

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4443047号  
(P4443047)

(45) 発行日 平成22年3月31日(2010.3.31)

(24) 登録日 平成22年1月22日(2010.1.22)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>CO8F 4/642 (2006.01)</b>		CO8F 4/642	
<b>CO8F 10/00 (2006.01)</b>		CO8F 10/00	510
CO7F 7/00 (2006.01)		CO7F 7/00	A
CO7F 7/28 (2006.01)		CO7F 7/28	G

請求項の数 3 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2000-561194 (P2000-561194)	(73) 特許権者	501026879 ノバ ケミカルズ コーポレーション カナダ国、アルバータ、カルガリー、セブ ンス アベニュー エスタブリュ、645 、ヘッド オフィス
(86) (22) 出願日	平成11年6月15日 (1999.6.15)	(74) 代理人	100066692 弁理士 浅村 皓
(65) 公表番号	特表2002-521502 (P2002-521502A)	(74) 代理人	100072040 弁理士 浅村 肇
(43) 公表日	平成14年7月16日 (2002.7.16)	(74) 代理人	100090701 弁理士 小堀 貞文
(86) 国際出願番号	PCT/CA1999/000558	(74) 代理人	100102897 弁理士 池田 幸弘
(87) 国際公開番号	W02000/005238		
(87) 国際公開日	平成12年2月3日 (2000.2.3)		
審査請求日	平成18年5月1日 (2006.5.1)		
(31) 優先権主張番号	2,243,783		
(32) 優先日	平成10年7月21日 (1998.7.21)		
(33) 優先権主張国	カナダ (CA)		

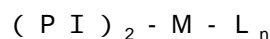
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 B I S - ホスフィンイミン触媒

(57) 【特許請求の範囲】

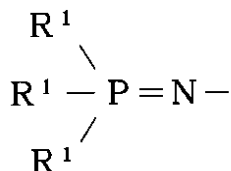
【請求項 1】

架橋されていないビス - ホスフィンイミン錯体である、オレフィン重合のための触媒成分において、該ビス - ホスフィンイミン錯体は、式：



〔式中、Mは第4族金属であり；

各 P I は、独立に、式：



(式中、R<sup>1</sup>は、C<sub>1-20</sub>ヒドロカルビルラジカルである) によって定義されるホスフィンイミン配位子であり；

Lは、活性化可能な配位子であり；

nは、Lがシクロペンタジエニル、インデニル又はフルオレニル配位子ではないという条件で、Mの原子価に依存して1又は2である) により定義される、上記触媒成分。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の触媒成分及びアルモキサンを含むオレフィン重合触媒組成物。

## 【請求項3】

各 R<sup>1</sup> が t - プチルであり、 n が 2 であり、及び各 L がハロゲンである、請求項 2 記載の触媒組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

(技術分野)

本発明は、二つのホスフィンイミン配位子、及び少なくとも一つの活性化可能な配位子を有する有機金属錯体であるオレフィン重合触媒成分に関する。この触媒成分は、シクロペンタジエニル配位子が存在しないことを更に特徴とする。

## 【0002】

(背景技術)

或る「メタロセン」(特に第4族金属のビス-シクロペンタジエニル錯体)は、適当な活性化剤〔例えば、シン(Sinn)等の米国特許第4,542,199号及びフラトキー(Hlatky)及びターナー(Turner)の米国特許第5,198,401号参照)と組合せて用いた時、オレフィン重合に対して生産性の高い触媒になる。

## 【0003】

一つのシクロペンタジエニル配位子及び一つのホスフィンイミン配位子を有するオレフィン重合触媒が、同じ譲受け人に譲渡されている特許出願〔ステファン(Stephan)等〕に記載されている。

## 【0004】

我々は、今度シクロペンタジエニル配位子を含まない極めて活性なオレフィン重合触媒の系列を発見した。

## 【0005】

(発明の開示)

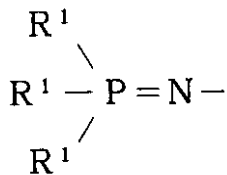
本発明は、架橋されていないビス-ホスフィンイミン錯体である、オレフィン重合のための触媒成分において、そのビス-ホスフィンイミン錯体が、

式： (PI)<sub>2</sub>-M-L<sub>n</sub>

〔式中、Mは第3～10族金属から選択された金属であり；

各PIは、独立に、式：

## 【0006】



## 【0007】

{式中、R<sup>1</sup>は、(a)水素原子；(b)ハロゲン原子；(c)ハロゲン原子で更に置換されているか又は置換されていないC<sub>1-20</sub>ヒドロカルビルラジカル；(d)C<sub>1-8</sub>アルコキシラジカル；(e)C<sub>6-10</sub>アリールラジカル又はアリーロキシラジカル；(f)アミドラジカル；(g)式： -Si-(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>

(式中、各R<sup>2</sup>は、水素、C<sub>1-8</sub>アルキルラジカル又はアルコキシラジカル、C<sub>6-10</sub>アリールラジカル又はアリーロキシラジカルからなる群から独立に選択される)のシリルラジカル；及び(h)式： Ge-(R<sup>2</sup>)<sub>3</sub>

(式中、R<sup>2</sup>は上で定義した通りである)のゲルマニルラジカル；からなる群から独立に選択される}によって定義されるホスフィンイミン配位子であり；

Lは活性化可能な配位子であり；

nは、Lがシクロペンタジエニル、インデニル又はフルオレニル配位子ではないという条件で、Mの原子価に依存して1、2又は3である〕により定義される、上記触媒成分を与える。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 8 】

( 発明を実施するための最良の形態 )

1 . 触媒成分についての説明

本発明の触媒成分は、架橋されていない。この用語「架橋されていない」は、慣用的意味、即ちホスフィンイミン配位子と正式の結合で結合している架橋基は存在しないことを意味する。(これとは対照的に、二つのシクロペンタジエニル型配位子を有する多くのメタロセン触媒は、例えば、ジメチルシリル「架橋」で「架橋」されており、そこでは珪素原子が形式上それらシクロペンタジエニル配位子の両方に結合している)。「架橋されていない」触媒成分は、対応する架橋した類似物よりも合成するのに安価であるのが典型的である。

10

## 【 0 0 0 9 】

1 . 1 金属

本発明の触媒成分は、第 3、4、5、6、7、8、9 又は 10 族金属の有機金属錯体である(数字は IUPAC 命名法を用いた元素周期表の族の番号を指す)。好ましい金属は第 4 及び 5 族から選択され、特にチタン、ハフニウム、ジルコニウム又はバナジウムである。

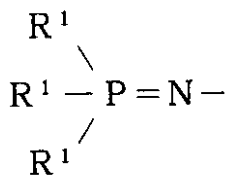
## 【 0 0 1 0 】

1 . 2 ホスフィンイミン配位子

本発明の触媒成分は、金属に共有結合するホスフィンイミン配位子を含まなければならない。この配位子は、式：

20

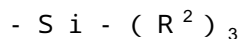
## 【 0 0 1 1 】



## 【 0 0 1 2 】

[ 式中、 $R^1$  は、水素原子、ハロゲン原子、 $C_{1-20}$  ヒドロカルビルラジカルで、更にハロゲン原子で置換されているか又は置換されていないヒドロカルビルラジカル、 $C_{1-8}$  アルコキシラジカル、 $C_{6-10}$  アリール又はアリールオキシラジカル、アミドラジカル、式：

30



( 式中、各  $R^2$  は、水素、 $C_{1-8}$  アルキル又はアルコキシラジカル、 $C_{6-10}$  アリール又はアリールオキシラジカルからなる群から独立に選択される。 )

のシリルラジカル、及び式：



( 式中、 $R^2$  は上で定義した通りである。 )

のゲルマニルラジカル、からなる群から独立に選択される。 ]

によって定義される。

## 【 0 0 1 3 】

好ましいホスフィンイミンは、各  $R^1$  がヒドロカルビルラジカルであるものである。特に好ましいホスフィンイミンは、トリ - ( t - ブチル ) ホスフィンイミン ( 即ち、各  $R^1$  が t - ブチル基である場合 ) である。

40

## 【 0 0 1 4 】

1 . 3 活性化可能な配位子

用語「活性化可能な配位子」とは、共触媒 ( オレフィン重合を促進する「活性化剤」としても知られている ) によって活性化することができる配位子を指す。活性化可能な配位子の例は、水素原子 ; ハロゲン原子 ; ハロゲン原子によって更に置換されているか又は置換されていない、 $C_{1-10}$  ヒドロカルビルラジカル、 $C_{1-10}$  アルコキシラジカル、 $C_{5-10}$  アリールオキシドラジカル ;  $C_{1-8}$  アルキルラジカル ;  $C_{1-8}$  アルコキシラジカル ;  $C_{6-10}$  アリ

50

ールラジカル又はアリールオキシラジカル；二つ以下の $C_{1-8}$ アルキルラジカルによって置換されているか又は置換されていないアミドラジカル；二つ以下の $C_{1-8}$ アルキルラジカルによって置換されているか又は置換されていないホスフィドラジカル；からなる群から独立に選択される。

【0015】

活性化可能な配位子は、シクロペンタジエニル配位子（又はインデニル又はフルオレニルのような関連する配位子）であってはならない。

【0016】

活性可能な配位子の数は、金属の原子価及び活性可能な配位子の原子価に依存する。好ましい触媒金属は第4族金属の最も高い酸化状態（即ち、 $4^+$ ）のものであり、好ましい活性化可能な配位子はモノアニオン性のものである。従って、好ましい触媒成分は、第4族金属に結合した二つのホスフィンイミン配位子、及び二つの（モノアニオン性）活性化可能な配位子を含有する。或る場合には、触媒成分の金属が最も高い酸化状態になっていないことがある。例えば、チタン（III）成分は、唯一つの活性化可能な配位子を含んでいるであろう。

10

【0017】

2. 活性化剤（又は共触媒）についての説明

上記の節、1.に記載した触媒成分は、オレフィン重合のための活性触媒系を形成するために、「活性化剤」（当業者によって「共触媒」とも呼ばれている）と一緒に用いる。簡単なアルミニウムアルキル及びアルコキシドは、或る穏やかな重合条件下で比較的弱い共触媒活性度を与えることができる。しかし、好ましい活性化剤は、下に記載するように、アルモキサン及び所謂イオン性活性化剤である。

20

【0018】

2.1 アルモキサン

アルモキサン活性化剤は、式：



（式中、各 $R^4$ は、 $C_{1-20}$ ヒドロカルビルラジカルからなる群から独立に選択され、 $m$ は0～50であり、好ましくは $R^4$ は $C_{1-4}$ アルキルラジカルで、 $m$ は5～30である）を有する。メチルアルモキサン（又はMAO）は好ましいアルモキサンである。

【0019】

アルモキサンは、メタロセン型触媒のための活性化剤として周知である。

30

【0020】

アルモキサンによる活性化は、一般に20：1～1000：1の活性化剤中のアルミニウム対触媒中の（第4族）金属のモル比を必要とする。好ましい比は50：1～250：1である。

【0021】

2.2 イオン性活性化剤

イオン性活性化剤もメタロセン触媒のためによく知られている。米国特許第5,198,401号明細書〔フラトキー（Hlatky）及びターナー（Turner）〕参照。これらの化合物は、次のものからなる群から選択することができる：

40

(i) 式、 $[R^5]^+[B(R^7)_4]^-$ の化合物〔式中、 $B$ は硼素原子であり、 $R^5$ は環式 $C_{5-7}$ 芳香族陽イオン又はトリフェニルメチル陽イオンであり、各 $R^7$ は；フッ素原子、フッ素原子によって置換されているか又は置換されていない $C_{1-4}$ アルキルラジカル又はアルコキシラジカルからなる群から選択された3～5の置換基で置換されているか又は置換されていないフェニルラジカル；及び式 $-Si-(R^9)_3$ （式中、各 $R^9$ は水素原子及び $C_{1-4}$ アルキルラジカルからなる群から独立に選択される）のシリルラジカル；からなる群から独立に選択される〕、及び

(ii) 式、 $[(R^8)_tZH]^+[B(R^7)_4]^-$ の化合物（式中、 $B$ は硼素原子であり、 $H$ は水素原子であり、 $Z$ は窒素原子又は磷原子であり、 $t$ は2又は3であり、 $R^8$ は、 $C_{1-8}$ アルキルラジカル、三つまでの $C_{1-4}$ アルキルラジカルにより置換されているか又は置

50

換されていないフェニルラジカルからなる群から選択されるか、又は一つの $R^8$ が窒素原子と一緒にあってアニリニウムラジカルを形成していてもよく、 $R^7$ は上で定義した通りである)、及び

(iii) 式B( $R^7$ )<sub>3</sub>の化合物(式中、 $R^7$ は上で定義した通りである)。

【0022】

上の化合物で、好ましくは $R^7$ はペンタフルオロフェニルラジカルであり、 $R^5$ はトリフェニルメチル陽イオンであり、Zは窒素原子であり、 $R^8$ は $C_{1-4}$ アルキルラジカルであるか、又は $R^8$ は窒素原子と一緒にあって、二つの $C_{1-4}$ アルキルラジカルによって置換されているアニリニウムラジカルを形成している。

【0023】

「イオン性活性化剤」は、一つ以上の活性可能な配位子を抽出し、触媒中心を陽イオンへイオン化するが、触媒と共有結合はせず、触媒とイオン性活性化剤との間に、得られた活性部位へ重合可能なオレフィンを入れることができるのに十分な距離を与える。

【0024】

イオン性活性化剤の例には次のものが含まれる：

トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)硼素、  
 トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)硼素、  
 トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)硼素、  
 トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)硼素、  
 トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)硼素、  
 トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素、  
 トリプロピルアンモニウムテトラ(o, p-ジメチルフェニル)硼素、  
 トリブチルアンモニウムテトラ(m, m-ジメチルフェニル)硼素、  
 トリブチルアンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)硼素、  
 トリブチルアンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素、  
 トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)硼素、  
 N, N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)硼素、  
 N, N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)硼素、  
 N, N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)n-ブチル硼素、  
 N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)硼素、  
 ジ-(イソプロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素、  
 ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)硼素、  
 トリフェニルホスホニウムテトラ(フェニル)硼素、  
 トリ(メチルフェニル)ホスホニウムテトラ(フェニル)硼素、  
 トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラ(フェニル)硼素、  
 硼酸トロピリウムテトラキスペンタフルオロフェニル、  
 硼酸トリフェニルメチリウムテトラキスペンタフルオロフェニル、  
 硼酸ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキスペンタフルオロフェニル、  
 硼酸トロピリウムフェニルトリスペンタフルオロフェニル、  
 硼酸トリフェニルメチリウムフェニルトリスペンタフルオロフェニル、  
 硼酸ベンゼン(ジアゾニウム)フェニルトリスペンタフルオロフェニル、  
 硼酸トロピリウムテトラキス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)、  
 硼酸トリフェニルメチリウムテトラキス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)、  
 硼酸ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)、  
 硼酸トロピリウムテトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)、  
 硼酸ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)、  
 硼酸トロピリウムテトラキス(1, 2, 2-トリフルオロエチニル)、  
 硼酸トリフェニルメチリウムテトラキス(1, 2, 2-トリフルオロエチニル)、  
 硼酸ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(1, 2, 2-トリフルオロエチニル)、  
 硼酸トロピリウムテトラキス(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)、

10

20

30

40

50

硼酸トリフェニルメチリウムテトラキス(2, 3, 4, 5 - テトラフルオロフェニル)、及び  
 硼酸ベンゼン(ジアゾニウム)テトラキス(2, 3, 4, 5 - テトラフルオロフェニル)。

【0025】

商業的に容易に入手することができるイオン性活性化剤には、次のものが含まれる：硼酸N, N - ジメチルアニリウムテトラキスペンタフルオロフェニル；硼酸トリフェニルメチリウムテトラキスペンタフルオロフェニル；及びトリスペンタフルオロフェニルポラン。

【0026】

3. 均質又は不均質触媒

本発明の触媒系は、溶液重合で均質状態で用いることができる(この場合、用語「均質」とは、触媒及び共触媒/活性化剤が重合溶媒に可溶性であるか、又はそれと混和できることを意味する)。しかし、触媒をスラリー又は気相重合で用いる場合、不均質又は「担体付加形」で触媒を用いるのが極めて好ましい。触媒は反応器の汚染を起こさないことも極めて好ましい。反応器汚染を起こさない不均質触媒を製造する技術は適切には理解されていないが、触媒材料を担体に充分固定して、その担体から解離した触媒又は共触媒の付着により起きる汚染発生を減少させるようにすべきことも一般に認められている。

【0027】

一般に、均質触媒は三つの主要な範疇に分類することができる：

3. 1. 無担体アルモキサン/触媒混合物

これらの触媒は、アルモキサンと触媒成分との液体混合物から溶媒又は希釈剤を蒸発することにより容易に製造することができる。得られた生成物は、アルモキサンの分子量が比較的大きいため室温で固体である。この方法は二つの欠点を有する。即ち、コスト(アルモキサンは比較的高価であり、アルモキサンは高価な「担体」材料として用いられている)、及び「反応連続性/汚染」(即ち、アルモキサンは重合条件下で部分的に溶融し、反応器不安定性/汚染を起こす)である。米国特許第4, 752, 597号明細書〔ターナー(Turner)、エクソン(Exxon)による〕は、不均質触媒を製造するためのこの方法を例示している。

【0028】

3. 2. 金属酸化物担体付加触媒

これらの触媒は、非常に多孔質の金属酸化物担体に触媒成分及び共触媒を付着させることにより製造する。触媒及び共触媒は、金属酸化物粒子の気孔構造内に実質的に含まれている。このことは、比較的大きな金属酸化物粒子が用いられていることを意味する(典型的には40 ~ 80 μmの粒径)。この種の担体付加触媒の製造は、米国特許第4, 808, 561号明細書〔ウェルボーン(Welborn)、エクソンによる〕に記載されている。

【0029】

3. 3. 充填/噴霧乾燥触媒

この触媒製造方法も周知である。例えば、米国特許第5, 648, 310号、第5, 674, 795号、及び第5, 672, 669号明細書(全てユニオン・カーバイドによる)は、メタロセン触媒、アルモキサン共触媒、及び非常に小さな粒径(1 μm未満の粒径)を有し、触媒及び共触媒と反応しないことを特徴とする「充填剤」を含有する混合物を噴霧乾燥することにより不均質触媒を製造することを教示している。それらの例は、表面ヒドロキシルの濃度を減少するように処理された非常に微細な粒径の「ヒュームド」シリカを使用することを例示している。得られた触媒は良好な生産性を示している。更に、それらは「ホットスポット」を起こしにくい(不均質マトリックス全体に互って触媒が低濃度で均一に分布しているような)触媒を与える可能性も有する。しかし、それら触媒は、触媒又は共触媒と反応せず、固定されていない微細な「不活性」充填剤物質を用いてそれらは製造されているので、非常に砕け易い潜在的欠点を有する。

【0030】

砕け易い触媒粒子は、ポリエチレン生成物中に「微粒子」を形成する傾向があり、反応器

10

20

30

40

50

汚染問題も悪化する。

【0031】

別の方法は、「反応性」充填剤として(ユニオン・カーバイドによる上記米国特許に記載されている非反応性充填剤とは対照的な)ハイドロタルサイト(hydrotalcite)を用いて噴霧乾燥した触媒を製造することである。この触媒製造方法は、同じ譲受人に譲渡されている米国特許出願に一層詳細に記載されている。どちらの方法でも、本発明の触媒と共に用いるのに適している。

【0032】

#### 4. 重合法

本発明の触媒は、所謂「気相」、「スラリー」、「高圧」、又は「溶液」重合法のようなどのような慣用的オレフィン重合法でも用いるのに適している。

10

【0033】

不均質触媒は気相及びスラリー法で用いるのが好ましいが、均質触媒は溶液法に対して好ましい。

【0034】

本発明による重合方法はエチレンを用い、他のオレフィン(3~10個の炭素原子を有し、好ましくはブテン、ヘキセン、又はオクテン)、及び或る条件下ではヘキサジエン異性体のようなジエン、スチレンのようなビニル芳香族単量体、又はノルボルネンのような環式オレフィン単量体のようなそれと共に共重合することができる他の単量体を含むことができる。

20

【0035】

本発明は、エチレン、プロピレン、及び場合により一種以上のジエン単量体のエラストマー共重合体及び三元重合体を製造するのにも用いることができる。一般に、そのようなエラストマー重合体は、約50~約75重量%のエチレン、好ましくは約50~60重量%のエチレン、それに対応して50~25重量%のプロピレンを含有する。単量体の一部分、典型的にはプロピレン単量体を、共役ジオレフィンによって置き換えてもよい。ジオレフィンは重合体の10重量%までの量で存在することができるが、典型的には約3~5重量%の量で存在している。得られた重合体は、40~75重量%のエチレン、50~15重量%のプロピレン、10重量%までのジエン単量体からなり、重合体100重量%を与える組成を有する。ジエンの好ましい例は、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、及び5-ビニル-2-ノルボルネンであるが、それらに限定されるものではない。特に好ましいジエンは、5-エチリデン-2-ノルボルネン、及び1,4-ヘキサジエンである。

30

【0036】

本発明に従って製造することができるポリエチレン重合体は、典型的には60重量%以上、好ましくは70重量%以上のエチレン、及び残余の一種以上のC<sub>4-10</sub>オレフィン、好ましくは1-ブテン、1-ヘキセン、及び1-オクテンからなる群から選択されたものからなる。本発明に従って製造されるポリエチレンは、約0.910~0.935g/ccの密度を有する線状低密度ポリエチレンである。本発明は、所謂非常に低い超低密度のポリエチレン、0.910g/ccより低い密度を有するポリエチレンを製造するのにも用

40

【0037】

本発明の最も好ましい重合方法は、中間圧力溶液法で新規な触媒(共触媒と共に)を使用することを含んでいる。ここで用いる用語「中間圧力(medium pressure)溶液法」とは、100~320(特に120~220)の操作温度及び3~35MPaの全圧力で重合体のための溶媒中で行われる重合を指す。この方法では水素を用いて分子量を制御(減少)する。最適触媒及び共触媒濃度は、温度及び単量体濃度のような変数によって影響を受けるが、発明によらない試験により迅速に最適にすることができる。

【0038】

中間圧力重合体法に関する更に詳細な点は、当業者によく知られており、公開及び特許文

50

献に広く記載されている。

【0039】

本発明の触媒は、スラリー重合法又は気相重合法でも用いることができる。

【0040】

典型的なスラリー重合法は、約50バール以下の全反応器圧力及び約200 までの反応器温度を用いる。この方法は液体媒体（トルエンのような芳香族、又はヘキサン、プロパン、又はイソブタンのようなアルカン）を用い、その中で重合が行われる。これにより、その媒体中で固体重合体粒子の懸濁物が得られる。スラリー法ではループ反応器が広く用いられている。スラリー重合法の詳細な記述は、公開及び特許文献に広く報告されている。

10

【0041】

一般に、流動床気相重合反応器は、少なくとも部分的にガス状になっている単量体の流れによって流動化された重合体と触媒との「床」を用いる。床を通して流れる単量体の重合エンタルピーによって熱が発生する。未反応単量体は流動床を出て、冷却装置と接触し、この熱を失う。冷却された単量体を次に重合領域を通して「補充」単量体と一緒に再循環し、前の通過で重合されたものと置き換わる。重合床の「流動化」された性質は、反応熱の均一な分布/混合を助け、それによって局部的温度勾配（即ち、ホットスポット）の形成を最小にすることは、当業者によって認められる通りである。それにも拘わらず、反応熱は適切に除去し、重合体の軟化又は溶融（及びそれにより起きる極めて望ましくない「反応器閉塞」）を回避することが必須である。良好な混合及び冷却を維持する明白なやり方は、床を通して非常に大きな単量体流を持つようにすることである。しかし、極めて大きな単量体流は、望ましくない重合体の取り込みを起す。

20

【0042】

大きな単量体流に対する別の（好ましい）方法は、流動床中で沸騰し（重合のエンタルピーに曝された場合）、次に流動床をガスとして出、次に冷却用部材と接触して不活性流体を凝縮する、不活性凝縮性流体を使用することである。その凝縮冷却された流体は、次に重合領域へ戻し、沸騰/凝縮サイクルを繰り返す。

【0043】

気相重合で凝縮可能な流体添加剤を使用する上に記載した方法は、当業者により屢々「凝縮式操作」と呼ばれており、米国特許第4,543,399号及び第5,352,749号明細書に更に詳細に記載されている。前記特許第4,543,399号の文献で認められているように、凝縮可能な流体としてブタン、ペンタン、又はヘキサンのようなアルカンを用いることができ、そのような凝縮流体の量は、気相の約20重量%を越えないのが好ましい。

30

【0044】

前記第4,543,399号文献に報告されているエチレン重合のための他の反応条件は次の通りである：

好ましい重合温度：約75 ~ 約115 （低融点共重合体、特に0.915 g/ccより小さい密度を持つものに対しては低い温度が好ましく、一層大きな密度の共重合体及び単独重合体については一層高い温度が好ましい）；及び

40

圧力：約1000 psi以下（オレフィン重合のために好ましい範囲は約100 ~ 350 psi）。

【0045】

前記第4,543,399号の文献は、流動床法がポリエチレンの製造に非常に適していることを教示しているが、更に、本発明の方法の場合のように、他の単量体を用いることが出来ることも認めている。

【0046】

【実施例】

本発明を、次の実施例により更に詳細に例示するが、本発明は、それらに限定されるものではない。明確にするため、実施例は三つの部分、即ち、A部（触媒成分合成）、B部（

50



溶液重合)、及びC部(気相重合)に分けている。

【0047】

重合体分析

140 で移動相として1, 2, 4 - トリクロロベンゼンを用いた市販クロマトグラフ(ウォーターズ(Waters) 150 GPCと言う名前販売されている)を用いてゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)分析を行なった。外部炉中で重合体を移動相溶媒中に0.1%(重量/体積)で溶解することにより試料を調製し、濾過せずに使用した。分子量はポリエチレン当量として表し、数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)について、標準偏差は夫々2.9%及び5.0%であった。ASTM D-1238-82の方法に従い、メルトインデックス(MI)測定を行なった。

10

【0048】

重合体密度は、プレスされた板(ASTM D-1928-90法)を用い、密度計により測定した。

【0049】

実施例では次の省略記号を用いる：

<sup>t</sup>Bu = t - ブチル(例えば、<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> = トリ - t - ブチル)

Me = メチル

Et = エチル

<sup>1</sup>H NMR = プロトン核磁気共鳴

<sup>i</sup>Pr = イソプロピル

Ph = フェニル

Mw = 重量平均分子量

Mn = 数平均分子量

PD = 多分散度(即ち、Mw/Mn)

PE = ポリエチレン

Cat = 触媒

Hr = 時間

M = モル

【0050】

A部 触媒成分合成

A.1 (<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>PN)(<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>PN)TiCl<sub>2</sub>の合成

<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>P=N-SiMe<sub>3</sub>(0.6g、2.43mM)を、<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>PNTiCl<sub>3</sub>のトルエン溶液(~60ml)に添加した。溶液を120(浴温度)で45時間還流し、~3mlに濃縮した。溶液をヘプタン(~10ml)と混合した後、生成物を-70で結晶化した。収率は0.87g、85%。<sup>1</sup>H NMR(、C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>): 1.78(m、3H)、1.351(dd、J<sub>1</sub>=13.0Hz、J<sub>2</sub>=1.2Hz、27H)、1.064(dd、J<sub>1</sub>=14.8Hz、J<sub>2</sub>=7.19Hz、18H)。

【0051】

A.2 (<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>PN)(<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>PN)TiCl<sub>2</sub>のメチル化

ジエチルエーテル中に入れたMeMgBr(3M、0.75ml、2.2mM)を、(<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>PN)(<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>PN)TiCl<sub>2</sub>(0.509g、1mM)のトルエン溶液(~20ml)に添加した。混合物を1時間攪拌し、揮発物を真空ポンプで引くことにより取り除き、残留固体をヘキサン(3x15ml)で抽出した。ヘキサン抽出物をポンプで引いて乾固し、結晶固体を得た。生成物は、その同定により(<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>PN)<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub>であることが判明した。<sup>1</sup>H NMR(、C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>): 1.379(d、J=12.5Hz、54H)、0.777(s、6H)。その結果は、更に二つの独立の反応により証明された。残留固体をエーテル中のMe<sub>3</sub>SiClで処理し、ポンプで引いて乾固し、ヘキサンで再び抽出した。抽出物をポンプで引いて乾固し、残渣をNMRで調べ、それにより<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>P断片の共鳴(二重の二重項)及び二つの他の共鳴を示していた。<sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>PN配位子による共鳴はなかった。

20

30

40

50

## 【0052】

A. 3  $(^i\text{Pr}_3\text{PN})_2\text{TiCl}_2$ の合成

$^i\text{Pr}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$  (0.990 g、4.0 mM)を、 $\text{TiCl}_4$  (0.380 g、2 mM)のトルエン溶液 (~60 ml)に添加した。溶液を1時間還流し、褐色の溶液が形成された。次に25 mgの無水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (反応を加速する)を溶液に添加し、それを一晩還流した。透明な薄い青色溶液が形成された。溶液を濾過し、僅かな量の固体を除去し、ポンプで引いて乾固した。殆ど白色の固体が得られた (定量的収率)。 $^1\text{H}$  NMRは生成物が純粋であることを示していた。 $^1\text{H}$  NMR (、 $\text{C}_7\text{H}_8$ ) : 1.80 (m、6 H)、1.06 (dd、 $J_1=14.8$  Hz、 $J_2=7.20$  Hz、36 H)。

## 【0053】

A. 4  $(^i\text{Pr}_3\text{PN})_2\text{TiMe}_2$ の合成

ジエチルエーテル中に入れた $\text{MeMgBr}$  (3.0 M、0.7 ml、2.0 mM)を、 $(^i\text{Pr}_3\text{PN})_2\text{TiCl}_2$  (0.467 g、1 mM)のトルエン溶液 (20 ml)に添加した。混合物を約1時間攪拌し、揮発物を真空中で除去した。残渣をヘキサン (3 x 20 ml)で抽出し、抽出物をポンプでゆっくり引いて乾固した。白色結晶固体として生成物を得た (420 mg、~100%)。 $^1\text{H}$  NMR (、 $\text{C}_7\text{H}_8$ ) : 2.27 (m、6 H)、1.40 (dd、 $J_1=15.3$  Hz、 $J_2=7.24$  Hz、36 H) 0.867 (s、6 H)。

## 【0054】

A. 5 ビス(トリ-t-ブチルホスフィンイミン)ジルコニウムジベンジルの合成

トルエン (20 ml)中に入れたトリ-t-ブチルホスフィンイミン (868 mg、4 mM)の溶液を、10 の、トルエン (80 ml)中に入れたテトラベンジルジルコニウム (910 mg、2 mM)の溶液に滴下した。反応を室温へ温め、5分間攪拌した。トルエンを真空除去し、得られた油をヘキサン (30 ml)に溶解した。溶液を濾過し、ヘキサンを真空除去し、油を残し、それは室温で数時間放置すると白色固体として結晶化した。収量、1.115 g。 $^1\text{H}$  NMR分光分析により、生成物は、少量の未反応トリ-t-ブチルホスフィンイミンを除き、純粋であった。 $^1\text{H}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ) : 7.17 - 6.80 (多重項)、2.23 (s)、1.22 (d、 $^3J_{\text{P-H}}=12.4$  Hz)。

## 【0055】

A. 6 二塩化ビス(トリ-t-ブチルホスフィンイミン)チタンの合成

トルエン (20 ml)中に入れた四塩化チタン (336 mg、1.77 mM)の溶液に、固体トリ-t-ブチルホスフィンイミン-N-トリメチルシリル (1.025 g、3.55 mM)を添加した。反応を110 に一晩加熱し、次にトルエンを真空除去した。生成物を新しいトルエンに抽出し、濾過し、濃縮した。生成物は純粋な生成物として結晶化した。収量、0.664 g。 $^1\text{H}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ) : 1.33 (d、 $J_{\text{P-H}}=12.7$  Hz)。

## 【0056】

A. 7 ビス(トリ-t-ブチルホスフィンイミン)チタンジメチルの合成

エーテル (15 ml)中に入れた二塩化ビス(トリ-t-ブチルホスフィンイミン)チタン (340 mg、0.62 mM)のスラリーに、 $\text{MeMgBr}$  (0.7 ml、3 M、2.1 mM)を-78 で添加した。反応物を室温で20分間攪拌し、然る後、揮発物を真空除去した。生成物をヘキサンで抽出し、反応物を濾過し、ヘキサンを除去して白色結晶固体を得た。収率、280 mg、90%。 $^1\text{H}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ) : 1.37 (d、 $J_{\text{P-H}}=12.5$  Hz)、0.77 (s)。

## 【0057】

## B部 溶液重合

溶液バッチ反応器 (SBR) 又は連続反応器で溶液重合を完了した。「SBR」実験はB. 1節部に記載し、連続実験をB. 2節に記載する。

## 【0058】

B. 1 SBR実験条件

SBRは、工程制御のためにワンダーウェア (Wonderware) 5.1ソフトウェアを具

10

20

30

40

50

えたプログラム可能な論理制御 ( P L C ) 装置を用いた。空気駆動攪拌器及び自動温度制御器を具えた 5 0 0 m l オートクレーブ・エンジニアーズ・ジッペルクレーブ ( Autoclave Engineers Zipperclave ) 反応器で行なった。全ての化学物質をバッチ式で反応器へ供給した。但し、エチレンは必要に応じ供給した。

【 0 0 5 9 】

実験をスクリーニングするための典型的な実験条件を下に表示する。

【 0 0 6 0 】

シクロヘキサン	2 1 6 m l	10
触媒濃度	2 0 0 μモル / l	
活性化剤	2 1 0 μモル / l	
スカベンジャー	● PMAO-IP 1 mM / l を、2 1 6 m l の反応溶媒と共に反応器へ入れた。 ● スカベンジャーとして 2 5 0 m l のシクロヘキサンに溶解した PMAO-IP 1 mM / l、溶液を室温で 1 0 分間攪拌し、次にカニュールを用いて取り出し、然る後、反応溶媒を導入した。	20
反応温度	1 6 0 °C	
反応圧力	全 1 4 0 p s i	
攪拌速度	2 0 0 0 r p m	
モノマー	オクテン 1 0 又は 2 0 m l	

【 0 0 6 1 】

注：

- 1 . 表 B . 1 は、夫々の実験で用いたボラン又は硼酸塩活性化剤を明示している。
- 2 . 「 PMAO - I P 」 は、市販されているメチルアルモキサンである。

【 0 0 6 2 】

表 B . 1

実験番号	触媒	活性化剤	活性度 (gPE/mM {cat}時)	M <sub>w</sub> (*10 <sup>-3</sup> ) 及び P D	40
10404	Me <sub>2</sub> Ti(NP <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1)	[CPh <sub>3</sub> ][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	2430.8	114.4(2.6)	
10402	(NP <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zr(CH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> (2)	[CPh <sub>3</sub> ][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	377.15	1.84(1.8)	

【 0 0 6 3 】

実験 番号	1-オク テン (ml)	触媒	活性化剤	活性度 (gPE/mM {cat}時)	Mw(*10 <sup>-3</sup> ) 及びPD	分岐/ 1000℃ (密度)
10406	20	Me <sub>2</sub> Ti(NP <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1)	[CPh <sub>3</sub> ] [B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	2039.8	18.7(5.5)	57(0.866)
10413	20	Me <sub>2</sub> Ti(NP <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1)	[NHMe <sub>2</sub> Ph] [B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	3407.4	29.7(7.0)	63(0.886)
10419	10	Me <sub>2</sub> Ti(NP <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1)	[NHMe <sub>2</sub> Ph] [B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	4672.1	60.0(5.6)	26.6
10409	20	Me <sub>2</sub> Ti(NP <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2784.9	25.0(4.4)	34.3(0.886)

## 【 0 0 6 4 】

注：

- ( 1 ) A 部、A . 7 節からの触媒。  
( 2 ) A 部、A . 5 節からの触媒。

## 【 0 0 6 5 】

## B . 2 連続溶液重合

下記に記載する重合実験は、全て連続溶液重合反応器で行なった。この方法は、全ての供給物流（溶媒、単量体及び触媒）及び生成物の除去が連続的である。全ての供給物流は、反応器へ入れる前に種々の吸収媒体と接触させて、当業者に知られているように、水、酸素及び極性物質等の触媒不活性化不純物を除去することにより精製した。全ての成分は、精製窒素雰囲気中で貯蔵し取扱った。

## 【 0 0 6 6 】

下の例は、全て 7 1 . 5 c c の容積を持つ反応器で行なった。各実験で反応器への供給体積は一定に保ち、従って反応器滞留時間も一定に保たれた。

## 【 0 0 6 7 】

触媒溶液をポンプにより反応器へ独立にお送り、活性化剤と触媒とを予め接触させることはしなかった。シクロヘキサン中での触媒、活性化剤、及びMAOの溶解度は低いので、溶液は精製キシレンを用いて調製された。触媒は、単量体の存在下で、室温で、その場で（重合反応器中で）活性化された。重合は 1 5 0 0 p s i の圧力でシクロヘキサン中で行われた。エチレンは、較正熱質量流量計により反応器へ供給し、反応溶媒に溶解してから重合反応器へ入れた。モノマー（例えば、1 - オクテン）を用いた場合、それをエチレンと予め混合した後、重合反応器へ入れた。これらの条件下でエチレンの転化は、触媒濃度、反応温度、及び触媒活性度等により制御される従属変数である。

## 【 0 0 6 8 】

内部反応器温度は、重合媒体中に入れた熱電対により監視し、必要な設定点 ± 0 . 5 に制御した。反応器の下流では反応圧力（ 1 5 0 0 p s i ）から大気圧へ圧力を減少した。次に凝縮溶媒中のスラリーとして固体重合体を回収し、蒸発により乾燥した後、分析した。

## 【 0 0 6 9 】

内部標準として用いたプロパンを参考にして、エチレン転化率を専用オンラインガスクロマトグラフにより決定した。反応器滞留時間、反応器中の触媒濃度、及びエチレン転化率に基づき平均重合速度定数を計算し、1 / ( m M 分 ) の単位で表す。

平均重合速度 ( $k_p$ ) =  
 $\{ Q / (100 - Q) \} \times (1 / [TM]) \times (1 / HUT)$

式中、

Qは、エチレン転化率(%)である。

[TM]は、mMで表した反応器中の触媒濃度である。

HUTは、反応器滞留時間(分)である。

【0070】

重合体分析

ASTM D-1238-82法に従い、メルトインデックス(MI)測定を行なった。

密度計によりプレス板上で重合体密度を測定した(ASTM D-1928-90)。

10

【0071】

例1

$[(^tBu)_3PN]_2TiMe_2$  (A部、A.7節からのもの)を、 $Ph_3CB(C_6F_5)_4$  (旭ガラス)と共に  $B/Ti = 1.00$  (モル/モル)として、 $9.3 \times 10^{-6}$ モル/lで反応器へ入れた。反応温度は160 で、エチレンを2.1g/分で連続的に反応器へ添加した。99.6%のエチレン転化率が観察された(表B.2参照)。

【0072】

例2

$[(^tBu)_3PN]_2TiMe_2$  (A部、A.7節からのもの)を、MAO [MMAO-7、アクゾ・ノベル(Akzo-Novel)]と共に  $Al/Ti = 50$  (モル/モル)として、 $9.3 \times 10^{-6}$ モル/lで反応器へ入れた。反応温度は160 で、エチレンを2.1g/分で連続的に反応器へ添加した。約10%のエチレン転化率が観察された(表B.2参照)。

20

【0073】

例3

$[(^tBu)_3PN]_2TiMe_2$  (A部、A.7節からのもの)を、 $Ph_3CB(C_6F_5)_4$  (旭ガラス)と共に  $B/Ti = 1.00$  (モル/モル)として、 $9.3 \times 10^{-6}$ モル/lで反応器へ入れた。反応温度は200 で、エチレンを3.8g/分で連続的に反応器へ添加した。90.1%のエチレン転化率が観察された(表B.2参照)。

【0074】

例4

$[(^tBu)_3PN]_2TiMe_2$  (A部、A.7節からのもの)を、 $Ph_3CB(C_6F_5)_4$  (旭ガラス)と共に  $B/Ti = 0.5$  (モル/モル)として、 $4.6 \times 10^{-6}$ モル/lで反応器へ入れた。反応温度は160 で、エチレンを2.1g/分で連続的に反応器へ添加した。更に1-オクテンも1.0ml/分で添加した。90.4%のエチレン転化率が観察された(表B.2参照)。

30

【0075】

例5

$[(^tBu)_3PN]_2TiMe_2$  (A部、A.7節からのもの)を、 $Ph_3CB(C_6F_5)_4$  (旭ガラス)と共に  $B/Ti = 0.5$  (モル/モル)として、 $4.6 \times 10^{-6}$ モル/lで反応器へ入れた。反応温度は160 で、エチレンを2.1g/分で連続的に反応器へ添加した。更に1-オクテンも3.0ml/分で添加した。88.0%のエチレン転化率が観察された(表B.2参照)。

40

【0076】

比較例A

$(C_5Me_5)_2ZrCl_2$  [ストレム(Strem)から購入]を、MMAO-3 (アクゾ・ノベル、 $Al/Ti = 400$ モル/モル)と共に  $37 \times 10^{-6}$ モル/lで反応器へ入れた。反応温度は140 で、エチレンを1.0g/分で連続的に反応器へ添加した。55.5%のエチレン転化率が観察された(表B.3参照)。

【0077】

比較例B

50

( $C_5Me_5$ )<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (ストレム) を、MMAO-3 (アクゾ・ノベル、Al/Ti = 400 モル/モル) と共に  $37 \times 10^{-6}$  モル/l で反応器へ入れた。反応温度は 160 で、エチレンを 1.0 g/分で連続的に反応器へ添加した。35.6% のエチレン転化率が観察された (表 B. 3 参照)。

【0078】

比較例 C

( $C_5Me_5$ )<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (ストレム) を、MMAO-3 (アクゾ・ノベル、Al/Ti = 400 モル/モル) と共に  $37 \times 10^{-6}$  モル/l で反応器へ入れた。反応温度は 160 で、エチレンを 2.1 g/分で連続的に反応器へ添加した。37.4% のエチレン転化率が観察された (表 B. 3 参照)。

【0079】

比較例 D

rac-Et(ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> [ワイトコ (Witco) から購入] を、MMAO-3 (アクゾ・ノベル、Al/Ti = 400 モル/モル) と共に  $37 \times 10^{-6}$  モル/l で反応器へ入れた。反応温度は 160 で、エチレンを 2.1 g/分で連続的に反応器へ添加した。94.6% のエチレン転化率が観察された (表 B. 3 参照)。

【0080】

比較例 E

rac-Et(ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (ワイトコ) を、MMAO-3 (アクゾ・ノベル、Al/Ti = 400 モル/モル) と共に  $37 \times 10^{-6}$  モル/l で反応器へ入れた。反応温度は 160 で、エチレンを 2.1 g/分、及び 1-オクテンを 3.25 ml/分で連続的に反応器へ添加した。94.8% のエチレン転化率が観察された (表 B. 3 参照)。

【0081】

表 B. 2

例	反応器への全流量 (ml/分)	触媒濃度 (m/l $\times 10^6$ )	エチレン転化率 (%)	計算重合速度 (kp) (1/mM $\times$ 分)	重合体密度 (g/cc)	重合体メルトインデックス	Mn $\times 10^{-3}$	Mw $\times 10^{-3}$
1	27.0	9.3	99.6	9444	-	-	-	-
2	27.0	9.3	10	4.5	-	-	-	-
3	27.0	9.3	90.1	372	0.957	3.03	25.8	51.21
4	27.0	4.6	90.4	767	0.917	24.9	19.8	38.4
5	27.0	4.6	88.0	560	0.895	445	-	-

【0082】

表B. 3

例	反応器への全流量 (ml/分)	触媒濃度 (m/1×10 <sup>6</sup> )	エチレン 転化率 (%)	計算重合 速度(kp) (1/mM×分)	重合体 密度 (g/cc)	重合体メ ルトイン デックス	Mn ×10 <sup>-3</sup>	Mw ×10 <sup>-3</sup>
A <sup>c</sup>	27.0	37.0	55.5	13	-	880	2.7	10.0
B <sup>c</sup>	27.0	37.0	35.6	6	-	-	1.8	7.5
C <sup>c</sup>	27.0	37.0	37.4	6	-	620	3.3	12.0
D <sup>c</sup>	27.0	37.0	94.6	179	-	1300	3.9	14.0
E <sup>c</sup>	27.0	37.0	94.8	186	0.925	非常に 高い	2.6	10.0

10

<sup>c</sup>比較例

【0083】

20

#### C部 気相重合

半バッチ式気相反応器を用いた触媒製造及び重合試験

下に記載する触媒製造は、合成のための典型的な技術及び空気感応性材料の取扱いを用いている。担体付触媒の製造では、標準シュレンク (Schlenk) 及び乾燥箱法を用いた。溶媒を無水物質として購入し、活性化アルミナ、分子篩、及びシリカ/アルミナ上の銅酸化物の組合せと接触させることにより処理し、酸素及び極性不純物を除去した。適当な場合には、担体付触媒の元素組成を、中性子活性化分析により測定し、±1% (重量基準) の精度で報告してある。

【0084】

担体付き触媒を、最初にシリカ担体にMAOを支持させ、次に触媒成分を付着させることにより製造した。

30

【0085】

下に記載する重合実験は、全て2.2リットルの全内部容積を持つ半バッチ式気相重合反応器を用いて行なった。別々にエチレン又はエチレン/ブテン混合物を含めた反応ガス混合物を、上に記載したように精製用媒体に通した後、較正熱質量流量計を用いて連続的やり方で反応器へ計量して入れた。予め定められた質量の触媒試料を、触媒活性化剤のような薬品とその触媒とを前以て接触させることなく、不活性ガスの流れの中で反応器へ添加した。既に付随的不純物を除去するため反応器へ入れておいた金属アルキル錯体を用いて単量体の存在下で触媒を反応温度でその場で (in situ) (重合反応器中で) 活性化した。触媒分散剤として、高度に無水にした精製塩化ナトリウムを用いた。

40

【0086】

重合媒体中の熱電対により反応器内部温度を監視し、必要な設定点±1.0に制御することができた。重合実験の時間は1時間であった。重合実験の完了に続き、重合体を塩化ナトリウムから分離し、収率を決定した。

【0087】

表Cは、担体付触媒のAl/遷移金属比、重合体収率、重合体の性質に関するデータを例示している。

【0088】

表C

錯体	錯体 mM	担体*	触媒 mg	収量 g	gPe/g 金属	gPe/g 触媒	Al/M 比
$[N=P('Bu)_3]_2TiCl_2$	28mg (0.0508mM)	0.5	55	0.5	1898	9.1	91.20

10

## 【0089】

- 注： 1．担体は、MAOで処理したシリカ（ウイトコから購入）。  
 2．エチレン・ブテン共重合体（Co）4モル%1-ブテン。  
 3．Pe = ポリエチレン。  
 4．A部、A.6節からの触媒。

## 【0090】

工業的用途

本発明の錯体は、オレフィン、特にエチレンを重合するための触媒系の成分として用いるのに非常に適している。本発明の錯体を用いて製造したポリエチレンは、例えば、膜、押し出し部品及びプロファイル、及び成形プラスチック商品の製造に有用である。

20



## フロントページの続き

- (72)発明者 ブラウン、スチーブン、ジョン  
カナダ国 アルバータ、カルガリー、マウント スパロウフォーク プレース エヌイー 157
- (72)発明者 ガオ、サイアオリアン  
カナダ国 アルバータ、カルガリー、バーモア プレース エヌダブリュ 6
- (72)発明者 ハリソン、ダーリル、ジー  
カナダ国 アルバータ、カルガリー、オークリッジ ウェイ エヌダブリュ 619
- (72)発明者 マッキイ、イーアン  
カナダ国 アルバータ、カルガリー、キャッスルグレン ロード エヌイー 96
- (72)発明者 コッホ、リンダ  
カナダ国 アルバータ、カルガリー、サンダラック ウェイ エヌダブリュ 140
- (72)発明者 ワン、クインヤン  
カナダ国 アルバータ、カルガリー、ハーベスト グレン ウェイ エヌイー 89
- (72)発明者 スー、ウェイ  
カナダ国 アルバータ、カルガリー、マッキッド ロード エヌイー 1227
- (72)発明者 スペンス、ラバート、エドワード、フォン、ヘイケン  
カナダ国 アルバータ、カルガリー、401 - 11 ストリート エヌダブリュ
- (72)発明者 スチーブン、ダグラス、ダブリュ  
カナダ国 オンタリオ、ラサール、アーガス ストリート 1635

審査官 鈴木 亨

- (56)参考文献 特開平11-071420(JP,A)  
特開平10-338706(JP,A)  
特表2002-502894(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 7/00- 7/30  
C07F 9/00- 19/00  
C08C 19/00- 19/44  
C08F 4/60- 4/70  
C08F 6/00-246/00  
C08F301/00  
CAplus/REGISTRY(STN)