

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-512876

(P2017-512876A)

(43) 公表日 平成29年5月25日(2017.5.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 4/6592 (2006.01)	CO8F 4/6592	4H048
CO8F 10/00 (2006.01)	CO8F 10/00 510	4J128
CO7F 5/06 (2006.01)	CO7F 5/06 E	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2016-560525 (P2016-560525)	(71) 出願人	599168648 ユニバーション・テクノロジーズ・エルエルシー
(86) (22) 出願日	平成27年3月10日 (2015. 3. 10)		
(85) 翻訳文提出日	平成28年9月30日 (2016. 9. 30)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/019679		アメリカ合衆国77056テキサス州ヒューストン、スイート1950、サンフェリー
(87) 国際公開番号	W02015/153082		ーペ5555
(87) 国際公開日	平成27年10月8日 (2015. 10. 8)	(74) 代理人	100092783 弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	61/974, 032	(74) 代理人	100095360 弁理士 片山 英二
(32) 優先日	平成26年4月2日 (2014. 4. 2)	(74) 代理人	100120134 弁理士 大森 規雄
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100128484 弁理士 井口 司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 連続組成物ならびにそれらの作成及び使用の方法

(57) 【要約】

連続組成物が提供され、それらの調製の方法も提供される。本組成物は、少なくとも1つの溶融脂肪族アミンで修飾されている少なくとも1つの金属カルボン酸塩を含む。これらの組成物は、オレフィン重合プロセスにおいて有利な使用を見出す。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つの金属カルボン酸塩を含む連続組成物 (continuity composition) であって、前記金属カルボン酸塩は、少なくとも 1 つの溶融脂肪族アミンで修飾されている、連続組成物。

【請求項 2】

少なくとも 1 つの液体ビヒクルをさらに含む、請求項 1 に記載の連続組成物。

【請求項 3】

前記液体ビヒクルは、鉱油、芳香族炭化水素、または脂肪族炭化水素である、請求項 2 に記載の連続組成物。

10

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つの脂肪族アミンは、式：



によって表され、式中、

R_1 は、9 ~ 40 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであり、

R_2 は、1 ~ 8 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであり、

x は、1 または 2 の値を有し、 $x + y = 3$ である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の連続組成物。

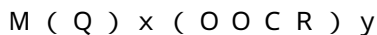
【請求項 5】

R_1 は、14 ~ 26 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであり、 R_2 は、メチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、またはイソ-プロピルである、請求項 4 に記載の連続組成物。

20

【請求項 6】

前記少なくとも 1 つの金属カルボン酸塩は、式：

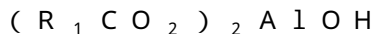


によって表され、式中、 M は、第 3 ~ 16 族ならびにランタニド及びアクチニド系列の金属であり、 Q は、ハロゲン、水素、ヒドロキシもしくは水酸化物、アルキル、アルコキシ、アリーロキシ、シロキシ、シラン、またはスルホン酸基であり、 R は、1 ~ 100 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであり、 x は、0 ~ 3 の整数であり、 y は、1 ~ 4 の整数であり、かつ x と y の和は、前記金属の原子価に等しい、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の連続組成物。

30

【請求項 7】

前記少なくとも 1 つの金属カルボン酸塩は、式：



によって表され、式中、 R_1 は、12 ~ 30 個の炭素原子を含有するヒドロカルビルラジカルである、請求項 6 に記載の連続組成物。

【請求項 8】

前記少なくとも 1 つの金属カルボン酸塩は、カルボン酸アルミニウムを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の連続組成物。

【請求項 9】

前記金属カルボン酸塩は、モノステアリン酸アルミニウム、ジステアリン酸アルミニウム、トリステアリン酸アルミニウム、またはそれらの組み合わせを含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の連続組成物。

40

【請求項 10】

a)、b)、及び c) の総重量パーセントに基づき、

a) 2 ~ 20 重量% の少なくとも 1 つの金属カルボン酸塩と、

b) 2 ~ 20 重量% の少なくとも 1 つの脂肪族アミンと、

c) 少なくとも 1 つの液体ビヒクルと、

を含む、請求項 2 ~ 9 のいずれか一項に記載の連続組成物。

【請求項 11】

50

- a)、b)、及びc)の総重量パーセントに基づき、
 a) 3～15重量%の少なくとも1つの金属カルボン酸塩と、
 b) 3～15重量%の少なくとも1つの脂肪族アミンと、
 c) 少なくとも1つの液体ビヒクルと、

を含む、請求項2～10のいずれか一項に記載の連続組成物。

【請求項12】

微粒子無機酸化物をさらに含む、請求項1～11のいずれか一項に記載の連続組成物。

【請求項13】

前記微粒子無機酸化物は、シリカ及びアルミナから選択される、請求項1～12のいずれか一項に記載の連続組成物。

10

【請求項14】

前記少なくとも1つの金属カルボン酸塩は、噴霧乾燥または噴霧凝結によって少なくとも1つの溶融脂肪族アミンで修飾されている、請求項1～13のいずれか一項に記載の連続組成物。

【請求項15】

連続組成物を生成するためのプロセスであって、少なくとも1つの金属カルボン酸塩を少なくとも1つの溶融脂肪族アミンと接触させるステップを含む、プロセス。

【請求項16】

少なくとも1つの金属カルボン酸塩及び少なくとも1つの溶融脂肪族アミンを少なくとも1つの液体ビヒクル中で接触させて、前記液体ビヒクル中の前記連続組成物のスラリーを形成するステップを含む、請求項15に記載のプロセス。

20

【請求項17】

a) 前記少なくとも1つの金属カルボン酸塩を前記液体ビヒクルと組み合わせるステップと、

b) 前記少なくとも1つの溶融脂肪族アミンを、a)で形成された混合物に添加して、前記液体ビヒクル中の前記連続組成物のスラリーを形成するステップと、を含む、請求項16に記載のプロセス。

【請求項18】

ステップa)は、約20～約80の温度で実施される、請求項17に記載のプロセス。

30

【請求項19】

a) 前記少なくとも1つの溶融脂肪族アミンを前記液体ビヒクルと組み合わせるステップと、

b) 前記少なくとも1つの金属カルボン酸塩を、a)で形成された混合物に添加して、前記液体ビヒクル中の前記連続組成物のスラリーを形成するステップと、を含む、請求項18に記載のプロセス。

【請求項20】

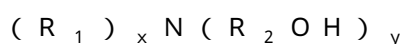
前記プロセスは、

ステップb)で形成された前記スラリーを、水分レベルが1000ppm未満になるまで乾燥させるステップをさらに含む、請求項17～19のいずれか一項に記載のプロセス。

40

【請求項21】

前記少なくとも1つの脂肪族アミンは、式：



によって表され、式中、

R_1 は、9～40個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであり、

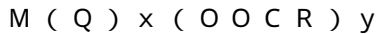
R_2 は、1～8個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであり、

x は、1または2の値を有し、 $x + y = 3$ である、請求項15～20のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項22】

50

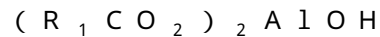
前記少なくとも1つの金属カルボン酸塩は、式：



によって表され、式中、Mは、第3～16族金属ならびにランタニド及びアクチニド系列の金属であり、Qは、ハロゲン、水素、ヒドロキシもしくは水酸化物、アルキル、アルコキシ、アリーロキシ、シロキシ、シラン、またはスルホン酸基であり、Rは、1～100個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであり、xは、0～3の整数であり、yは、1～4の整数であり、かつxとyの和は、前記金属の原子価に等しい、請求項15～21のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項23】

前記少なくとも1つの金属カルボン酸塩は、式：



によって表され、式中、R₁は、12～30個の炭素原子を含有するヒドロカルビルラジカルである、請求項15～22のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項24】

前記少なくとも1つの金属カルボン酸塩は、カルボン酸アルミニウムを含む、請求項15～23のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項25】

前記金属カルボン酸塩は、モノステアリン酸アルミニウム、ジステアリン酸アルミニウム、トリステアリン酸アルミニウム、またはそれらの組み合わせを含む、請求項15～24のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項26】

前記液体ビヒクルは、鉱油、芳香族炭化水素、または脂肪族炭化水素である、請求項16～25のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項27】

1つ以上のさらなる金属カルボン酸塩を添加するステップをさらに含む、請求項15～26のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項28】

前記少なくとも1つの脂肪族アミンは、微粒子無機酸化物をさらに含む、請求項15～27のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項29】

前記微粒子無機酸化物は、シリカ及びアルミナから選択される、請求項28に記載のプロセス。

【請求項30】

前記少なくとも1つの金属カルボン酸塩及び前記少なくとも1つの脂肪族アミンは、噴霧乾燥または噴霧凝結される、請求項15に記載のプロセス。

【請求項31】

a) 少なくとも1つの金属カルボン酸塩を、少なくとも1つの溶融脂肪族アミンと共に噴霧乾燥または噴霧凝結させるステップと、

b) 前記噴霧乾燥させた混合物を1つ以上の液体ビヒクルに添加するステップと、を含む、請求項15に記載のプロセス。

【請求項32】

ステップa)及び/またはステップb)の生成物を、さらなる金属カルボン酸塩と接触させるステップをさらに含む、請求項31に記載のプロセス。

【請求項33】

オレフィンを重合するためのプロセスであって、

オレフィンを、オレフィンポリマーまたはコポリマーを生成するための重合条件下で、1つ以上の触媒組成物及び請求項1～14のいずれか一項に記載の連続組成物と反応器中で接触させることを含む、プロセス。

【請求項34】

前記触媒組成物は、担体と、活性化剤と、チタン、ジルコニウム、またはハフニウム原

10

20

30

40

50

子を含む1つ以上の触媒化合物とを含む、請求項33に記載のオレフィン重合プロセス。

【請求項35】

前記触媒化合物は、

(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(プロピルシクロペンタジエニル) MX_2 、

(テトラメチルシクロペンタジエニル)(プロピルシクロペンタジエニル) MX_2 、

(テトラメチルシクロペンタジエニル)(ブチルシクロペンタジエニル) MX_2 、

Me_2Si (インデニル) $_2MX_2$ 、

Me_2Si (テトラヒドロインデニル) $_2MX_2$ 、

(*n*-プロピルシクロペンタジエニル) $_2MX_2$ 、

(*n*-ブチルシクロペンタジエニル) $_2MX_2$ 、

(1-メチル, 3-ブチルシクロペンタジエニル) $_2MX_2$ 、

$HN(CH_2CH_2N(2, 4, 6-Me_3$ フェニル)) $_2MX_2$ 、

$HN(CH_2CH_2N(2, 3, 4, 5, 6-Me_5$ フェニル)) $_2MX_2$ 、

(プロピルシクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニル) MX_2 、

(ブチルシクロペンタジエニル) $_2MX_2$ 、

(プロピルシクロペンタジエニル) $_2MX_2$ 、及びそれらの組み合わせからなる群から

選択され、

式中、Mは、ZrまたはHfであり、Xは、F、Cl、Br、I、Me、Bnz、 CH_2SiMe_3 、及びC1~C5アルキルまたはアルケニルからなる群から選択される、請求項33または34に記載のオレフィン重合プロセス。

10

20

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

近年ポリオレフィン工業では、新規の改善された生成物をもたらす新規の触媒の開発に主要な焦点が置かれてきた。この点において、例えば、メタロセン触媒は、ポリエチレンポリマーなどのポリオレフィンポリマーを生成するために現在広く使用されている。オレフィン重合においてメタロセン触媒を使用する多くの利点が存在するが、著しい課題が残っている。例えば、メタロセン触媒、特に担持メタロセン触媒は、反応器の汚染を引き起こす傾向があり得、それは反応器の破砕や早すぎる停止を引き起こし得る。これは、気相及びスラリー相プロセスなどの粒子形成プロセスにおいて特に当てはまる。防汚剤もしくは連続添加剤(continuity additive)/助剤または連続組成物(continuity composition)などの他の試薬の重合プロセスへの添加が、かかる汚染の問題に対処するために使用されている。

30

【0002】

高活性メタロセン触媒によって引き起こされる反応器汚染の問題に対処するために、金属カルボン酸塩などの添加剤が、米国特許第6,608,153、同第6,300,436号及び同第5,283,278号などのように別々にまたは担持触媒組成物の一部としてのいずれかでプロセスに添加されてもよい。

40

【0003】

米国特許出願公開第2010/0292418号は、カルボン酸アルミニウムと脂肪族アミンアルコキシレートとを含む連続組成物の存在下で、オレフィン系ポリマーを生成するためのプロセスを開示している。該組成物は、例えば、固体ジステアリン酸アルミニウム及び固体エトキシ化ステアリルアミンを鉱油中で混合することによって調製される。利用される特定のエトキシ化ステアリルアミンは、AS-990として指定される市販の形態であり、これは、エトキシ化ステアリルアミン及び微粒子シリカを含有する。

【0004】

しかしながら、上述の金属カルボン酸塩及び/または脂肪族アミンなどの反応器汚染に対処するために用いられる構成成分は、取り扱いの困難さを呈することが多い。例えば、

50

かかる構成成分に基づく連続組成物は、調製するのに時間がかかる場合があり、また一貫性のない挙動を示すことが多い。スラリー条件下であってさえ、固体構成成分を混合することは、凝集体の形成をもたらす得、それは流動性に悪影響を及ぼし、固体またはスラリーをオレフィン重合に望ましい低い水分レベルに乾燥することを困難にする場合がある。より高温での乾燥の使用は、固体構成成分に由来するスラリーの粘度を、恐らくはゲル化機構を通じて著しく増加させ、スラリーの取り扱いを困難にする場合があるため、有害であり得る。

【0005】

それ故、種々の既知の連続組成物にもかかわらず、課題は残る。したがって、調製及び取り扱いに有利であり、また強化された反応器動作性を伴って重合プロセスにおいて連続して動作することができるオレフィン重合に有用な連続組成物を提供することが、望ましいであろう。

10

【発明の概要】

【0006】

第1の態様では、少なくとも1つの金属カルボン酸塩を含む連続組成物であって、該金属カルボン酸塩は、少なくとも1つの溶融脂肪族アミンで修飾されている連続組成物が提供される。

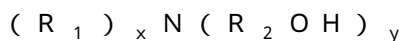
【0007】

本連続組成物は、少なくとも1つの液体ビヒクルをさらに含んでもよい。液体ビヒクルの非限定的な例としては、鉱油、芳香族炭化水素、または脂肪族炭化水素が挙げられる。

20

【0008】

少なくとも1つの脂肪族アミンは、式：



によって表すことができ、式中、

R_1 は、9 ~ 40個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであり、

R_2 は、1 ~ 8個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであり、

x は、1または2の値を有し、 $x + y = 3$ である。

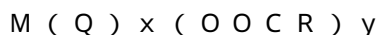
【0009】

R_1 は、14 ~ 26個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであってもよい。 R_2 は、メチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、またはイソ-プロピルであってもよい。

30

【0010】

少なくとも1つの金属カルボン酸塩は、式：

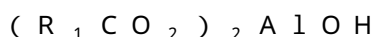


によって表すことができ、式中、 M は、第3 ~ 16族ならびにランタニド及びアクチニド系列の金属であり、 Q は、ハロゲン、水素、ヒドロキシもしくは水酸化物、アルキル、アルコキシ、アリーロキシ、シロキシ、シラン、またはスルホン酸基であり、 R は、1 ~ 100個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであり、 x は、0 ~ 3の整数であり、 y は、1 ~ 4の整数であり、かつ x と y の和は、該金属の原子価に等しい。

40

【0011】

少なくとも1つの金属カルボン酸塩はまた、式：



によって表すこともでき、式中、 R_1 は、12 ~ 30個の炭素原子を含有するヒドロカルビルラジカルである。

【0012】

少なくとも1つの金属カルボン酸塩は、カルボン酸アルミニウムを含んでもよい。それに加えて、金属カルボン酸塩は、モノステアリン酸アルミニウム、ジステアリン酸アルミニウム、トリステアリン酸アルミニウム、またはそれらの組み合わせを含んでもよい。

【0013】

液体ビヒクルが存在する場合、本連続組成物は、液体ビヒクルを含む本連続組成物の総

50

重量に基づき、少なくとも1つの脂肪族アミンを約0.5重量%、または1重量%、または2重量%、または3重量%、または4重量%、または5重量%、または6重量%、または7重量%、または8重量%、または10重量%、または15重量%以上の量で含んでもよい。

【0014】

液体ビヒクルが存在する場合、本連続組成物は、液体ビヒクルを含む本連続組成物の総重量に基づき、少なくとも1つの金属カルボン酸塩を約0.5重量%、または1重量%、または2重量%、または3重量%、または4重量%、または5重量%、または6重量%、または7重量%、または8重量%、または10%、または15%以上の量で含んでもよい。

10

【0015】

本連続組成物は、a)、b)、及びc)の総重量パーセントに基づき、

- a) 2~20重量%の少なくとも1つの金属カルボン酸塩と、
- b) 2~20重量%の少なくとも1つの脂肪族アミンと、
- c) 少なくとも1つの液体ビヒクルと、

を含んでもよい。

【0016】

本連続組成物はまた、a)、b)、及びc)の総重量パーセントに基づき、

- a) 3~15重量%の少なくとも1つの金属カルボン酸塩と、
- b) 3~15重量%の少なくとも1つの脂肪族アミンと、
- c) 少なくとも1つの液体ビヒクルと、

を含んでもよい。本連続組成物はまた、上述の特徴のうちのいずれか1つまたは任意の組み合わせを含んでもよい。

20

【0017】

少なくとも1つの脂肪族アミンは、微粒子無機酸化物をさらに含んでもよい。微粒子無機酸化物の非限定的な例としては、シリカまたはアルミナが挙げられる。少なくとも1つの脂肪族アミンはまた、微粒子無機酸化物を含まなくてもよい。少なくとも1つの脂肪族アミンはまた、シリカまたはアルミナを含まなくてもよい。少なくとも1つの脂肪族アミンはまた、微粒子無機酸化物を実質的に含まなくてもよい。少なくとも1つの脂肪族アミンはまた、シリカまたはアルミナを実質的に含まなくてもよい。用語「実質的に含まない」または「本質的に含まない」は、本開示において使用するとき、関連する化合物が1重量%未満、0.5重量%未満、0.2重量%未満、または0重量%の指定の物質を含むことを意味する。

30

【0018】

本明細書に開示される連続組成物は、有利な特性を有する。それらは、優れたバッチ間一貫性と共に、比較的短時間で低い水分レベルに乾燥され得る。溶融脂肪族アミンと接触された金属カルボン酸塩は、驚くべきことに、乾燥の容易さを促進し、強化された流動性及び取り扱い品質を有する組成物をもたらす連続組成物を提示する。理論によって拘束されることを望むものではないが、溶融脂肪族アミンは、金属カルボン酸塩と好都合に相互作用して、コーティングを形成する可能性が高い。本連続組成物は、触媒活性及び/またはプロセス連続性の観点から連続的なオレフィン重合プロセスにおいて良好に機能する。

40

【0019】

さらに、溶融脂肪族アミンによる金属カルボン酸塩の修飾は、水分除去技術において利点を示す。例えば、本連続組成物は、任意に真空下で、またさらに、任意に窒素ページ及び/または散布を活用して、より高い温度で乾燥されてもよい。これは、オレフィン重合プロセスにおける有利な用途を有する非常に低い含水量の連続組成物の生成を可能にしてもよい。例示的な水分レベルとしては、1000ppm未満、500ppm未満、または200ppm未満が挙げられる。さらに、連続組成物の流動性は、非溶融脂肪族アミンを用いて調製される比較組成物に対して強化される。

【0020】

50

同様に、本連続組成物を作製するためのプロセス及び本連続組成物を利用する重合プロセスも本明細書に開示される。

【0021】

したがって、連続組成物を生成するためのプロセスであって、少なくとも1つの金属カルボン酸塩を少なくとも1つの溶融脂肪族アミンと接触させるステップを含むプロセスが提供される。本プロセスは、1つ以上の液体ビヒクルの存在下で実施されてもよい。液体ビヒクルの非限定的な例としては、鉱油、芳香族炭化水素、または脂肪族炭化水素が挙げられる。

【0022】

本プロセスは、1つ以上のさらなる金属カルボン酸塩を、少なくとも1つの金属カルボン酸塩と少なくとも1つの溶融脂肪族アミンの生成物に添加することを含んでもよい。

10

【0023】

連続組成物を生成するためのプロセスであって、少なくとも1つの金属カルボン酸塩及び少なくとも1つの溶融脂肪族アミンを少なくとも1つの液体ビヒクル中で組み合わせて、該液体ビヒクル中の該連続組成物のスラリーを形成するステップを含むプロセスが提供される。

【0024】

同様に、連続組成物を生成するためのプロセスであって、

a) 少なくとも1つの金属カルボン酸塩を少なくとも1つの液体ビヒクルと組み合わせるステップと、

20

b) 少なくとも1つの溶融脂肪族アミンを、a)で形成された混合物に添加して、該液体ビヒクル中の該連続組成物のスラリーを形成するステップと、を含むプロセスも提供される。

【0025】

本プロセスは、

ステップb)で形成されたスラリーを、水分レベルが1000ppm未満、好ましくは500ppm未満、より好ましくは200ppm未満になるまで乾燥させるステップをさらに含んでもよい。

【0026】

ステップa)は、約20 ~ 約80、約30 ~ 約70、または約40 ~ 約65

30

の温度で実施されてもよい。

【0027】

同様に、連続組成物を生成するためのプロセスであって、

a) 少なくとも1つの溶融脂肪族アミンを少なくとも1つの液体ビヒクルと組み合わせるステップと、

b) 少なくとも1つの金属カルボン酸塩を、a)で形成された混合物に添加して、該液体ビヒクル中の該連続組成物のスラリーを形成するステップと、を含むプロセスも提供される。

【0028】

本プロセスは、

40

ステップb)で形成されたスラリーを、水分レベルが1000ppm未満、好ましくは500ppm未満、より好ましくは200ppm未満になるまで乾燥させるステップをさらに含んでもよい。

【0029】

本明細書に開示される実施形態のいずれにおいても、少なくとも1つの金属カルボン酸塩及び少なくとも1つの溶融脂肪族アミンは、噴霧乾燥または噴霧凝結されてもよい。結果として得られる噴霧乾燥された粉末はその後、好適な液体ビヒクル中でスラリー化されてもよい。

【0030】

したがって、連続組成物を生成するためのプロセスであって、

50

a) 少なくとも1つの金属カルボン酸塩を少なくとも1つの溶融脂肪族アミンと共に噴霧乾燥させるステップと、

b) 該噴霧乾燥させた混合物を1つ以上の液体ビヒクルに添加するステップと、を含むプロセスも本明細書に提供される。

【0031】

本プロセスは、ステップa)及びまたはステップb)の生成物を、さらなる金属カルボン酸塩と接触させるステップをさらに含んでもよい。

【0032】

溶融脂肪族アミンは、任意に真空を活用して、またさらに任意に窒素パージ及び/または散布を活用して、周囲環境を超える温度で事前乾燥されてもよい

10

【0033】

本明細書に開示される実施形態のいずれにおいても、少なくとも1つの溶融脂肪族アミンは、微粒子無機酸化物をさらに含んでもよい。微粒子無機酸化物の非限定的な例としては、シリカまたはアルミナが挙げられる。少なくとも1つの脂肪族アミンはまた、シリカまたはアルミナなどの微粒子無機酸化物を含まなくてもよい。少なくとも1つの脂肪族アミンはまた、シリカまたはアルミナなどの微粒子無機酸化物を実質的に含まなくてもよい。

【0034】

少なくとも1つの脂肪族アミンは、式：



によって表すことができ、式中、

R_1 は、9～40個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであり、

R_2 は、1～8個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであり、

x は、1または2の値を有し、 $x + y = 3$ である。

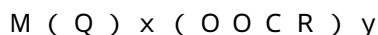
20

【0035】

R_1 は、14～26個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであってもよい。 R_2 は、メチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、またはイソ-プロピルであってもよい。

【0036】

少なくとも1つの金属カルボン酸塩は、式：

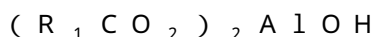


によって表すことができ、式中、 M は、第3～16族ならびにランタニド及びアクチニド系列の金属であり、 Q は、ハロゲン、水素、ヒドロキシもしくは水酸化物、アルキル、アルコキシ、アリーロキシ、シロキシ、シラン、またはスルホン酸基であり、 R は、1～100個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであり、 x は、0～3の整数であり、 y は、1～4の整数であり、かつ x と y の和は、該金属の原子価に等しい。

30

【0037】

少なくとも1つの金属カルボン酸塩は、式：



によって表すこともでき、式中、 R_1 は、12～30個の炭素原子を含有するヒドロカルビルラジカルである。

40

【0038】

少なくとも1つの金属カルボン酸塩はまた、カルボン酸アルミニウムを含んでもよい。例えば、金属カルボン酸塩は、モノステアリン酸アルミニウム、ジステアリン酸アルミニウム、トリステアリン酸アルミニウム、またはそれらの組み合わせを含んでもよい。

【0039】

同様に、オレフィンを重合するためのプロセスであって、オレフィンを、上記に説明される1つ以上の連続組成物と接触させることを含むプロセスも本明細書に提供される。

【0040】

本プロセスは、オレフィンを、オレフィンポリマーまたはコポリマーを生成するための

50

重合条件下で、1つ以上の触媒組成物及び少なくとも1つの上記に説明される連続組成物と反応器中で接触させることを含んでもよい。

【0041】

触媒組成物は、担体と、活性化剤と、チタン、ジルコニウム、またはハフニウム原子を含む1つ以上の触媒化合物とを含んでもよい。

【0042】

触媒化合物は、

(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(プロピルシクロペンタジエニル) MX_2 、

(テトラメチルシクロペンタジエニル)(プロピルシクロペンタジエニル) MX_2 、

(テトラメチルシクロペンタジエニル)(ブチルシクロペンタジエニル) MX_2 、

Me_2Si (インデニル) $_2MX_2$ 、

Me_2Si (テトラヒドロインデニル) $_2MX_2$ 、

(*n*-プロピルシクロペンタジエニル) $_2MX_2$ 、

(*n*-ブチルシクロペンタジエニル) $_2MX_2$ 、

(1-メチル, 3-ブチルシクロペンタジエニル) $_2MX_2$ 、

$HN(CH_2CH_2N(2, 4, 6-Me_3$ フェニル)) $_2MX_2$ 、

$HN(CH_2CH_2N(2, 3, 4, 5, 6-Me_5$ フェニル)) $_2MX_2$ 、

(プロピルシクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニル) MX_2 、

(ブチルシクロペンタジエニル) $_2MX_2$ 、

(プロピルシクロペンタジエニル) $_2MX_2$ 、及びそれらの組み合わせからなる群から

選択されてもよく、

式中、Mは、ZrまたはHfであり、Xは、F、Cl、Br、I、Me、Bnz、 CH_2SiMe_3 、及びC1~C5アルキルまたはアルケニルからなる群から選択される。

【発明を実施するための形態】

【0043】

本化合物、構成成分、組成物、及び/または方法を開示及び説明する前に、別段に指示のない限り、本発明は、特定の化合物、構成成分、組成物、反応物、反応条件、リガンド、メタロセン構造などに限定されず、それらは別段に定めのない限り変動し得ることが理解されるべきである。同様に、本明細書に使用される専門用語は、単に特定の実施形態を説明する目的のためであり、限定的であることを意図するものではないことも理解されるべきである。

【0044】

本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用される際、単数形「a」、「an」、及び「the」は、別段に定めのない限り複数の指示対象を含むことも留意されなければならない。したがって、例えば、「脱離基で置換された」という部分の中の「脱離基」への言及は、1つを超える脱離基を含み、その結果、その部分は2つ以上のかかる基で置換されてもよい。同様に、「ハロゲン原子で置換された」という部分の中の「ハロゲン原子」への言及は、1つを超えるハロゲン原子を含み、その結果、その部分は2つ以上のハロゲン原子で置換されてもよく、「置換基」への言及は、1つ以上の置換基を含み、「リガンド」への言及は、1つ以上のリガンドを含むなどである。

【0045】

本明細書で使用されるとき、元素周期表及びそれらの族へのすべての言及は、HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, Thirtieth Edition, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (ここではIUPACからの許可の下に複製された)中に出版されているNEW NOTATIONに対するものであるが、但し、ローマ数字で示される先のIUPAC形式(同様に同じものに見られる)に対して言及がなされる場合、または別段に指示のある場合を除く。

【0046】

調製及び使用に有利なオレフィンの重合のための連続組成物が、本明細書に開示される

。本連続組成物は、少なくとも1つの溶融脂肪族アミンによって修飾されているか、またはそれと接触されている少なくとも1つの金属カルボン酸塩を含むことを特徴とする。本連続組成物は、強化された反応器動作性を伴って重合プロセスにおいて連続して動作することが可能であり得る。同様に、本連続組成物の作製の方法、及びオレフィンポリマーの生成のための本連続組成物を利用する重合プロセスも本明細書に開示される。

【0047】

触媒

オレフィンを重合するために利用される任意の触媒または触媒の組み合わせが、本開示の重合プロセスにおける使用に好適である。以下は、限定のためではなく説明の目的のために記載される種々の触媒に関する考察である。

10

【0048】

一般的定義

本明細書で使用するとき、「触媒組成物」は、オレフィンを重合するために利用される1つ以上の触媒構成成分を含み、また少なくとも1つの活性化剤か、または別法として少なくとも1つの共触媒を含んでもよい。触媒組成物はまた、他の構成成分、例えば、担体などを含んでもよく、単独または組み合わせの触媒構成成分及び/または活性化剤もしくは共触媒に限定されない。触媒組成物は、本明細書に説明される任意の組み合わせの任意の好適な数の触媒構成成分、及び本明細書に説明される任意の組み合わせの任意の活性化剤または共触媒を含んでもよい。触媒組成物はまた、反応器汚染を低減または排除するために、当該技術分野において既知である1つ以上の構成成分を含有してもよい。

20

【0049】

本明細書で使用するとき、「触媒化合物」は、活性化されると、オレフィンの重合またはオリゴマー化を触媒することが可能な任意の化合物を含んでもよく、この場合、触媒化合物は、少なくとも1つの第3～12族原子と、任意に、それに結合した少なくとも1つの脱離基とを含む。

【0050】

従来触媒

従来触媒は、当該技術分野において周知である伝統的なチーグラータッタ触媒及びフィリップス型クロム触媒である。従来型の遷移金属触媒の例は、米国特許第4,115,639号、同第4,077,904号、同第4,482,687号、同第4,564,605号、同第4,721,763号、同第4,879,359号、及び同第4,960,741号に開示される。本発明において使用され得る従来型の遷移金属触媒化合物としては、限定されるものではないが、元素周期表の第IIIB～VII族の遷移金属化合物が挙げられる。

30

【0051】

これらの従来型の遷移金属触媒は、式： MR_x によって表すことができ、式中、Mは、第IIIB～VII族、好ましくは第IVB族の金属、より好ましくはチタンであり、Rは、ハロゲンまたはヒドロカルビルオキシ基であり、xは、金属Mの原子価である。Rの非限定的な例としては、アルコキシ、フェノキシ、臭化物、塩化物、及びフッ化物が挙げられ得る。Mがチタンである従来型の遷移金属触媒としては、限定されるものではないが、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 、 $TiCl_3$ 、 $1/3AlCl_3$ 、及び $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$ が挙げられ得る。

40

【0052】

本発明に有用である、マグネシウム/チタン電子供与体錯体に基づく従来型の遷移金属触媒化合物は、例えば、米国特許第4,302,565号及び同第4,302,566号に説明される。 $MgTiCl_6$ (エチルアセテート)₄誘導体は、1つのかかる例である。英国特許出願第2,105,355号は、種々の従来型のバナジウム触媒化合物を説明している。従来型のバナジウム触媒化合物の非限定的な例としては、三八ロゲン化バナジル、ハロゲン化アルコキシ、及びアルコキシド、例えば、 $VOCl_3$ 、 $VOCl_2$ (OB

50

u) (式中 Bu = ブチルである)、及び $VO(OC_2H_5)_3$ など、四ハロゲン化バナジウム及びハロゲン化バナジウムアルコキシ、例えば、 $VC l_4$ 及び $VC l_3(OBu)$ など、バナジウム及びバナジルアセチルアセトナート及びクロロアセチルアセトナート、例えば、 $V(AcAc)_3$ 及び $VOCl_2(AcAc)$ (式中 (AcAc) はアセチルアセトナートである) などが挙げられる。従来型のバナジウム触媒化合物の例は、 $VOCl_3$ 、 $VC l_4$ 、及び $VOCl_2-OR$ であり、式中、R は、炭化水素ラジカル、好ましくは $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族または芳香族炭化水素ラジカル、例えば、エチル、フェニル、イソプロピル、ブチル、プロピル、n-ブチル、イソ-ブチル、三級ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ナフチルなど、及びバナジウムアセチルアセトナートなどである。

【0053】

フィリップス型触媒と称されることが多い、本発明における使用に好適な従来型のクロム触媒化合物としては、 CrO_3 、クロモセン、クロム酸シリル、塩化クロミル (CrO_2Cl_2)、クロム-2-エチル-ヘキサノエート、クロムアセチルアセトナート ($Cr(AcAc)_3$) などが挙げられ得る。非限定的な例は、例えば、米国特許第 3,242,099 号及び同第 3,231,550 号に開示される。

【0054】

本発明における使用に好適であるまた他の従来型の遷移金属触媒化合物及び触媒系は、米国特許第 4,124,532 号、同第 4,302,565 号、同第 4,302,566 号、及び同第 5,763,723 号、ならびに公開 EP-A2 0 416 815 A 2 及び EP-A1 0 420 436 に開示される。本発明の従来型の遷移金属触媒はまた、一般式 $M'_{1-t}M''_tX_2Y_uE$ を有してもよく、式中、 M' は、Mg、Mn、及び/または Ca であり、t は、0.5 ~ 2 の数であり、 M'' は、遷移金属 Ti、V、及び/または Zr であり、X は、ハロゲン、好ましくは Cl、Br、または I であり、Y は、同一または異なってもよく、単独または酸素、-NR₂、-OR、-SR、-COOR、もしくは -OSOOR と組み合わせたハロゲンであり、式中、R は、 M' の原子価状態を満たす量のヒドロカルビルラジカル、特にアルキル、アリール、シクロアルキルまたはアリールアルキルラジカル、アセチルアセトナートアニオンであり、u は、0.5 ~ 20 の数であり、E は、以下の種類の化合物から選択される電子供与体化合物である：(a) 有機カルボン酸のエステル、(b) アルコール、(c) エーテル、(d) アミン、(e) 炭酸のエステル、(f) ニトリル、(g) ホスホロアミド、(h) リン酸及びリン含有酸のエステル、ならびに (j) オキシ塩化リン (phosphorus oxy-chloride)。上記の式を満たす錯体の非限定的な例としては、 $MgTiCl_5$ 、 $2CH_3COOC_2H_5$ 、 $Mg_3Ti_2Cl_{12}7CH_3COOC_2H_5$ 、 $MgTiCl_5$ 、 $6C_2H_5OH$ 、 $MgTiCl_5$ 、 $100CH_3OH$ 、 $MgTiCl_5$ テトラヒドロフラン、 $MgTi_2Cl_{12}7C_6H_5CN$ 、 $MgTi_2Cl_{12}6C_6H_5COOC_2H_5$ 、 $MgTiCl_62CH_3COOC_2H_5$ 、 $MgTiCl_66C_5H_5N$ 、 $MgTiCl_5(OCH_3)2CH_3COOC_2H_5$ 、 $MgTiCl_5N(C_6H_5)23CH_3COOC_2H_5$ 、 $MgTiBr_2Cl_42(C_2H_5)O$ 、 $MnTiCl_54C_2H_5OH$ 、 $Mg_3V_2Cl_{12}$ 、 $7CH_3COOC_2H_5$ 、 $MgZrCl_64$ テトラヒドロフランが挙げられる。他の触媒としては、 $AlCl_3$ などのカチオン性触媒、ならびに当該技術分野において周知である他のコバルト及び鉄触媒が挙げられ得る。

【0055】

本明細書に開示される従来型の遷移金属触媒化合物は、下記に説明される従来型の共触媒のうちの一つ以上を用いて活性化されてもよい。

【0056】

従来の共触媒及び他の構成成分

上記の従来型の遷移金属触媒化合物のための従来型の共触媒化合物は、式 $M^3M^4_vX^2_cR^3_b$ によって表すことができ、式中、 M^3 は、元素周期表の第 I A、II A、II B、及び III A 族の金属であり、 M^4 は、元素周期表の第 I A 族の金属であり、v は、0 ~ 1 の数であり、各 X^2 は、任意のハロゲンであり、c は、0 ~ 3 の数であり、各

10

20

30

40

50

R³ は、一価炭化水素ラジカルまたは水素であり、b は、1 ~ 4 の数であり、b 引く c は、少なくとも 1 である。上記の従来型の遷移金属触媒のための他の従来型の有機金属共触媒化合物は、式 M³ R³_k を有し、式中、M³ は、例えば、リチウム、ナトリウム、ベリリウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、亜鉛、カドミウム、及びガリウムなどの第 I A、II A、II B、または III A 族の金属であり、k は、M³ の原子価に依存して 1、2、または 3 に等しく、またその原子価は通常、M³ が属する特定の族に依存し、各 R³ は、任意の一価炭化水素ラジカルであり得る。

【0057】

上記に説明される従来型の触媒化合物と共に有用である第 I A、II A、及び III A 族の従来型の有機金属共触媒化合物の例としては、限定されるものではないが、メチルリチウム、ブチルリチウム、ジヘキシル水銀、ブチルマグネシウム、ジエチルカドミウム、ベンジルカリウム、ジエチル亜鉛、トリ - n - ブチルアルミニウム、ジイソブチルエチルホウ素、ジエチルカドミウム、ジ - n - ブチル亜鉛、及びトリ - n - アミルホウ素、また特に、例えば、トリ - ヘキシル - アルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、及びトリ - イソブチルアルミニウムなどのアルミニウムアルキルが挙げられる。他の従来型の触媒化合物としては、第 II A 族の金属のモノ有機ハロゲン化物及び水素化物、ならびに第 I H A 族の金属のモノまたはジ有機ハロゲン化物及び水素化物が挙げられ得る。かかる従来型の共触媒化合物の非限定的な例としては、ジ - イソブチルアルミニウムプロミド、イソブチルホウ素ジクロリド、メチルマグネシウムクロリド、エチルベリリウムクロリド、エチルカルシウムプロミド、ジ - イソブチルアルミニウムヒドリド、メチルカドミウムヒドリド、ジエチルホウ素ヒドリド、ヘキシルベリリウムヒドリド、ジプロピルホウ素ヒドリド、オクチルマグネシウムヒドリド、ブチル亜鉛ヒドリド、ジクロロホウ素ヒドリド、ジ - プロモ - アルミニウムヒドリド、及びプロモカドミウムヒドリドが挙げられ得る。従来型の有機金属共触媒化合物は、当業者に既知であり、これらの化合物のより完全な考察は、米国特許第 3, 221, 002 号及び同第 5, 093, 415 号に見出され得る。

【0058】

メタロセン触媒

メタロセン触媒は、少なくとも 1 つの第 3 族 ~ 第 12 族の金属原子に結合した 1 つ以上の Cp リガンド（シクロペンタジエニル、及びシクロペンタジエニルにイソローバルなリガンド）と、その少なくとも 1 つの金属原子に結合した 1 つ以上の脱離基（単数または複数）とを有する、「半サンドイッチ型」（即ち、少なくとも 1 つのリガンド）及び「完全サンドイッチ型」（即ち、少なくとも 2 つのリガンド）化合物を含み得る。以下、これらの化合物を、「メタロセン（単数または複数）」または「メタロセン触媒構成成分（単数または複数）」と称する。

【0059】

1 つ以上のメタロセン触媒構成成分は、式 (I) によって表すことができる：



メタロセン触媒化合物の金属原子「M」は、本明細書及び特許請求の範囲全体を通して説明される通り、一実施形態では、第 3 ~ 12 族の原子及びランタニド族の原子からなる群から選択されてもよく、またより特定の実施形態では、第 4、5、及び 6 族の原子からなる群から選択されてよく、またより特定の実施形態では、Ti、Zr、Hf 原子、またより特定の実施形態では、Zr から選択されてもよい。金属原子「M」に結合する基は、別段に指示のない限り、式及び構造において下記に説明される化合物が中性であるようなものである。Cp リガンド（単数または複数）は、金属原子 M と少なくとも 1 つの化学結合を形成して、「メタロセン触媒化合物」を形成する。Cp リガンドは、置換/引き抜き反応の影響を高度に受けやすくはないという点で、触媒化合物に結合した脱離基とは異なる。

【0060】

実施形態では、M は、上記に説明される通りであり、各 X は、M に化学的に結合し、各

C_p基は、Mに化学的に結合し、nは、0または1～4の整数、または1もしくは2のいずれかである。

【0061】

式(I)中のC_p^A及びC_p^Bによって表されるリガンドは、同一または異なるシクロペンタジエニルリガンドまたはシクロペンタジエニルにイソローバルなリガンドであってもよく、それらのいずれかまたは両方は、ヘテロ原子を含有してもよく、それらのいずれかまたは両方は、基Rによって置換されてもよい。一実施形態では、C_p^A及びC_p^Bは、シクロペンタジエニル、インデニル、テトラヒドロインデニル、フルオレニル、及び各々の置換誘導体からなる群から独立して選択される。

【0062】

独立して、式(I)の各C_p^A及びC_p^Bは、非置換であってもよく、または置換基Rのいずれか1つまたはその組み合わせで置換されてもよい。構造(I)において使用する際の置換基Rの非限定的な例としては、水素ラジカル、ヒドロカルビル、低級ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、アルキル、低級アルキル、置換アルキル、ヘテロアルキル、アルケニル、低級アルケニル、置換アルケニル、ヘテロアルケニル、アルキニル、低級アルキニル、置換アルキニル、ヘテロアルキニル、アルコキシ、低級アルコキシ、アリーロキシ、ヒドロキシル、アルキルチオ、低級アルキルチオ、アリーロチオ、チオキシ、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、アラルキル、アラルキレン、アルカリル、アルカリレン、ハロゲン化物、ハロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニル、ヘテロアルキル、複素環、ヘテロアリール、ヘテロ原子含有基、シリル、ボリル、ホスフィノ、ホスフィン、アミノ、アミン、シクロアルキル、アシル、アロイル、アルキルチオール、ジアルキルアミン、アルキルアミド、アルコキシカルボニル、アリーロキシカルボニル、カルバモイル、アルキル-及びジアルキル-カルバモイル、アシルオキシ、アシルアミノ、アロイルアミノ、ならびにそれらの組み合わせが挙げられる。

【0063】

式(i)と関連付けられるアルキル置換基Rのより具体的な非限定的な例としては、例えば、三級ブチル、イソプロピルなどのすべてのそれらの異性体を含む、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ベンジル、フェニル、メチルフェニル、及びtert-ブチルフェニル基などが挙げられる。他の可能なラジカルとしては、置換アルキル及びアリール、例えば、フルオロメチル、フルオロエチル、ジフルオロエチル、ヨードプロピル、プロモヘキシル、クロロベンジルなど、ならびにトリメチルシリル、トリメチルゲルミル、メチルジエチルシリルなどを含むヒドロカルビル置換有機メタロイドラジカル、ならびにトリス(トリフルオロメチル)シリル、メチルビス(ジフルオロメチル)シリル、プロモメチルジメチルゲルミルなどを含むハロカルビル置換有機メタロイドラジカル、ならびに例えば、ジメチルホウ素を含む二置換ホウ素ラジカル、ならびにジメチルアミン、ジメチルホスフィン、ジフェニルアミン、メチルフェニルホスフィンを含む二置換の第15族ラジカル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、フェノキシ、メチルスルフィド、及びエチルスルフィドを含む第16族ラジカルが挙げられる。他の置換基Rとしては、オレフィン、例えば、限定されるものではないが、例えば、3-ブテニル、2-プロペニル、5-ヘキセニルなどのビニル末端リガンドを含むオレフィン性不飽和置換基が挙げられる。一実施形態では、少なくとも2つのR基、一実施形態では、2つの隣接するR基は、連結されて、炭素、窒素、酸素、リン、ケイ素、ゲルマニウム、アルミニウム、ホウ素、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される3～30個の原子を有する環構造を形成する。同様に、1-ブタニルなどの置換基R基は、元素Mへの結合会合を形成してもよい。

【0064】

式(I)中の各Xは、一実施形態では任意の脱離基；ハロゲンイオン、水素化物、ヒドロカルビル、低級ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、アルキル、低級アルキル、置換アルキル、ヘテロアルキル、アルケニル、低級アルケニル、置換アルケニル、ヘテロアルケニル、アルキニル、低級アルキニル、置換アルキニル、ヘテロ

10

20

30

40

50

アルキニル、アルコキシ、低級アルコキシ、アリールオキシ、ヒドロキシル、アルキルチオ、低級アルキルチオ、アリールチオ、チオキシ、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、アラルキル、アラルキレン、アルカリル、アルカリレン、ハロゲン化物、ハロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニル、ヘテロアルキル、複素環、ヘテロアリール、ヘテロ原子含有基、シリル、ポリル、ホスフィノ、ホスフィン、アミノ、アミン、シクロアルキル、アシル、アロイル、アルキルチオール、ジアルキルアミン、アルキルアミド、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、カルバモイル、アルキル-及びジアルキル-カルバモイル、アシルオキシ、アシルアミノ、アロイルアミノ、ならびにそれらの組み合わせからなる群から独立して選択される。別の実施形態では、Xは、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_6 \sim C_{16}$ アリールオキシ、 $C_7 \sim C_{18}$ アルキルアリールオキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ フルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ フルオロアリール、及び $C_1 \sim C_{12}$ ヘテロ原子含有炭化水素、ならびにそれらの置換誘導体である。いくつかの実施形態では、Xは、水素化物、ハロゲンイオン、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_7 \sim C_{18}$ アルキルアリール、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、 $C_6 \sim C_{14}$ アリールオキシ、 $C_7 \sim C_{16}$ アルキルアリールオキシ、 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルボキシレート、 $C_1 \sim C_6$ フッ素化アルキルカルボキシレート、 $C_6 \sim C_{12}$ アリールカルボキシレート、 $C_7 \sim C_{18}$ アルキルアリールカルボキシレート、 $C_1 \sim C_6$ フルオロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ フルオロアルケニル、及び $C_7 \sim C_{18}$ フルオロアルキルアリールから選択される。いくつかの実施形態では、Xは、水素化物、塩化物、フッ化物、メチル、フェニル、フェノキシ、ベンゾキシ、トシル、フルオロメチル、及びフルオロフェニルから選択される。いくつかの実施形態では、Xは、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール、置換 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、置換 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、置換 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール及び $C_1 \sim C_{12}$ ヘテロ原子含有アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ ヘテロ原子含有アリール及び $C_1 \sim C_{12}$ ヘテロ原子含有アルキルアリール、またより特定の実施形態では、塩化物、フッ化物、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_7 \sim C_{18}$ アルキルアリール、ハロゲン化 $C_1 \sim C_6$ アルキル、ハロゲン化 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、及びハロゲン化 $C_7 \sim C_{18}$ アルキルアリールから選択される。いくつかの実施形態では、Xは、フッ化物、メチル、エチル、プロピル、フェニル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、フルオロメチル(モノ、ジ、及びトリフルオロメチル)、及びフルオロフェニル(モノ、ジ、トリ、テトラ、及びペンタフルオロフェニル)から選択される。

10

20

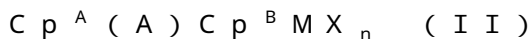
30

40

50

【0065】

メタロセン触媒化合物及び/または構成成分は、式(I)のものを含んでもよく、式中、 C_p^A 及び C_p^B は、少なくとも1つの架橋基(A)によって互いに架橋され、その結果、その構造は式(II)によって表される：



【0066】

これらの式(II)によって表される架橋化合物は、「架橋メタロセン」として知られている。 C_p^A 、 C_p^B 、M、X、及びnは、式(I)に関して上記に定義される通りであり、式中、各 C_p リガンドは、Mに化学的に結合し、(A)は、各 C_p に化学的に結合する。架橋基(A)の非限定的な例としては、二価アルキル、二価低級アルキル、二価置換アルキル、二価ヘテロアルキル、二価アルケニル、二価低級アルケニル、二価置換アルケニル、二価ヘテロアルケニル、二価アルキニル、二価低級アルキニル、二価置換アルキニル、二価ヘテロアルキニル、二価アルコキシ、二価低級アルコキシ、二価アリールオキシ、二価アルキルチオ、二価低級アルキルチオ、二価アリールチオ、二価アリール、二価置換アリール、二価ヘテロアリール、二価アラルキル、二価アラルキレン、二価アルカリル、二価アルカリレン、二価ハロアルキル、二価ハロアルケニル、二価ハロアルキニル、二価ヘテロアルキル、二価複素環、二価ヘテロアリール、二価ヘテロ原子含有基、二価ヒドロカルビル、二価低級ヒドロカルビル、二価置換ヒドロカルビル、二価ヘテロヒドロカ

ルビル、二価シリル、二価ボリル、二価ホスフィノ、二価ホスフィン、二価アミノ、二価アミン、二価エーテル、二価チオエーテルが挙げられる。架橋基 A のさらなる非限定的な例としては、例えば、限定されるものではないが、炭素、酸素、窒素、ケイ素、アルミニウム、ホウ素、ゲルマニウム、及びスズ原子、ならびにそれらの組み合わせのうち少なくとも 1 つなどの、少なくとも 1 つの第 13 ~ 16 族原子を含有する二価炭化水素基が挙げられ、ヘテロ原子はまた、中性原子価を満たすように置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルキルまたはアリールであってもよい。架橋基 (A) はまた、ハロゲンラジカル及び鉄を含む、式 (I) に関して上記に定義される通りの置換基 R を含有してもよい。架橋基 (A) のより具体的な非限定的な例は、 $C_1 \sim C_6$ アルキレン、置換 $C_1 \sim C_6$ アルキレン、酸素、硫黄、 $R'_2C=$ 、 $R'_2Si=$ 、 $-Si(R')_2Si(R'_2)-$ 、 $R'_2Ge=$ 、 $R'_2P=$ によって表され (式中、「 $=$ 」は 2 つの化学結合を表す)、式中、 R' は、水素化物、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ハロカルビル、置換ハロカルビル、ヒドロカルビル置換有機メタロイド、ハロカルビル置換有機メタロイド、二置換ホウ素、二置換第 15 族原子、置換第 16 族原子、及びハロゲンラジカルからなる群から独立して選択され、また 2 つ以上の R' は、連結されて、環または環系を形成してもよい。式 (II) の架橋メタロセン触媒構成成分は、2 つ以上の架橋基 (A) を有してもよい。

10

【0067】

架橋基 (A) の他の非限定的な例としては、メチレン、エチレン、エチリデン、プロピリデン、イソプロピリデン、ジフェニルメチレン、1, 2 - ジメチルエチレン、1, 2 - ジフェニルエチレン、1, 1, 2, 2 - テトラメチルエチレン、ジメチルシリル、ジエチルシリル、メチル - エチルシリル、トリフルオロメチルブチルシリル、ビス (トリフルオロメチル) シリル、ジ (n - ブチル) シリル、ジ (n - プロピル) シリル、ジ (i - プロピル) シリル、ジ (n - ヘキシル) シリル、ジシクロヘキシルシリル、ジフェニルシリル、シクロヘキシルフェニルシリル、t - ブチルシクロヘキシルシリル、ジ (t - ブチルフェニル) シリル、ジ (p - トリル) シリル、及び Si 原子が Ge または C 原子によって置き換えられた対応する部分、ジメチルシリル、ジエチルシリル、ジメチルゲルミル、及びジエチルゲルミルが挙げられる。

20

【0068】

架橋基 (A) はまた、環式であってもよく、例えば、より特定の実施形態では、4 ~ 10、5 ~ 7 環員を含む。環員は、上述の元素から選択されてもよく、特定の実施形態では、B、C、Si、Ge、N、及び O のうちの 1 つ以上から選択されてもよい。架橋部分またはその一部として存在し得る環構造の非限定的な例は、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン、シクロオクチリデン、ならびに 1 または 2 個の炭素原子が、Si、Ge、N、及び O、具体的には Si 及び Ge のうちの少なくとも 1 つによって置き換えられた、対応する環である。環と Cp 基との間の結合配置は、cis -、trans -、またはそれらの組み合わせのいずれかであってもよい。

30

【0069】

環式架橋基 (A) は、飽和もしくは不飽和であってもよく、及び / または 1 つ以上の置換基を保有してもよく、及び / または 1 つ以上の他の環構造に縮合されてもよい。存在する場合、1 つ以上の置換基は、一実施形態では、ヒドロカルビル (例えば、メチルなどのアルキル) 及びハロゲン (例えば、F、Cl) からなる群から選択される。上記の環式架橋部分が任意に縮合され得る 1 つ以上の Cp 基は、飽和または不飽和であってもよく、4 ~ 10、より具体的に 5、6、または 7 環員を有するもの (特定の実施形態では、C、N、O、及び S からなる群から選択される)、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、及びフェニルなどからなる群から選択される。さらに、これらの環構造は、例えば、ナフチル基の場合には、それ自体縮合されてもよい。さらに、これらの (任意に縮合された) 環構造は、1 つ以上の置換基を保有してもよい。これらの置換基の例証的な非限定的な例は、ヒドロカルビル (具体的にはアルキル) 基及びハロゲン原子である。

40

【0070】

式 (I) 及び (II) のリガンド Cp^A 及び Cp^B は、一実施形態では互いに異なって

50

おり、また別の実施形態では同一である。

【0071】

メタロセン触媒構成成分としては、例えば、参照により本明細書に援用されるWO93/08221に説明されるものなどのモノリガンドメタロセン化合物（例えば、モノシクロペンタジエニル触媒構成成分）が挙げられ得る。

【0072】

少なくとも1つのメタロセン触媒構成成分は、式(IV)：



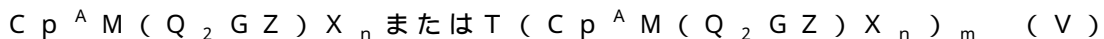
によって表される非架橋「半サンドイッチ型」メタロセンであってもよく、式中、 C_p^A は、(I)中の C_p 基に関する通りに定義され、Mに結合したリガンドであり、各Qは、独立してMに結合し、Qも、一実施形態では C_p^A に結合し、Xは、(I)中で上記に説明される通り脱離基であり、nは、0~3の範囲にわたり、一実施形態では1または2であり、qは、0~3の範囲にわたり、一実施形態では1または2である。一実施形態では、 C_p^A は、シクロペンタジエニル、インデニル、テトラヒドロインデニル、フルオレニル、それらの置換された形、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0073】

式(IV)中、Qは、 ROO^- 、 RO^- 、 $R(O)^-$ 、 $-NR^-$ 、 $-CR_2^-$ 、 $-S^-$ 、 $-NR_2$ 、 $-CR_3$ 、 $-SR$ 、 $-SiR_3$ 、 $-PR_2$ 、 $-H$ 、ならびに置換及び非置換アリール基からなる群から選択され、式中、Rは、ヒドロカルビル、低級ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、アルキル、低級アルキル、置換アルキル、ヘテロアルキル、アルケニル、低級アルケニル、置換アルケニル、ヘテロアルケニル、アルキニル、低級アルキニル、置換アルキニル、ヘテロアルキニル、アルコキシ、低級アルコキシ、アリーロキシ、ヒドロキシル、アルキルチオ、低級アルキルチオ、アリールチオ、チオキシ、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、アラルキル、アラルキレン、アルカリル、アルカリレン、ハロゲン化物、ハロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニル、ヘテロアルキル、複素環、ヘテロアリール、ヘテロ原子含有基、シリル、ポリル、ホスフィノ、ホスフィン、アミノ、アミン、シクロアルキル、アシル、アロイル、アルキルチオール、ジアルキルアミン、アルキルアミド、アルコキシカルボニル、アリーロキシカルボニル、カルバモイル、アルキル-及びジアルキル-カルバモイル、アシルオキシ、アシルアミノ、アロイルアミノ、ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択される。いくつかの実施形態では、Rは、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_1 \sim C_6$ アルキルアミン、 $C_6 \sim C_{12}$ アルキルアリール、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、及び $C_6 \sim C_{12}$ アリーロキシから選択される。Qの非限定的な例としては、 $C_1 \sim C_{12}$ カルバメート、 $C_1 \sim C_{12}$ カルボキシレート（例えば、ピバレート）、 $C_2 \sim C_{20}$ アリル、及び $C_2 \sim C_{20}$ ヘテロアリル部分が挙げられる。

【0074】

別の方法で説明すると、上記の「半サンドイッチ型」メタロセンは、例えば、US6,069,213に説明されるものなど、式(II)にある通りに説明することができ：



式中、M、 C_p^A 、X、及びnは、上記に定義される通りであり、

$Q_2 G Z$ は、Q基のうちの少なくとも1つがMと結合を形成する多座リガンド単位（例えば、ピバレート）を形成し、各Qが $-O^-$ 、 $-NR^-$ 、 $-CR_2^-$ 、及び $-S^-$ からなる群から独立して選択されるように定義され、Gは、炭素かまたはケイ素かのいずれかであり、Zは、R、 $-OR$ 、 $-NR_2$ 、 $-CR_3$ 、 $-SR$ 、 $-SiR_3$ 、 $-PR_2$ 、及び水素化物からなる群から選択されるが、Qが $-NR^-$ であるとき、Zは、 $-OR$ 、 $-NR_2$ 、 $-SR$ 、 $-SiR_3$ 、 $-PR_2$ からなる群から選択され、但し、Qの中性原子価がZによって満たされることを条件とし、式中、各Rは、ヒドロカルビル、低級ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、アルキル、低級アルキル、置換アルキル、ヘテロアルキル、アルケニル、低級アルケニル、置換アルケニル、ヘテロアルケニル、アルキニル、低級アルキニル、置換アルキニル、ヘテロアルキニル、アルコキシ、低級ア

ルコキシ、アリーロキシ、ヒドロキシル、アルキルチオ、低級アルキルチオ、アリーロチオ、チオキシ、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、アラルキル、アラルキレン、アルカリル、アルカリレン、ハロゲン化物、ハロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニル、ヘテロアルキル、複素環、ヘテロアリール、ヘテロ原子含有基、シリル、ポリル、ホスフィノ、ホスフィン、アミノ、アミン、シクロアルキル、アシル、アロイル、アルキルチオール、ジアルキルアミン、アルキルアミド、アルコキシカルボニル、アリーロキシカルボニル、カルバモイル、アルキル - 及びジアルキル - カルバモイル、アシルオキシ、アシルアミノ、アロイルアミノ、ならびにそれらの組み合わせからなる群から独立して選択される。別の実施形態では、Rは、 $C_1 \sim C_{10}$ ヘテロ原子含有基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_6 \sim C_{12}$ アルキルアリール、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ、及び $C_6 \sim C_{12}$ アリーロキシからなる群から選択され、

10

nは、特定の実施形態では1または2であり、

Tは、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキレン、 $C_6 \sim C_{12}$ アリレン、及び $C_1 \sim C_{10}$ ヘテロ原子含有基、及び $C_6 \sim C_{12}$ 複素環式基からなる群から選択される架橋基であり、各T基は、隣接する「 $C_p^A M(Q_2 G Z) X_n$ 」基を架橋し、 C_p^A 基に化学的に結合し、

mは、1～7の整数であり、mは、より特定の実施形態では2～6の整数である。

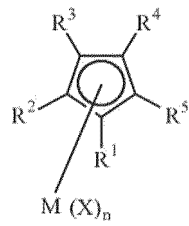
【0075】

メタロセン触媒構成成分は、構造(VI a)、(VI b)、(VI c)、(VI d)、(VI e)、及び(VI f)：

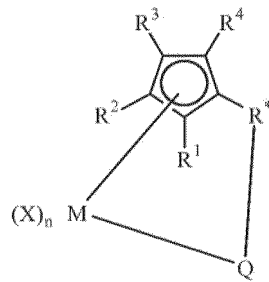
【0076】

20

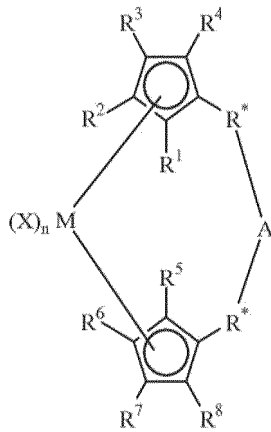
【化 1】



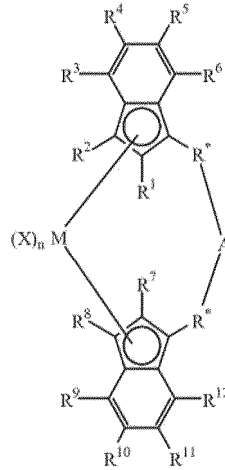
(VIa-i)



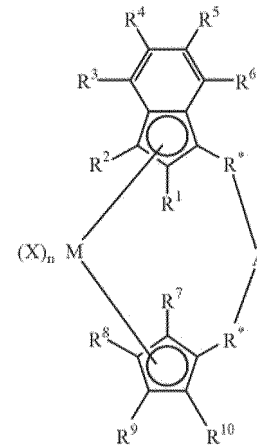
(VIa-ii)



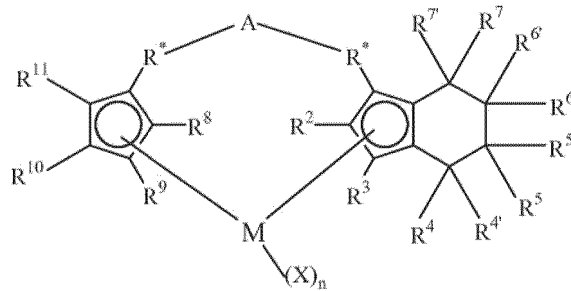
(VIb)



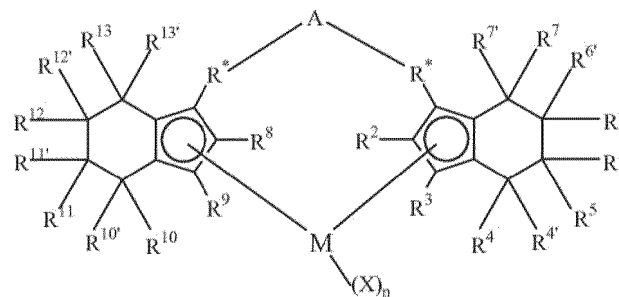
(VIc)



(VIc)



(VIe)



(VIe)

【 0 0 7 7 】

においてより具体的に説明することができ、式中、構造(VIa)～(VI f)において、Mは、第3族～第12族原子からなる群から選択されるか、第3族～第10族原子からなる群から選択されるか、第3族～第6族原子からなる群から選択されるか、第4族原子からなる群から選択されるか、Zr及びHfからなる群から選択されるか、またはZr

10

20

30

40

50

であり、(V I a) ~ (V I f) 中の Q は、ヒドロカルビル、低級ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、アルキル、低級アルキル、置換アルキル、ヘテロアルキル、アルケニル、低級アルケニル、置換アルケニル、ヘテロアルケニル、アルキニル、低級アルキニル、置換アルキニル、ヘテロアルキニル、アルコキシ、低級アルコキシ、アリーロキシ、ヒドロキシル、アルキルチオ、低級アルキルチオ、アリールチオ、チオキシ、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、アラルキル、アラルキレン、アルカリル、アルカリレン、ハロゲン化物、ハロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニル、ヘテロアルキル、複素環、ヘテロアリール、ヘテロ原子含有基、シリル、ポリル、ホスフィノ、ホスフィン、アミノ、アミン、シクロアルキル、アシル、アロイル、アルキルチオール、ジアルキルアミン、アルキルアミド、アルコキシカルボニル、アリーロキシカルボニル、カルバモイル、アルキル - 及びジアルキル - カルバモイル、アシルオキシ、アシルアミノ、アロイルアミノ、アルキレン、アリール、アリレン、アルコキシ、アリーロキシ、アミン、アリールアミン (例えば、ピリジル) アルキルアミン、ホスフィン、アルキルホスフィン、置換アルキル、置換アリール、置換アルコキシ、置換アリーロキシ、置換アミン、置換アルキルアミン、置換ホスフィン、置換アルキルホスフィン、カルバメート、ヘテロアリル、カルボキシレート (好適なカルバメート及びカルボキシレートの非限定的な例としては、トリメチルアセテート、トリメチルアセテート、メチルアセテート、p - トルアート、ベンゾアート、ジエチルカルバメート、及びジメチルカルバメートが挙げられる)、フッ素化アルキル、フッ素化アリール、ならびにフッ素化アルキルカルボキシレートからなる群から選択され、Q を定義する飽和基は、一実施形態では 1 ~ 20 個の炭素原子を含み、芳香族基は、一実施形態では 5 ~ 20 個の炭素原子を含み、R* は、二価アルキル、二価低級アルキル、二価置換アルキル、二価ヘテロアルキル、二価アルケニル、二価低級アルケニル、二価置換アルケニル、二価ヘテロアルケニル、二価アルキニル、二価低級アルキニル、二価置換アルキニル、二価ヘテロアルキニル、二価アルコキシ、二価低級アルコキシ、二価アリーロキシ、二価アルキルチオ、二価低級アルキルチオ、二価アリールチオ、二価アリール、二価置換アリール、二価ヘテロアリール、二価アラルキル、二価アラルキレン、二価アルカリル、二価アルカリレン、二価ハロアルキル、二価ハロアルケニル、二価ハロアルキニル、二価ヘテロアルキル、二価複素環、二価ヘテロアリール、二価ヘテロ原子含有基、二価ヒドロカルビル、二価低級ヒドロカルビル、二価置換ヒドロカルビル、二価ヘテロヒドロカルビル、二価シリル、二価ポリル、二価ホスフィノ、二価ホスフィン、二価アミノ、二価アミン、二価エーテル、二価チオエーテルから選択されてもよい。それに加えて、R* は、二価ヒドロカルビレン及びヘテロ原子含有ヒドロカルビレンの群からであるか、アルキレン、置換アルキレン、及びヘテロ原子含有ヒドロカルビレンからなる群から選択されるか、C₁ ~ C₁₂ アルキレン、C₁ ~ C₁₂ 置換アルキレン、及び C₁ ~ C₁₂ ヘテロ原子含有ヒドロカルビレンからなる群から選択されるか、または C₁ ~ C₄ アルキレンからなる群から選択されてもよい。両 R* 基は、構造 (V I f) 中で同一であってもよい；

【0078】

A は、構造 (I I) 中の (A) に関して上記に説明される通りであり、またより具体的には、一実施形態では、化学結合、- O -、- S -、- S O₂ -、- N R -、= S i R₂、= G e R₂、= S n R₂、- R₂ S i S i R₂ -、R P =、C₁ ~ C₁₂ アルキレン、置換 C₁ ~ C₁₂ アルキレン、二価 C₄ ~ C₁₂ 環式炭化水素、ならびに置換及び非置換アリール基からなる群から選択され、C₅ ~ C₈ 環式炭化水素、- C H₂ C H₂ -、= C R₂、及び = S i R₂ からなる群から選択されてもよく、式中、R は、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルコキシ、フルオロアルキル、及びヘテロ原子含有炭化水素からなる群から選択されるか、R は、C₁ ~ C₆ アルキル、置換フェニル、フェニル、及び C₁ ~ C₆ アルコキシからなる群から選択されるか、または R は、メトキシ、メチル、フェノキシ、及びフェニルからなる群から選択され、A は、また別の実施形態では不在であってもよく、この場合、各 R* は、R¹ ~ R¹³ に関する通りに定義され、各 X は、(I) 中で上記に説明される通りであり、n は、0 ~ 4 の整数、別の実施形態では 1 ~ 3、また

10

20

30

40

50

別の実施形態では1または2であり、 $R^1 \sim R^{13}$ は、独立して、水素ラジカル、ヒドロカルビル、低級ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ヘテロヒドロカルビル、アルキル、低級アルキル、置換アルキル、ヘテロアルキル、アルケニル、低級アルケニル、置換アルケニル、ヘテロアルケニル、アルキニル、低級アルキニル、置換アルキニル、ヘテロアルキニル、アルコキシ、低級アルコキシ、アリーロキシ、ヒドロキシル、アルキルチオ、低級アルキルチオ、アリールチオ、チオキシ、アリール、置換アリール、ヘテロアリール、アラルキル、アラルキレン、アルカリル、アルカリレン、ハロゲン化物、ハロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニル、ヘテロアルキル、複素環、ヘテロアリール、ヘテロ原子含有基、シリル、ポリル、ホスフィノ、ホスフィン、アミノ、アミン、シクロアルキル、アシル、アロイル、アルキルチオール、ジアルキルアミン、アルキルアミド、アルコキシカルボニル、アリーロキシカルボニル、カルバモイル、アルキル-及びジアルキル-カルバモイル、アシルオキシ、アシルアミノ、アロイルアミノからなる群から選択される。 R^{13} まではまた、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{12}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アルキルアリール、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ フルオロアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ フルオロアリール、及び $C_1 \sim C_{12}$ ヘテロ原子含有炭化水素、ならびにそれらの置換誘導体から独立して選択されるか、水素ラジカル、フッ素ラジカル、塩素ラジカル、臭素ラジカル、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル、 $C_7 \sim C_{18}$ アルキルアリール、 $C_1 \sim C_6$ フルオロアルキル、 $C_2 \sim C_6$ フルオロアルケニル、 $C_7 \sim C_{18}$ フルオロアルキルアリール、または水素ラジカル、フッ素ラジカル、塩素ラジカル、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、三級ブチル、ヘキシル、フェニル、2,6-ジ-メチルフェイル(methyl phenyl)、及び4-三級ブチルフェイル(phenyl)基からなる群から選択されてもよく、隣接するR基は、飽和している、部分的に飽和しているか、または完全に飽和しているかのいずれかの環を形成してもよい。

10

20

【0079】

(VIa)によって表されるメタロセン触媒構成成分の構造は、例えば、US5,026,798及びUS6,069,213に開示されるものなどの二量体またはオリゴマー構造を含む、例えば、US5,026,798、US5,703,187、及びUS5,747,406に開示されるものなどの多数の形態をとってもよい。

30

【0080】

(VI d)中で表されるメタロセンに関して、 R^1 及び R^2 は、共役6員炭素環系を形成してもよく、それは置換されてもされなくてもよい。

【0081】

上記に説明されるメタロセン触媒構成成分は、それらの構造的もしくは光学的もしくは鏡像異性的な異性体(ラセミ混合物)を含むか、または純粋な鏡像異性体であってもよいことが企図される。

【0082】

本明細書で使用するとき、ラセミ及び/またはメソ異性体を有する単一の架橋された非対称に置換されたメタロセン触媒構成成分は、それ自体は、少なくとも2つの異なる架橋したメタロセン触媒構成成分を構成しない。

40

【0083】

「メタロセン触媒化合物」は、本明細書において「メタロセン触媒構成成分」とも称され、本明細書に説明される任意の実施形態の任意の組み合わせを含み得る。

【0084】

メタロセン化合物及び触媒は、当該技術分野において既知であり、本明細書において任意の1つ以上が利用され得る。好適なメタロセンとしては、限定されるものではないが、上述の米国特許に開示され、参照されるメタロセンのすべて、ならびに米国特許第7,179,876号、同第7,169,864号、同第7,157,531号、同第7,129,302号、同第6,995,109号、同第6,958,306号、同第6,884,748号、同第6,689,847号、米国特許出願公開第2007/0055028号

50

、ならびに公開PCT出願第WO97/22635号、同第WO00/69922号、同第WO01/30860号、同第WO01/30861号、同第WO02/46246号、同第WO02/50088号、同第WO04/026921号、及び同第WO06/019494号に開示され、参照されるものが挙げられ、それらはすべて参照により本明細書に援用される。本明細書における使用に好適なさらなる触媒としては、米国特許第6,309,997号、同第6,265,338号、米国特許出願公開第2006/019925号、ならびに以下の論文中に参照されるものが挙げられる：Chem Rev 2000, 100, 1253, Resconi、Chem Rev 2003, 103, 283、Chem Eur. J. 2006, 12, 7546 Mitsui、J Mol Catal A 2004, 213, 141、Macromol Chem Phys, 2005, 206, 1847、及びJ Am Chem Soc 2001, 123, 6847。

10

【0085】

第15族含有触媒

触媒組成物は、上記に説明される1つまたはメタロセン触媒及び/または他の従来のポリオレフィン触媒、ならびに下記に説明される第15族含有触媒を含んでもよい。

【0086】

「第15族原子含有」触媒または「第15族含有」触媒としては、金属原子が2～8配位であり、その配位部分(単数または複数)が少なくとも2個の第15族原子、最大で4個の第15族原子を含む第3～12族金属原子の錯体が挙げられ得る。一実施形態では、第15族含有触媒構成成分は、第4族金属が少なくとも2配位であり、その配位部分(単数または複数)が少なくとも2個の窒素を含むような第4族金属及び1～4つのリガンドの錯体である。代表的な第15族含有化合物は、例えば、WO99/01460、EP A 1 0 8 9 3 4 5 4、米国特許第5,318,935号、同第5,889,128号、同第6,333,389 B2号、及び同第6,271,325 B1号に開示される。

20

【0087】

第15族含有触媒構成成分としては、任意の程度でオレフィン重合に対して活性である第4族イミノ-フェノール錯体、第4族ビス(アミド)錯体、及び第4族ピリジル-アミド錯体が挙げられ得る。第15族含有触媒構成成分としては、 $[(2,3,4,5,6\text{Me}_5\text{C}_6)\text{NCH}_2\text{CH}_2]_2\text{NHZrBz}_2$ などのビスアミド化合物が挙げられ得る。

30

混合触媒

【0088】

上記に説明されるある種類の触媒化合物は、別の種類の本明細書に説明される触媒化合物を1つ以上の下記に説明される活性化剤または活性化方法と組み合わせ得ることも、本発明の範囲内である。

【0089】

他の触媒が本発明のメタロセン触媒化合物と組み合わせられ得ることは、本発明によってさらに企図される。例えば、米国特許第4,937,299号、同第4,935,474号、同第5,281,679号、同第5,359,015号、同第5,470,811号、及び同第5,719,241号を参照されたい。

40

【0090】

それに加えて、1つ以上のメタロセン触媒化合物または触媒系は、1つ以上の従来型の触媒化合物または触媒系と組み合わせ使用されてもよい。混合触媒及び触媒系の非限定的な例は、米国特許第4,159,965号、同第4,325,837号、同第4,701,432号、同第5,124,418号、同第5,077,255号、同第5,183,867号、同第5,391,660号、同第5,395,810号、同第5,691,264号、同第5,723,399号、及び同第5,767,031号、ならびに1996年8月1日に公開されたPCT公開WO96/23010号に説明される。

【0091】

50

さらに、2つ以上の従来型の遷移金属触媒が1つ以上の従来型の共触媒と組み合わせ得ることが、企図される。混合された従来型の遷移金属触媒の非限定的な例は、例えば、米国特許第4,154,701号、同第4,210,559号、同第4,263,422号、同第4,672,096号、同第4,918,038号、同第5,198,400号、同第5,237,025号、同第5,408,015号、及び同第5,420,090号に説明される。

【0092】

触媒化合物のための活性化剤及び活性化方法

活性化剤は、広義に、遷移金属化合物がオレフィンなどの不飽和モノマーをオリゴマー化または重合する速度を増加させる試薬の任意の組み合わせと定義される。触媒化合物は、配位またはカチオン性オリゴマー化及び/もしくは重合を可能にするのに十分な任意の様式で、オリゴマー化及び/または重合触媒作用に関して活性化され得る。

10

【0093】

活性化剤は、例えば、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、エタノール、またはメタノールルイス塩基であってもよい。使用され得る他の活性化剤としては、トリス(2,2',2"-ノナフルオロピフェニル)フルオロアルミネートなどのWO98/07515に説明されるものが挙げられる。

【0094】

活性化剤の組み合わせが使用されてもよい。例えば、アルモキサンとイオン化活性化剤が組み合わせで使用されてもよく、例えば、EP-B1 0 573 120、WO94/07928、及びWO95/14044、及び米国特許第5,153,157号及び同第5,453,410号を参照されたい。WO98/09996は、それらの水和物を含む過塩素酸塩、過ヨード酸塩、及びヨウ素酸塩を用いたメタロセン触媒化合物の活性化を説明している。WO98/30602及びWO98/30603は、メタロセン触媒化合物のための活性化剤としてのリチウム(2,2'-ビスフェニル-ジトリメチルシリケート)・4THFの使用を説明している。WO99/18135は、有機ホウ素-アルミニウム活性化剤の使用を説明している。EP-B1-0 781 299は、非配位相溶性アニオンと組み合わせたシリリウム塩の使用を説明している。WO2007/024773は、化学的に処理された固体酸化物、粘土鉱物、シリケート鉱物、またはそれらの任意の組み合わせを含み得る活性化剤-担体の使用を示唆している。同様に、放射線(EP-B1-0 615 981参照)、電気化学酸化などの使用などの活性化の方法も、中性メタロセン触媒化合物または前駆体を、オレフィンを重合することができるメタロセンカチオンにする目的のための活性化方法として企図される。メタロセン触媒化合物のための他の活性化剤または活性化のための方法は、例えば、米国特許第5,849,852号、同第5,859,653号、及び同第5,869,723号、ならびにPCT WO98/32775に説明される。

20

30

【0095】

アルモキサンもまた、触媒組成物中の活性化剤として利用されてもよい。アルモキサンは概して、-Al(R)-O-サブユニットを含有するオリゴマー化合物であり、式中、Rは、アルキル基である。アルモキサンの例としては、メチルアルモキサン(MAO)、変性メチルアルモキサン(MMAO)、エチルアルモキサン、及びイソブチルアルモキサンが挙げられる。アルキルアルモキサン及び変性アルキルアルモキサンは、特に、引き抜き可能なリガンドがハロゲン化物であるときに、触媒活性化剤として好適である。異なるアルモキサンと変性アルモキサンの混合物も、使用されてもよい。さらなる説明に関しては、米国特許第4,665,208号、同第4,952,540号、同第5,041,584号、同第5,091,352号、同第5,206,199号、同第5,204,419号、同第4,874,734号、同第4,924,018号、同第4,908,463号、同第4,968,827号、同第5,329,032号、同第5,248,801号、同第5,235,081号、同第5,157,137号、同第5,103,031号、及びEP0 561 476 A1、EP0 279 586 B1、EP0 516

40

50

476 A、EP0 594 218 A1、及びWO94/10180を参照されたい。

【0096】

アルモキサンは、それぞれのトリアルキルアルミニウム化合物の加水分解によって生成されてもよい。MMAOは、トリメチルアルミニウム、及びトリイソブチルアルミニウムなどの高級トリアルキルアルミニウムとの加水分解によって生成されてもよい。MMAOは概して、脂肪族溶媒中でより可溶性であり、保管中により安定している。アルモキサン及び変性アルモキサンの調製のための多様な方法が存在し、それらの非限定的な例は、例えば、米国特許第4,665,208号、同第4,952,540号、同第5,091,352号、同第5,206,199号、同第5,204,419号、同第4,874,734号、同第4,924,018号、同第4,908,463号、同第4,968,827号、同第5,308,815号、同第5,329,032号、同第5,248,801号、同第5,235,081号、同第5,157,137号、同第5,103,031号、同第5,391,793号、同第5,391,529号、同第5,693,838号、同第5,731,253号、同第5,731,451号、同第5,744,656号、同第5,847,177号、同第5,854,166号、同第5,856,256号、及び同第5,939,346号、ならびに欧州公開第EP-A-0 561 476号、同第EP-B1-0 279 586号、同第EP-A-0 594-218号、及び同第EP-B1-0 586 665号、WO94/10180、及びWO99/15534に説明される。視覚的に透明なメチルアルモキサンが使用されてもよい。濁りのある、またはゲル化したアルモキサンは、透明な溶液を生成するために濾過することができ、または透明なアルモキサンは、濁りのある溶液からデキャンテーションすることができる。別のアルモキサンは、変性メチルアルモキサン(MMAO)共触媒タイプ3A(Akzo Chemicals, Inc.からModified Methylalumoxane type 3Aの商品名で市販されている、米国特許第5,041,584号に開示される)である。

10

20

【0097】

中性またはイオン性のイオン化または化学量論的活性化剤、例えば、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリスペルフルオロフェニルホウ素メタロイド前駆体もしくはトリスペルフルオロナフチルホウ素メタロイド前駆体、ポリハロゲン化ヘテロボランアニオン(例えば、WO98/43983を参照)、ホウ酸(例えば、米国特許第5,942,459を参照)、またはそれらの組み合わせも、使用されてもよい。中性またはイオン性活性化剤は、単独で、またはアルモキサンもしくは変性アルモキサン活性化剤と組み合わせて使用されてもよい。

30

【0098】

中性化学量論的活性化剤の例としては、三置換ホウ素、テルル、アルミニウム、ガリウム、及びインジウム、またはそれらの混合物が挙げられ得る。3つの置換基は、アルキル、アルケニル、ハロゲン、置換アルキル、アリール、ハロゲン化アリール、アルコキシ、及びハロゲン化物の群から各々独立して選択されてもよい。3つの置換基は、ハロゲン、単環または多環式(ハロゲン置換されたものを含む)アリール、アルキル、及びアルケニル化合物、ならびにそれらの混合物の群から独立して選択されてもよく、ある種の実施形態では、1~20個の炭素原子を有するアルケニル基、1~20個の炭素原子を有するアルキル基、1~20個の炭素原子を有するアルコキシ基、及び3~20個の炭素原子を有するアリール基(置換アリールを含む)である。別法として、3つの基は、1~4個の炭素基を有するアルキル、フェニル、ナフチル、またはそれらの混合物である。3つの基は、ハロゲン化された、及び実施形態ではフッ素化された、アリール基であってもよい。また他の例証的な実施形態では、中性化学量論的活性化剤は、トリスペルフルオロフェニルホウ素またはトリスペルフルオロナフチルホウ素である。

40

【0099】

イオン性化学量論的活性化剤化合物は、そのイオン化化合物の残りのイオンに会合する

50

が、それらに配位しないか、または軽く配位した活性陽子、またはいくつかの他のカチオンを含有してもよい。かかる化合物などは、例えば、欧州公開第EP-A-0 570 982号、同第EP-A-0 520 732号、同第EP-A-0 495 375号、同第EP-B1-0 500 944号、同第EP-A-0 277 003号、及び同第EP-A-0 277 004号、ならびに米国特許第5,153,157号、同第5,198,401号、同第5,066,741号、同第5,206,197号、同第5,241,025号、同第5,384,299号、及び同第5,502,124号に説明される。

【0100】

担体

上記に説明される触媒化合物は、当該技術分野において周知である担体方法のうちの一つを使用して、または下記に説明される通り、一つ以上の担体と組み合わせられてもよい。例えば、触媒化合物は、担持された形態で、例えば、担体上に堆積させて、担体に接触させて、または担体中に組み込まれて、担体上に吸着もしくは吸収されて、または担体上で使用されてもよい。

【0101】

本明細書で使用するとき、用語「担体」は、第2、3、4、5、13、及び14族の酸化物及び塩化物を含む化合物を指す。好適な担体としては、例えば、シリカ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、モンモリロナイト、フィロシリケート、アルミナ、シリカ-アルミナ、シリカ-クロム、シリカ-チタニア、塩化マグネシウム、グラファイト、マグネシア、チタニア、ジルコニア、モンモリロナイト、フィロシリケートなどが挙げられる。

【0102】

担体は、約0.1~約500 μm 、または約1~約200 μm 、または約1~約50 μm 、または約5~約50 μm の範囲の平均粒径を有してもよい。

【0103】

担体は、約10~約1000、または約50~約500、または75~約350の範囲の平均孔径を有してもよい。

【0104】

担体は、約10~約700 m^2/g 、または約50~約500 m^2/g 、または約100~約400 m^2/g の範囲の表面積を有してもよい。

【0105】

担体は、約0.1~約4.0 cc/g 、または約0.5~約3.5 cc/g 、または約0.8~約3.0 cc/g の範囲の孔容積を有してもよい。

【0106】

無機酸化物などの担体は、約10~約700 m^2/g の範囲の表面積、約0.1~約4.0 cc/g の範囲の孔容積、及び約1~約500 μm の範囲の平均粒径を有してもよい。別法として、担体は、約50~約500 m^2/g の範囲の表面積、約0.5~約3.5 cc/g の孔容積、及び約10~約200 μm の平均粒径を有してもよい。いくつかの実施形態では、担体の表面積は、約100~約400 m^2/g の範囲であり、担体は、約0.8~約3.0 cc/g の孔容積及び約5~約100 μm の平均粒径を有する。

【0107】

触媒化合物は、活性化剤と共に同一もしくは別個の担体上に担持されてもよく、または活性化剤は、担持されていない形態で使用されてもよく、もしくは担体触媒化合物とは異なる担体上に堆積されてもよい。

【0108】

重合触媒化合物を担持するための当該技術分野における種々の他の方法が存在する。例えば、触媒化合物は、例えば、米国特許第5,473,202号及び同第5,770,755号に説明される通り、ポリマー結合リガンドを含有してもよく、触媒は、例えば、米国特許第5,648,310号に説明される通り、噴霧乾燥されてもよく、触媒と共に使用される担体は、欧州公開第EP-A-0 802 203号に説明される通り、官能化

10

20

30

40

50

されてもよく、または少なくとも1つの置換基もしくは脱離基は、米国特許第5,688,880号に説明される通りに選択される。

【0109】

触媒及び活性化剤組成物

上記に示される通り、「触媒組成物」は、オレフィンを重合するために利用される1つ以上の触媒構成成分を含み、また少なくとも1つの活性化剤か、または別法として少なくとも1つの共触媒を含んでもよい。触媒組成物はまた、他の構成成分、例えば、担体などを含んでもよく、単独または組み合わせの触媒構成成分及び/または活性化剤もしくは共触媒に限定されない。触媒組成物は、本明細書に説明される任意の組み合わせの任意の好適な数の触媒構成成分、及び本明細書に説明される任意の組み合わせの任意の活性化剤または共触媒を含んでもよい。

10

【0110】

「触媒組成物」はまた、反応器汚染を低減または排除するために、当該技術分野において既知である1つ以上の構成成分を含有してもよいことも理解されるであろう。

【0111】

本明細書で使用するとき、用語「活性化剤組成物」は、触媒を活性化してオレフィンを重合することができる1つ以上の活性化剤または共触媒を含む任意の組成物である。活性化剤組成物はまた、他の構成成分、例えば、担体などを含んでもよく、単独または組み合わせの活性化剤または共触媒に限定されない。活性化剤組成物は、本明細書に説明される任意の組み合わせで、任意の好適なカズの活性化剤構成成分を含んでもよい。

20

【0112】

「活性化剤組成物」はまた、反応器汚染を低減または排除するために、当該技術分野において既知である1つ以上の構成成分を含有してもよいことも理解されるであろう。

【0113】

連続組成物

本明細書で使用するとき、用語「連続組成物」は、反応器の汚染を低減または排除するために気相またはスラリー相重合プロセスにおいて有用である、固体または液体などの1つ以上の構成成分または添加剤または助剤を含む組成物であり、この場合「汚染」は、反応器壁のシーティング、入口及び出口線の詰り、大きい凝集体の形成、または当該技術分野において既知である反応器の混乱の他の形態を含む、任意の数の現象によって現れ得る。

30

【0114】

本明細書に説明される連続組成物に共通して、それらは、少なくとも1つの溶融脂肪族アミンによって修飾されているか、またはそれと接触されている少なくとも1つの金属カルボン酸塩を含む。

【0115】

本明細書で使用するとき、用語「溶融脂肪族アミン」は、実質的に液体状態である脂肪族アミンを指す。脂肪族アミンの融点に応じて、脂肪族アミンが周囲温度において液体であり得ることが理解されるであろう。別法として、脂肪族アミンは、周囲温度において固体または蠟であってもよい。熱の適用は、固体または蠟状の脂肪族アミンを液体に好適に転換し得る。用語「溶融脂肪族アミン」は、周囲温度において液体である脂肪族アミン、及び周囲環境を超える温度において液体である脂肪族アミンを包含する。周囲温度かまたは周囲環境を超える温度かのいずれかにおいて液体状態である脂肪族アミンは、好適な液体ビヒクル中でスラリー化されるときに、液体として留まり得る。例えば、固体脂肪族アミンが周囲温度を超える温度で溶融され、結果として得られた液体脂肪族アミンがより低い温度である液体ビヒクルに添加される場合、液体分散体または乳剤が得られ得る。用語「溶融脂肪族アミン」は、例えば、鉱油中の液体脂肪族アミンの分散体などの好適な液体ビヒクル中の液体脂肪族アミンの分散体を含むことが理解されるであろう。

40

【0116】

少なくとも1つの脂肪族アミンは、本連続組成物の総重量に基づき、約0.1~約90

50

重量%で本連続組成物中に存在してもよい。この範囲内で、少なくとも1つの脂肪族アミンは、本連続組成物の総重量に基づき、好ましくは約0.5%、または5%、または10%、または20%、または30%、または40%、または50%、または60%、または70%、または80%以上で本連続組成物中に存在してもよい。同様にこの範囲内で、少なくとも1つの脂肪族アミンは、本連続組成物の総重量に基づき、好ましくは約75%、または65%、または55%、または45%、または35%、または25%、または15%以下で本連続組成物中に存在してもよい。少なくとも1つの脂肪族アミンは、上記に開示される任意の上限及び任意の下限を含む範囲内の量で本連続組成物中に存在してもよい。

【0117】

少なくとも1つの金属カルボン酸塩は、本連続組成物の総重量に基づき、約0.1~約90重量%で本連続組成物中に存在してもよい。この範囲内で、少なくとも1つの金属カルボン酸塩は、本連続組成物の総重量に基づき、約0.5%、または5%、または10%、または20%、または30%、または40%、または50%、または60%、または70%、または80%以上で本連続組成物中に存在してもよい。同様にこの範囲内で、少なくとも1つの金属カルボン酸塩は、本連続組成物の総重量に基づき、約75%、または65%、または55%、または45%、または35%、または25%、または15%以下で本連続組成物中に存在してもよい。少なくとも1つの金属カルボン酸塩は、上記に開示される任意の上限及び任意の下限を含む範囲内の量で本連続組成物中に存在してもよい。

【0118】

少なくとも1つの脂肪族アミンは、式：



によって表すことができ、式中、

R_1 は、9~40個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであり、

R_2 は、1~8個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであり、

x は、1または2の値を有し、 $x + y = 3$ である。

【0119】

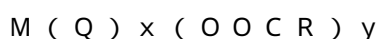
R_1 は、14~26個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであってもよい。 R_2 は、メチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、またはイソ-プロピルであってもよい。 R_1 はまた、14~26個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであってもよく、 R_2 は、エチルであってもよい。脂肪族アミンの非限定的な例は、オクタデシルビス(2-ヒドロキシエチル)アミンである。

【0120】

本明細書で使用するとき、用語「金属カルボン酸塩」は、元素周期表からの金属部分を有する任意のモノまたはジまたはトリカルボン酸塩である。非限定的な例としては、飽和、不飽和、脂肪族、芳香族、または飽和環式のカルボン酸塩が挙げられる。カルボキシレートリガンドの例としては、限定されるものではないが、アセテート、プロピオネート、ブチレート、バレレート、ピバレート、カプロエート、イソブチルアセテート、 t -ブチル-アセテート、カプリレート、ヘプタネート、ペラルゴネート、ウンデカノエート、オレエート、オクタノエート、パルミテート、ミリステート、マルガレート、ステアレート、アラケート(arachate)、及びターコサノエート(tercosanoate)が挙げられる。金属部分の非限定的な例としては、Al、Mg、Ca、Sr、Sn、Ti、V、Ba、Zn、Cd、Hg、Mn、Fe、Co、Ni、Pd、Li、及びNaの群から選択される元素周期表からの金属が挙げられる。

【0121】

カルボン酸金属塩は、以下の一般式：



によって表すことができ、式中、 M は、第3~16族ならびにランタニド及びアクチニド系列、好ましくは第8~13族、より好ましくは第13族の金属であり、アルミニウムが最も好ましく、 Q は、ハロゲン、水素、ヒドロキシもしくは水酸化物、アルキル、アル

10

20

30

40

50

コキシ、アリアルオキシ、シロキシ、シラン、またはスルホン酸基であり、Rは、1～100個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであり、xは、0～3の整数であり、yは、1～4の整数であり、かつxとyの和は、該金属の原子価に等しい。

【0122】

上記の式中のRは、同一または異なってもよい。Rの非限定的な例としては、アルキル、アリアル、芳香族、脂肪族、環式、飽和、または不飽和のヒドロカルビルラジカルを含む、2～100個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルが挙げられる。Rは、8個以上の炭素原子、12個以上の炭素原子、または14個以上の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであってもよい。Rは、17～90個の炭素原子、17～72個、または17～54個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルを含んでもよい。Rは、6～30個の炭素原子、8～24個の炭素原子、または16～18個の炭素原子（例えば、プラミチル（plamityl）及びステアリル）を含んでもよい。

10

【0123】

上記の式中のQの非限定的な例としては、アルキル、シクロアルキル、アリアル、アルケニル、アリアルアルキル、アリアルアルケニルまたはアルキルアリアル、アルキルシラン、アリアルシラン、アルキルアミン、アリアルアミン、アルキルホスフィド、1～30個の炭素原子を有するアルコキシなどの、1つ以上の同一または異なる炭化水素含有基が挙げられる。炭化水素含有基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、さらには置換されていてもよい。同様に、Qは、一実施形態では、ハロゲン化物、スルフェート、またはホスフェートなどの無機基である。

20

【0124】

金属カルボン酸塩は、モノ、ジ、及びトリステアリン酸アルミニウム、アルミニウムオクタノエート、オレエート、ならびにシクロヘキシルブチレートなどのカルボン酸アルミニウムを含んでもよい。カルボン酸金属塩は、 $[CH_3(CH_2)_{16}COO]_3Al$ 、トリステアリン酸アルミニウム、 $[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2-Al-OH$ 、ジステアリン酸アルミニウム、及び $CH_3(CH_2)_{16}COO-Al(OH)_2$ 、モノステアリン酸アルミニウムを含んでもよい。

【0125】

金属カルボン酸塩の他の例としては、ステアリン酸チタン、ステアリン酸スズ、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸ホウ素（boron stearate）、及びステアリン酸ストロンチウムが挙げられる。

30

【0126】

本明細書における使用のための金属カルボン酸塩は、カルボン酸を本質的に含まなくてもよく、この場合、カルボン酸は、式 $RCOOH$ によって表され、式中、Rは、6～30個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルである。金属カルボン酸塩は、クロマトグラフィーにより決定するときに、金属カルボン酸塩の総重量に基づき約1重量%以下の総遊離カルボン酸を、または金属カルボン酸塩の総重量に基づき約0.5重量%以下、もしくは約0.1重量%以下の総遊離カルボン酸を有してもよい。

【0127】

実施形態では、遊離酸を本質的に含まない金属カルボン酸塩は、金属カルボン酸塩を、25において3.0を超える誘電率を有する有機溶媒を用いて抽出することによって生成される。この極性溶媒は、粗金属カルボン酸塩中に存在する遊離酸を含む極性化合物の改善された抽出をもたらす。実施形態では、触媒化合物と組み合わせられた金属カルボン酸塩は、カルボン酸、カルボン酸の第1族塩、及び/またはカルボン酸の第2族塩を除去するために有機溶媒を用いて事前に抽出されており、この場合、有機溶媒は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコール、 $C_1 \sim C_{10}$ ケトン、 $C_1 \sim C_{10}$ エステル、 $C_1 \sim C_{10}$ エーテル、 $C_1 \sim C_{10}$ ハロゲン化アルキル、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキロニトリル（alkylonitrile）、 $C_1 \sim C_{10}$ ジアルキルスルホキシド、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。別の実施形態では、有機溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチル-エチルケトン、メチルアセテート

40

50

、エチルアセテート、メチルプロピオネート、メチルブテレート (buterate)、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、ジクロロメタン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。かかる金属カルボン酸塩は、カルボン酸を本質的に含まず、米国特許出願公開第2013/0245215号に説明される。

【0128】

本連続組成物は、少なくとも1つの液体ビヒクルをさらに含んでもよい。液体ビヒクルの非限定的な例としては、鉱油、芳香族炭化水素、または脂肪族炭化水素が挙げられる。鉱油は、好ましい液体ビヒクルである。

【0129】

本連続組成物は、スラリーの総重量に基づき、約1%~約60%重量%で1つ以上の液体ビヒクル中のスラリーの形態であってもよい。この範囲内で、本連続組成物は、スラリーの総重量に基づき、約1%、または2%、または4%、または6%、または10%、または15%、または20%、または25%、または30%、または40%、または50%以上でスラリー中に存在してもよい。

【0130】

液体ビヒクルが存在する場合、本連続組成物は、液体ビヒクルを含む本連続組成物の総重量に基づき、約0.5重量%、または1重量%、または2重量%、または3重量%、または4重量%、または5重量%、または6重量%、または7重量%、または8重量%、または10重量%、または12重量%、または15重量%以上の量で少なくとも1つの脂肪族アミンを含んでもよい。

【0131】

液体ビヒクルが存在する場合、本連続組成物は、液体ビヒクルを含む本連続組成物の総重量に基づき、約0.5重量%、または1重量%、または2重量%、または3重量%、または4重量%、または5重量%、または6重量%、または7重量%、または8重量%、または10重量%、または12重量%、または15重量%以上の量で少なくとも1つの金属カルボン酸塩を含んでもよい。

【0132】

液体ビヒクルが存在する場合、本連続組成物は、好ましくは、a)、b)、及びc)の総重量パーセントに基づき、

- a) 2~20重量%の少なくとも1つの金属カルボン酸塩と、
- b) 2~20重量%の少なくとも1つの脂肪族アミンと、
- c) 少なくとも1つの液体ビヒクルと、

を含んでもよい。

【0133】

別法として、本連続組成物は、好ましくは、a)、b)、及びc)の総重量パーセントに基づき、

- a) 3~15重量%の少なくとも1つの金属カルボン酸塩と、
- b) 3~15重量%の少なくとも1つの脂肪族アミンと、
- c) 少なくとも1つの液体ビヒクルと、

を含んでもよい。

【0134】

脂肪族アミンは、微粒子無機酸化物をさらに含んでもよい。微粒子無機酸化物の非限定的な例としては、シリカまたはアルミナが挙げられる。無機酸化物は、約0.1~約100 μm 、または約0.5~約50 μm 、または約0.5~約20 μm 、または約0.5~約10 μm の範囲の平均粒径を有してもよい。脂肪族アミン中の微粒子酸化物の量は、脂肪族アミンと無機酸化物の総重量に基づき、1~50重量%であってもよい。脂肪族アミン中の微粒子酸化物の量は、脂肪族アミンと無機酸化物の総重量に基づき、5~30重量%であってもよい。それに加えて、脂肪族アミン中の微粒子酸化物の量は、脂肪族アミンと無機酸化物の総重量に基づき、7~20重量%であってもよい。

10

20

30

40

50

【0135】

追加的な連続添加剤 / 助剤

上記に説明される「連続組成物」に加えて、例えば、反応器中の静水位を調節するために、1つ以上の追加的な連続添加剤を使用することが同様に望ましい場合もある。連続添加剤は、触媒組成物の一部として使用されてもよく、または触媒組成物とは独立して反応器中に直接導入されてもよい。連続添加剤は、本明細書に説明される担持触媒組成物の無機酸化物上に担持されてもよい。

【0136】

連続添加剤の非限定的な例としては、脂肪族アミン、アミド - 炭化水素またはエトキシ化 - アミド化合物、例えば、WO 96 / 11961に「表面修飾剤」として説明されるものなど、カルボキシレート化合物、例えば、アリール - カルボキシレート及び長鎖炭化水素カルボキシレート、及び脂肪酸 - 金属錯体など、アルコール、エーテル、スルフェート化合物、金属酸化物、ならびに当該技術分野において既知である他の化合物が挙げられる。連続添加剤のいくつかの特定の例としては、1, 2 - ジエーテル有機化合物、酸化マグネシウム、ARMOSTAT 310、ATMER 163、ATMER AS - 990、及び他のグリセロールエステル、エトキシ化アミン（例えば、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)オクタデシルアミン)、スルホン酸アルキル、及びアルコキシル化脂肪酸エステル、STADIS 450及び425、KEROSTAT CE 4009及びKEROSTAT CE 5009、クロムN - オレイルアントラニレート塩、Media lan酸とジ - tert - ブチルフェノールのカルシウム塩、POLYFLO 130、TOLAD 511 (- オレフィン - アクリロニトリルコポリマー及びポリマーポリアミン)、EDENOL D32、ステアリン酸アルミニウム、ソルビタン - モノオレエート、モノステアリン酸グリセロール、トルイル酸メチル、マレイン酸ジメチル、ジメチルフルナレート(dimethyl furnarate)、トリエチルアミン、3, 3 - ジフェニル - 3 - (イミダゾール - 1 - イル) - プロピン、ならびに同様の化合物が挙げられる。

10

20

【0137】

前述の追加的な連続添加剤のうちのいずれもが、追加的な連続添加剤として単独か、または組み合わせてかのいずれかで用いられてもよい。

【0138】

本明細書に開示される実施形態において有用である他の追加的な連続添加剤は、当業者に周知である。どの追加的な連続添加剤が使用されるかにかかわらず、反応器中への毒物の導入を避けるために、適切な追加的な連続添加剤の選択に注意が払われるべきである。それに加えて、選択される実施形態では、所望の範囲に伴って静電荷を整列させるのに必要な最小量の追加的な連続添加剤が使用されるべきである。

30

【0139】

追加的な連続添加剤は、上記に列挙される追加的な連続添加剤のうちの2つ以上の組み合わせとして反応器に添加されてもよい。追加的な連続添加剤(単数または複数)は、鉱油中のスラリーなどの溶液またはスラリーの形態で反応器に添加されてもよく、個別の供給流として反応器に添加されてもよく、または反応器への添加の前に他の供給物と組み合わせられてもよい。例えば、追加的な連続添加剤は、組み合わせられた触媒と静電気制御剤との混合物を反応器に供給する前に、触媒または触媒スラリーと組み合わせられてもよい。

40

【0140】

追加的な連続添加剤は、ポリマー生成速度に基づき、約0.05 ~ 約200 ppmw、または約2 ~ 約100 ppmw、または約2 ~ 約50 ppmwの範囲の量で反応器に添加されてもよい。追加的な連続添加剤はまた、ポリマー生成速度に基づき、約2 ppmw以上の量で反応器に添加されてもよい。

【0141】

連続組成物を作製する方法

50

本連続組成物を作製する方法は、1つ以上の金属カルボン酸塩を溶融脂肪族アミンと接触させることを含んでもよい。接触することはまた、組み合わせること、混和すること、混合することなどと称される場合があることが理解される。接触することは、好適な液体ビヒクルの存在下または不在下で行われてもよい。

【0142】

溶融脂肪族アミンは、1つ以上の金属カルボン酸塩との接触の前に、好適な液体ビヒクル中でスラリー化されてもよい。スラリーは、液体ビヒクル中の脂肪族アミンの分散体または乳剤であってもよい。

【0143】

少なくとも1つの金属カルボン酸塩及び少なくとも1つの脂肪族アミンは、噴霧乾燥または噴霧凝結されてもよい。結果として得られる噴霧乾燥された粉末はその後、好適な液体ビヒクル中でスラリー化されてもよい。当業者は、当該技術分野において既知である種々の噴霧乾燥技術を熟知しているであろう。

10

【0144】

1つ以上の金属カルボン酸塩を1つ以上の溶融脂肪族アミンと組み合わせた生成物は、さらなる金属カルボン酸塩と接触されてもよい。接触することは、好適な液体ビヒクルの存在下または不在下で行われてもよい。接触することは、液体ビヒクルの存在下で行われてもよい。添加されるさらなる金属カルボン酸塩の量は、好ましくは、金属カルボン酸塩、脂肪族アミン、及び液体ビヒクルの総重量に基づき、約2～20重量%の総金属カルボン酸塩量、及び約2～20重量%の脂肪族アミンを有する連続組成物をもたらす。

20

【0145】

脂肪族アミンは、1つ以上の金属カルボン酸塩との接触の前に、自由流動液体を提供するように加熱されてもよい。その脂肪族アミンを溶融するために必要とされる温度は、その融点に依存するであろう。温度は、20、または30、または40、または50、または60、または70、または80、または90、または100、または110、または120、または130を超えてもよい。

【0146】

溶融脂肪族アミンは、1つ以上の金属カルボン酸塩との接触の前に、乾燥されてもよく、即ち、水分レベルを低減させるためのプロセスに供されてもよい。乾燥温度は、20、または30、または40、または50、または60、または70、または80、または90、または100、または110、または120、または130を超えてもよい。

30

【0147】

1つ以上の金属カルボン酸塩を溶融脂肪族アミンと接触させることは、高温で実施されてもよい。温度は、20、または30、または40、または50、または60、または70、または80、または90、または100、または110、または120、または130を超えてもよい。それに加えて、温度は、20、または30、または40、または50、または60、または70を超えてもよい。

【0148】

本連続組成物は、さもなくばオレフィン重合触媒の活性に悪影響を及ぼし得る、残留水分を低減させるために乾燥されてもよい。本連続組成物は、好ましくは20、または30、または40、または50、または60、または70、または80、または90、または100、または110、または120、または130を超える高温で乾燥されてもよい。好ましくは、乾燥温度は、90、または80、または70、または60、または50、または40未満であってもよい。

40

【0149】

本連続組成物の乾燥は、真空条件下で実施されてもよい。乾燥はまた、固体またはスラリーを通した窒素パーージまたは散布によって促進されてもよい。

【0150】

本連続組成物は、1000 ppm、または800 ppm、または500 ppm、または

50

300 ppm、または200 ppm未満の水分を含有してもよい。好ましくは、本連続組成物は、僅か200 ppmに過ぎない水分を含有する。

【0151】

上記に開示される方法における使用に企図される技術及び設備は、理解される。混合または接触技術は、例えば、振盪、攪拌、転動、噴霧乾燥、及び回転などの任意の機械的混合手段を含んでもよい。企図される別の技術は、例えば、循環ガスが接触を提供する流体床反応器中での、流動化の使用を含む。

【0152】

本連続組成物を使用する方法

当業者は、使用されるオレフィン重合組成物に応じて、例えば、触媒系の活性の損失を防止するために、特定の温度及び圧力条件が必要となるであろうことを認識する。

10

【0153】

上記に説明される通り、連続組成物は、触媒組成物と独立して重合反応器中に直接導入されてもよい。本連続組成物は、好適な液体ビヒクル中のスラリーの形態であってもよい。

【0154】

上記に説明される通り、連続組成物は、触媒組成物と共に重合反応器中に導入されてもよい。即ち、触媒組成物と混合されてもよい。実際の導入の方法は、条件、温度、圧力、混合装置の種類、組み合わせられるべき構成成分の量、及びさらには触媒/連続組成物の組み合わせを反応器中に導入するための機構のうちの1つ以上に依りて変動し得ることが、

20

【0155】

いかなる時でも、連続組成物量の反応器中で生成されるポリマー量に対する比は、0.5 ppm ~ 1000 ppm、1 ppm ~ 400 ppm、または5 ppm ~ 50 ppmであってもよい。

【0156】

重合プロセス

重合プロセスは、溶液、気相、スラリー相、及び高圧プロセス、またはそれらの組み合わせを含んでもよい。例証的な実施形態では、そのうちの少なくとも1つがエチレンまたはプロピレンである1つ以上のオレフィンの気相またはスラリー相重合が提供される。任意に、反応器は、気相流動床重合反応器である。

30

【0157】

上記に説明される通り、本連続組成物は、広範囲の温度及び圧力にわたる任意の予備重合及び/または重合プロセスにおける使用に好適である。温度は、-60 ~ 約280、50 ~ 約200、60 ~ 120、70 ~ 100、または80 ~ 95の範囲であってもよい。

【0158】

一実施形態では、本プロセスは、2 ~ 30個の炭素原子、好ましくは2 ~ 12個の炭素原子、及びより好ましくは2 ~ 8個の炭素原子を有する1つ以上のオレフィンモノマーの溶液、高圧、スラリー、または気相重合プロセスに関する。本プロセスは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン1-デセンなどの2つ以上のオレフィンまたはモノマーの重合に特に好適している。

40

【0159】

本プロセスにおいて有用な他のオレフィンとしては、エチレン性不飽和モノマー、4 ~ 18個の炭素原子を有するジオレフィン、共役または非共役ジエン、ポリエン、ビニルモノマー、及び環式オレフィンが挙げられる。有用なモノマーとしては、限定されるものではないが、ノルボルネン、ノルボルナジエン、イソブチレン、イソブレン、ビニルベンゾシクロブタン、スチレン、アルキル置換スチレン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、及びシクロペンテンが挙げられ得る。本プロセスの例証的な実施形態

50

では、エチレンのコポリマーが生成され、この場合、エチレンと共に、4～15個の炭素原子、好ましくは4～12個の炭素原子、及び最も好ましくは4～8個の炭素原子を有する少なくとも1つのオレフィンを含むモノマーが気相プロセスにおいて重合される。本プロセスの別の実施形態では、エチレンまたはプロピレンが、ターポリマーを形成するために少なくとも2つのモノマーと共に重合され、任意に、それらのうちの1つはジエンであってもよい。

【0160】

一実施形態では、本プロセスは、プロピレンを、単独で、またはエチレン及び/または4～12個の炭素原子を有する他のオレフィンを含む1つ以上の他のモノマーと共に重合するための重合プロセス、特に気相またはスラリー相プロセスに関する。重合プロセスは、エチレンと、任意に、オレフィンとを、エチレンポリマーまたはコポリマーを生成するための重合条件下で、反応器中で1つ以上の触媒組成物と共に、上記に説明される連続組成物のうちの1つ以上と、接触させることを含んでもよい。

10

【0161】

好適な気相重合プロセスは、例えば、米国特許第4,543,399号、同第4,588,790号、同第5,028,670号、同第5,317,036号、同第5,352,749号、同第5,405,922号、同第5,436,304号、同第5,453,471号、同第5,462,999号、同第5,616,661号、同第5,668,228号、同第5,627,242号、同第5,665,818号、及び同第5,677,375号、ならびに欧州公開第EP-A-0794200号、同第EP-A-0802202号、同第EP-A-0891990号、及び同第EP-B-634421号に説明される。

20

【0162】

スラリー重合プロセスは概して、約1～約50気圧及びさらにはそれを超える範囲の圧力、ならびに0～約120の範囲の温度を使用する。スラリー重合では、固体の微粒子ポリマーの懸濁液が、液体重合希釈液媒体中に形成され、エチレン及びモノマー、ならびに多くの場合は水素が、触媒と共にそれに添加される。希釈液を含む懸濁液は、間欠的または連続的に反応器から除去され、ここでは、揮発性構成成分がポリマーから分離され、任意に蒸留の後で、反応器に再利用される。重合媒体に用いられる液体希釈剤は、典型的には、3～7個の炭素原子を有するアルカン、好ましくは分岐鎖状アルカンである。用いられる媒体は、重合条件下にて液体で、比較的不活性であるべきである。プロパン媒体が使用される場合、本プロセスは、反応希釈臨界温度及び圧力より上で動作されなければならない。好ましくは、ヘキサンまたはイソブタン媒体が用いられる。

30

【0163】

好ましい重合プロセスは、粒子形態重合、またはスラリープロセスと称され、ここでは、ポリマーが溶液中に進入する温度未満に温度が維持される。かかる技術は、当該技術分野において周知であり、例えば、米国特許第3,248,179号に説明される。他のスラリープロセスとしては、ループ反応器を用いるもの、複数の攪拌された反応器を直列、並列、またはそれらの組み合わせで利用するものが挙げられる。スラリープロセスの非限定的な例としては、連続ループまたは攪拌タンクプロセスが挙げられる。同様に、スラリープロセスの他の例は、米国特許第4,613,484号に説明される。溶液プロセスの例は、米国特許第4,271,060号、同第5,001,205号、同第5,236,998号、及び同第5,589,555号に説明される。

40

【実施例】

【0164】

本開示を、その特定の実施形態と共に説明してきたが、前述の説明は、例証することを意図するものであり、本開示の範囲を限定することを意図するものでないことが理解されるべきである。他の態様、利点、及び修正は、本開示に関する当該技術分野の技術者に明らかであろう。それ故、以下の実施例は、開示される組成物をいかに作製及び使用するかに関する完全な開示及び説明を当業者に提供するために記載され、本開示の範囲を限定す

50

ることを意図するものではない。

【0165】

比較組成物

比較連続組成物を、Hydrobrite（登録商標）380 鉱油中の固体ジステアリン酸アルミニウムと固体IRGASTAT AS-990との50：50重量比の混合物として調製した。試薬を30 で混合し、結果として得られたスラリーを、真空下で窒素パーズを用いて30 で200 ppm未満の含水量まで乾燥させた。結果として得られたスラリーは、スラリーの総重量に基づき、約10重量%の各固体構成成分を含有した。IRGASTAT AS-990は、オクタデシルビス（2-ヒドロキシエチル）アミンと非晶質シリカとの市販の混合物である。35 を超える温度でスラリーを乾燥させる試みは、生成物のゲル化をもたらした。

10

【0166】

本発明の組成物1

本発明の連続組成物を、鉱油中の固体ジステアリン酸アルミニウムと溶解IRGASTAT AS-990との50：50重量比の混合物として調製した。国際特許出願公開第WO2012/074709号に従って調製したジステアリン酸アルミニウム及び鉱油を、30分間攪拌しながら75 に加熱した。溶解AS-990（80～85 ）を、鉱油及びジステアリン酸アルミニウムに添加した。スラリーを、75 でさらに30分間混合し、次に15 に冷却した。最終組成物は、5重量%のジステアリン酸アルミニウム及び5重量%のAS-990を含有した。

20

【0167】

本発明の組成物2

本発明の連続組成物を、ジステアリン酸アルミニウム及びHydrobrite（登録商標）380 鉱油を組み合わせるによって調製した。次に、結果として得られたスラリーを約65 に加熱した後、溶解オクタデシルビス（2-ヒドロキシエチル）アミン）を添加した。スラリーを、スラリー中の水分レベルが200 ppm未満になるまで、65 で窒素パーズを用いて真空下で乾燥させた。最終スラリーは、10重量%のジステアリン酸アルミニウム、9重量%のオクタデシルビス（2-ヒドロキシエチル）アミン、及び81重量%のHydrobrite（登録商標）380油を含有した。

30

【0168】

触媒

以下の実施例において、触媒「A1」は、シリカ上に担持されたビス（n-プロピルシクロペンタジエン）ハフニウムジメチル及びメチルアルモキサンである。この触媒は、乾燥粉末であり、キャリアとして精製窒素を使用して重合反応器の流動床中に直接注入された。触媒の調製の方法は、例えば、国際特許出願公開第WO2014/011357号に開示される。

【0169】

触媒「A2」は、より大きい粒径のシリカ上に担持されていることを除き、触媒「A1」に類似した組成である。

【0170】

触媒「B」は、メチルアルモキサンと共にヒュームドシリカ上に担持された（テトラメチルシクロペンタジエン）（n-プロピルシクロペンタジエン）ジルコニウムジクロリドとビス（2-（ペンタメチルフェニルアミド）エチル）アミンジルコニウムジベンジルとを含む二重金属触媒である。この触媒の調製の方法は、例えば、米国特許第6,271,325号に開示される。この触媒は、精製鉱油中のスラリーであった。

40

【0171】

触媒「C」は、メチルアルモキサンと共にヒュームドシリカ上に担持された、ビス（n-ブチルシクロペンタジエン）ジルコニウムジクロリドとビス（2-（ペンタメチルフェニルアミド）エチル）アミンジルコニウムジベンジルとを1：5.5のモル比で含む二重金属触媒である。この触媒の調製の方法は、例えば、米国特許第6,271,325号に

50

開示される。この触媒は、精製鉱油 I s o p a r (商 標) C 流体の混合物中のスラリーであった。

【 0 1 7 2 】

重合試験

上記に説明される連続組成物（比較及び本発明 1 及び本発明 2 ）及び触媒（ A 1 、 A 2 、 B 、 及び C ）を、異なる規模の 3 つのパイロットプラント反応器中で試験した。

【 0 1 7 3 】

パイロットプラント反応器 1

0.35メートルの内径及び2.3メートルの床高さの気相流動床反応器を利用した。流動床をポリマー顆粒で構成し、エチレン及び水素のガス状供給流を、液体1-ヘキセンモノマーと共に反応器床の下方に、再利用ガス線内へ導入した。固定の組成標的を維持するために、エチレン、水素、及び1-ヘキセンの個々の流速を制御した。一定のエチレン分圧を維持するために、エチレン濃度を制御した。一定の水素対エチレンモル比を維持するために、水素を制御した。再利用ガス流中の比較的一定の組成を確実にするために、オンラインガスクロマトグラフによってすべてのガスの濃度を測定した。反応区域を通る補給水及び再利用ガスの連続流によって、成長ポリマー粒子の反応床を、流動状態に維持した。これを達成するために、0.6~0.9メートル/秒の見かけのガス速度を使用した。反応器を、2240 k P a の全圧で動作させた。反応器を、105 の一定の反応温度で動作させた。流動床を、床の一部を微粒子生成物の形成の速度に等しい速度で引き出すことによって、一定の高さに維持した。ポリマー生成速度は、15~25 k g / 時間の範囲であった。生成物を、固定容積チャンバ内へ連のバルブを介して半連続的に除去した。この生成物をパージして、同伴炭化水素を除去し、加湿窒素の小さい流れで処理して、微量の残留触媒を不活性化した。

10

20

【 0 1 7 4 】

連続組成物スラリーを、攪拌スラリー供給容器に充填し、ポリマー生成速度に基づき床中の所望の濃度を維持する速度で反応器へと計量した。不活性炭化水素を、キャリア媒体として使用した。

【 0 1 7 5 】

結果

パイロットプラント反応器 1 を、上記に説明される触媒「 B 」を使用して動作させて、二峰性の 0.9495 公称密度の生成物を生成した。反応条件は、以下の通りであった：

30

反応温度	105
C ₂ 分圧	220 p s i a
C ₆ / C ₂ モル比	0.0055
H ₂ / C ₂ モル比	0.002

【 0 1 7 6 】

表 1 に示される通り、物質収支に基づき、本発明 1 の連続組成物は、比較連続組成物よりも約 15 % の触媒生産性の改善をもたらした。

【 0 1 7 7 】

【表 1】

40

表 1—本発明 1 及び比較組成物

連続組成物の種類	本発明 1	比較
連続組成物レベル、ppm	39.7	44.5
滞留時間、(時間)	3.2	3.6
溶融指数	6.9	8.1
溶融流比 I21/I5	36.4	37.2
密度(g/cc)	0.9492	0.9495
触媒生産性(物質収支)	8721	7782

50

【0178】

パイロットプラント反応器2

別の試験セットを、0.6メートルの内径及び4.4メートルの床高さを有する、より大型の連続的なパイロットスケール気相流動床反応器中で実行した。ポリマー生成速度は、40～50kg/時間の範囲であった。

【0179】

比較連続組成物を本発明2の連続組成物と比較するために、一連の実験を行った。触媒「A1」を使用した2つの実験及び触媒「A2」を使用した2つの実験の合計4つの実験を完了した。触媒生産性及び静電気差に関して正確な結果が得られるように、各それぞれの2部の実験に関して、反応器ガス組成を一定に保った。観察された触媒生産性及び静電気傾向において、顕著な差はなかった。下記の表2は、両連続組成物が物質収支方法に基づき比較可能な触媒生産性をもたらしたことを示す。さらに、反応器表面温度及び静電気測定値は、挙動の差を示さなかった。

10

【0180】

【表2】

表2—触媒「A1」及び「A2」の性能における本発明2と比較組成物との比較

触媒の種類	連続組成物	ポリマー中のPPMw*	触媒活性物質収支(kg/kg)	分圧C ₂	H ₂ /C ₂ 分析器比(ppm/モル%)	C ₆ /C ₂ 分析器比床	温度℃
「A1」	比較	31.8	8140	201	5	0.0169	80.7
「A1」	本発明2	29.0	8915	201	5	0.0166	80.7
「A2」	比較	28.3	10665	201	4.6	0.0165	79
「A2」	本発明2	30.5	9904	201	4.6	0.0166	79

20

*ポリマー生成速度に基づく連続組成物供給速度を指す。

【0181】

触媒「B」を使用して、異なるプロセス条件下でさらなる試験を実施し、結果を表3に要約する。本発明の連続組成物は、比較連続組成物と比較して触媒生産性の増加を示した。2つの連続組成物は、互いに比較可能な性能を示し、反応器の連続性の問題は経験されなかった。

30

【0182】

【表3】

表3—触媒「B」の性能における本発明2と比較組成物との比較

触媒	連続組成物	ポリマー中のPPMw*	触媒活性物質収支(kg/kg)	分圧C ₂	H ₂ /C ₂ 分析器比(ppm/モル%)	C ₆ /C ₂ 分析器比床	温度℃
「B」	比較	39.1	4802	220	20	0.00633	105
「B」	本発明2	34.4	5781	220	20	0.00588	105

*ポリマー生成速度に基づく連続組成物供給速度を指す。

40

【0183】

触媒「C」を使用して、異なるプロセス条件下でさらなる試験を実施し、結果を表4に要約する。結果は、触媒生産性が2つの連続組成物間で比較可能であり、顕著な差がないことを示している。観察された静電気または表面温度において顕著な差はなく、連続性の問題は経験されなかった。

【0184】

【表 4】

表4ー触媒「C」の性能における本発明2と比較組成物との比較

触媒	連続組成物	ポリマー中の PPM _w *	触媒活性物質収支 (kg/kg)	分圧 C ₂	H ₂ /C ₂ 分析器比 (ppm/モル%)	C ₆ /C ₂ 分析器比床	温度℃
「C」	本発明2	36.3	10,525	220	10	0.00050	105
「C」	比較	36.0	10,598	220	10	0.00060	105

*ポリマー生成速度に基づく連続組成物供給速度を指す。

【0185】

パイロットプラント反応器3

2.44メートルの内径及び12.2メートルの床高さの大規模気相流動床反応器中で、触媒「C」を利用して別の実験セットを実施した。生成速度は、およそ4,500kg/時間であった。

【0186】

初めに比較連続添加剤を使用して反応器を動作させて、23.7のFI、及び0.9579の密度を有するブロー成形用途に好適な二峰性生成物を生成した。次に、反応器を本発明2の連続組成物に移行させ、5床回転動作させて、30.2のFI、及び0.9582の密度を有する二峰性ブロー成形生成物を生成した。その後、反応器を本発明2の連続組成物から比較連続組成物に移行させて、30.9のFI、及び0.9584の密度を有する二峰性ブロー成形を生成し、2床回転動作させた。これらの実験の反応条件は、下記の表5に示される通りである。

【0187】

【表 5】

表5ー触媒「C」の性能における本発明2と比較組成物との比較

触媒	連続組成物	ポリマー中の PPM _w *	触媒活性物質収支 (kg/kg)	分圧 C ₂	H ₂ /C ₂ モル比	C ₆ /C ₂ 分析器比床	温度℃
「C」	比較	47.8	13,146	220	0.0009	0.0006	105
「C」	本発明2	47.8	14,941	220	0.001	0.0007	105
「C」	比較	46.1	14,798	220	0.001	0.0007	105

*ポリマー生成速度に基づく連続組成物供給速度を指す。

【0188】

静電気プロフィールは、ベースライン付近に留まり、本発明及び比較連続組成物の両方に関して比較可能であった。

【0189】

大規模気相流動床反応器中で、別の試験セットを実行した。

【0190】

触媒「B」及び本発明の連続組成物2を使用して反応器を動作させて、5~7のFI及び0.9495~0.9505の密度を有するパイプ用途に好適な生成物を生成した。次に、本発明2から比較連続組成物に切り替えることを除いて比較可能な条件下で反応器を動作させて、以下の反応条件において類似の生成物を生成した(表6)。

【0191】

10

20

30

40

【表 6】

表6—触媒「B」の性能における本発明2と比較組成物との比較

触媒	連続組成物	ポリマー中の PPMw*	触媒活性物質収支 (kg/kg)	分圧 C ₂	Ppm H ₂ /モル% C ₂	C ₆ /C ₂ 分析器比床	温度℃
「B」	本発明2	45	8,280	220	20	0.0041	105
「B」	比較	47.6	8,274	220	20.3	0.0041	105

*ポリマー生成速度に基づく連続組成物供給速度を指す。

【0192】

静電気プロフィールは、実験全体を通してベースライン付近に留まった。

【0193】

簡潔にするために、特定の範囲のみが本明細書に明白に開示される。しかしながら、任意の下限からの範囲は、明白に記載されていない範囲を記載するように任意の上限と組み合わせられてもよく、また任意の下限からの範囲は、明白に記載されていない範囲を記載するように任意の他の上限と組み合わせられてもよく、同様に、任意の上限からの範囲は、明白に記載されていない範囲を記載するように任意の他の上限と組み合わせられてもよい。

【0194】

すべての引用される文書は、かかる援用が許可される権限に関して、またかかる開示が本発明の説明と一致する範囲において、参照により完全に本明細書に援用される。

【手続補正書】

【提出日】平成28年10月3日(2016.10.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

連続組成物であって、

a) 2～20重量%の少なくとも1つの金属カルボン酸塩であって、前記金属カルボン酸塩が、

b) 2～20重量%の少なくとも1つの溶融脂肪族アミンで修飾されている、金属カルボン酸塩と、

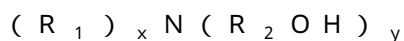
c) 少なくとも1つの液体ビヒクルと、を含み、前記重量%は、a)、b)、及びc)の総重量に基づく、連続組成物。

【請求項2】

前記液体ビヒクルは、鉱油、芳香族炭化水素、または脂肪族炭化水素である、請求項1に記載の連続組成物。

【請求項3】

前記少なくとも1つの脂肪族アミンは、式：



によって表され、式中、

R₁ は、9～40個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであり、

R₂ は、1～8個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであり、

x は、1または2の値を有し、x + y = 3である、請求項1～2のいずれか一項に記載の連続組成物。

【請求項4】

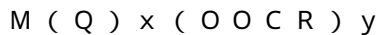
10

20

R_1 は、14～26個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであり、 R_2 は、メチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、またはイソ-プロピルである、請求項3に記載の連続組成物。

【請求項5】

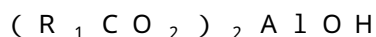
前記少なくとも1つの金属カルボン酸塩は、式：



によって表され、式中、 M は、第3～16族ならびにランタニド及びアクチニド系列の金属であり、 Q は、ハロゲン、水素、ヒドロキシもしくは水酸化物、アルキル、アルコキシ、アリールオキシ、シロキシ、シラン、またはスルホン酸基であり、 R は、1～100個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであり、 x は、0～3の整数であり、 y は、1～4の整数であり、かつ x と y の和は、前記金属の原子価に等しい、請求項1～4のいずれか一項に記載の連続組成物。

【請求項6】

前記少なくとも1つの金属カルボン酸塩は、式：



によって表され、式中、 R_1 は、12～30個の炭素原子を含有するヒドロカルビルラジカルである、請求項5に記載の連続組成物。

【請求項7】

前記少なくとも1つの金属カルボン酸塩は、カルボン酸アルミニウムを含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の連続組成物。

【請求項8】

前記金属カルボン酸塩は、モノステアリン酸アルミニウム、ジステアリン酸アルミニウム、トリステアリン酸アルミニウム、またはそれらの組み合わせを含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の連続組成物。

【請求項9】

- a)、b)、及びc)の総重量パーセントに基づき、
- a) 3～15重量%の少なくとも1つの金属カルボン酸塩と、
 - b) 3～15重量%の少なくとも1つの脂肪族アミンと、
 - c) 少なくとも1つの液体ビヒクルと、
- を含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の連続組成物。

【請求項10】

微粒子無機酸化物をさらに含む、請求項1～9のいずれか一項に記載の連続組成物。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2015/019679

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F4/6592 C08F210/16 ADD. B01J31/02		
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 B01J		
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, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/074709 A1 (UNIVATION TECH LLC [US]; PEQUENO RIC R [US]; HUSSEIN FATHI DAVID [US];) 7 June 2012 (2012-06-07) paragraph [0106] - paragraph [0108] paragraph [0109] - paragraph [0123] tables 1,2 runs 1-3 tables 3,4 runs 4-7 tables 5,6 runs 8,9 -----	1-9, 12, 13, 15-29, 33-35
X	WO 00/02930 A1 (UNIVATION TECH LLC [US]; AGAPIOU AGAPIOS KYRIACOS [US]; KUO CHI I [US]) 20 January 2000 (2000-01-20) examples 1-18; tables 1-6 ----- -/--	1-9, 12, 13, 15-29, 33-35
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box O. <input checked="" type="checkbox"/> 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
11 May 2015		21/05/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Gamb, Véronique

1

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2015/019679

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 02/50133 A2 (UNIVATION TECH LLC [US]) 27 June 2002 (2002-06-27)</p> <p>paragraph [0057] - paragraph [0058] paragraphs [0067], [0078] examples 4,7-11 claims 1-20</p> <p>-----</p>	<p>1-9,12, 13, 15-19, 21-29, 33-35</p>
A	<p>WO 2012/041811 A1 (BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE]; BAITA PIETRO [IT]; FERRARI PAOLO [IT]; M) 5 April 2012 (2012-04-05) examples 1,2 claims 1-15</p> <p>-----</p>	<p>1-35</p>
A	<p>EP 2 610 269 A1 (SAUDI BASIC IND CORP [SA]) 3 July 2013 (2013-07-03) examples 1-8 claims 1-15</p> <p>-----</p>	<p>1-35</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/019679

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012074709 A1	07-06-2012	CN 103228682 A	31-07-2013
		EP 2646480 A1	09-10-2013
		JP 2014501814 A	23-01-2014
		US 2013253153 A1	26-09-2013
		WO 2012074709 A1	07-06-2012

WO 0002930 A1	20-01-2000	AR 019757 A1	13-03-2002
		AR 019758 A1	13-03-2002
		AU 752470 B2	19-09-2002
		AU 762896 B2	10-07-2003
		AU 4710099 A	01-02-2000
		AU 4710799 A	01-02-2000
		BR 9911988 A	27-03-2001
		BR 9912025 A	03-04-2001
		CA 2332324 A1	20-01-2000
		CA 2333239 A1	20-01-2000
		CN 1307597 A	08-08-2001
		CN 1307598 A	08-08-2001
		EG 22216 A	31-10-2002
		EG 22259 A	30-11-2002
		EP 1102798 A1	30-05-2001
		EP 1123322 A1	16-08-2001
		ES 2331341 T3	29-12-2009
		ID 26807 A	08-02-2001
		ID 26870 A	15-02-2001
		JP 4929066 B2	09-05-2012
		JP 2002520427 A	09-07-2002
		JP 2002520428 A	09-07-2002
		JP 2007291404 A	08-11-2007
		MY 135520 A	30-05-2008
		NO 20010155 A	28-02-2001
		NO 20010156 A	05-03-2001
		PL 345390 A1	17-12-2001
		PL 345417 A1	17-12-2001
		RU 2233291 C2	27-07-2004
		SK 192001 A3	06-08-2001
		SK 202001 A3	08-10-2001
		TR 200100006 T2	23-07-2001
		TR 200100010 T2	21-06-2001
		TW 1239962 B	21-09-2005
US 6300436 B1	09-10-2001		
US 6306984 B1	23-10-2001		
US 2002004448 A1	10-01-2002		
US 2002026018 A1	28-02-2002		
US 2002028742 A1	07-03-2002		
US 2002123579 A1	05-09-2002		
US 2008214385 A1	04-09-2008		
WO 0002930 A1	20-01-2000		
WO 0002931 A1	20-01-2000		
ZA 200006608 A	14-02-2002		
ZA 200006609 A	14-02-2002		

WO 0250133 A2	27-06-2002	AU 1788102 A	01-07-2002
		AU 2002217881 B2	02-09-2004
		BR 0116310 A	30-09-2003
		CA 2432657 A1	27-06-2002
		CN 1486332 A	31-03-2004
		EP 1358222 A2	05-11-2003

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/019679

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		JP 2004521163 A	15-07-2004
		US 2002161145 A1	31-10-2002
		US 2003211932 A1	13-11-2003
		WO 0250133 A2	27-06-2002

WO 2012041811 A1	05-04-2012	CN 103108892 A	15-05-2013
		EP 2621960 A1	07-08-2013
		KR 20130099954 A	06-09-2013
		US 2013197171 A1	01-08-2013
		WO 2012041811 A1	05-04-2012

EP 2610269 A1	03-07-2013	CN 104080821 A	01-10-2014
		CN 104093749 A	08-10-2014
		EP 2610269 A1	03-07-2013
		EP 2797966 A1	05-11-2014
		EP 2797967 A1	05-11-2014
		JP 2015503643 A	02-02-2015
		JP 2015503644 A	02-02-2015
		US 2015011702 A1	08-01-2015
		US 2015031824 A1	29-01-2015
		WO 2013097936 A1	04-07-2013
		WO 2013097937 A1	04-07-2013

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, 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, MC, 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 リチャード・ビー・パネル

アメリカ合衆国 テキサス州 77345 キングウッド ヒル・スプリングス・ドライブ 3902

(72)発明者 デイヴィット・エム・グロウチェウスキー

アメリカ合衆国 テキサス州 77521 ベイタウン サマー・レーン 3809

(72)発明者 チ・アイ・クオ

アメリカ合衆国 テキサス州 77346 ハンブル クラスター・オークス・ドライブ 19410

(72)発明者 ティモシー・アール・リン

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08846 ミドルセックス パエークランド・アベニュー 65

(72)発明者 エフ・デイヴィット・フセイン

アメリカ合衆国 サウス・カロライナ州 29928 ヒルトン・ヘッド・アイランド サウス・シー・パインズ・ドライブ 247 ナンバー 1862

(72)発明者 フォン・エイ・カオ

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08857 オールド・ブリッジ ノース・ストリート 51

(72)発明者 ウェズリー・アール・マリOTT

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 フリーポート ノース・ブラズスポーツ・ブルバード 2301

(72)発明者 マイケル・ディー・オー

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08846 ミドルセックス パエークランド・アベニュー 65

Fターム(参考) 4H048 AA03 AB40 VA80 VB10

4J128 AA01 AA02 AC01 AC28 AD05 AD11 BA00A BA01B BB00A BB01B

BC25B CA28A CA28C CB55C CB63C CB65C DB10C EA01 EB02 EB09

EC02 FA04 FA09 GA05 GA07 GA08 GB01