

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4015948号

(P4015948)

(45) 発行日 平成19年11月28日(2007.11.28)

(24) 登録日 平成19年9月21日(2007.9.21)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 4/646 (2006.01) CO8F 4/646
CO8F 10/00 (2006.01) CO8F 10/00 510

請求項の数 10 (全 25 頁)

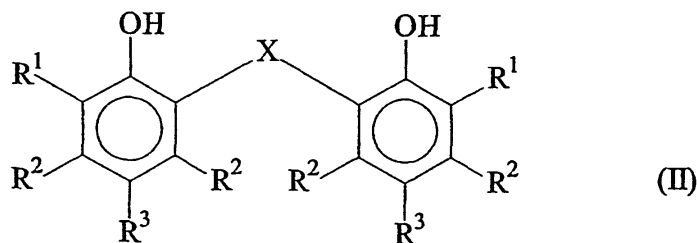
(21) 出願番号	特願2002-561529 (P2002-561529)	(73) 特許権者	500224380
(86) (22) 出願日	平成14年1月31日(2002.1.31)		ボレアリス テクノロジー オイ
(65) 公表番号	特表2004-526818 (P2004-526818A)		フィンランド国, O6101 ポルボー
(43) 公表日	平成16年9月2日(2004.9.2)		, ピー. オー. ボックス 330
(86) 国際出願番号	PCT/GB2002/000426	(74) 代理人	100085545
(87) 国際公開番号	W02002/060963		弁理士 松井 光夫
(87) 国際公開日	平成14年8月8日(2002.8.8)	(72) 発明者	ブロム, リチャード
審査請求日	平成16年5月25日(2004.5.25)		ノルウェー国, 3960 シュタットヘル,
(31) 優先権主張番号	0102440.5	(72) 発明者	ボレアリス エイエス内
(32) 優先日	平成13年1月31日(2001.1.31)		ジェンス, クラウス, ジェー.
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(72) 発明者	ノルウェー国, 3960 シュタットヘル,
			ボレアリス エイエス内
		(72) 発明者	フォレシュタド, アリルド
			ノルウェー国, 3960 シュタットヘル,
			ボレアリス エイエス内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 デュアルサイトのオレフィン重合触媒組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

遷移金属ビスフェノレート触媒であって、4族の遷移金属と、配位子の前駆体が式 I I を有する配位子との錯体であるところの遷移金属ビスフェノレート触媒、



10

ここで、Xは、結合又は1又は2原子の架橋であり、

各R¹は、同じであるか又は異なってもよく、少なくとも3の非水素原子を含む基であり、

各R²は、同じであるか又は異なってもよく、水素原子、又は少なくとも1の非水素原子を含む基であり、及び

各R³は、同じであるか又は異なってもよく、少なくとも1の非水素原子を含む基であるか又は

基R¹、R²及びR³の2以上は一緒になって架橋基を形成してもよい、

20

及び、メタロセン、チーグラナーナッタ、クロム又はバナジウム触媒から選択されたもう1つのオレフィン重合触媒、但し、該もう1つのオレフィン重合触媒は上記遷移金属ビスフェノレート触媒ではない、

及び任意的な助触媒、
を含むオレフィン重合触媒系。

【請求項2】

前記遷移金属ビスフェノレートがチタンのビスフェノレート錯体である、請求項1に記載のオレフィン重合触媒系。

【請求項3】

式I Iの配位子前駆体においてXが硫黄であり、かつ R^2 が水素である、請求項1又は2に記載のオレフィン重合触媒系。 10

【請求項4】

前記のもう1つのオレフィン重合触媒がメタロセンである、請求項1～3のいずれか1項に記載のオレフィン重合触媒系。

【請求項5】

前記のもう1つのオレフィン重合触媒がチーグラナーナッタ触媒又は有機クロム触媒である、請求項1～3のいずれか1項に記載のオレフィン重合触媒系。

【請求項6】

不均一であるところの、請求項1～5のいずれか1項に記載のオレフィン重合触媒系。

【請求項7】

前記遷移金属ビスフェノレート触媒及び前記のもう1つのオレフィン重合触媒及び任意的な前記助触媒を担持する粒状の支持物質を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載のオレフィン重合触媒系。 20

【請求項8】

前記支持物質がシリカである、請求項7に記載のオレフィン重合触媒系。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか1項に従うオレフィン重合触媒系の存在下にアルファオレフィンが重合されることを特徴とする、ポリオレフィンを製造する方法。

【請求項10】

検出可能な痕跡量の、請求項1～8のいずれか1項に従うオレフィン重合触媒系を含むポリオレフィン物品又は組成物。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合触媒、特にデュアルサイト触媒、及び重合体、特にオレフィンのホモ重合体及び共重合体、特にポリエチレンの製造におけるその使用に関する。

【背景技術】

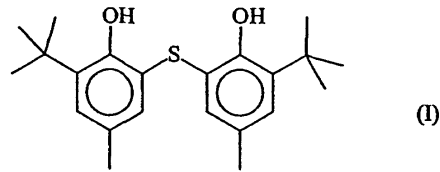
【0002】

金属が、配位子のフェノール性酸素により σ -結合されている（配位結合されている）、チタンと脱プロトン化されたビスフェノールの配位子との錯体は、重合反応、特にオレフィンの重合反応のための触媒として効果的であることが公知である。例えば米国特許第5043408号、欧州特許出願公開第433943号、国際特許出願公開第9837109号、欧州特許出願公開第371411号、及び国際特許出願公開第9846651号を参照せよ。 40

【0003】

そのような配位子のプロトン化された前駆体の1つの例は、Great Lakesから市販入手可能であるLowinox, Irganox 1081又は2, 2'-S(4-メチル-6-^tブチル-C₆H₂OH)₂として知られる抗酸化剤であり、式Iを有する。

【化 1】



【0004】

重合体、特にポリオレフィンの製造において、生成する重合体の分子量及び分子量分布は、広い範囲の要因、例えば触媒の性質、連鎖停止剤、例えば水素の使用、モノマーの存在、種々のモノマーの分圧又は濃度、圧力、温度、反応器滞留時間などに依存する。重合体の分子量及び分子量の分布は、その加工性、例えばその種々の型又は成型技術における性能及び成型された又は別の方法で形付けられた製品の強度などに強く影響を及ぼし、特定の最終用途については、特定の分子量及び分子量分布が従って望ましい。

10

【0005】

望まれる分子量及び分子量分布は、2以上のポリオレフィンを混合すること、又は多段階重合又は2以上の異なる触媒部位を用いる重合により製造されてもよい。

【0006】

従って、最終重合体製品において広い2モード又は多モードの分子量分布を達成するために、オレフィン重合において所謂デュアルサイト触媒を使用することが公知である。そのような分布は、より高分子量成分が該重合体から製造される最終製品の強度に貢献し、より低分子量成分が該重合体の加工性に貢献するので、望ましい。そのようなデュアルサイト触媒は、2つの異なる部位、例えば2つの異なるメタロセン又はメタロセン及びクロム触媒などを典型的に含む。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、デュアルサイト触媒では、2つの部位の重合体生産を独立して制御することは難しい。伝統的に水素が分子量を制御するために使用され、水素の濃度を高するとその連鎖停止効果故に分子量を低くする。しかし、デュアルサイト触媒では、水素が両方の部位の生成物の分子量に影響を及ぼす。さらに、酸化クロム（Phillips）サイトは相対的に水素により影響されず、酸化クロム触媒サイトにより製造される重合体の分子量を制御する能力はほとんどない。1つの反応槽の中で異なる触媒サイトにより製造される重合体の分子量の別々の制御又は調整は、従って可能ではない。

30

【0008】

さらに、本発明の好ましい実施態様であるエチレンを重合させるとき、最も慣用的な触媒系では、生成する重合体の分子量は、用いられるエチレンの圧力から、通常相対的に独立している。対照的に、より大きい α -オレフィンモノマー（例えばプロピレン）が使用される場合には、多くの場合、生成する重合体の分子量は、使用されるモノマー濃度に依存する。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

しかし、ビスフェノール性配位子が錯体化されたチタン触媒のサイトにより製造される重合体の分子量は、他の触媒系での場合と対照的に、モノマーの圧力に極めて依存することを我々は見出した。その結果、1つのサイトがビスフェノレートチタン錯体により提供され、もう1つは他のオレフィン重合触媒、例えばメタロセン触媒、チーグラナーナッタ触媒、又はクロムベースの（例えば有機クロム）触媒、又はポリオレフィンの分子量が1次モノマーの分圧又は濃度から相対的に独立しているかポリオレフィンの分子量が水素濃度に相対的に依存しているもう1つの触媒（これより後、「エチレンモノマー圧力に影響を受けない触媒」又は「水素と反応し易い触媒」）、により提供される不均一なデュアルサ

50

イト重合触媒を使用することにより、望ましい分子量分布を有するポリオレフィンが製造され得ることを我々は見出した。

【0010】

より特定的には、ビスフェノール性配位子を錯体化されたチタン触媒サイトを不均一なデュアルサイト触媒の成分として使用することは、分子量分布を制御することに関して、より大きい柔軟性を許す。なぜならチタン錯体により製造される重合体の分子量は、相対的に水素と反応しにくい、それでもモノマー圧力を高めることによりかなり高められるからである。その結果、モノマー及び水素の分圧を制御することにより、異なる触媒サイトの分子量を独立して制御することが、特に可能である。

【0011】

さらに、ビスフェノール性配位子を錯体化されたチタン触媒サイトを異なる第2の触媒サイトと共に使用することは、ビスフェノール性配位子を錯体化されたチタン触媒サイトにより製造される重合体の相対的割合（例えば重量百分率）が非常に低いときでさえ、第2の触媒サイトだけにより製造された重合体と比較されたとき、重合体生成物のコンプライアンスを劇的に増大させるために役立つことを見出した（コンプライアンスは重合体の弾性に関連する性質である。所与の剪断粘度に対する高いコンプライアンスは、その与えられた剪断速度における高い粘度伸び及び高い溶融強度を示す）。

【0012】

チタン以外に、他の遷移金属、特に他の4族の金属、例えばジルコニウム及びハフニウムがビスフェノールが配位された触媒サイトを提供し得る。

【0013】

従って、1つの面から見て、本発明は、4族の遷移金属のビスフェノレート触媒（より好ましくはチタンビスフェノレート触媒、特に好ましくはチタンIVビスフェノレート錯体）及びもう1つのオレフィン重合触媒（前記触媒は好ましくは粒状の支持物質に担持されている）及び任意的な助触媒例えば有機アルミニウム化合物（例えばアルミノキサン）又はホウ素化合物を含む触媒系（好ましくは不均一な触媒系）を提供する。

【0014】

本明細書において「遷移金属ビスフェノレート」により、遷移金属が2のフェノレート基により錯体化されていることを意味し、該フェノレート基は異なる非重合性配位子又はより好ましくは同じ非重合性配位子、即ちその非結合状態において2つの結合されたフェノール性基を含む配位子、の上にあることができる。該錯体において、そのような配位子は脱プロトン化されている即ちそのビスフェノレート型になっているだろう。

【0015】

本発明に従って使用される「もう1つの」触媒は、例えばメタロセン、チーグラナータタ、クロム（例えば有機クロム）、バナジウム、又はモノマー（一般的にエチレン）圧力に鈍感な又は水素に敏感な、他のオレフィン重合触媒だろう。該もう1つの触媒は、上記遷移金属ビスフェノレートを除く。

【0016】

遷移金属ビスフェノレート錯体は炭化水素に溶解されポリオレフィン生産における均一触媒として使用され得ることが公知であったが、そのような重合は非常にきめの細かい低いかさ密度の重合体粉末を与えた。しかし、我々は、不均一型におけるビスフェノレート錯体を提供することにより、改善され、かつ制御可能な形態を有するポリオレフィンを生成することが可能であることを今見出した。粒状触媒は粒状支持物質、ビスフェノレート錯体及び助触媒（又は触媒活性剤）を都合よく含む。

【0017】

従ってさらなる局面から考えてみると、本発明は、遷移金属ビスフェノレート触媒（好ましくは4族の遷移金属ビスフェノレート、より好ましくはチタンビスフェノレート触媒、特に好ましくはチタンIVビスフェノレート触媒）及び好ましくは助触媒をもまた含む粒子を含む不均一触媒系を提供する。

【0018】

さらなる局面から考えてみると、本発明は、本発明に従う触媒系の存在下にアルファオレフィンが重合されることを特徴とする、ポリオレフィンを生産する方法を提供する。

【0019】

さらなる局面から考えてみると、本発明は、検出可能な痕跡量の本発明の触媒系、即ち検出可能なチタンの痕跡量を含む、ポリオレフィン物品又は組成物を提供する。

【0020】

モノマー圧力に鈍感な又は水素に敏感な触媒は、もし存在するならば、オレフィン重合を触媒することのできる任意の物質であってもよく、それは、生成される重合体の重量平均分子量における百分率変化に関して、同じ重合条件において、ビスフェノレート錯体触媒より、モノマー分圧の増加により鈍感であるか又は水素分圧の増加により敏感である。

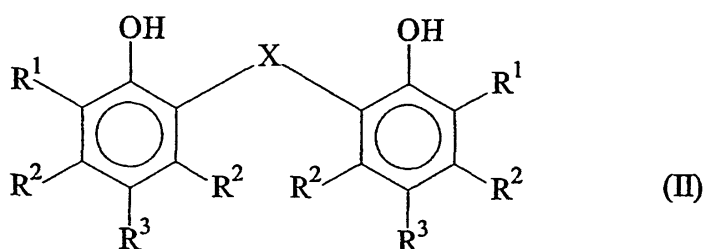
10

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明に従う好ましいビスフェノレート錯体は、ビスフェノレート配位子のプロトン化された前駆体は式 I I の化合物である錯体を含む：

【化 2】



20

ここで、Xは、結合又は、例えばO、N、S、C、Se及びTeから選択される主鎖原子を有する1又は2原子の架橋基、例えば、O、S、 NR^4 、 $\text{C}(\text{R}^4)_2$ 、又は $\text{C}(\text{R}^4)_2$ $\text{C}(\text{R}^4)_2$ 架橋（ここで各 R^4 は水素原子又は炭化水素基、例えば C_{1-6} 炭化水素基）であり、

各 R^1 は、同じであるか又は異なってもよく、少なくとも3の非水素原子、好ましくは少なくとも4の非水素原子、例えば20までの非水素原子を含む基であり、

各 R^2 は、同じであるか又は異なってもよく、水素原子又は少なくとも1の非水素原子、例えば20の非水素原子を含む基であるが、好ましくは各 R^2 は水素原子であり、及び

30

各 R^3 は、同じであるか又は異なってもよく、少なくとも1の非水素原子例えば20までの非水素原子を含む基であるか、又は

好ましくは同じフェニル環上の、より好ましくは隣接する炭素上の、2以上の基 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、好ましくは3～7の主鎖原子を有する架橋基をいっしょに形成してもよく、主鎖原子は特にC、N、O、S及びSiから選択される。

【0022】

式 I I の化合物において架橋XがSであることが、これは金属に配位して触媒活性を高めるように思われるので特に好ましい。

40

【0023】

式 I I において、各 R^1 、 R^2 及び R^3 は好ましくはペンダント基又は水素である。

【0024】

便宜上、式 I I のビスフェノール性配位子前駆体は、本明細書において（そのプロトン化された形においては）配位子 LH_2 又は（その脱プロトン化された形においては）Lとよばれる。するとそれらの錯体は例えば式 I I I により表され得る。



ここでMは、遷移金属であり、nは、Mの酸化状態及びZの上の電価により決定される値

50

の数であり、各Zは、同じであるか又は異なってもよく、配位子又は非配位性の対イオン、例えば単座又は多座配位子、ハロゲンイオン（特にCl）、炭化水素基、アミン基（例えば基N(R⁴)₂、ここで2つのR⁴基は同じであるか又は異なってもよく、上で定義されたようであるか、又は介在する窒素と共に環状N-配位基、例えばC_{4~6}のアザシクロアルカンを形成してもよい）、シロキシ又はアルコキシ基又はハロゲン化ホウ素基（例えばBF₄）である。

【0025】

式Iの配位子前駆体において、R¹の基は好ましくは炭化水素、炭化水素シリル、炭化水素シロキシ、炭化水素オキシ、又は有機14族基、例えばアルキル、アルケニル、アラルキル、アリール、アルキルシリル、アルキルシロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、アルキル-Ge又はアルキル-Sn基である。特に好ましいのは、アルキル及びアラルキル基、特にt-ブチル及び(C₆H₅)₃C基である。特に好ましくはR¹基は電子供与基である。

10

【0026】

R¹基は、ML₂錯体の形成を妨げるように、好ましくはかさ高い。

【0027】

R³基はかさ高い必要はなく、したがってCH₃のような基は許容可能であるが、R³基はR¹のために記載された任意の基であってもよい。R¹が特にかさ高い、例えば約10の非水素原子を有する場合には、R³基もまたかさ高い、例えば4以上の非水素原子を含む(例えばt-ブチル基)ことが好ましい。

20

【0028】

R²基は水素原子又はR¹及びR³のために記載された任意の基であってもよい。好ましくはそのような基は相対的にかさ高くなく、例えば水素原子であるか又は6までの非水素原子を含む。

【0029】

LH₂配位子前駆体又はLMZ_n錯体における炭化水素基は、別に明記されない限り、好ましくは、任意の直線又は分岐部において1~6の炭素、及び任意の環状部において5~7までの環炭素を含む。

【0030】

本発明において使用される配位子前駆体LH₂は市販入手可能であり、ビスフェノールから製造可能であるか又は2官能性のカップリング剤を用いて2, 4-置換-6-非置換-3, 5-置換されていてもよいフェノールを互いに縮合させることにより製造可能である。

30

【0031】

配位子前駆体LH₂の遷移金属錯体は、配位子前駆体と適する遷移金属化合物又は、錯体との反応によるか、又は異なる金属と配位子との錯体の金属転移によるか、又は所望される酸化状態にするための錯体化された金属の酸化/還元により、簡便に製造され得る。従って、例えばチタンについては、錯体は、チタン化合物、例えば非水性溶媒中のTiCl₄との配位子前駆体との反応により、又はLTiCl₂化合物と、塩素配位子を置換するために働く配位子又は対イオンZとの反応により製造され得る。

40

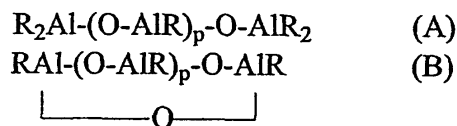
【0032】

金属ビスフェノレート錯体触媒は、助触媒、例えばアルミニウム又はホウ素化合物、例えばアルモキサン、又はフルオロボレートと共に適切に使用される。C_{1~10}のアルキル基を含むアルモキサン、例えばメチルアルモキサン(MAO)及びブチルアルモキサン(例えばヘキサイソブチルアルモキサン及びテトライソブチルアルモキサン(HIBAO及びTIBAO))は本発明に従う使用に関して好ましい。

【0033】

アルモキサンは、交互に並ぶアルミニウム及び酸素原子を有する化合物であり、一般的に式A又はBの化合物であり、

【化 3】



ここで各Rは、同じであるか又は異なってもよく、 $C_{1\sim 10}$ のアルキル基であり、pは0～40の値を有する整数である。メチルアルモキサン(MAO)の場合、化学構造は幾分より複雑であり籠状の形を有すると考えられている。これらの化合物はアルキルアルミニウムと水との反応により製造され得る。アルモキサンの製造及び使用は、特許文献、特にTexas Alkyls, Albemarle, Ethyl, Phillips, Akzo Nobel, Exxon, 出光興産, Witco, BASF及び三井の特許出願において記載されている。

10

【0034】

MAOはしばしばトリメチルアルミニウム(TMA)の痕跡を含むため、及びこれはTi(IV)をTi(III)に還元し得るため、本発明において使用される助触媒は好ましくはTi(IV)をTi(III)に還元しないもの、例えばTMAなしのMAO、アルキルジルコニウム、アルキルスズ、アルキルホウ素、BOMAG(即ち C_4/C_8 のアルキルマグネシウム)などである。一般的に、アルキル1族(例えばLi)、アルキル2族(例えばMg)、アルキル12族(例えばZn)、アルキル13族(例えばB又はGa)又はアルキル14族(例えばSn)はこの点において好ましい。

20

【0035】

そのような助触媒は独立して使用されてもよい；しかし助触媒もまた、金属ビスフェノレート錯体及び／又はさらなる触媒(例えばメタロセン又は有機クロム触媒)と同時に又は別々の含浸処置のいずれかにおいて、粒状の支持材料の上に担持されることが好ましい。もし同時に担持されるならば、含浸は、助触媒と金属ビスフェノレート錯体又は他の触媒との反応生成物によるものであるだろう。

【0036】

触媒という用語は本明細書において、それ自体で触媒的に活性である物質及び触媒的に活性な形に活性される物質(前触媒)(pro-catalyst)をもまた指す。

30

【0037】

支持体の上に含浸されてもよいその他の触媒の例は、メタロセン、チーグラナッタ、クロム及びバナジウム触媒を含む。この文脈においてメタロセンという用語は、金属(一般的には遷移金属、ランタノイド又はアクチノイド、好ましくは4～6族の遷移金属、特にTi, Zr, 又はHf)が1以上の、一般的には1, 2、又は3の配位子部により η -結合されている触媒錯体を指すために使用される。 η 配位子部は開いた鎖又は閉じた環であり得、典型的には、 η 結合に含まれる4又は5の環又は鎖状のを有する。 η 配位子部は、それからぶら下がる又はそれに縮合したさらなる環(例えばそれはフルオレニル又はインデニル環系の一部を形成し得る)を有し得、架橋基により、金属を σ 結合又は η 結合でけるさらなる配位子基に結合し得る(例えば、それはビスインデニル又はビスシクロペンテンジエニル基、又は“スコピオネート(scorpionate)” σ/η 配位子であり得る)。適切なメタロセンの例は、特許文献、例えば特にExxon, Hoechst, Phillips, Dow, チッソ, 三井, Fina, BASF, 三菱, Mobil, Targor, DSM及びBorealisの例えば国際特許出願公開第9623010号, 国際特許出願公開第9849208号, 国際特許出願公開第9912981号, 国際特許出願公開第9919335号, 国際特許出願公開第9728170号, 欧州特許出願公開第423101号及び欧州特許出願公開第537130号並びにTogni及びHalterman(編集)、“Metalloenes”, 第1巻, Wiley-VCH, 1998, 及びBrintzingerら, Angew Chem. Int. E

40

50

d. Eng l. 34, 1143~1170 (1985) から由来する特許文献において見出される。

【0038】

本発明の使用に特に好ましいメタロセンは、 η 配位子が置換されていてもよいシクロペンタジエニル、置換されていてもよいインデニル、置換されていてもよいテトラヒドロインデニル、及び置換されていてもよいフルオレニル、ここであってよい置換基は、例えばさらなる金属-結合基(例えば金属を σ 又は η 結合する基)に結合された架橋基、炭化水素基、炭化水素シロキシ基などであり得る、ジルコノセン、チタノセン、及びハフノセンを含む。そのようなメタロセンの例は、

エチレン-ビス-インデニルジルコニウムジクロライド、
 ビス(n-ブチル-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、
 ビス(n-ブチル-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジエチルアミドクロライド、
 ビス(n-ブチル-シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド、
 ジメチルシリレン-ビス-テトラヒドロインデニルジルコニウムジクロライド、
 ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-tブチル-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、
 Ph_2C (フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、
 ビスインデニルジルコニウムジクロライド、
 ジメチルシリレンビスインデニルジルコニウムジクロライド、
 ビスシクロペンタジエニルチタニウムジメチル、
 エチレンビステトラヒドロインデニルチタニウムジクロライド、
 エチレンビス(3-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、及び
 ジメチルシリレンビス(3-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロライドを含む。

【0039】

金属ビスフェノレート錯体触媒と同様に、メタロセンは、助触媒又は触媒活性剤、例えば上において記載されたアルモキサン又はホウ素化合物、特にMAO又はブチルアルモキサン(例えばTIBAO又はHIBAO)と組み合わせて使用され得る。

【0040】

本発明の触媒系において使用され得るチーグラ-ナッタ触媒の例は、国際特許出願公開第9535323号の実施例2の四塩化チタン/マグネシウムジアルコキサイド/エチルアルミニウムジクロライド/シリカ触媒を含む。使用され得るクロム及びバナジウム触媒の例は、クロモセン由来の触媒(例えばクロモセン:シリカ反応生成物)、塩化バナジウム、酸化クロム(例えばPhillipsの触媒)及びアルキルクロムを含む。

【0041】

本発明の触媒系は、予備重合された形において使用されてもよい。配位子前駆体 LH_2 は抗酸化剤であり、そのような予備重合された触媒系は、強化された貯蔵安定性を有する。

【0042】

本発明の触媒系において、触媒は好ましくは粒状の支持物質の上に担持される。この粒状支持物質は、触媒的に不活性であるか又はそれ自身1以上の触媒的に活性な部位を提供し得る。この後者の場合、触媒系は、触媒的に活性な支持体中含浸された金属ビスフェノレート錯体触媒を単純に含み得る。

【0043】

しかし、使用される粒状支持物質は、好ましくは有機又は無機物質、例えば重合体(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、別のポリオレフィン又はポリスチレン又はそれらの組合せ)である。そのような重合体状支持体は、重合体を沈殿させることにより、又は、例えば触媒が意図された重合において使用されるモノマーの予備重合により製造され得る。しかし、支持体が重合体である場合、それは、ビスフェノレート錯体を不均一触媒として使用して達成される重合の初期の段階において又はそ

10

20

30

40

50

の間において製造される重合体粒子であると解釈されるべきではない。従ってビスフェノレート錯体は、前もって形成された支持粒子の上に担持されなければならず、それは次にもし所望されるならば、予備重合に付され、本発明に従う不均一触媒を製造し得る。適切なポリスチレン支持体は、水性媒体におけるスチレンのラジカル誘起された重合化により製造され得る。多孔性のポリスチレン粒子はDyno Specialty Polymers AS、Lillestø、ノルウェーから入手可能である。しかし、支持体の1つの特に好ましい種類は、金属又は擬似金属(pseudo metal)の酸化物、例えばシリカ、アルミナ又はジルコニア及び混合された酸化物例えばシリカーアルミナ、特にシリカ、アルミナ又はシリカーアルミナを含む。さらに、アルミニウムホスフェートが使用され得る。

10

【0044】

支持体は多孔性物質であるので、触媒は支持体の孔に、例えば国際特許出願公開第9414856号(Mobil)、国際特許出願公開第9512622号(Borealis)及び国際特許出願公開第9600243号(Exxon)に記載された方法と類似の方法を用いて担持され得る。粒子の大きさは重要ではないが、好ましくは5~200 µm、より好ましくは10~80 µm、例えば20~60 µmの範囲である。

【0045】

担持する前に、もし無機であるならば、粒状支持物質は好ましくは焼成され、即ち好ましくは不活性ガス(例えば窒素)の下で低い湿気の含有量で熱処理される。この処理は、好ましくは100℃の超過における温度、より好ましくは200℃以上、例えば200~800℃、特に約300℃においてである。焼成処理は、好ましくは数時間、例えば2~30時間、より好ましくは約10時間行われる。

20

【0046】

支持体は、触媒を担持される前にアルキル化剤でもまた処理され得る。アルキル化剤での処理は、アルキル化剤を気体又は液体例えばアルキル化剤のための有機溶媒において使用して実行され得る。アルキル化剤はアルキル基を導入することができる任意の試薬であってよく、好ましくはC₁~₆のアルキル基及び最も特に好ましくはメチル基であってもよい。そのような試薬は合成有機化学の分野において周知である。好ましくはアルキル化剤は、有機金属化合物、特に有機アルミニウム化合物(例えばトリメチルアルミニウム(TMA)、ジメチルアルミニウムクロライド、トリエチルアルミニウム)又は化合物例えばメチルリチウム、ジメチルマグネシウム、トリエチルホウ素などである。

30

【0047】

使用されるアルキル化剤の量は、担体の表面の上の活性部位の数に依存する。従って、例えばシリカ支持体について、表面の水酸基はアルキル化剤と反応することができる。一般に、過剰のアルキル化剤が好ましくは使用され、任意の反応しないアルキル化剤は次いで洗いさらされる。

【0048】

有機アルミニウムアルキル化剤が使用される場合、これは、少なくとも0.1 mmol Al/g担体、特に少なくとも0.5 mmol Al/g、より特に少なくとも0.7 mmol Al/g、より好ましくは少なくとも1.4 mmol Al/g担体、及びさらに好ましくは2~3 mmol Al/g担体の担持を与えるのに十分な量において使用される。

40

【0049】

アルキル化剤での支持物質の処理の次に、支持体は処理液から除去され、いかなる過剰の処理液も流れさることを許す。

【0050】

アルキル化されていてもよい支持物質は、好ましくは上で言及された特許公報において記載されるような、そのための有機溶媒における触媒の溶液を用いて触媒を担持される。好ましくは、使用される触媒溶液の体積は、担体の孔体積の50~500%、より特に好ましくは90~300%である。使用される溶液における触媒化合物の濃度は、担体の孔

50

に担持されることが所望される触媒的に活性な部位の量に依存して、薄い～飽和まで変化することができる。

【0051】

活性な金属（即ち触媒の遷移、ランタノイド、又はアクチノイド金属）は、好ましくは、粒状形における触媒系の合計乾燥重量の0.01～4%、より好ましくは0.05～2%、特には0.1～1%を組成する。従ってこれらの金属は、例えば、支持物質の乾燥重量に対して0.1～4重量%、好ましくは0.5～3.0重量%、特には1.0～2.0重量%の金属において支持物質の上に担持されうる。

【0052】

触媒の支持物質上への担持の後、担持された支持体はオレフィン重合における使用のために、例えば任意の過剰の触媒溶液又は溶媒の分離及び、もし所望されるならば、任意的に高められた温度例えば25～100℃、好ましくは30～80℃における担持された支持体の乾燥により回収され得る。

10

【0053】

上述されたように、助触媒、例えばアルモキサン又はイオン性の触媒活性化剤（例えばホウ素又はアルミニウム化合物、特にフルオロボレート）もまた触媒支持物質と混合され得、又は触媒支持物質の上に担持されうる。望ましくは、両方の触媒にとって助触媒として作用する物質が使用される。この混合は、例えば助触媒を1以上、好ましくは両方の触媒の溶液に含むこと、又は触媒を担持された支持物質を助触媒又は触媒活性化剤の溶液、例えば有機溶媒の溶液と接触させることにより、触媒の担持の次に、又はより好ましくは触媒の担持と同時に行為され得る。あるいは、しかし、いかなるそのようなさらなる物質も、重合反応器において又は反応器への触媒物質の添加の少し前に、粒状触媒系、例えば触媒を担持された支持物質に添加され得る。

20

【0054】

しかし、アルモキサンを使用することに対する代替措置は、フルオロボレート触媒活性化剤、特に $B(C_6F_5)_3$ 又はより好ましくは $B(C_6F_5)_4^-$ 化合物、例えば $C_6H_5N(C_6H_5)_2H : B(C_6F_5)_4$ 又は $(C_6H_5)_3C : B(C_6F_5)_4$ を使用することである。他のボレート、即ちこのような一般式(カチオン) ^+_a (ホウ酸塩) ^-_b 、ここでa及びbは正の数である、もまた使用され得る。

【0055】

そのような助触媒又は触媒活性化剤が使用される場合、それは、触媒的に活性な金属に対して0.1 : 1～10000 : 1、特に1 : 1～50 : 1、特には1 : 2～30 : 1のモル比において好ましくは使用される。より好ましくはアルモキサン助触媒が使用される場合には、アルミニウム : 触媒金属(M)のモル比は好都合に2 : 1～10000 : 1、好ましくは50 : 1～400 : 1である。ボラン助触媒(触媒活性化剤)が使用される場合には、B : Mのモル比は好都合には2 : 1～1 : 2、好ましくは9 : 10～10 : 9、特には1 : 1である。中性のトリアリールボロン型の助触媒が使用されるときは、B : Mのモル比は典型的には1 : 2～500 : 1であるが、アルキルアルミニウムもまた通常使用され得る。イオン性のテトラアリールボレート化合物を使用するときは、アンモニウムの対イオンよりもむしろカルボニウムの対イオンを使用すること又は1 : 1以下のB : Mのモル比を使用することが好ましい。

30

40

【0056】

さらなる物質が粒状触媒系、例えば触媒を担持された支持物質の上に担持される場合には、該粒子は回収され得、そしてもし所望されるならば、オレフィン重合における使用の前に乾燥される。

【0057】

本発明の方法において重合されるオレフィンは、好ましくはエチレン又はアルファオレフィン又はエチレン及びアルファオレフィンの混合物又はアルファオレフィン類の混合物、例えば $C_{2\sim 20}$ のオレフィン、例えばエチレン、プロペン、n-ブト-1-エン、n-ヘキス-1-エン、4-メチル-ペン-1-エン、n-オク-1-エンなどである

50

。エチレン共重合体、及びより特にはエチレンホモ重合体は特に好ましい。本発明の方法において重合されるオレフィン、不飽和の重合可能な基を含む任意の化合物を含んでもよい。従って例えば不飽和化、例えば $C_{6\sim 20}$ のオレフィン（環式及び多環式オレフィン（例えばノルボルネン）を含む）及びポリエン、特に $C_{6\sim 20}$ のジエンが、低級オレフィン例えば $C_{2\sim 5}$ のアルファオレフィンとのモノマー混合物に含まれ得る。

【0058】

一般に、製造される重合体がホモ重合体である場合、それは好ましくはポリエチレン又はポリプロピレン、最も好ましくはポリエチレンであるだろう。製造される重合体が共重合体である場合は、同様に好ましくは、エチレン又はプロピレンが（数で及びより好ましくは重量で）モノマー残基の主要割合を占める、エチレン又はプロピレン共重合体である

10

【0059】

本発明の触媒を使用し、所望される分子量分布、例えば最終生成物における広い2モード又は多モードの分子量分布（MWD）を与えるように、モノマー／モノマー混合物の性質及び重合条件は重合工程の間に変更され得る。そのような広いMWD生成物において、高い分子量成分は最終生成物の強度に貢献し、低い分子量成分は、生成物の加工性、例えば該生成物が、例えば管、パイプ、容器などの製造のための押出成型法及びブロー成型法において使用されるようにすることに貢献する。

20

【0060】

本発明の方法におけるMWDの制御は、モノマー（例えばエチレン）の分圧かつ好ましくは水素の分圧をもまた制御することにより達成される。

【0061】

典型的には水素分圧対全圧の比は0.3より低いだろう。モノマー濃度を変化させることによりMWD制御を達成するために、重合反応は、大気圧のモノマー圧力又は大気圧より低いモノマーの圧力においては、チタン触媒による低分子量重合体製造を達成するように、そして大気圧の範囲における圧力（10～50 bar、好ましくは20～45 bar）においてはビスフェノレート金属錯体触媒により非常の高分子量の重合体の製造を達成するように影響されうる。

30

【0062】

本発明のデュアルサイト重合触媒はオレフィン重合工程において好ましく使用され、該工程において、例えば反応器の中の又は反応器から取り出された生成物の分析に基づいて制御されるフィードバックを用いて、モノマー濃度及び水素供与の両方を調節することにより分子量が制御される。

【0063】

本発明の方法における重合は、慣用の重合技術、例えば気相、液相、スラリー又はバルク重合、最も好ましくは気相重合を用いて、1以上例えば1、2、又は3の重合反応器において実行され得る。

【0064】

一般に、スラリー（又はバルク）及び少なくとも1の気相反応器の組合せはしばしば好ましく、特に反応器の順番がスラリー（又はバルク）次に1以上の気相が好ましい。好ましくは重合体生成物の少なくとも20重量%がスラリー相で製造され、少なくとも20重量%が気相において製造される。

40

【0065】

直列の2又は3の重合反応器の組合せは特に好ましく、特に触媒系が金属ビスフェノレート錯体及び水素に敏感であり、狭い分子量分布を有する重合体を製造する更なる触媒、例えばメタロセンを含むとき特に好ましい。好ましくは水素の濃度は、少なくとも2の反応器において、異なる触媒サイトにより製造される重合体の分子量の比が少なくとも2倍だけ違うように制御される。このようにして少なくとも3の重なっていてもよいピークを

50

含む分子量分布を有する重合体生成物が製造されることができ、最も低い分子量の成分は、好ましくは一番目の反応器で製造され、最も高い分子量成分は、好ましくは金属ビスフェノレート錯体触媒により製造される。

【0066】

代わりの好ましい実施態様において、1つの反応器は、合計重合体の少なくとも90重量%を製造するために使用され、狭い分子量分布の重合体を製造するさらに2つの水素に敏感な（例えばメタロセン）触媒が使用される。再び、多モードの分子量分布例えば3の重なっていてもよいピークを有する分子量分布が製造され得、最も高い分子量ピークは、ビスフェノレート金属錯体触媒から由来する。

【0067】

スラリー反応器については、反応温度は一般的に60～110℃（例えば85～110℃）の範囲、反応器圧力は一般的に5～80 bar（例えば50～65 bar）の範囲、及び滞留時間は一般的に0.3～5時間（例えば0.5～2時間）の範囲であるだろう。使用される希釈剤は一般的に-70～+100℃の範囲の沸点を有する脂肪族炭化水素だろう。そのような反応器において、重合はもし所望されるならば臨界超過の条件下で実行され得る。

【0068】

気相反応器については、使用される反応温度は一般的に60～115℃（例えば70～110℃）の範囲、反応器圧力は一般的に10～25 barの範囲、及び滞留時間は一般的に1～8時間の範囲であるだろう。使用される気体は、通常、非反応性の気体例えばモノマー（例えばエチレン）と一緒に窒素であるだろう。

【0069】

溶液相反応器について、反応温度は一般的に130～270℃の範囲、反応圧力は20～400 barの範囲、及び滞留時間は一般的に0.1～1時間の範囲であるだろう。使用される溶媒は、通常80～200℃における沸点を有する炭化水素であるだろう。

【0070】

一般的に使用される触媒の量は、触媒の性質、反応器のタイプ及び条件及び重合体生成物について所望される性質に依存するだろう。慣用の触媒量は、例えば本明細書において引用された刊行物に記載された量が使用され得る。

【0071】

本明細書において引用された全ての刊行物は、これにより引用することにより取り入れられる。

【0072】

本発明は、さらに以下の非制限的な実施例を参照することによりさらに今説明されるであろう。

【0073】

全ての溶媒は標準の方法に従って精製され、全ての反応、触媒調製及び保存はアルゴン雰囲気下でグラブボックス内においてかシュレンクラインを用いるかのいずれかにおいて行われた。

【実施例1】

【0074】

2, 2'-S (4-Me, 6-^tBu-C₆H₂O)₂TiCl₂ の製造 2, 2'-S (4-Me, 6-^tBu-C₆H₂OH)₂ (0.665 g, 1.86 mmol) の試料がエーテル (30 ml) に溶解され -30度まで冷却された。次にTiCl₄ (0.353 g, 0.204 ml, 1.86 mmol) が注射器を用いてゆっくり添加された。これはすぐに暗赤色の溶液をもたらした。該暗赤色の溶液は20℃まで温まるのを許され、2時間攪拌され、その間に暗赤色の粉末が沈殿した。反応フラスコは-40℃まで冷却され、暗赤色固体のさらなる結晶化を導いた (収量約0.7 g, 78%)。¹H NMR (C₆D₆/THF-d₈) δ: 7.10 (dd, Ph, 2H), 1.93 (s, Me, 6H) 及び 1.45 (s, ^tBu, 18H)。

10

20

30

40

50

【実施例 2】

【0075】

Ti(NEt₂)₄の製造

ジエチルアミン (7.31 g, 100 mmol, LiAlH₄の上で乾燥されたもの) の無水トルエン溶液 (150 ml) に、できたての BuLi (42.75 ml, 2.5 Mのヘキサン溶液, 100 mmol) が -78 °Cにおいて添加された。得られるトルエン中の LiNEt₂の白色の懸濁液は環境温度までゆっくり加熱され、一晚攪拌された。TiCl₄(THF)₂ (8.35 g, 25 mmol) が幾つかの部分において、-78 °Cにおいて添加された。暗褐色溶液は注意深く室温まで加熱され6時間攪拌された。トルエンは減圧下除去され、生成物は112 °C/0.1 Torrにおいて蒸留された。収量: 5.0 g (59%) 黄～橙色の液体。

10

【実施例 3】

【0076】

2, 2'-S(4-Me-6-^tBu-C₆H₂O)₂Ti(NEt₂)₂の製造

Ti(NEt₂)₄ (504 μl, 1.39 mmol) が THF (30 ml) に -40 °Cにおいて溶解された。橙色の溶液は環境温度まで温まるのをゆるされ、-30 °Cまで冷却された。Lowinoxの配位子 2, 2'-S(4-Me-6-^tBu-C₆H₂OH)₂ (500 mg, 1.39 mmol) が THF (20 ml) に溶解され、-30 °Cまで冷却され、ゆっくりチタン溶液に移された。これはすぐに赤い溶液をもたらした。該溶液は環境温度まで温まるのを許され、18時間攪拌された。溶媒は真空下除去され、赤～橙色の固体を与えた。生成物は冷たいペンタン中で再結晶され、橙色の固体を与えた。¹H NMR (トルエン-d₈) δ: 7.43 (幅広い s, Ph, 2H), 7.10 (幅広い s, Ph, 2H), 3.90 (q, NCH₂CH₃, 4H), 3.60 (q, NCH₂CH₃, 4H), 2.08 (s, Me, 6H), 1.51 (s, ^tBu, 18H), 1.23 (t, NCH₂CH₃, 6H), 1.20 (t, NCH₂CH₃, 6H)。

20

【実施例 4】

【0077】

2-トリフェニルメチル-4-tert-ブチルフェノールの製造

tert-ブチルフェノール (82 g, 550 mmol) に 110 °Cにおいて金属ナトリウム (2 g, 87 mmol) が添加され、金属が溶解されて暗褐色溶液を生じるまで1時間攪拌された。塩化トリフェニルメチル (20 g, 72 mmol) が次に添加され、混合物は125 °Cにおいて1時間加熱された。トルエン (120 ml) が次に添加され、混合物はオーバーヘッドスターラーからの攪拌で44時間還流において加熱された。室温まで冷却した後、トルエンは真空において除去され、黒い残渣はジエチルエーテル (200 ml) に溶解された。エーテル溶液は水性 1M NaOH (3×50 ml) 及び飽和食塩水 (50 ml) で洗浄され、乾燥され (MgSO₄)、減圧下濃縮され黒いオイルを与えた。シリカゲル上でのクロマトグラフィーによる精製 (EtOAc-ヘキサン 0%, 2%) は淡いオレンジ色の固体を与えた。この物質は石油エーテル (40~60) で洗浄され、標題の生成物を白い固体として与えた (6.4 g、塩化トリフェニルメチルに基づいて 23%の収率); Rf 0.66 (EtOAc-ヘキサン 20%); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.34~7.16 (m, 16H), 7.08 (d, J=2.5 Hz, 1H), 6.77 (d, J=8.0 Hz, 1H), 4.35 (s, 1H), 1.15 (s, 9H)。少し不純な分画もまた明るい褐色の固体として得られた (3.8 g)。

30

40

【実施例 5】

【0078】

2, 2'-S(4-^tBu-6-CPh₃-C₆H₂OH)₂の製造

CHCl₃ (10 ml) におけるトリフェニルメチル-4-tert-ブチルフェノール (4.9 g, 125 mmol) 及び塩化亜鉛 (0.09 g、触媒量) の溶液に、0 °Cにおいて CHCl₃ (2 ml) における二塩化硫黄 (402 μl, 62.5 mmol) が 25 分かけて添加され、淡いオレンジ色の溶液を与えた。混合物は室温まで温められ、17時間

50

攪拌された。減圧下における溶媒の除去は粗製の生成物を黄色い泡として与えた。シリカゲル上でのクロマトグラフィーによる精製 ($\times 2$) (CH_2Cl_2 —ヘキサン、0%、5%、15%、20%、25%、30%) は、所望される生成物を白色の固体として与えた (0.35 g、7%) Rf 0.64、(CH_2Cl_2 —ヘキサン、50%) ; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.32–7.18 (M, 36H), 7.11 (D, J = 2.5 Hz, 2H), 5.11 (s, 2H), 1.15 (s, 18H) ; ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) , δ 148.0, 145.0, 143.5, 134.5, 131.3, 128.0, 127.7, 126.6, 125.5, 121.5, 64.0, 34.8, 31.8。

【実施例 6】

10

【0079】

2, 2'-S (4-^tBu-6-Ph₃-C₆H₂O)₂Ti (NEt₂)₂ の製造
Ti (NEt₂)₄ (53 μ l, 0.147 mmol) が -45°C において THF (4 ml) に溶解された。オレンジ色の溶液は室温まで温まることを許され、-35°C まで冷却された。

2, 2'-S (4-^tBu-6-Ph₃-C₆H₂O)₂ (120 mg, 0.147 mmol) が THF (3 ml) に溶解され、-35°C まで冷却され、ゆっくりチタン溶液に移された。該溶液は室温まで温まるのを許され、18 時間攪拌された。約 0°C においてオレンジの色が観察されたが、最後にその色は赤に変化した。溶媒は減圧下除去され、赤い結晶生成物を与えた。生成物は冷たいペンタンで洗浄された。収量 80 mg (54%)。 ^1H NMR (トルエン- d_8) δ : 7.44~6.98 (m, Ph, 34H), 2.95 (m, NCH₂CH₃, 4H), 2.75 (m, NCH₂CH₃, 4H), 1.20 (s, tBu, 18H), 0.55 (t, NCH₂CH₃, 12H)。

20

【実施例 7】

【0080】

(対照)

不均一触媒の製造

2.00 g のシリカ (Crosfield Catalysts からの EP10、600°C において焼成) がトーマス瓶 (Thomas bottle) に添加された。2 番目のス瓶において 2.4 ml の MAO / トルエン (Albemarle からの 30%) 及び 0.6 ml のトルエンが混合された。3 番目のトーマス瓶に 24.8 mg の (n-Bu-Cp)₂ZrCl₂ が添加された。2 番目のトーマス瓶の中味が 3 番目のトーマス瓶に注射器を用いて移され、MAO 及びメタロセンは、連続する攪拌下 30 分間反応することを許された。得られる溶液は次に 10 分かけて攪拌しながらシリカに添加された。混合物は、粉末を攪拌しながら及び振りながら、次にもう 30 分間反応することを許された。粉末は 50°C においてアルゴン気流において 3 時間乾燥された。

30

【実施例 8】

【0081】

(対照)

不均一触媒の製造

40

2.0 g のシリカ (Crosfield Catalysts からの EP10、390°C において焼成) が磁気攪拌子を含むトーマス瓶に添加された。第 2 のトーマス瓶において 2.24 ml の MAO / トルエン (Albemarle からの 30%) が 2.76 ml のトルエンで希釈された。2 番目のトーマス瓶の中味が次いで 54.9 mg (0.01 mmol) の 2, 2'-S (4-Me-tBu-6-t-Bu-C₆H₂O)₂TiCl₂ を含む 3 番目のトーマス瓶に添加され、10 分間攪拌された。得られる溶液は次にシリカを含む瓶に 10 分かけて注射器を用いて滴加された。添加後、粉末はもう 30 分間攪拌され、乾燥は、50°C において 2 時間、トーマス瓶の中を通してアルゴンを流すことにより実行された。乾燥した灰〜バラ色の触媒が得られた (1.72 g)。

【実施例 9】

50

【0082】

(対照)

不均一触媒の製造

国際特許出願公開第9535323号の実施例2において記載されているように製造された2.05gのチーグラ触媒が磁気攪拌子を含むトーマス瓶に添加された。2番目のトーマス瓶に4.48mlのMAO／トルエン(Albemarleからの30%)が0.52mlのトルエンで希釈された。2番目のトーマス瓶の中味が次にチーグラ触媒を含む瓶に注射器を用いて滴加された。約1.5mlの添加後、触媒は塊になり、2.0mlの添加後には、スラリーが得られた。5.0mlが添加された後、該スラリーは約10分間攪拌され、次にアルゴンをトーマス瓶を通して流すことにより乾燥された。3.5時間の乾燥後、乾燥した触媒が得られた(2.03g)。色は元のチーグラ触媒より暗い褐色であった。

10

【実施例10】

【0083】

不均一触媒前駆体の製造

10.0mlのヘプタンにおける20%BOMAG(市販入手可能なブチル／オクチルマグネシウム物質)が小さなシュレンク管(8.76mmolMg)に添加された。1.77mlのトルエン及び磁気攪拌子が同じ管に添加され、溶液は氷浴において0℃まで冷却された。15.76mmol(2.46ml)の2-エチルヘキサノールが30分の期間をかけて連続的な攪拌下、該溶液に滴加された。添加後、温度がゆっくりと環境温度まで上げられながら、溶液はもう30分間攪拌された。溶液は次にトーマス瓶に移され、グローブボックスに移動された。4.0gの1.6mmolEADC／SiO₂(1.6mmolAl／g SiO₂, 国際特許出願公開第9535323号の実施例2に記載されるように製造された)が磁気攪拌子を含む空のトーマス瓶に添加された。10.4mlのMg溶液が3番目のトーマス瓶に移され、7.32mlのトルエンで希釈された。合計体積(17.72ml)がEADC／SiO₂を含むトーマス瓶に添加され、生成されたスラリーは3.5時間攪拌された。溶媒は次いで、50℃における2.5時間のアルゴン気流において除去された。

20

【実施例11】

【0084】

不均一触媒の前駆体の製造

1.0gの実施例10の生成物がトーマス瓶に添加された。0.15mmolのTiCl₄(16.5μl)が3.5mlのトルエンに溶解された。トルエン溶液はトーマス瓶に添加され、スラリーを与え、該スラリーは4時間10分間攪拌され、50℃において2時間その中を通してアルゴンを吹くことにより溶媒が除去された。

30

【実施例12】

【0085】

不均一触媒の製造

1.0gの実施例10の生成物がトーマス瓶に添加された。0.15mmolの2,2'-S(4-Me-6-^tBu-C₆H₂O)₂TiCl₂(82.4mg)が3.0mlのトルエン及び0.5mlのMAO／トルエン(Albemarleから30重量%)に溶解された。トルエン溶液はトーマス瓶に添加され、スラリーを与えた。スラリーは3時間攪拌され、溶媒はアルゴンを50℃において2時間40分間吹くことにより除去された。

40

【実施例13】

【0086】

不均一触媒の製造

0.50mlの30重量%MAO(Albemarle)が0.25mlのトルエンでトーマス瓶において希釈された。このトルエン溶液は次に0.50gの実施例12の生成物に添加され、スラリーを与えた。スラリーは1時間15分攪拌され、溶媒は50℃において2.5時間アルゴンを吹くことにおいて除去された。

50

【実施例 14】

【0087】

不均一触媒の製造

1. 0 g の実施例 10 の生成物がトーマス瓶に添加された。0.15 mmol の 2, 2'-S (4-Me-6-^tBu-C₆H₂O)₂Ti (NEt₂)₂ (82.4 mg) が 3.5 ml のトルエンに溶解された。トルエン溶液はトーマス瓶に添加されスラリーを与えた。スラリーは 3 時間攪拌され、溶媒が 50℃において 2 時間 40 分間アルゴンを吹くことにより除去された。

【実施例 15】

【0088】

10

不均一触媒の生成

0.50 ml の 30 重量% MAO (Albemarle) が 0.25 ml のトルエンでトーマス瓶の中で希釈された。このトルエン溶液は次に 0.50 g の実施例 14 の生成物に添加され、スラリーを与えた。スラリーは 1 時間 15 分間攪拌され、溶媒は 50℃において 2 時間 50 分間のアルゴン気流において除去された。

【実施例 16】

【0089】

不均一デュアルサイト触媒の製造

0.404 g の実施例 14 の生成物が 6.7 μl の TiCl₄ (0.061 mmol) を含む 0.61 ml のトルエン溶液に添加された。混合物は 3 時間 15 分攪拌され、次に溶媒は 50℃において 2 時間 45 分のアルゴンパージ下において除去された。

20

【実施例 17】

【0090】

不均一デュアルサイト触媒の製造

0.450 g の実施例 12 の生成物が 7.5 μl の TiCl₄ (0.068 mmol) を含む 0.68 ml のトルエン溶液に添加された。混合物は 3 時間攪拌され、次に溶媒は 50℃において 2 時間 30 分のアルゴンパージ下において除去された。

【実施例 18】

【0091】

不均一デュアルサイト触媒の製造

30

国際特許出願公開第 9535323 号の実施例 2 に従って製造された 2.0 g のチーグラ触媒が磁気攪拌子を含むトーマス瓶に添加された。2 番目のトーマス瓶に 2.24 ml の MAO/トルエン (Albemarle からの 30%) が 0.26 ml のトルエンで希釈された。2 番目のトーマス瓶が次に 0.1 mmol の 2, 2'-S (4-Me-6-^tBu-C₆H₂O)₂TiCl₂ を含む 3 番目のトーマス瓶に添加され、10 分間攪拌された。触媒溶液は次にチーグラ触媒を含む瓶に 10 分かけて注射器を用いて滴加された。触媒は塊状であった。添加後、粉末は攪拌され、もう 30 分間振られ、アルゴンをトーマス瓶を通して 50℃において 2 時間吹くことにより乾燥された。乾燥した触媒が得られた (0.65 g)。

【実施例 19】

【0092】

40

不均一なデュアルサイト触媒の製造

実施例 18 と同じ方法が使用されたが、0.1 mmol の 2, 2'-S (4-Me-6-^tBu-C₆H₂O)₂TiCl₂ を使用する代わりに 0.2 mmol が使用された。乾燥した触媒が得られた (2.58 g)。

【実施例 20】

【0093】

不均一なデュアルサイト触媒の製造

2.0 g のシリカ (Grace からの 55 SJ、393℃において焼成) がトーマス瓶に移された。2 番目のトーマス瓶に 0.1 mmol の 2, 2'-S (4-Me-6-^tBu-C₆H₂O)₂TiCl₂ がトーマス瓶に

50

$\text{Bu}-\text{C}_6\text{H}_2\text{O})_2\text{TiCl}_2$ が添加され、3番目のトーマス瓶に6mg (0.015mmol)の $(\text{nBu}-\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ が添加された。4番目のトーマス瓶に2.91mlのMAO/トルエン (Albemarleからの30%)及び3.59mlのトルエンが添加された。3.5mlのMAO/トルエン溶液がチタン錯体を含む瓶に添加され、3.0mlの溶液がメタロセンを含む瓶に添加された。10分後、1.5mlのメタロセン/MAO/トルエン溶液 (0.007mmolのメタロセンを含む)がチタン触媒を含む溶液に添加され、両方の活性成分を含むトルエン溶液が生じた。この溶液 (5.0ml)の全部の中味が次にシリカを含む瓶に10分かけて滴加された。最終の触媒ペーストは周期的にもう30分間振られ、乾燥が50℃において2時間30分間のアルゴン気流において実施され、2.49gの自由浮遊する粉末を生じた。触媒は0.25重量%のTi、0.07重量%のZr、及び13.5%のAlを乾燥した支持体の上に含んでいた。

10

【実施例21】**【0094】**

不均一なデュアルサイト触媒の製造

実施例20に記載されたのと同じ製造ルートが使用されたが、使用されたトルエンの量は3.59mlの代わりに5.59mlであった。

【実施例22】**【0095】**

不均一なデュアルサイト触媒の製造

2.0gのシリカ (Sylopol 55 SJ、408℃において焼成)がトーマス瓶に移された。2番目のトーマス瓶に0.1mmolの2,2'-S(4-Me-6-tBu-C₆H₂O)₂TiCl₂が添加され、3番目のトーマス瓶に7.3g (0.015mmol)の $(\text{nBu}-\text{Cp})_2\text{HfCl}_2$ が添加された。4番目のトーマス瓶に2.91mlのMAO/トルエン (Albemarleからの30%)及び5.59mlのトルエンが添加された。5.5mlのMAO/トルエン溶液がチタン錯体を含む瓶に添加され、3.0mlの該溶液がメタロセンを含む瓶に添加された。20分後、1.5mlのメタロセン/MAO/トルエン溶液 (0.007mmolのメタロセンを含む)がチタン錯体を含む溶液に添加され、両方活性成分のトルエン溶液を生じた。この溶液 (7.0ml)の全部の中味が次にシリカを含む瓶に10分かけて滴加された。最終の触媒スラリーはもう2時間振られ、乾燥が50℃において2時間のアルゴン気流において実施され、2.57gの自由流動する粉末を生じた。

20

30

【実施例23】**【0096】**

不均一なデュアルサイト触媒の製造

2.0gのシリカ (Sylopol 55 SJ、408℃において焼成)がトーマス瓶に移された。2番目のトーマス瓶に0.05mmolの2,2'-S(4-Me-6-tBu-C₆H₂O)₂TiCl₂が添加され、3番目のトーマス瓶に7.3mg (0.015mmol)の $(\text{nBu}-\text{Cp})_2\text{HfCl}_2$ が添加された。4番目のトーマス瓶に2.91mlのMAO/トルエン (Albemarleからの30%)及び5.59mlのトルエンが添加された。5.5mlのMAO/トルエン溶液はチタン錯体を含む瓶に添加され、3.0mlの該溶液がメタロセンを含む瓶に添加された。20分後、1.5mlのメタロセン/MAO/トルエン溶液 (0.007mmolのメタロセンを含む)がチタン錯体を含む溶液に添加され、両方の活性成分のトルエン溶液を生じた。この溶液 (7.0ml)の全部の中味が次にシリカを含む瓶に10分かけて滴加された。最終の触媒スラリーはもう2時間振られ、乾燥が50℃において2時間55分の間のアルゴン気流において実施され、2.73gの自由流動する粉末が生じた。

40

【実施例24】**【0097】**

エチレンの重合

先行する実施例の不均一触媒を用いて、1リットルのオートクレーブにおいて0.5L

50

のイソブタンを希釈剤として用いて、一般的に全圧 3 8 b a r、8 0 °Cにおいて、エチレンが重合化された。

【0098】

結果及び詳細な作業条件が下の表 1 に示される。

【0099】

【表 1】

表 1

実験	触媒 (実施例番号)	H ₂ bar/%	重合時間 分	PE収量 g	活性 g/g/h	M _n	M _w /M _n
1	7	0	30	42	1120	207 000	4.1
2	8	0	60	37	180	-	-
3	8	1	61	18	86	1 950000	-
4	8	4	62	23	71	1 520000	-
5	20	0	49	85	1020	516 000	4.7
6	20	0.2%*	60	142	1000	608 000	9.2
7	20	0.5%*	60	144	1010	403 000	9.4
8	20	1	60	141	1010	421 000	26

*これらの値はエチレン供給における水素のモル濃度である。残りの値は、反応器における、barにおける水素の初期のバッチ投入量である。

【0100】

重合体はGPC分析により同定された。デュアルサイト重合体のMWDの図は、表 1 からの実験番号をつけられた、添付図面の図 1 に示される。

【0101】

MWD図はすべて、極度に高い分子量において、明らかな高い分子量分画を示す。これは、実施例 8 の単一サイトの L T i Z₂触媒により製造される分子量と一致する。高いピークはメタロセン成分であり、水素の添加により、メタロセンピークは影響を受け、重合の間を通じての水素の分圧における変化のために予想されるように、広がる。最も大きい広がり 1 b a r の水素で製造された重合体に関して観察される。この場合、水素の分圧は重合期間の間に下がり、低分子量生成物の大きな割合を生じる。図 1 は、L T i Z₂サイトに比較して、メタロセン触媒の水素の分圧に対する相対的に高い感度を明らかに示す。メタロセンサイトに比較して、L T i Z₂のモノマー圧力に相対的に高い感度は、添付図面の図 2 に示され、図 2 は、1 及び 3 8 b a r の全圧における E t (I n d)₂ Z r C l₂ 及び 2 , 2 ' - S (4 - M e - 6 - t B u - C₆H₂O)₂ T i C l₂触媒を用いる等しい条件下で製造されたポリエチレンのMWD図を示す。中空三角△及び十字形×、最も外側の図形、は、それぞれ高压及び低压におけるチタン触媒であり、中実ダイヤモンド◆及び中実四角■、内側の図形、は、それぞれ高压及び低压におけるジルコニウムに対するものである。これらの実験において、水素は添加されなかった。

【0102】

ビスフェノレートチタン触媒サイトの挙動は最も意外である。メタロセン及び P h i l l i p s の触媒は、エチレン重合において使用されるとき、エチレンの圧力が変化されたとき、ほとんど一定の分子量を与える。チーグラ触媒については、エチレン重合におい

て使用されるとき、分子量は、水素対エチレン圧力の比により決定され、比が増えるにつれて減少する。このように、今日使用されている主要なエチレン重合触媒は、ビスフェノレートチタン触媒とは非常に異なる挙動を示す。

【実施例 25】

【0103】

デュアルサイト触媒を用いる 1 及び 2 段階のエチレン重合
エチレンは実施例 21 及び 22 の不均一触媒を用いて、1 L のオートクレーブの中で 0.5 L のイソブタンを希釈剤として用い、30 及び 38 bar において、80 及び 94 °C の温度において、水素の添加あり又はなしで、及びモノマー（5 ml の 1-ヘキセン）の添加あり又はなしで重合された。

10

【0104】

結果及び詳細な作業条件は下の表 2 に示される。

【0105】

【表 2】

表 2

実験	触媒 実施例番号	段階	温度 [°C]	P _全 [bar]	H ₂ [%]	1- ヘキセン [ml]	時間 [分]	PE [g]	活性 [g/g/hr]	HMT g/10 分	M _w	M _w / M _n
1	21	1	80	30	0.4	-	30	32.4	540.0	3.38	>420 000	>11.1
2	21	1	80	30	0.4	-	15	-	-	-	-	-
		2	80	30	-	5 ml	105	89.7	237.3	1.70	>305 000	>4.7
3	21	1	80	30	0.4	-	10	-	-	-	-	-
		2	80	30	-	5 ml	135	76	155.7	2.01	>235 000	>4.4
4	22	1	80	30	0.4	-	15	16.3	306.1	0.00	>585 000	>5.8
5	22	1	80	30	-	-	15	10.2	151.1	-	>780 000	>4.1
6	22	1	80	30	-	5 ml	50	29.4	104.4	0.08	>490 000	>5.1
7	22	1	80	30	0.4	-	15	-	-	-	-	-
		2	80	30	-	5 ml	91	43.7	101.1	0.02	>430 000	>6.5
8	22	1	80	38	0.4	-	15	-	-	-	-	-
		2	80	38	-	5 ml	98	78.8	163.0	0.02	>625 000	>13.3
9	22	1	94	38	0.4	-	30	-	-	-	-	-
		2	94	38	-	-	80	35	90.2	0.00	1200 000	92
10	22	1、 2	94	38	0.8	-	30	-	-	-	-	-
		2	94	38	-	-	80	31.4	77.0	0.01	1130 000	45
11	22	1	94	38	1.2	-	30	-	-	-	-	-
		2	94	38	-	-	121	34.2	57.3	0.00	1340 000	45

【0106】

添付図面の図3は、実験4、6、7、9及び10のMWD図を示し、2段階重合（即ち水素の分圧変化効果）の効果及びエチレン圧力における変化の効果を明らかに示す。実験10の図の三モードの形は、水素が存在するハフノセンに対応する低分子量（log MWが約4.4）におけるピーク及びLTiZ₂に対応する高分子量（log MWが約6.8）を示す。中間のピークはおそらく両方の触媒サイトからの貢献を有する。実験4、6、

10

20

30

40

50

7番はより低いエチレン圧力において実行され、その場合、 $LTiZ_2$ ピークに対する分子量は減少され、その結果ハフノセンのピークと重なる。2以上の段階の重合及び本発明のデュアルサイト触媒を用いて、三モード（又はより高次の多モードの）ポリエチレンが製造され得ることがこのように見られることができる。

【実施例26】

【0107】

不均一なデュアルサイトのチーグラナーナッタ／チタンビスフェノレート触媒によるエチレンのホモ重合

実施例11, 13, 14, 16、及び17の触媒を用いて、0.5Lのイソブタンを希釈剤として含む1Lのオートクレーブにおいて、94℃において、30又は38barの全圧において、水素添加のあり又はなしで、及び助触媒としてのトリエチルアルミニウム（TEAL）（ヘプタンにおける10体積%溶液において）及び／又はメチルアルモキサン（MAO）（Akzoからの6.5重量%Al溶液において）の添加のあり又はなしで、エチレンが重合された。結果及び詳細な作業条件は下の表3に示される。

10

【0108】

【表 3】

表 3

実験	触媒 (実施例番号)	触媒 [mg]	P _全 [bar]	H ₂ [bar]	時間 [分]	重合体 [g]	活性 [gPE/g 触媒/時]	HLMI g/10 分	助触媒	M _w	M _n	M _w /M _n
1	11	124	38	4	30	60.5	975.8	63.90	1 ml TEAL	105 000	25 000	4.2
2	13	158	38	-	65	36.5	213.2	0.00	-	1340 000	290000	4.6
3	14	161	38	4	60	27.1	168.3	0.06	2 ml TEAL + 4ml MAO	250 000	60 000	4.2
4	16	162	30	4	30	20.7	255.6	high	2 ml TEAL + 2ml MAO	60 000	7 900	7.6
5	16	141	38	4	30	64.5	914.9	15.50	2 ml TEAL + 2ml MAO	190 000	30 000	6.3
6	17	169	38	4	30	167	1976.3	5.83	2 ml TEAL + 2ml MAO	260 000	40 000	6.5
7	17	144	30	4	35	54.7	651.2	129.00	2 ml TEAL + 2ml MAO	105 000	15 000	7.0

【0109】

市販入手可能なポリエチレンブロー成型樹脂との比較

表1の実験8及び表3の実験5のポリエチレン、及び市販入手可能なブロー成型ポリエチレンHE 8211 (Borealis)、GM 6255 (Hoechst)、GM 9240 (Hoechst)、Hizex 6300 ML (三井)、HE 8341 (Borealis)、HE 8344 (Borealis)、及び8261 (DSM)について、低い剪断速度における粘度が、定常状態のクリープ測定において200℃、250Pa、1.5時間において測定された。添付図面の図4から見られるように、本発明に従うポリエチレンは商用材料の範囲内に該当する。

【0110】

10

試験された材料について、上と同じクリープ試験においてコンプライアンスもまた測定された。定常状態のコンプライアンスは材料の弾性に関連する。所与の剪断粘度に対する高いコンプライアンス (図4と比較せよ) は、高い伸びの粘度及び即ち所与の剪断速度における高い溶融強度を示す。より高いコンプライアンスは一般的に改善された性質を表す。添付図面の図5から見られることができるように、より高い及びより低い剪断速度において、本発明に従うポリエチレンは、対応する商用ポリエチレンより高いコンプライアンス値を顕著に有する。

【0111】

これらの結果は、そのような高いコンプライアンス値は、個別の触媒だけを使用しては入手し得ないことを考えると、驚くべきものである。

20

【図面の簡単な説明】

【0112】

【図1】表1のデュアルサイト重合体のMWD図

【図2】1及び38barの全圧における $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 及び2, 2'-S(4-Me-6-tBu-C₆H₂O)₂TiCl₂触媒を用いる等しい条件下で製造されたポリエチレンのMWD図

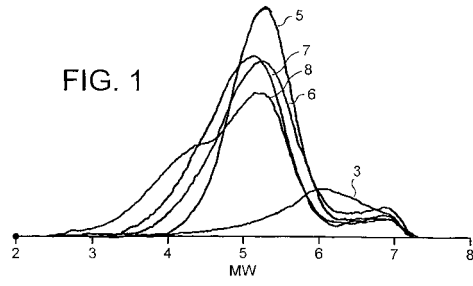
【図3】実験4, 6, 7, 9及び10のMWD図

【図4】本発明に従って製造されたポリエチレン及び商用ポリエチレンに関する、所与の剪断速度と粘度との関係を表すグラフ

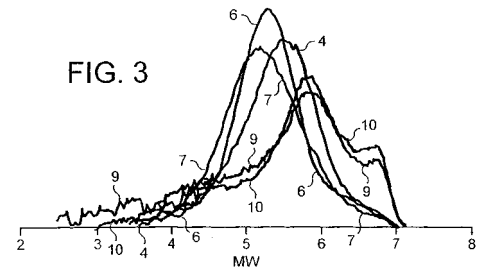
【図5】本発明に従って製造されたポリエチレン及び商用ポリエチレンに関する、所与の剪断速度とコンプライアンスとの関係を表すグラフ

30

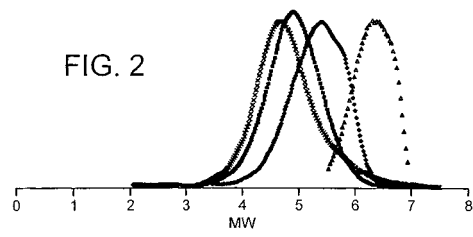
【図 1】



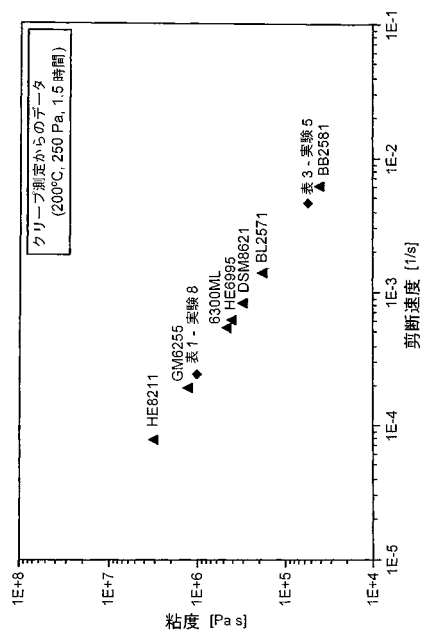
【図 3】



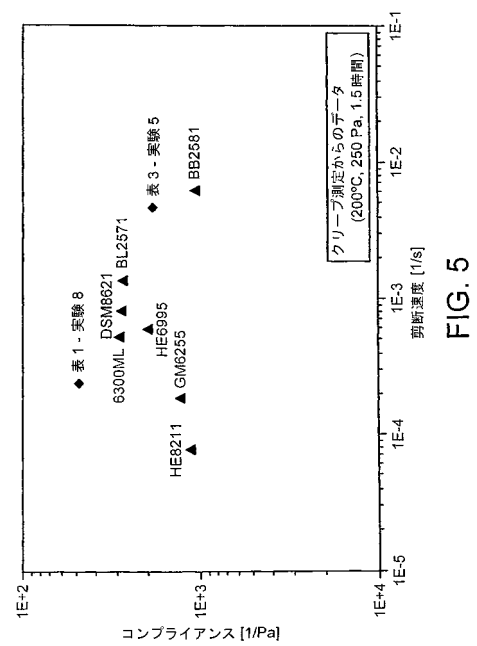
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 ライアン, オラフ, ビー.
ノルウェー国, 3960 シュタットヘル, ボレアリス エイエス内

審査官 小出 直也

(56)参考文献 特開平11-240910 (JP, A)
特開平05-230133 (JP, A)
特開昭53-146287 (JP, A)
特開昭61-296008 (JP, A)
特開昭63-501369 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 4/60-4/70