マグネシウムとハロゲン化チタン化合物の錯体およびチタンアルコキシドは結晶化する。結晶化プロセスは通常５０～１００℃の温度で完了し、それにより固体の触媒成分を形成する。

【００２７】

[0031]固体の触媒成分の形態学（すなわち粒子の大きさおよび形状により測定される）は溶媒の極性、沈殿を制御する試薬、界面活性剤、添加剤の存在、およびその他などの

多くの要因に依存する。特に、マグネシウム相中に形成される小滴の大きさおよび形状は、温度調節、溶媒の量、撹拌エネルギー、および表面改質剤を含む様々な添加剤の包含（または除外）および沈殿の温度の組合せによって制御されることができる。

【００２８】

[0032]沈殿プロセスに使用される内部供与体の種類も触媒成分の形態学に影響する。触媒成分形態学および触媒性能は電子供与体の添加により充分に制御される。電子供与体は沈殿プロセスおよび触媒成分形態学を制御し、触媒成分に組み込まれる。したがって、電子供与体も重合プロセスで触媒性能を規定する。

【００２９】

[0033]粒状の触媒成分の形態学は、プロセスで加えられる内部供与体または添加剤の変化によりラズベリー（すなわち小核果）形状、丸みを帯びたラズベリー形状、丸みを帯びた形状、および実質的に球状の形状で調製されることができる。ある組合せのアクリレートを有するジ－（C_1－C_{12}）－アルキルエーテル（すなわち表面改質剤）は球状タイプの触媒成分を調製するために内部供与体と共に使用され得る。形成後、マグネシウムを含有する（ｍａｇｎｅｓｅｍ－ｃｏｎｔａｉｎｉｎｇ）溶液は場合によりハロゲン化剤で処理されることができる。ハロゲン化剤はマグネシウム原子に移動可能である（ｔｒａｎｓｆｅｒ　ｒａｂｌｅ）ことができる少なくとも１個のハロゲン原子を含有する有機または無機の化合物であることができる。特定の実施形態において、ハロゲン化剤は塩素を含有する。特定の実施形態において、ハロゲン化剤は塩化アリーロイル、塩化アルカノイル、および塩化アルキルから選択される。ある特定の実施形態において、ハロゲン化剤は塩化ベンゾイル、塩化フロイル、塩化アセチル、線状または分岐塩化（C_2－C_6）アルキル、および塩化（C_2－C_6）アルカノイルから選択される。他の実施形態において、ハロゲン化剤は塩化アリーロイル、塩化アルカノイル、および塩化アルキル、ＨＣｌ、$TiCl_4$、R_nTiCl_{4-n}、CCl_4、R_nSiC1_{4-n}、およびR_nA1C1_{3-n}から選択され、ここでＲはアルキル、シクロアルキル、芳香族、またはアルコキシを表し、ｎは式０＜ｎ＜４を満たす整数であり、ハロゲン化剤対マグネシウム化合物の比はモル基準で少なくとも１：１である。

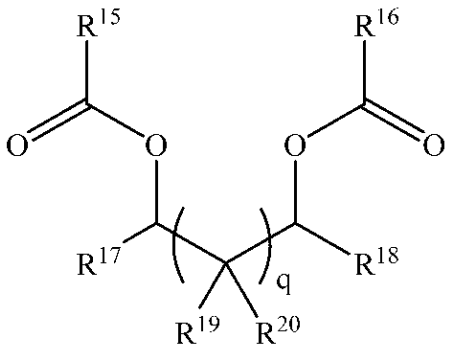
【００３０】

[0034]固体のプレ触媒成分の調製に使用されるマグネシウム化合物は、例えば、還元可能性をもたないマグネシウム化合物を含み得る。一実施形態において、還元可能性をもたないマグネシウム化合物はハロゲンを含有するマグネシウム化合物である。還元可能性をもたないハロゲン化物含有マグネシウムの具体的な例は、限定されないが、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウムおよびフッ化マグネシウムのようなハロゲン化マグネシウム；塩化メトキシマグネシウム、塩化エトキシマグネシウム、塩化イソプロポキシマグネシウム、塩化ブトキシマグネシウムおよび塩化オクトキシマグネシウムのようなハロゲン化アルコキシマグネシウム；塩化フェノキシマグネシウムおよび塩化メチルフェノキシマグネシウムのようなハロゲン化アリールオキシマグネシウム；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、ｎ－オクトキシマグネシウムおよび２－エチルヘキソキシマグネシウムのようなアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウムおよびジメチルフェノキシマグネシウムのようなアリールオキシマグネシウム；ならびにラウリン酸マグネシウムおよびステアリン酸マグネシウムのようなマグネシウムのカルボン酸塩を含む。これらのマグネシウム化合物は液体または固体状態であり得る。一部の実施形態において、ハロゲン化物含有マグネシウムは$Mg(OR')_xX'_{2-x}$と表され得；ここで各Ｒ’は独立して場合によりハロゲンで置換されてもよいC_1－C_{20}アルキル、または場合によりハロゲンで置換されてもよいC_3－C_{20}シクロアルキルアルキルであり、Ｘ’はＢｒ、Ｃｌ、またはＩであり、ｘは０、１または２である。

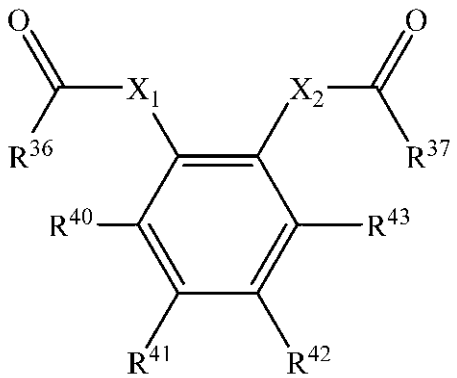
【００３１】

[0035]上述したように、内部電子は非フタレート電子供与体であり得る。例えば、内部電子供与体は次の式：

【００３２】
【化１】

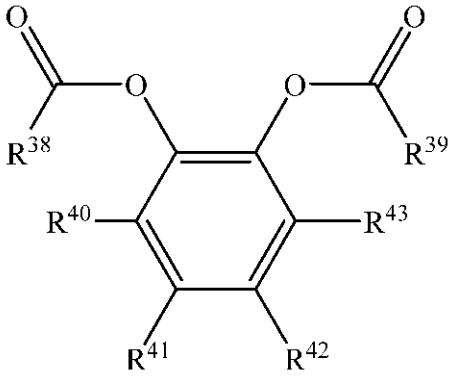


【００３３】
により表され得る。式中、Ｒ１５～Ｒ２０はそれぞれ独立してＨ、ヘテロ原子、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アラルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル、ヘテロアリール、またはヘテロアリールアルキルであり；ｑは０～１２の整数である。一部の実施形態において、Ｒ１５～Ｒ２０はそれぞれ独立してＦ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、、ＮＲ$_2$^{46}、ＳｉＲ^{80}$_3$、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アラルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル、ヘテロアリール、またはヘテロアリールアルキルであり；ｑは０～１２の整数であり、各Ｒ^{46}は独立してＨ、Ｃ$_1$－Ｃ$_{20}$アルキル、Ｃ$_6$－Ｃ$_{20}$アリールまたはアルキルアリールから選択される。各Ｒ^{80}は個別にアルキル、シクロアルキル、アルコキシ、シクロアルキルアルキル、アリール、アラルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル、ヘテロアリール、またはヘテロアリールアルキルである。
【００３４】
[0036]上述したように、固体の触媒成分は少なくとも１種の追加の内部電子供与体を含有し得る。一部の実施形態において、少なくとも１種の追加の内部電子供与体はアリールジエステル、ジエーテル、スクシネート、有機酸エステル、ポリカルボン酸エステル、ポリヒドロキシエステル、複素環式ポリカルボン酸エステル、少なくとも１個のエーテル基および少なくとも１個のケトン基を有する化合物、またはこれらの任意の２つ以上の混合物を含む。一部の実施形態において、少なくとも１種の追加の内部電子供与体はアリールジエステル、アシル化カテコール、炭酸を含むカテコール、またはアルコキシアルキルエーテルを含む。一部の実施形態において、少なくとも１種の追加の内部電子供与体はアリールジエステルを含む。
【００３５】
[0037]一部の実施形態において、内部電子供与体または少なくとも１種の追加の内部電子供与体（内部電子供与体とは異なり得る）は以下の式：
【００３６】
【化２】



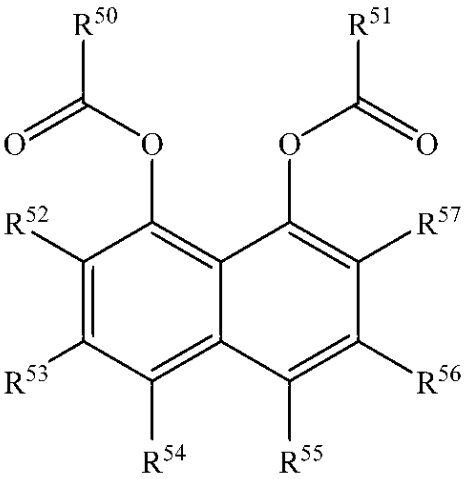
【００３７】
［式中、Ｒ４０－Ｒ４３はそれぞれ独立してＨ、ヘテロ原子、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アラルキル、アルキルアリール、または－ＯＲ４４から選択され、ここでＲ４４はＣ１－Ｃ２０アルキル、Ｃ６－Ｃ２０アリール、Ｃ６－Ｃ２０アラルキル、またはＣ６－Ｃ２０アルキルアリールであり；Ｒ３６およびＲ３７はそれぞれ独立してＦ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アラルキル、アルキルアリール、－ＯＲ４５、または－ＮＲ２４６から選択され；Ｒ４５はＣ１－Ｃ２０アルキル、Ｃ６－Ｃ２０アリール、またはアルキルアリールであり；Ｘ１およびＸ２はそれぞれＯ、Ｓ、またはＮＲ４７であり；Ｒ４７はＨ、Ｃ１－Ｃ２０アルキル、Ｃ６－Ｃ２０アリール、Ｃ６－Ｃ２０アラルキルである］、または

【００３８】
【化３】



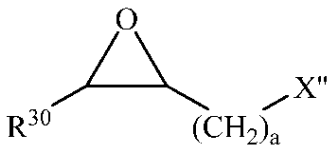
【００３９】
［式中、Ｒ３８、Ｒ３９、Ｒ４０、Ｒ４１、Ｒ４２、およびＲ４３はそれぞれ独立してＨ、ヘテロ原子、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アルキルアリール、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル、ヘテロアリール、またはヘテロアリールアルキルである］、または

【００４０】
【化４】



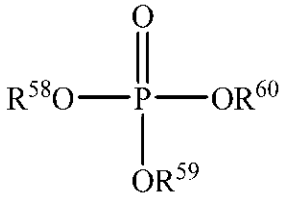
【００４１】
［式中、Ｒ５０～Ｒ５７はそれぞれ独立してＨ、ヘテロ原子、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アラルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル、ヘテロアリール、またはヘテロアリールアルキルである］
のうちの１つにより表され得る。内部電子供与体は固体の触媒成分の総固形分重量を基準にして約３ｗｔ％～約２５ｗｔ％存在し得る。

【００４２】
[0038]上述したように、均質な溶液はエポキシ化合物を含む。エポキシ化合物はモノマー、ダイマー、オリゴマー、またはポリマーの形態の少なくとも１個のエポキシ基を有する化合物を含み得る。エポキシ化合物の例は、限定されないが、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、などを含み得る。脂肪族エポキシ化合物の例は、限定されないが、ハロゲン化された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、三級アミノ基を有する脂肪族エポキシ化合物、シアノ基を有する脂肪族エポキシ化合物、などを含み得る。環式エポキシ化合物の例は、限定されないが、ハロゲン化された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、三級アミノ基を有する脂環式エポキシ化合物、シアノ基を有する脂環式エポキシ化合物、などを含み得る。芳香族エポキシ化合物の例は、限定されないが、ハロゲン化された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、三級アミノ基を有する芳香族エポキシ化合物、シアノ基を有する芳香族エポキシ化合物、などを含み得る。
【００４３】
[0039]実例となるエポキシ化合物は式：
【００４４】
【化５】



【００４５】
[式中、ａは１、２、３、４、または５であり；Ｘ’’はアルキル、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、またはＩであり；Ｒ３０はアルキル、アリール、またはシクリルである]
により表されるグリシジル含有化合物であり得る。一部の実施形態において、Ｘ’’はメチル、エチル、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、またはＩである。
【００４６】
[0040]エポキシ化合物の具体的な例は、限定されないが、エピフルオロヒドリン、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、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、などを含み得る。ハロゲン化された脂環式エポキシ化合物の具体的な例は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、などを含む。ハロゲン化された芳香族エポキシ化合物の具体的な例は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、などを含み得る。
【００４７】
[0041]一部の実施形態において、反応混合物は有機リン化合物を含み得る。一部の実施形態において、有機リン化合物は、
【００４８】

【化６】



【００４９】
により表され；ここでＲ５８、Ｒ５９、およびＲ６０はそれぞれ独立してＣ１－Ｃ１０アルキルである。実例となる有機リン化合物は、限定されないが、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および亜リン酸トリフェニルを含み得る。
【００５０】
[0042]均質な溶液はまた場合により有機ケイ素化合物を界面活性剤として含有していてもよい。有機ケイ素化合物は少なくとも１個の水素リガンド（炭化水素基）を有するケイ素を含有し得る。炭化水素基の一般的な例はアルキル基、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、芳香族基、などを含む。
【００５１】
[0043]一実施形態において、有機ケイ素化合物は式（ＩＶ）：
$R_nSi(OR')_{4-n}$　　（ＩＶ）
として表される。式（ＩＶ）中、それぞれのＲおよびＲ’は独立して炭化水素基を表し、ｎは０≦ｎ≦４である。他の実施形態において、オルガノシランはシランまたはポリシロキサンである。
【００５２】
[0044]式（ＩＶ）の有機ケイ素化合物の具体的な例は、限定されないが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、ビス－ｍ－トリジメトキシシラン、ビス－ｐ－トリジメトキシシラン、ビス－ｐ－トリジエトキシシラン、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（ｄｅｃｙ　ｌ）トリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ガンマ－クロロプロピル（ｐｒｏｐｙ　ｌ）トリメトキシシラン（ｓｉ　ｌａｎｅ）、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、イソ－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、ガンマアミノ（ａｍｎｉｏ）プロピルトリエトキシシラン、クロロ（ｃｈｏｌｏ）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（ｔｉｒ）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－ノルボラン（ｎｏｒｂｏｒａｎｅ）トリエトキシシラン、２－ノルボラン（ｎｏｒｂｏｒａｎｅ）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、およびメチルトリアリルオキシシランを含む。
【００５３】
[0045]別の実施形態において、有機ケイ素化合物は式（Ｖ）：
$SiRR'_m(OR'')_{3-m}$　　（Ｖ）
により表される。式（Ｖ）中、０≦ｍ＜３、例えば０≦ｍ＜２であり；Ｒは独立して環状

炭化水素または置換された環状炭化水素基を表す。基Ｒの具体的な例は、限定されないがシクロプロピル；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－ｔｅｒｔ－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（ｃｙｌｃｏ）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；ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキシル；ジメチルシクロヘキシル；およびトリメチルシクロヘキシルを含む。

【００５４】

[0046]式（Ｖ）中、Ｒ’およびＲ”は同一または異なり、それぞれ炭化水素を表す。Ｒ’およびＲ”の例はアルキル、シクロアルキル、アリールおよびアラルキル基で、３個以上の炭素原子を有する、また、ＲおよびＲ’はアルキル基、等により橋架けされてもよい。有機ケイ素化合物の一般的な例は式（Ｖ）でＲがシクロペンチル基であり、Ｒ’がアルキル基、例えばメチルまたはシクロペンチル基であり、Ｒ”がアルキル基、特にメチルまたはエチル基であるものである。

【００５５】

[0047]式（Ｖ）の有機ケイ素化合物の具体的な例は、限定されないが、トリアルコキシシラン、例えば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およびフルオレニルトリメトキシシラン；ジアルコキシシラン、例えば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－ｔｅｒｔ－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およびインデニルフルオレニルジメトキシシラン；モノアルコキシシラン、例えば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（ｄｉｍｅｔｈｙｌ）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（ｐｅｎｔｅｎａｄｉｅｎｙｌ）メトキシシランおよびジインデニルシクロペンチルメトキシシラン；およびエチレンビス－シクロペンチルジメトキシシランを含む。

【００５６】

[0048]均質な溶液（ｓｏｌｕｉｔｏｎ）が形成される溶媒に関して、適切な溶媒は、限定されないが、炭化水素またはハロゲン化された炭化水素溶媒を含む。一部の実施形態において、炭化水素溶媒は芳香族または脂肪族の炭化水素である。さらなる実施形態において、炭化水素溶媒はトルエン、エチルベンゼン、ペンタン、ヘキサン、およびヘプタンからなる群から選択される。特定の実施形態において、溶媒はさらにシロキサン溶媒を含む。さらなる特定の実施形態において、シロキサン溶媒はジメチルポリシロキサンである。

【００５７】

[0049]マグネシウム化合物を充分に溶かすために、不活性希釈剤が溶媒混合物に添加されてもよい。不活性希釈剤は通例、マグネシウム化合物の溶解を容易にすることが可能であれば芳香族炭化水素またはアルカンであることができる。芳香族炭化水素の例は、限定されないが、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、トリクロロベンゼン、クロロトルエン、およびそれらの誘導体を含む。アルカンの例は約３～約３０個の炭素を有する線状、分岐、または環状アルカン、例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、などを含む。これらの不活性希釈剤は単独で、または組み合わせて使用され得る。

【００５８】

[0050]一部の実施形態において、方法で使用されるチタン化合物は同一または異なり、$Ti(OR)_gX_{4-g}$により表され；ここで各Ｒは独立してC_1－C_{20}アルキル、C_3－C_{20}シクロアルキル、またはC_6－C_{30}アリールであり；ＸはＢｒ、Ｃｌ、またはＩであり；ｇは０、１、２、３、または４である。チタンは固体の触媒成分の総固形分重量を基準にして１ｗｔ％～約６ｗｔ％存在する。好ましいチタン化合物は$TiCl_4$である。

【００５９】

[0051]一部の実施形態において、処理する工程は第１のチタン化合物の添加中温度－３５℃～３０℃で行なわれ、添加の完了後の温度は３０℃～１５０℃である。

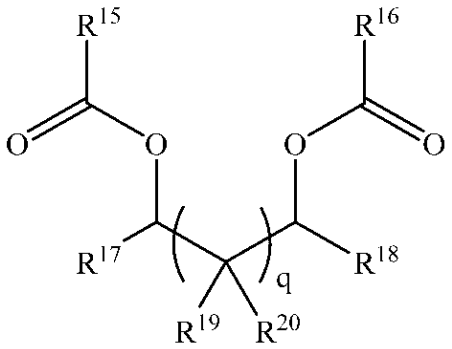
[0052]一部の実施形態において、方法で形成される固体の触媒成分は粒径約３ミクロン～約１００ミクロン（５０容量％基準）を有する。一部の実施形態において、固体の触媒成分は少なくとも１種の追加の内部電子供与体を含有する。

【００６０】

[0053]一部の実施形態において、非フタレート内部電子供与体は式：

【００６１】

【化７】



【００６２】

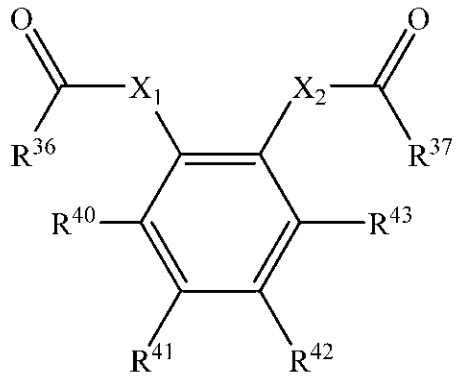
の化合物として表される。この式中、Ｒ１５～Ｒ２０はそれぞれ独立してＨ、ヘテロ原子、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アラルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル、ヘテロアリール、またはヘテロアリールアルキルであり；ｑは０～１２の整数である。一部の実施形態において、Ｒ１５～Ｒ２０はそれぞれ独立してＦ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、、ＮＲ$_2$^{46}、ＳｉＲ^{80}$_3$、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アラルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル、ヘテロアリール、またはヘテロアリールアルキルであり；ｑは０～１２の整数であり、各Ｒ^{46}は独立してＨ、Ｃ$_1$－Ｃ$_{20}$アルキル、Ｃ$_6$－Ｃ$_{20}$アリールまたはアルキルアリールから選択される。各Ｒ^{80}は個別にアルキル、シクロアルキル、アルコキシ、シクロアルキルアルキル、アリール、アラルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル、ヘテロアリール、またはヘテロアリールアルキルである。

【００６３】

[0054]一部の実施形態において、非フタレート内部電子供与体は以下の式：

【００６４】

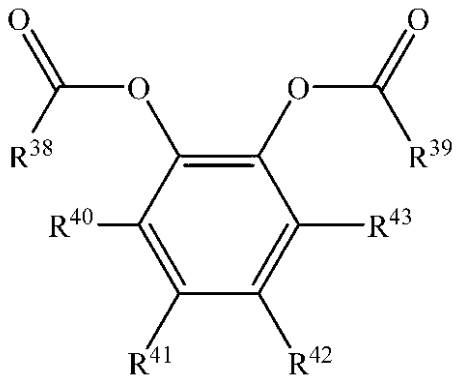
【化８】



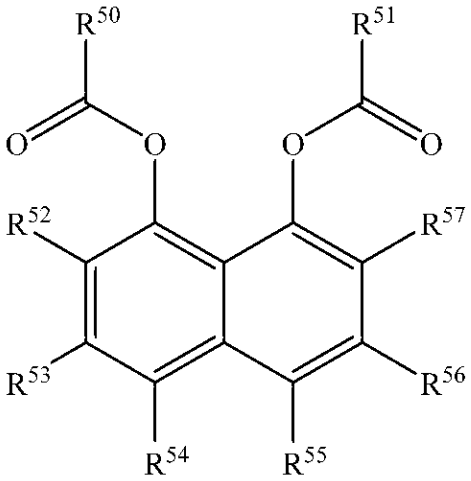
【００６５】

[式中、Ｒ^{40}－Ｒ^{43}はそれぞれ独立してＨ、ヘテロ原子、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アラルキル、アルキルアリール、または－ＯＲ^{44}から選択され；ここでＲ^{44}はＣ$_1$－Ｃ$_{20}$アルキル、Ｃ$_6$－Ｃ$_{20}$アリール、Ｃ$_6$－Ｃ$_{20}$アラルキル、またはＣ$_6$－Ｃ$_{20}$アルキルアリールであり；Ｒ^{36}およびＲ^{37}はそれぞれ独立してＦ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アラルキル、アルキルアリール、－ＯＲ^{45}、または－ＮＲ$_2$^{46}から選択され；Ｒ^{45}はＣ$_1$－Ｃ$_{20}$アルキル、Ｃ$_6$－Ｃ$_{20}$アリール、またはアルキルアリールであり；各Ｒ^{46}は独立してＨ、Ｃ$_1$－Ｃ$_{20}$アルキル、Ｃ$_6$－Ｃ$_{20}$アリールまたはアルキルアリールから選択され；Ｘ$_1$およびＸ$_2$はそれぞれＯ、Ｓ、またはＮＲ^{47}であり；Ｒ^{47}はＨ、Ｃ$_1$－Ｃ$_{20}$アルキル、Ｃ$_6$－Ｃ$_{20}$アリール、Ｃ$_6$－Ｃ$_{20}$アラルキルである]、または

【００６６】
【化９】



【００６７】
［式中、Ｒ３８、Ｒ３９、Ｒ４０、Ｒ４１、Ｒ４２、およびＲ４３はそれぞれ独立してＨ、ヘテロ原子、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アルキルアリール、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル、ヘテロアリール、またはヘテロアリールアルキルである］、または
【００６８】
【化１０】



【００６９】
［式中、Ｒ５０～Ｒ５７のそれぞれはそれぞれ独立してＨ、ヘテロ原子、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アラルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル、ヘテロアリール、またはヘテロアリールアルキルである］
のうちの１つにより表される。
【００７０】
［0055］一部の実施形態において、Ｒ４０～Ｒ４３はそれぞれ独立してＨ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、ヘテロ原子、ＮＲ$_2$４６、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アラルキル、アルキルアリール、または－ＯＲ４４から選択され；各Ｒ４６は独立してＨ、Ｃ$_1$－Ｃ$_{20}$アルキル、Ｃ$_6$－Ｃ$_{20}$アリールまたはアルキルアリールから選択される。一部の実施形態において、Ｒ３８、Ｒ３９、Ｒ４０、Ｒ４１、Ｒ４２、およびＲ４３はそれぞれ独立してＨ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、ヘテロ原子、ＮＲ$_2$４６、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アルキルアリール、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル、ヘテロアリール、またはヘテロアリールアルキルであり；各Ｒ４６は独立してＨ、Ｃ$_1$－Ｃ$_{20}$アルキル、Ｃ$_6$－Ｃ$_{20}$アリールまたはアルキルアリールから選択される。一部の実施形態において、Ｒ５０～Ｒ５７のそれぞれはそれ

ぞれ独立してH、F、Cl、Br、I、、NR_2^{46}、SiR^{80}_3、アルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アラルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル、ヘテロアリール、またはヘテロアリールアルキルであり；各R^{46}は独立してH、C_1－C_{20}アルキル、C_6－C_{20}アリールまたはアルキルアリールから選択され、各R^{80}は個別にアルキル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリール、アラルキル、ヘテロシクリル、ヘテロシクリルアルキル、ヘテロアリール、またはヘテロアリールアルキルである。

【００７１】

[0056]他の電子供与体の例は有機酸エステルのような酸素を含有する電子供与体を含む。具体的な例は、限定されないが、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、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、およびジエーテル化合物、例えば９，９－ビス（メトキシメチル）フッ素、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を含む。

【００７２】

[0057]一実施形態において、固体の触媒成分が形成されるとき、界面活性剤が使用され得る。界面活性剤は固体の触媒成分および触媒系の有益な特性の多くに寄与し得る。表面改質剤の一般的な例はポリマー界面活性剤、例えばポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアルキルメタクリレート、または安定化し乳化することができるその他のあらゆる界面活性剤を含む。界面活性剤は当技術分野で公知であり、数多くの界面活性剤を記載しており、これに関する開示のために参照により本明細書に組み込まれる、Manufacturing Confectioner Publishing Co.，Glen Rock，N.J.により発行されたMcCutcheon’s “Volume I：Emulsifiers and Detergents”，２００１，North American Edition、特に１～２３３頁に多くの界面活性剤が記載されている。ポリアルキルメタクリレートは、１種または複数のメタクリレートモノマー、例えば少なくとも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、等を含有し得るポリマーである。なお、アクリレートおよ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％のアクリレートおよびメタクリレートモノマーを含有する限りアクリレートおよびメタクリレートモノマー以外のモノマーを含有し得る。

【００７３】

[0058]公知の重合技術を用いてポリマー界面活性剤に重合されることができるモノマーの例は１種または複数のアクリレート；アクリル酸ｔｅｒｔ－ブチル；アクリル酸ｎ－ヘキシル；メタクリレート；メタクリル酸メチル；メタクリル酸エチル；メタクリル酸プロピル；メタクリル酸イソプロピル；メタクリル酸ｎ－ブチル；メタクリル酸ｔ－ブチル；メタクリル酸イソブチル；メタクリル酸ペンチル；メタクリル酸イソアミル；メタクリル酸ｎ－ヘキシル；メタクリル酸イソデシル；メタクリル酸ラウリル；メタクリル酸ステアリル；アクリル酸イソオクチル；アクリル酸ラウリル；アクリル酸ステアリル；アクリル酸シクロヘキシル；メタクリル酸シクロヘキシル；アクリル酸メトキシエチル；アクリル酸イソベンジル；アクリル酸イソデシル；アクリル酸ｎ－ドデシル；アクリル酸ベンジル；アクリル酸イソボルニル；アクリル酸イソボルニル；メタクリル酸イソボルニル；ア

クリル酸２－ヒドロキシエチル；アクリル酸２－ヒドロキシプロピル；アクリル酸２－メトキシエチル；アクリル酸２－メトキシブチル；アクリル酸２－（２－エトキシエトキシ）エチル；アクリル酸２－フェノキシエチル；アクリル酸テトラヒドロフルフリル；アクリル酸２－（２－フェノキシエトキシ）エチル；メトキシル化トリプロピレングリコールモノアクリレート；１，６－ヘキサンジオールジアクリレート；エチレングリコールジメタクリレート；ジエチレングリコールジメタクリレート；トリエチレングリコールジメタクリレート；ポリエチレングリコールジメタクリレート；ブチレングリコールジメタクリレート；トリメチロールプロパン－３－エトキシレートトリアクリレート；１，４－ブタンジオールジアクリレート；１，９－ノナンジオールジアクリレート；ネオペンチルグリコールジアクリレート；トリプロピレングリコールジアクリレート；テトラエチレングリコールジアクリレート；ヘプタプロピレングリコールジアクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート；エトキシル化トリメチロールプロパントリアクリレート；ペンタエリトリトールトリアクリレート；トリメチロールプロパントリメタクリレート；トリプロピレングリコールジアクリレート；ペンタエリトリトールテトラアクリレート；グリセリルプロポキシトリアクリレート；トリス（アクリロイルオキシエチル）ホスフェート；１－アクリルオキシ－３－メタクリルオキシグリセロール；２－メタクリルオキシ－Ｎ－エチルモルホリン；およびメタクリル酸アリル、などを含む。

【００７４】

[0059]ある特定の実施形態において、表面改質剤はポリ（（Ｃ$_1$－Ｃ$_6$）アルキル）アクリレート、ポリ（（Ｃ$_1$－Ｃ$_6$）アルキル）メタクリレート、およびポリ（（Ｃ$_1$－Ｃ$_6$）アルキル）アクリレートとポリ（（Ｃ$_1$－Ｃ$_6$）アルキル）メタクリレートのコポリマーから選択される。複数の実施形態において、表面改質剤対ハロゲン化物含有マグネシウム化合物の比は１：１０～２：１ｗｔ％または１：５～１：１ｗｔ％である。市販されているポリマー界面活性剤の例は、ＲｏｈＭａｘ　Ａｄｄｉｔｉｖｅｓ，　ＧｍｂＨから入手できる商品名ＶＩＳＣＯＰＬＥＸ（登録商標）のもの、例えば製品番号１－２５４、１－２５６を有するものならびにＮｏｖｅｏｎ／Ｌｕｂｒｉｚｏｌから入手できる商品名ＣＡＲＢＯＰＯＬ（登録商標）およびＰＥＭＵＬＥＮ（登録商標）のものを含む。

【００７５】

[0060]別の態様において、オレフィンの重合に使用される触媒系であって、本明細書に記載される方法により生成される固体の触媒成分、有機アルミニウム化合物、および場合により、有機ケイ素化合物または酸素もしくは窒素原子を含む有機外部供与体化合物を含む、触媒系が提供される。

【００７６】

[0061]一部の実施形態において、有機アルミニウム化合物はアルキル－アルミニウム化合物である。一部の実施形態において、アルキル－アルミニウム化合物はトリアルキルアルミニウム化合物である。一部の実施形態において、トリアルキルアルミニウム化合物はトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、またはトリ－ｎ－オクチルアルミニウムを含む。有機アルミニウム化合物の実例となる例は、限定されないが、トリアルキルアルミニウム、例えばトリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムおよびトリヘキシルアルミニウム；トリアルケニルアルミニウム、例えばトリイソプレニルアルミニウム；ハロゲン化ジアルキルアルミニウム、例えば塩化ジエチルアルミニウム、塩化ジブチルアルミニウムおよび臭化ジエチルアルミニウム；アルキルアルミニウムセスキハライド、例えばエチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリドおよびエチルアルミニウムセスキブロミド；二ハロゲン化アルキルアルミニウム、例えば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および二臭化ブチルアルミニウム；水素化ジアルキルアルミニウム、例えば水素化ジエチルアルミニウムおよび水素化ジブチルアルミニウム；および他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム、例えば二水素化エチルアルミニウムおよび二水素化プロピルアルミニウムを含む。

【００７７】

[0062]有機アルミニウム化合物はアルミニウムとチタン（固体のプレ触媒成分由来）

のモル比が約５～約１，０００である量で触媒系に使用され得る。別の実施形態において、触媒系のアルミニウムとチタンのモル比は約１０～約７００であり得る。さらに別の実施形態において、触媒系のアルミニウムとチタンのモル比は約２５～約４００であり得る。

【００７８】

[0063]触媒系は固体の触媒成分に加えてチタンの添加による触媒の沈殿後に加えられる少なくとも１種の有機ケイ素化合物を含有し得る。この有機ケイ素化合物は時に外部電子供与体と呼ばれ、上記有機ケイ素化合物のいずれであってもよい。

【００７９】

[0064]有機ケイ素化合物は、オレフィン重合のためのチーグラー－ナッタ触媒系の１つの成分として機能する外部電子供与体として使用されると、触媒活性に関する高い性能を保持しつつ、調節可能な分子量分布および調節可能な結晶化度を有するポリマー（そのうちの少なくとも一部分はポリオレフィンである）を得る能力に寄与する。

【００８０】

[0065]有機ケイ素化合物は有機アルミニウム化合物対有機ケイ素化合物のモル比が約２～約９０であるような量で外部供与体として触媒系に使用され得る。別の実施形態において、有機アルミニウム化合物対有機ケイ素化合物のモル比は約５～約７０である。さらに別の実施形態において、有機アルミニウム化合物対有機ケイ素化合物のモル比は約７～約３５である。

【００８１】

[0066]別の態様において、オレフィン系モノマーを重合または共重合する方法であって、有機アルミニウム化合物およびシラン化合物を単独でまたは活性制限剤と組み合わせて含む少なくとも１種の選択性制御剤の存在下で、オレフィン系モノマーを本明細書に記載される触媒成分と接触させて、ポリオレフィンポリマーを形成する工程を含む、方法が提供される。

【００８２】

[0067]一部の実施形態において、重合または共重合する工程はシラン化合物を単独で、または活性制限剤と組み合わせて含む少なくとも１種の選択性制御剤の存在下で起こる。

[0068]理論に縛られることなく、電子供与体化合物の使用は、得られる触媒の改良された性能特性、例えば高い／改良された触媒活性、高い／改良された水素反応、ポリマー分別値および^{13}ＣＮＭＲ分析により測定される所望の／制御可能な結晶化度ならびにメルトフローインデックスおよび高温サイズ排除クロマトグラフィー（ＨＳＥＣ）により測定される所望の／制御可能な分子量をもつポリオレフィンを生産する能力、などに寄与すると信じられる。

【００８３】

[0069]オレフィンの重合は上に記載された触媒系の存在下で行なわれ得る。一般的に言って、オレフィンは所望のポリマー生成物を形成するのに適した条件下で上に記載された触媒系と接触させられる。一実施形態において、主重合の前に以下に記載される予備的な重合が行なわれる。別の実施形態において、重合は予備的な重合なしで行なわれる。さらに別の実施形態において、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行なわれる。

【００８４】

[0070]このように一般的に記載された本発明は、実例として提供され、本発明を限定することは意図されてない以下の実施例を参照することによってより容易に理解されよう。

【実施例】

【００８５】

[0071]一般的な触媒調製。一般に、本明細書に記載される触媒成分調製の方法は$MgCl_2$をエピクロロヒドリン（ＥＣＨ）、リン酸トリブチル（ＴＢＰ）、およびトルエン

の混合物に６０℃で溶かして均質な溶液を形成する工程を含む。内部供与体（表面活性化合物および構造指向分子でもある）が均質な（ｈｏｍｏｇｅｎｅｏｉｕｓ）溶液に室温（ｔｅｍｐａｒｔｕｒｅ）で加えられる。次いで混合物が－２５℃に冷却され、$TiCl_4$が加えられる。$TiCl_4$添加完了後反応混合物が８５～１１０℃に加熱される。固体がトルエンで洗浄されて触媒成分を形成する。触媒成分はチタン、マグネシウム、および内部供与体を含有する。

【００８６】

[0072]一般的な重合方法。実施例の触媒がプロピレン重合の方法に用いられる場合以下が典型的である。反応器を３０～３５℃に冷却し、共触媒（１．５ｍｌの２５ｗｔ％トリエチルアルミニウム（「ＴＥＡｌ」））、シラン（すなわちシクロヘキシルメチル（ｍｅｔｈｙ）ジメトキシシラン；１ｍｌ）、H_2（１０標準リットル（「ＳＬ」））、および液体プロピレン（１５００ｍｌ）を述べた順で反応器に加えた。次いで触媒成分（５～１０ｍｇ）を鉱油スラリーとして圧力窒素下で反応器に入れた。次に重合を１時間７０℃で行なった。重合後、反応器を２２℃に冷却し、大気圧に通気し、ポリマーを集めた。

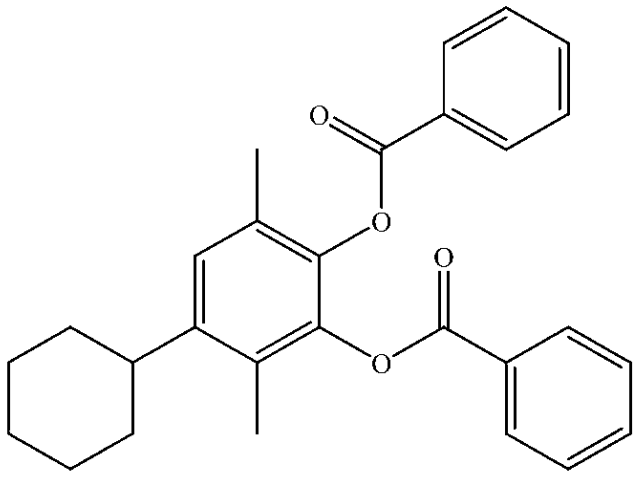
【００８７】

実施例１

[0073]３．３ｇの$MgCl_2$、３０ｇのトルエン、９．１ｇのＴＢＰ、３．５５ｇのＥＣＨを反応器に仕込んだ。混合物を６０℃に加熱し、８時間６００ＲＰＭ撹拌スピードに保って均質な溶液を形成した。混合物を２５℃に冷却し、２８グラムのトルエンおよび５ｇのトルエン中１．１２５ｇのＩＤ１を反応器に加えた。反応器を－２５℃に冷却し、６５．４グラムの$TiCl_4$を反応器に加えた。撹拌を２５０ＲＰＭにセットし、温度を２時間で３５℃に上げ、そこで撹拌しながら温度を３０分保った。次いで反応を８５℃に加熱し、３０分保った。反応混合物をろ過し、固体を集め、ヘキサンで三回洗浄し、乾燥した。この実施例で使用したＩＤ１は４－シクロヘキシル－３，６－ジメチル－１，２－フェニレンジベンゾエートである：

【００８８】

【化１１】



【００８９】

触媒成分は高い触媒活性（ＣＥ＝６４．２ｋｇ／ｇ）および高い嵩密度（「ＢＤ」）変換（０．４２９ｇ／ｃｃ）を示した。

【００９０】

実施例２

[0074]触媒成分を６５ｍＬの１０％$TiCl_4$により１０５℃で１時間および１１０℃で３０分（３ｘ）処理した以外は実施例１を繰り返した。この処理の結果は、触媒成分活性が７８．６ｋｇ／ｇに増大されることである。

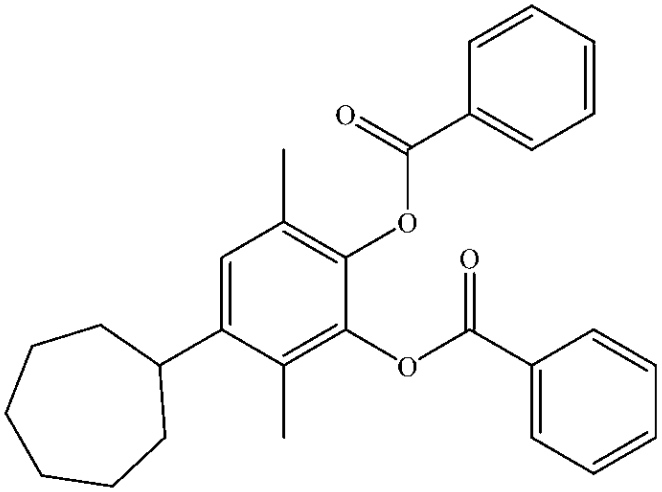
【００９１】

実施例３

[0075]３．３ｇのＭｇＣｌ$_2$、３０ｇのトルエン、９．１ｇのＴＢＰ、および３．５５ｇのＥＣＨを反応器に仕込んだ。混合物を６０℃で８時間６００ＲＰＭの撹拌スピードで加熱した。混合物を２５℃に冷却した後、トルエン（２２ｇ）およびＩＤ２（５ｇのトルエン中１．１２５ｇ）を反応器に加えた。次いで反応を－２５℃に冷却し、ＴｉＣｌ$_4$（６５．４ｇ）を６００ｒｐｍの撹拌スピードで反応器に加えた。次に反応混合物を２時間にわたり２５０ｒｐｍの撹拌スピードで３５℃に加熱し、そこで温度を３０分保ち、続いて８５℃に加熱し、３０分温度を保った。固体の沈殿をろ過により集め、トルエン（５０ｍｌ）で三回洗浄した。固体の沈殿を６５ｍＬのトルエン中１０％ＴｉＣｌ$_4$により１０５℃で１時間、６５ｍＬのトルエン中１０％ＴｉＣｌ$_4$により１１０℃で３０分（三回）処理した。最終の固体をヘキサンで（三回）洗浄し、乾燥した。この実施例で、ＩＤ２は４－シクロヘプチル－３，６－ジメチル－１，２－フェニレンジベンゾエートである：

【００９２】

【化１２】



【００９３】

この実施例で使用された触媒成分は平均粒径（６２．８ミクロン）、高い活性（１０３．６ｋｇ／ｇ）、および高い水素反応（３５ＳＬでＭＦＲ＝６５５．６ｇ／１０ｍｉｎ）を示す。

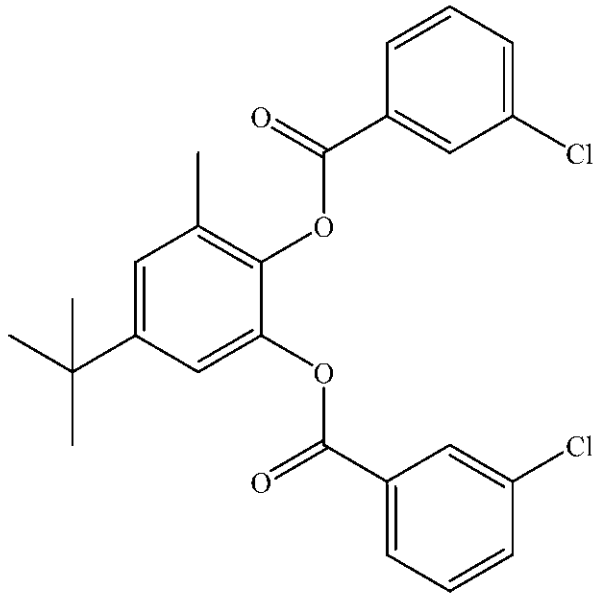
【００９４】

実施例４

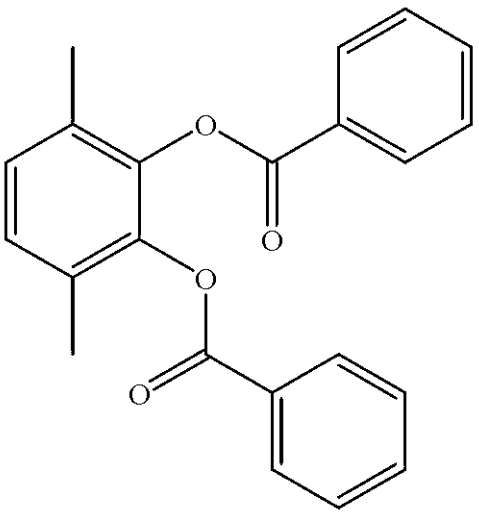
[0076]ＩＤ３を使用し、固体の沈殿をトルエン中１０％ＴｉＣｌ$_4$により１１０℃で１時間処理した以外は実施例３を繰り返した。ＩＤ３は１，１’－［５－（１，１－ジメチルエチル）－３－メチル－１，２－フェニレン］ビス（３－クロロベンゾエート）である：

【００９５】

【化１３】

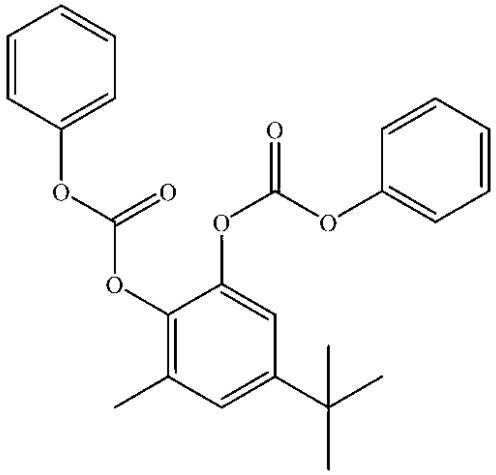


【００９６】
触媒成分は約１０．８ミクロンの平均粒径を示した。
【００９７】
実施例５
[0077]ＩＤ４、３，６－ジメチル－１，２－フェニレンジベンゾエートを用いて実施例４を繰り返した：
【００９８】
【化１４】



【００９９】
触媒成分は２１ミクロンの平均粒径を示し、この触媒成分は３５ＳＬで３４２ｇ／１０ｍｉｎの高いメルトフローレート（ＭＦＲ）のポリプロピレン（ＰＰ）を生成する。
【０１００】
実施例６
[0078]ＩＤ５を使用した以外は実施例４を繰り返した。生成した触媒成分粒子は平均して１６．９ミクロンであり、この触媒成分は高いＭＦＲ（３５ＳＬで５８２．７ｇ／１０ｍｉｎ）のＰＰを生成する。ＩＤ５は５－（ｔｅｒｔ－ブチル）－３－メチル－１，２－フェニレンジフェニルビス（カーボネート）である：

【０１０１】
【化１５】

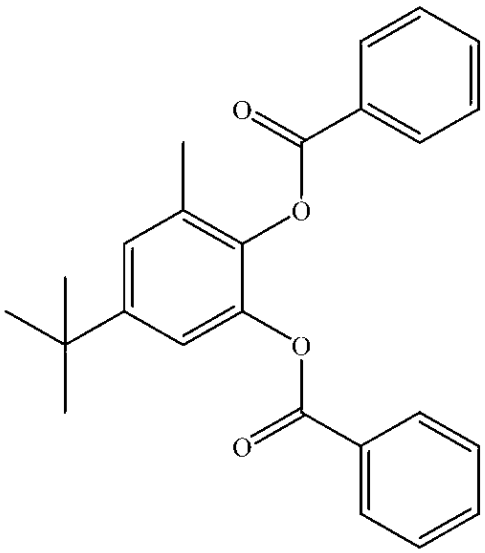


【０１０２】
[0079]以下の実施例７および８はＩＤ１およびポリアクリレート化合物（Ｖｉｓｃｏｐｌｅｘ（登録商標）－１５４）による触媒成分の調製を記載する。$TiCl_4$添加に先立つ反応混合物におけるポリアクリレート化合物の添加の結果、触媒成分の粒径が縮小し、生成される触媒の立体規則性が増大する。実施例８は$TiCl_4$／トルエン（１０％ｖｏｌ）による触媒成分の追加の処理を含み、これは実施例７と比較して触媒活性および触媒立体規則性（ｔａｃｔｉｓｉｔｙ）を増大することになる。
【０１０３】
実施例７
[0080]ＩＤ１を加えた後に０．５ｇのＶｉｓｃｏｐｌｅｘ－１２６を加えた以外は実施例１を繰り返した。触媒は５２．６ｋｇ／ｇの活性を示し、ＸＳ＝３．３９％のＰＰを生成する。
【０１０４】
実施例８
[0081]ＩＤ１を加えた後に０．５ｇのＶｉｓｃｏｐｌｅｘ－１２６を加えた以外は実施例２を繰り返した。触媒は７７．６ｋｇ／ｇの活性を示し、ＸＳ＝２．６６％のＰＰを生成する。
【０１０５】
実施例９
[0082]$TiCl_4$の添加に先立って１．２５ｇのＩＤ１および０．２５ｇのＶｉｓｃｏｐｌｅｘ－１２６を反応混合物に加え、０．５ｇのＩＤ１を$TiCl_4$／トルエン処理中１０５℃で加えた以外は実施例８を繰り返した。
【０１０６】
[0083]これは、内部供与体ＩＤ１の２つの配置：（１）沈殿形成前の反応混合物へのＩＤ１の添加および（２）沈殿形成後のＩＤ１の添加による触媒成分の調製を記載する。結果は触媒活性、触媒立体規則性、およびポリマー形態（嵩密度）の増大を示す。
【０１０７】
実施例１０
[0084]３．３ｇの$MgCl_2$、０．２５ｇの$Al(O-iPr)_3$、２０ｇのトルエン、９．１ｇのＴＢＰ、１．０ｇのＳｙｌｔｈｅｒｍ（商標）（ポリジメチルシロキサン；「ＰＤＭＳ」）、および３．５５ｇのＥＣＨを反応器に仕込んだ。混合物を６０℃に加熱し、８時間６００ＲＰＭの撹拌スピードに保ち、続いて２５℃に冷却した。次いで、２７ｇのトルエン、３ｇのトルエン中１．５グラムのＴＥＯＳ、および２．６６ｇのＩＤ６（２４％溶液）を反応器に加えた。反応器を－２５℃に冷やし、６５．４ｇの$TiCl_4$

を反応器に加えた。撹拌は３００ＲＰＭにセットした。反応混合物を２時間で３５℃に加熱した後撹拌しながら温度を３０分保った。次いで反応をさらに８５℃に加熱し、３０分保った。固体の生成物が沈殿し、上清のデカンテーション後、５０ｍＬのトルエンを加えた。反応器を４０℃に４００ＲＰＭで加熱し、２．６６ｇのＩＤ６（２４％溶液）を加えた。反応器をさらに１０５℃に加熱し、１時間保った後、落ち着かせ、デカントした。固体を６５ｍＬの１０％$TiCl_4$により１０５℃で、および６５ｍＬの１０％$TiCl_4$により１１０℃で１時間処理した。最終の固体を集め、乾燥前にヘキサンで洗浄した。ＩＤ６は（１，１’－［５－（１，１－ジメチルエチル）－３－メチル－１，２－フェニレン］ジベンゾエート）である：

【０１０８】

【化１６】



【０１０９】

内部供与体は沈殿の前および沈殿の完了後加えた。触媒は高い活性（９１．２ｋｇ／ｇ）を示し、高い嵩密度（０．４４３ｇ／ｃｃ）のＰＰを生成する。

【０１１０】

実施例１１

[0085]$TiCl_4$添加に先立って内部供与体ＩＤ１（０．７９１ｇ）、ＴＥＯＳ（０．５００ｇ）およびＶｉｓｃｏｐｌｅｘ（登録商標）－２６１（０．５００ｇ）を加えた以外は実施例１０を繰り返した。

【０１１１】

実施例１２

[0086]$TiCl_4$／トルエン処理なしに１０５および１１０℃で実施例１１を繰り返した。

【０１１２】

実施例１３

[0087]１０５および１１０℃で沈殿処理なしにＩＤ１（１．００ｇ）およびＴＥＯＳ（０．７５０ｇ）を使用した以外は実施例１０を繰り返した。

【０１１３】

実施例１４（比較）

[0088]沈殿工程において内部供与体ＩＤ２の添加なしで実施例２を繰り返した。代わりに、内部供与体（ＩＤ６、０．６６ｇ）を１０％$TiCl_4$／トルエン処理中に固体の支持体に加えた。この比較実施例は沈殿工程での内部供与体の添加なしの触媒成分の調製を示す。対応する触媒は不規則な形態および低い嵩密度（０．２３７ｇ／ｃｃ）のＰＰ粒子を生成する。図４参照。

【０１１４】

実施例１５（比較）

[0089]無水フタル酸（ＰＡ、０．６０ｇ）を均質な溶液に加えた以外は比較実施例１を繰り返した。この比較実施例はＰＡを界面活性剤として含む触媒成分の調製を示す。触媒成分はフタレート不純物ジイソプロピルクロロフタレート（ＤＩＣＰＰ）（１．２３％）、塩化フタロイル（ＰｈＣｌ）（０．３５％）を含有する。

【０１１５】

実施例１６

[0090]試験。固体の触媒成分または固体の沈殿はエチレン重合プロセスに使用されることができる。表１は実施例１０～１３の固体の沈殿から生成された触媒活性およびポリエチレン特性を示す。重合は、１ガロン反応器でヘキサン中で行なった。反応器を窒素下１００℃で１時間パージした。室温で、０．６ｍｌのヘプタン中２５－ｗｔ％トリエチルアルミニウム（ＴＥＡＬ）を反応器に加えた。次いで１５００ｍｌのヘキサンを加え、１０ｍｇの上で調製された触媒を反応器に加えた。反応器をH_2（６ＳＬまたは３０ＳＬ）で加圧した後エチレンを１１６ｐｓｉｇに仕込んだ。反応器を８０℃に加熱し、８０℃で２時間保った。保温の終了時、反応器に通気し、ポリマーを回収した。

【０１１６】

【表１】

表 1. エチレン重合データ(実施例 16)

触媒	H_2 (#,SL)	CE, kg/g	B/D, g/cc	MI	MI10	HLMI	RATIO	D50, μ	SPAN
11	6	19.4	0.259	0.845	7.820	29.253	34.619	319	0.550
11	30	13.2	0.196	32.780	299.612	433.838	13.235	290	0.593
12	6	23.8	0.232	1.573	14.774	56.139	35.689	391	0.694
12	30	30.3	0.246	47.404	431.537	448.798	9.468	374	0.985
10	6	19.0	0.282	1.135	11.537	44.670	39.357	241	1.060
10	30	4.6	0.250	21.715	186.999	416.618	19.186	248	0.808
13	6	27.5	0.195	1.041	12.313	47.034	45.182	834	0.785
13	30	22.3	0.172	40.693	363.146	457.635	11.246	599	1.104

【０１１７】

[0091]実施例１～６は異なる内部供与体での触媒成分の調製およびプロピレン重合における触媒挙動を示す。実施例は触媒形態（触媒粒径）および触媒性能（表２；触媒活性、触媒立体規則性および水素反応）に対する内部供与体の影響を示す。

【０１１８】

【表２】

表２．異なる内部供与体で調製した触媒成分の特性評価およびバルクプロピレン重合データ

実施例	内部供与体, (ID wt/ $MgCl_2$ wt)	D50, μ	Span	Ti%	Mg %	D%	CE kg/g	MFR, g/10min	XS,%	BD, g/cc	PP D50, μ	PP Span
1	ID 1 (0.34)	N/A	N/A	4.56	14.21	18.0	64.2	2.88	3.65	0.429	924	0.621
2	ID 1 (0.34)	18.0	0.834	5.59	14.32	20.3	78.6	1.74	4.48	0.373	1165	1.000
3	ID 1 (0.34)	62.8	0.729	6.63	14.67	15.7	103.6	9.5 (655.6*)	4.03	0.348	2728	0.880
4	ID 2 (0.34)	10.8	0.835	6.10	13.42	10.3	76.2	6.5	5.01	0.380	560	1.272
5	ID 3 (0.34)	21.4	0.866	6.98	12.89	6.3	45.2	28.6 (342.0*)	5.22	0.309	862	0.823
6	ID 4 (0.34)	16.9	0.721	3.90	16.07		38.3	33.2 (582.7*)	2.37	0.400	602	1.312

*H_2=35SL での重合時の MFR

【０１１９】

【表３】

表 3. 内部供与体および他の添加剤で調製した触媒成分の特性評価ならびにバルクプロピレン重合データ

実施例	内部供与体, (ID/$MgCl_2$ wt)	他の添加剤 (wt/$MgCl_2$)	D50, μ	Span	Ti%	Mg %	D%	CE kg/g	MFR, g/10min	XS,%	BD, g/cc	PP D50, μ	PP Span
7	ID 1 (0.34)	Viscoplex (0.15)	n/a	n/a	4.30	13.06	18.6	52.6	2.25	3.39	0.389	504	2.100
8	ID 1 (0.34)	Viscoplex (0.15)	8.5	0.920			19.2	77.6	1.32	2.66	0.385	1153	1.00
9	ID 1 (0.38 +0.15)	Viscoplex (0.07)	11.7	0.662	3.24	13.27	23.7	82.4	0.98	1.91	0.448	549	0.812
10	ID 6 (0.19+0.19)	Sylterm (0.07) , TEOS (0.45)	8.9	0.982	3.94	15.76	17.1	91.2	0.25	1.9	0.443	495	1.204
11	ID 1 (0.24)	Sylthern (0.30), TEOS (0.15), Viscoplex (0.15)	10.9	0.834	6.50	13.54	12.2	68.0	2.71	4.48	N/A	N/A	N/A
14 (比較例.)	ID6		7.12	1.356	2.82	18.48	7.41	51.4	2.86	4.07	0.237	1393	1. 057
15 (比較例.)	ID 6	PA	14.0	1.067	2.28	19.29	9.26	65.7	2.86	0.20	0.417	486	1.749

【０１２０】

[0092]略語および定義

[0093]「D_{10}」は粒子の大きさ（直径）を表し、ここでは１０％の粒子がその大きさ未満であり、「D_{50}」は粒子の大きさを表し、ここでは５０％の粒子がその大きさ未満であり、「D_{90}」は粒子の大きさを表し、ここでは９０％の粒子がその大きさ未満である。

【０１２１】

[0094]「Ｓｐａｎ」は粒子の粒径の分布を表す。値は次式：

$$Span = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$$

に従って計算されることができる。

【０１２２】

[0095]ＤまたはＳｐａｎ値の前の「ＰＰ」は示された触媒を用いて調製されたポリプロピレンに対するＤ値またはＳｐａｎ値を示す。

[0096]「ＢＤ」は嵩密度の略語であり、ｇ／ｍｌの単位で報告される。

【０１２３】

[0097]「ＣＥ」は触媒効率の略語であり、１時間の重合中の触媒１グラム当たりのＫｇポリマーの単位（Ｋｇ／ｇ）で報告される。

[0098]「ＭＦＲ」はメルトフローレートの略語であり、（他に示されない限り）ｇ／１０ｍｉｎの単位で報告される。ＭＦＲはＡＳＴＭ規格Ｄ１２３８．Ｔに準じて（ｃｏｒｄｉｎｇ　ｔｏ）測定される。

【０１２４】

[0099]ＳＹＬＴＨＥＲＭ（登録商標）はＤｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌから市販されているポリジメチルシロキサン（ＰＤＭＳ）の商品名である。

[0100]ＶＩＳＣＯＰＬＥＸ（登録商標）はＥｖｏｎｉｋから入手できるポリアルキルメタクリレートの商品名である。

【０１２５】

[0101]ＥＢは安息香酸エチルの略語である。

[0102]ＴＢＰはリン酸トリブチルの略語である。

[0103]ＥＣＨはエピクロロヒドリンの略語である。

【０１２６】

[0104]ＴＥＯＳはテトラエチルオルトシリケートの略語である。

[0105]ＸＳはキシレン可溶性の略語であり、（他に示されない限り）ｗｔ％の単位で報告される。

【０１２７】

[0106]ある特定の実施形態が例示され記載されてきたが、以下の特許請求の範囲に定義されるより広い態様の科学技術から逸脱することなく当業界の通常の技術に従って変更および修正がなされ得ると理解されるべきである。

【０１２８】

[0107]本明細書に実例として記載された実施形態は本明細書に具体的に開示されていないいずれか１つまたは複数の要素、限定なしで適切に実施され得る。したがって、例えば用語「含むｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ」、「含むｉｎｃｌｕｄｉｎｇ」、「含有するｃｏｎｔａｉｎｉｎｇ」、等は広く、限定なしに読まれるべきである。さらに、本明細書で使用される用語および表現は限定ではなく説明の用語として使用されており、かかる用語および表現の使用において、示され説明された特徴またはその一部分のあらゆる等価物を排除する意図はなく、特許請求の範囲に記載された科学技術の範囲内で様々な修正が可能であると認識される。加えて、句「から本質的になる（ｃｏｎｓｉｓｔｉｎｇ　ｅｓｓｅｎｔｉａｌｌｙ　ｏｆ）」は、具体的に列挙された要素、および特許請求の範囲に記載された科学技術の基本的および新規な特性に実質的に影響を及ぼすことのない追加の要素を含むと理解される。句「からなる（ｃｏｎｓｉｓｔｉｎｇ　ｏｆ）」は規定されてないあらゆる要素を排除する。

【０１２９】

[0108]本開示はこの出願に記載された特定の実施形態に関して制限されることはない。当業者に明らかなように、その思想および範囲から逸脱することなく多くの修正および変更がなされ得る。本明細書に列挙されたものに加えて本開示の範囲内で機能的に等価な方法および組成物が以上の記載から当業者には明らかであろう。かかる修正および変更は添付された特許請求の範囲の範囲内に入ることが意図される。本開示は添付された特許請求の範囲ならびにかかる特許請求の範囲に包含される等価物の全範囲によってのみ限定されるべきである。本開示は、当然変化することができる特定の方法、試薬、化合物、組成物、または生物系に限定されないと理解されるべきである。また、本明細書で使用される

専門用語は特定の実施形態を記載することのみを目的としており、限定することは意図されていないと理解されるべきである。

【０１３０】

[0109]さらに、本開示の特徴または態様がマーカッシュグループで記載される場合、当業者は、それにより本開示はまたそのマーカッシュグループのあらゆる個々のメンバーまたはサブグループのメンバーとしても記載されていることを認識するであろう。

【０１３１】

[0110]当業者には理解されるように、ありとあらゆる目的において、特に書類による記載を提供する点において、本明細書で開示されるすべての範囲はまた、ありとあらゆる可能な部分的な範囲およびその部分的な範囲の組合せも包含する。あらゆるリストされた範囲は、同じ範囲が少なくとも等しい半分、三分の一、四分の一、五分の一、十分の一、等に分割されることを充分に記載し可能にしていると容易に認識され得る。非限定例として、本明細書に述べられる各範囲は下方の三分の一、中央の三分の一および上方の三分の一、等に容易に分割され得る。また当業者によりは理解されるように「以下（ｕｐ　ｔｏ）」、「少なくとも（ａｔ　ｌｅａｓｔ）」、「より大きい（ｇｒｅａｔｅｒ　ｔｈａｎ）」、「未満（ｌｅｓｓ　ｔｈａｎ）」、などのようなすべての言葉は列挙された数を含み、上に述べたようにその後部分的な範囲に分割され得る範囲を意味する。最後に、当業者には理解されるように、ある範囲は各個々のメンバーを含む。

【０１３２】

[0111]本明細書で言及されたすべての刊行物、特許出願、発行された特許、およびその他の文書は、各個々の刊行物、特許出願、発行された特許、またはその他の文書が具体的かつ個別に参照によりその全体として組み込まれると示されているかのように、参照により本明細書に組み込まれる。参照により組み込まれた文章に含まれる定義は本開示における定義と矛盾する限りにおいて排除される。

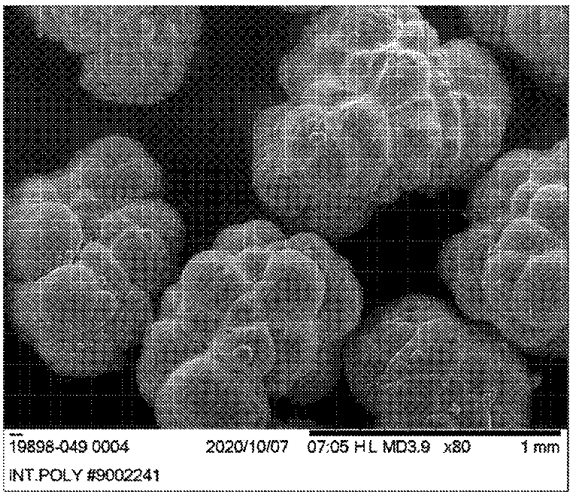
【０１３３】

[0112]他の実施形態は以下の特許請求の範囲に記載される。

【図面】

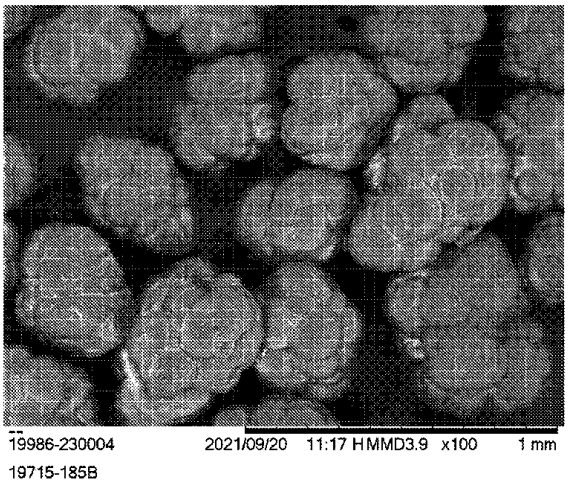
【図１】

FIG. 1



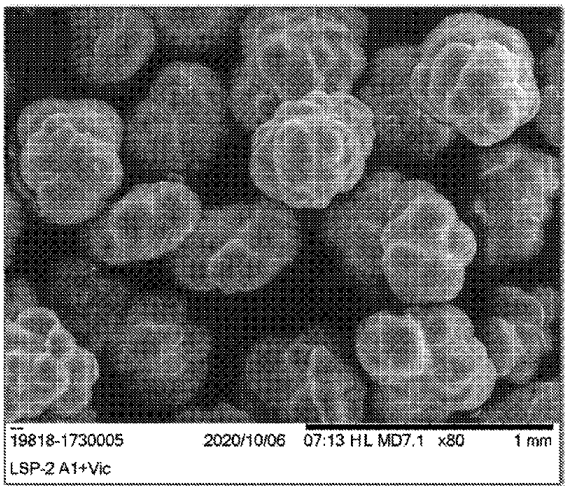
【図２】

FIG. 2



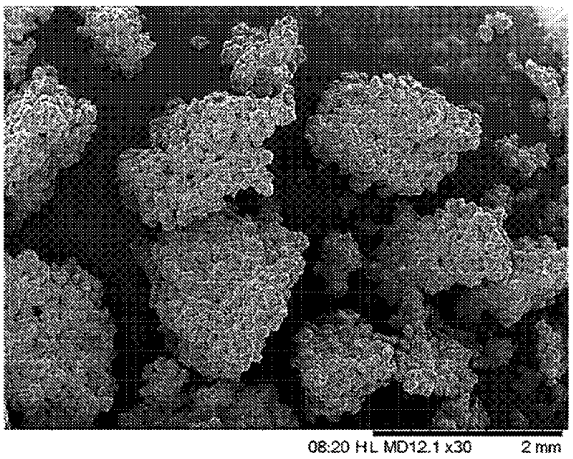
【図３】

FIG. 3



【図４】

FIG. 4



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2023/011701

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F4/651 C08F110/06
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/094216 A1 (GRACE W R & CO [US]) 16 May 2019 (2019-05-16) pages 50-51; example 2 page 52; example 2; table 1	1-12, 14-20
X	WO 2017/204811 A1 (W R GRACE & CO -CONN [US]; BRASKEM AMERICA INC [US]) 30 November 2017 (2017-11-30) page 48; example 1	1-12, 14-20
X	EP 1 666 505 A1 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL [CN]; BEIJING RES INST CHEM IND [CN]) 7 June 2006 (2006-06-07) pages 12-13; example 9	1-13, 15-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 April 2023	09/05/2023

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Luka, Martin

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2023/011701

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2019094216 A1	16-05-2019	AR 113501 A1	13-05-2020
		BR 112020009437 A2	03-11-2020
		CA 3082119 A1	16-05-2019
		CA 3082147 A1	16-05-2019
		CN 111479627 A	31-07-2020
		CN 111479871 A	31-07-2020
		CO 2020006368 A2	31-07-2020
		EP 3710159 A1	23-09-2020
		EP 3710527 A1	23-09-2020
		JP 7223017 B2	15-02-2023
		JP 2021502469 A	28-01-2021
		JP 2021502471 A	28-01-2021
		KR 20200074225 A	24-06-2020
		KR 20200079310 A	02-07-2020
		RU 2020119397 A	15-12-2021
		RU 2020119468 A	15-12-2021
		SA 520411959 B1	13-12-2022
		TW 201925244 A	01-07-2019
		US 2020270381 A1	27-08-2020
		US 2020283553 A1	10-09-2020
		US 2022289881 A1	15-09-2022
		WO 2019094216 A1	16-05-2019
WO 2017204811 A1	30-11-2017	BR 112018074123 A2	06-03-2019
		BR 122020011705 B1	12-04-2022
		CA 3025263 A1	30-11-2017
		CN 109790238 A	21-05-2019
		EP 3464391 A1	10-04-2019
		JP 6929879 B2	01-09-2021
		JP 2019516852 A	20-06-2019
		KR 20190026678 A	13-03-2019
		US 2019270831 A1	05-09-2019
		US 2020223958 A1	16-07-2020
		WO 2017204811 A1	30-11-2017
EP 1666505 A1	07-06-2006	CA 2539111 A1	24-03-2005
		CN 1597712 A	23-03-2005
		EP 1666505 A1	07-06-2006
		JP 2007505955 A	15-03-2007
		KR 20070029113 A	13-03-2007
		US 2005119427 A1	02-06-2005
		WO 2005026217 A1	24-03-2005

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

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

(72)発明者　マリン，ウラジーミル・ピー
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　７５００，ダブリュー・アール・グレース・アンド・カンパニー－コーン
(72)発明者　ヒントレー，アーメド
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　７５００，ダブリュー・アール・グレース・アンド・カンパニー－コーン
(72)発明者　ヒルファーディング，キース・ジー
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　７５００，ダブリュー・アール・グレース・アンド・カンパニー－コーン

Ｆターム（参考）　4J128　AA01 AA03 AB01 AB03 AC05 BA00A BA01A BA02B BB00A BB01B BC15B BC36B BC39A CA16A CB44A CB48A EA01 EB02 EC01 GA05 GA07 GA09 GB02