

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4522702号  
(P4522702)

(45) 発行日 平成22年8月11日(2010.8.11)

(24) 登録日 平成22年6月4日(2010.6.4)

(51) Int. Cl. F 1  
**CO8F 4/6592 (2006.01)** CO8F 4/6592  
**CO8F 10/00 (2006.01)** CO8F 10/00 510

請求項の数 14 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2003-540219 (P2003-540219)	(73) 特許権者	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14年9月28日 (2002.9.28)		アメリカ合衆国77056テキサス州ヒューストン、スイート1950、サンフェリーペ5555
(65) 公表番号	特表2005-507961 (P2005-507961A)	(74) 代理人	100067817 弁理士 倉内 基弘
(43) 公表日	平成17年3月24日 (2005.3.24)	(72) 発明者	ドナ ジーン クラウザー アメリカ合衆国 77586 テキサス、シーブルック、モス コート 2725
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/031049	(72) 発明者	チンタイ ルー アメリカ合衆国 77062 テキサス、ヒューストン、レッドウッド ベンド トレイル 14938
(87) 国際公開番号	W02003/037938		
(87) 国際公開日	平成15年5月8日 (2003.5.8)		
審査請求日	平成16年4月28日 (2004.4.28)		
審判番号	不服2007-20391 (P2007-20391/J1)		
審判請求日	平成19年7月23日 (2007.7.23)		
(31) 優先権主張番号	10/000,665		
(32) 優先日	平成13年10月31日 (2001.10.31)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタロセン触媒オレフィン共重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重合条件下で、エチレン及び1種以上のオレフィン共単量体を、活性剤と第4族金属原子が2種のシクロペンタジエニル配位子に結合してなるメタロセン触媒先駆体化合物とを含む触媒系と接触させることを含む重合体の重合方法において、該2種の配位子が架橋性基を介して互いに架橋し、一方の第1配位子が2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル配位子であり、他方の第2配位子が非置換のシクロペンタジエニル配位子であり、該架橋性基がジメチルシリル基、1,1-シラシクロペンタジイル基及びジエチルゲルミル基よりなる群から選択される、重合方法。

【請求項2】

架橋性基がジエチルゲルミル基である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

第4族金属原子が、水素、ハロゲン、アミノ、アルキル、アルコキシ、アリール、アリーロキシ、アルケニル、アリールアルキル、アルキルアリール、アリールアルケニル基及びそれらの2種以上の組み合わせよりなる群から選択される少なくとも1個の陰イオン性離脱基にも結合している、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

活性剤がアルモキサンである請求項1に記載の方法。

【請求項5】

少なくとも1種のオレフィン共単量体が3~12個の炭素原子を有するオレフィンから

なる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

エチレン及び 1 - ヘキセンを、( a ) 2 , 3 , 5 - トリメチルシクロペンタジエニル配位子を非置換のシクロペンタジエニル配位子上にジメチルシリル基、1 , 1 - シラシクロペンタジイル基及びジエチルゲルミル基よりなる群から選択される架橋基を介して架橋してなるジルコニウム化合物と ( b ) メチルアルモキサンの生成物を含む触媒組成物と接触させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記方法が気相又はスラリー相重合プロセスに適用される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

重合体が少なくとも  $0.900 \text{ g/cm}^3$  の密度を有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

重合体の溶融強度が  $6.0 \text{ cN}$  以上に保持される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

重合体の溶融強度が  $8.0 \text{ cN}$  以上に保持される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

エチレン及び 1 - ヘキセンと触媒系とを接触させ、活性剤がメチルアルモキサンを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

重合体が 20 以上のメルトインデックス比を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

重合体が 3 ~ 10 の分子量分布を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

重合体が 0.01 以上のメルトインデックスを有する、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、架橋されたメタロセンをベースとする触媒を使用して製造されたオレフィン共重合体、好ましくはエチレン共重合体の溶融（粘弾性）特性を調節するための方法に関する。特に、本発明は、溶融強度を改善（最適化）させ且つエチレンを主体とするポリオレフィンのメルトインデックス比（MIR）を制御するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

オレフィンの重合のためにメタロセンをベースとする触媒を使用することは周知である。様々なメタロセン触媒の先駆体化合物はポリオレフィンを製造する際に非常に有用であり、比較的均質な共重合体を良好な重合速度で生じさせることが示されている。従来のチーグラ・ナッタ触媒組成物とは異なり、メタロセンをベースとする触媒組成物は、1個又はほんの数個の重合部位を含有し、それによってこのものが完成重合体の特性をぴったりと適合させるのを可能にさせる。しかしながら、いかにしてメタロセン触媒の先駆体化合物の個々の構造的特徴がそれによって製造された重合体の特性に影響を及ぼすのかは、

【0003】

米国特許第 6034192 号は、例えば、高い溶融強度を有するエチレン重合体を製造するために、二塩化ジエチルゲルマニウム（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）ジルコニウムのようなゲルマニウム架橋メタロセンを開示している。PCT 公開第 WO99/41294 号は、置換されていないシクロペンタジエニル配位子及び多数置換されたシクロペンタジエニル配位子を有する架橋ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウム化合物から製造された触媒化合物でエチレン共重合体を製造するための溶液重合法に関するものである。この方法は、高い触媒活性、高い共単量体の取り込み率及び高いジエン単量体の転化率を示し、しかもエチレンを主体とするエラストマーの特性

10

20

30

40

50

にとって特に好適であることが述べられている。

【0004】

さらに、1999年5月6日に出願された係属中の米国特許出願第09/306142号は、環状架橋メタロセン触媒系、重合方法におけるそれらの使用及びそれから製造された生成物を開示している。2001年9月18日に出願された係属中の米国特許出願第09/955507号（これは、1999年12月12日に出願された継続米国特許出願第09/4518058号である）は、環状ゲルマニウム架橋メタロセン触媒系を開示している。

【特許文献1】米国特許第6034192号明細書

【特許文献2】国際公開第99/41294号パンフレット

【特許文献3】米国特許出願公開第09/955507号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、重合条件下で、オレフィン、好ましくはエチレン及び1種以上のオレフィン共単量体を、活性剤と、架橋基によって結合した2種のシクロペンタジエニル配位子であって少なくとも3個の $C_1 \sim C_2$ アルキル置換基の総数を有するものに金属原子が結合してなるメタロセン触媒の先駆体化合物とを含む触媒系と接触させることによって得ることができる重合体の溶融強度を改善させる方法に関する。好ましい具体例では、2, 3, 5-トリ( $C_1 \sim C_2$ アルキル)シクロペンタジエニル配位子を含むメタロセン触媒化合物がこのような配位子を含まない化合物と比較するとき増大した溶融強度を有する重合体を与えることが明らかになった。

【0006】

また、本発明は、重合条件下で、オレフィン、好ましくはエチレン、及び1種以上のオレフィン共単量体を、活性剤と3~8個の $C_1 \sim C_2$ アルキル置換基の総数を有する2種の架橋シクロペンタジエニル配位子を含むメタロセン触媒の先駆体化合物とを含む触媒系と接触させることによって得ることができる重合体のMIR ( $I_{21} / I_2$ )を制御する方法に関するものでもある。このような触媒系で製造された重合体のMIRは、該 $C_1 \sim C_2$ アルキル置換基の総数を減らすことによって増大することが明らかになった。逆に言えば、MIRは、該 $C_1 \sim C_2$ アルキル置換基の総数を増やすことによって低下する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

緒言

本発明は、メタロセンで触媒されたエチレンを主体とするポリオレフィンのある種の溶融特性、特に溶融強度及びMIRの制御及び調節方法を提供する。溶融強度及びMIRは、これらのポリオレフィンが例えばインフレーションフィルムのような物品に作られるときにこれらの挙動に影響を及ぼす特性である。意外にも、これらの特性の両方は、架橋性部分によって結合した2種のシクロペンタジエニル配位子を有するメタロセン触媒先駆体化合物を使用し且つこれらのシクロペンタジエニル配位子上の（低級アルキル）置換基の数をそれぞれ変更及び選択することによって、それぞれ最適化及び制御できることが分かった。

【0008】

本願明細書の目的のために、用語「触媒」とは、活性剤と結合したときにオレフィンを重合させる金属化合物をいう。用語「活性剤」は、用語「助触媒」と区別なく使用され、そして用語「触媒系」とは、触媒、活性剤及び随意としての担体材料の混合物をいう。さらに、特に注記しないかぎり、全てのパーセンテージ、部、比率などは、重量に従う。また、特に注記しないかぎり、ある種の化合物又は成分（例えば、本発明の方法で使用される触媒先駆体化合物）に対する言及には、その化合物又は成分それ自体、その個々の立体異性体のいずれ（例えば、ラセミ及びメソ）及びそれらの任意の混合物、並びに化合物の混合物のようなその他の化合物又は成分との任意の組み合わせが含まれる。

10

20

30

40

50

## 【0009】

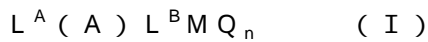
さらに、量、濃度又はその他の値若しくはパラメーターが上限の好ましい値及び下限の好ましい値のリストとして与えられるときに、これは、範囲が別々に開示されるかどうかにかかわらず、上限の好ましい値及び下限の好ましい値の任意の一組から形成される全ての範囲を具体的に開示するものと理解されたい。さらに、具体的なパラメーターについて与えられる任意の2つ以上の範囲のうち上限値及び下限値は、第1範囲の下限値を第2範囲の上限値と組み合わせることによって、またその逆によって形成される範囲をも開示するものと理解されたい。

## 【0010】

## 架橋されたメタロセンをベースとする触媒化合物

10

本発明の方法では、使用されるメタロセン触媒化合物は、少なくとも1個の陰イオン性離脱基に結合し、また架橋性基を介して互いに結合する2種のシクロペンタジエニル配位子にも結合する金属原子を含有する。一つの具体例では、使用されるメタロセンは、次式 I :



によって表される。

## 【0011】

式 I において、M は、金属原子、好ましくは、第3族～12族の金属又は周期律表の元素のうちランタニド若しくはアクチニド系列から選択される原子であり、好ましくは、M は第4、5又は6族の遷移金属であり、さらに好ましくは、M は第4族遷移金属である。好ましい具体例では、M はジルコニウム、ハフニウム又はチタンであり、最も好ましくは、M はジルコニウムである。

20

## 【0012】

$L^A$  及び  $L^B$  は、M に結合するシクロペンタジエニル配位子である。

## 【0013】

独立して、それぞれの  $L^A$  及び  $L^B$  は非置換であり又は  $C_1 \sim C_2$  アルキル置換基、例えばメチル及びエチル基の組み合わせで随意に置換されている。存在するならば、シクロペンタジエニル配位子上の  $C_1 \sim C_2$  アルキル置換基は、置換されたメチル及び/又はエチル基であることができる。これらの基が置換されている場合には、これらのものは、好ましくは、ハロゲン化、例えば弗素化及び/又は塩素化されている。このような基の例示は、フルオルメチル、トリフルオルメチル、クロルメチル、トリクロルメチル及びペルフルオルエチルであるが、これらに限定されない。好ましい具体例では、 $C_1 \sim C_2$  アルキル置換基は置換されていない。最も好ましい具体例では、 $C_1 \sim C_2$  アルキル基は、 $CH_3$  基である。2個以上の  $C_1 \sim C_2$  アルキル置換基が同一又は異なる環上に存在する場合には、これらのものは同種でも異種でもよいが、同種であることが好ましい。さらに好ましくは、全ての  $C_1 \sim C_2$  アルキル置換基が  $CH_3$  基である。

30

## 【0014】

一具体例では、単一の置換基がシクロペンタジエニル環上の2又は3の位置のいずれかに存在し得る。さらに、2個以上の置換基が同一のシクロペンタジエニル環上に存在する場合には、これらのものは、互いに且つ架橋性基 A に対して任意の位置に存在し得る。従って、ポリ( $C_1 \sim C_2$  アルキル)置換シクロペンタジエニル配位子は、2, 3 -、2, 4 -、3, 4 - 及び 2, 5 - の2置換、2, 3, 4 - 及び 2, 3, 5 - の3置換並びに4置換であることができる。好ましい具体例では、2, 3, 5 - トリ( $C_1 \sim C_2$  アルキル)シクロペンタジエニル配位子は、重合体の溶融強度を改善(最適化)させるべき場合に存在する。

40

## 【0015】

それぞれの Q は、独立して、M に結合する離脱基である。それぞれの Q は、同種又は異種であることができる。例として、この離脱基は、結合を介して金属に結合するモノ陰イオン性の不安定な配位子であることができるが、これに限定されない。Q の例としては、アミン、ホスフィン、エーテル、カルボキシレート、ジエン、ヒドロカルビル基、ヒド

50

リド、ハロゲン及びこれらの2種以上の組み合わせのような弱塩基が挙げられる。一具体例では、それぞれのQは、独立して、水素、ハロゲン、アミノ、アルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、アルケニル、アリールアルキル、アルキルアリール及びアリールアルケニル基である。別の具体例では、それぞれのQは、独立して、水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{20}$ のヒドロカルビル基、ジエン又は窒素、燐若しくは酸素原子を介してMに結合する基である。好ましい具体例では、それぞれのQは、塩素及び $C_1 \sim C_4$ アルキル基から選択される。

## 【0016】

別の具体例では、2種のQ基が互いに結合してアルケニル基又はメタロシクロペンテンの形で金属に配位される共役ジエン配位子を形成することができ、或いは、2種の追加の配位子が結合して金属原子と錯体を形成する共役ジエンになることができる。

10

## 【0017】

好ましい具体例では、それぞれのQは、独立して、ハロゲン、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基（例えば、メチル及びエチル）、 $C_6 \sim C_{10}$ アリール基（例えばフェニル）、 $C_7 \sim C_{12}$ アリールアルキル基（例えばベンジル）及び $C_7 \sim C_{12}$ アルキルアリール基（例えばトリル）である。

## 【0018】

Mの酸化状態によって、nの値は、上記の式Iが中性メタロセン触媒化合物を表すように、0、1又は2である。

## 【0019】

Aは、 $L^A$ 及び $L^B$ に結合する架橋性基である。架橋性基Aの例として、炭素、酸素、窒素、珪素、アルミニウム、硼素、ゲルマニウム及び錫原子又はそれらの2種以上の組み合わせ（これらに限定されない）のような、しばしば2価部分とよばれる少なくとも1個の第13族～16族の原子を含有する基が挙げられるが、これに限定されない。好ましくは、架橋性基Aは、炭素、珪素又はゲルマニウム原子を含有する。より好ましくは、架橋性基Aは、少なくとも1個の珪素原子又は少なくとも1個の炭素原子を含有する。

20

## 【0020】

一具体例では、架橋性基Aとしては、炭素、珪素、ゲルマニウム及び錫のような少なくとも1個の第14族原子、好ましくは炭素、珪素又はゲルマニウム、最も好ましくは珪素又はゲルマニウムの少なくとも1個を含む基が挙げられる。例えば、第13族及び第15族～17族元素のような1個以上のその他の水素でない原子もこの架橋基中に存在でき、これらの例としては、B、N、P、O、S、F及びClが挙げられる。

30

## 【0021】

別の具体例では、架橋性基Aは、 $R_2C$ 、 $R_2C-CR_2$ 、 $R_2Si$ 、 $R_2Ge$ 、 $R_3Si(R)Si$ 、 $R_3Si(R)C$ 、 $R_3Si(R)Ge$ 及び $R_3Ge(R)C$ によって表され、ここで、基Rは、独立して、ヒドリド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、2置換の硼素、2置換のプニクトゲン（例えばN又はP）、置換カルコゲン（例えばO又はS）及びハロゲンから選択される。架橋性基Aの例示としては、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、トリフルオルメチルブチルシリル、ビス(トリフルオルメチル)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がGe又はC原子によって置換されたこれらの相当する部分が挙げられるが、これらに限定されない。

40

## 【0022】

本発明の目的のために好ましい架橋性基Aとしては、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。

## 【0023】

50

別の具体例では、架橋性基 A は、例えば、4 ~ 10 員環、好ましくは 5 ~ 7 員環からなる環式であることもできる。これらの環の構成員は、上記の元素から、好ましくは B、C、Si、Ge、N 及び O のうち 1 種以上から選択できる。架橋性部分として又はその一部分として存在できる環構造の例は、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及び 1 又は 2 個の炭素原子（好ましくは 1 個の炭素原子）が Si、Ge、N 及び O のうち少なくとも 1 個、特に Si 及び Ge によって置換されたこれらに相当する環であるが、これらに限定されない。

#### 【0024】

環状の架橋性基 A は、飽和されていても飽和されていなくてもよく、及び / 又は 1 個以上の置換基を保有していてもよく、及び / 又は 1 個以上の他の環構造に縮合していてもよい。存在するならば、この 1 個以上の置換基は、好ましくは、ヒドロカルビル（例えば、メチルのようなアルキル）及びハロゲン（例えば、F、Cl）から選択される。上記の環状架橋性部分が随意に縮合できる 1 個以上の環構造は、飽和していても飽和していなくてもよく、そして、好ましくは、シクロペンチル、シクロヘキシル及びフェニルのような 4 ~ 10 員、さらに好ましくは 5、6 又は 7 員の環（好ましくは、C、N、O 及び S から選択される）を有するものから選択される。さらに、これらの環構造は、これら自体が（例えばナフチル基の場合におけるように）縮合していてもよい。さらに、これらの（随意として縮合した）環構造は、1 個以上の置換基を有することができる。これらの置換基の例示は、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が、これらに限定されない。

#### 【0025】

一具体例では、重合体の溶融強度を本発明に従って改善させるべきときに、式 I の  $L^A$  又は  $L^B$  の一方は 3 置換の、好ましくは 2, 3, 5 - の 3 置換の ( $C_1 \sim C_2$  アルキル) シクロペンタジエニル基であり、そして  $L^A$  又は  $L^B$  の他方は 0、1、2 又は 3 個の  $C_1 \sim C_2$  アルキル置換基を含むシクロペンタジエニル基である。好ましくは、この  $L^A$  又は  $L^B$  の他方は、2 個以下の  $C_1 \sim C_2$  アルキル基、好ましくはメチル基を含有し、より好ましくは、1 個以下の  $C_1 \sim C_2$  アルキル基を含む。最も好ましくは、この  $L^A$  又は  $L^B$  の他方は、非置換のシクロペンタジエニル基である。

#### 【0026】

溶融強度を改善させる方法の別の具体例では、式 I の  $L^A$  及び  $L^B$  は、少なくとも 3 個の  $C_1 \sim C_2$  アルキル置換基の総数を有するシクロペンタジエニル配位子である。

#### 【0027】

別の具体例では、式 I において、M は第 4 族の金属、好ましくはジルコニウムであり、 $L^A$  は 2, 3, 5 - トリメチルシクロペンタジエニル基であり、 $L^B$  は非置換のシクロペンタジエニル基又はモノメチルシクロペンタジエニル基であり、そして A は、式： $A'R^1R^2$ （式中、A' は Si 又は Ge であり、 $R^1$  及び  $R^2$  は、独立して、 $C_1 \sim C_{20}$  ヒドロカルビル基から選択される）である。別の具体例では、 $R^1$  及び  $R^2$  は、A と共に 4 ~ 10 員環を形成し得る。好ましい具体例では、 $R^1$  及び  $R^2$  は、同一の  $C_1 \sim C_6$  アルキル又は  $C_6 \sim C_{14}$  アリール基である。一具体例では、A はジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) シリル又はジ ( $C_1 \sim C_4$  アルキル) ゲルミル基である。

#### 【0028】

一具体例では、ある重合体の MIR を本発明に従って制御すべき場合に、式 I において  $L^A$  及び  $L^B$  に結合する  $C_1 \sim C_2$  アルキル（例えばメチル）基の数が最大（即ち 8 個）であるメタロセン化合物を主体とする触媒組成物は、通常、一連の同族の触媒（即ち、同一の金属 M、同一の架橋性基 A 及び同一の離脱基 Q を有するもの）によって得ることができる最も低い MIR を与える。逆に言えば、最も高い MIR は、通常、特にシクロペンタジエニル環  $L^A$  又は  $L^B$  の一つが非置換である場合に、 $L^A$  及び / 又は  $L^B$  に結合する  $C_1 \sim C_2$  アルキル基の最も少ない数（即ち 3 個）を有する所定のシリーズの触媒先駆体化合物によって得ることができる。 $L^A$  及び  $L^B$  に結合する 7、6、5 又は 4 個の  $C_1 \sim C_2$  アルキル基の総数を有するメタロセン触媒先駆体化合物は、中間の MIR 値を与え、これは所定の一連

10

20

30

40

50

のメタロセン触媒先駆体化合物の範囲内のより低いM I Rに相当する、より大きい総数である。さらに、S i含有架橋性部分を含むメタロセン化合物は、通常、S i原子がG e原子で置換されたその相当物よりも低いM I R（及びそれよりも低い溶融強度も）を与える。

【0029】

M I Rを制御するための本方法の別の具体例では、触媒系は、3～8個のC<sub>1</sub>～C<sub>2</sub>アルキル置換基の総数を有する2種の架橋シクロペンタジエニル配位子を含むメタロセン触媒先駆体化合物を含む。この方法によれば、重合体のM I Rは、L<sup>A</sup>及びL<sup>B</sup>に結合するC<sub>1</sub>～C<sub>2</sub>アルキル置換基の総数を減らすことによって増大する。逆に言えば、M I Rは、L<sup>A</sup>及びL<sup>B</sup>に結合する該C<sub>1</sub>～C<sub>2</sub>アルキル置換基の総数を増やすことによって低下する。

10

【0030】

この方法の別の具体例では、メタロセン化合物は、第4族金属、好ましくはジルコニウムを含有し、L<sup>A</sup>及び/又はL<sup>B</sup>に結合するC<sub>1</sub>～C<sub>2</sub>アルキル置換基の全てはメチル基であり、そしてAはS i又はG eを含有する。

【0031】

この方法の別の具体例では、式Iの架橋性基Aは、式： $-A'R^1R^2$ （式中、A'はS i又はG eであり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、独立して、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>のヒドロカルビル基から選択される）で表される。別法では、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、Aと共に4員環～10員環を形成できる。別の具体例では、Aはジ（C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル）シリル又はジ（C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル）ゲルミル基である。好ましくは、Aはジメチルシリル又はジメチルゲルミル基であり、それぞれのQは、独立して、ハロゲン及び/又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基である。

20

【0032】

本願の目的のために、特に記載しないかぎり、次の用語は以下に示す意味を有する。

【0033】

用語「アルキル」とは、直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基をいう。このような基の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソアミル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、オクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられるが、これらに限定されない。環状アルキル基は、1個以上の直鎖、分岐鎖アルキル、環状アルキル基（シクロヘキシルのような）で置換されていてよい。逆に言えば、直鎖及び分岐鎖アルキル基は、1個以上の環状アルキル基で置換されていてよい（即ち、これらは、シクロヘキシルメチルなどのようなシクロアルキルアルキル基であることができる）。さらに、特に記載しないかぎり、上記のアルキル基は、好ましくは1個以上の基で置換されていてよく、これは、独立して、ハロゲン（例えば、F、Cl、Br）、アルコキシ（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど）、ヒドロキシ、アミノ、モノアルキルアミノ（例えば、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノなど）、ジアルキルアミノ（例えば、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、ピペリジノなど）及びトリヒドロカルビルシリル（例えば、トリメチルシリル、トリフェニルシリルなど）から選択される。特に記載しないかぎり、上記の用語「アルキル」の定義は、1種以上のアルキル基を含む基にも当てはまる。

30

40

【0034】

用語「アルケニル」とは、1個以上の2重又は3重結合を有する上に定義されるようなアルキル基をいう。アルケニル基の例としては、エテニル、プロペニル、アリル、ブテニル、プロパルギル、1,4-ブタジエニル、イソプロペニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクテニル、シクロペンタジエニル、シクロヘキサジエニル、シクロオクタジエニルなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0035】

用語「アルコキシ」とは、アルキルエーテル基（ここで、用語「アルキル」は上に定義されるようなものである）をいう。好適なアルキルエーテル基の例としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、s-ブトキ

50

シ、*t*-ブトキシ、トリフルオルメトキシなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0036】

用語「アリール」とは、芳香族基であって、随意として環中に2個以上（例えば、2又は3個）のヘテロ原子（好ましくは、N、O及びS並びにそれらの組み合わせから選択される）を含有し、及び/又は、1個以上の同種又は異種の置換基、例えば、アルコキシ、アリール、ハロゲン、ヒドロキシ、アミノ、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、ニトロ、トリヒドロカルビルシリル、アルキル-CO、アルキルスルホニル、アルキル-OCOなどを保持するもの、例えば、フェニル、ナフチル、アズレニル、フェナントリル又はアントラセニル基などをいう。アリール基の例示は、フェニル、ナフチル、フルオレニル、クロルフェニル、ジクロルフェニル、フルオルフェニル、ベルフルオルフェニル、ヒドロキシフェニル、アニシル、ピフェニル、ニトロフェニル、アセチルフェニル、アミノフェニル、ピリジル、ピリダジル、キノリルなどであるが、これらに限定されない。ここで、アリール基について炭素数を示すときには、環のヘテロ原子は炭素原子とみなす。特に記載しないかぎり、上記の用語「アリール」の定義は、1個以上のアリール基を含む基にも当てはまる。例えば、用語「アリールオキシ」とは、用語「アリール」が上に定義されるようなものであるアリールエーテル基を意味する。

10

【0037】

用語「アルキルアリール」及び「アリールアルキル」とは、上に定義されるようなアルキル基及びアリール基から構成される基をいう。その例示は、トリル、キシリル（アルキルアリール）、ベンジル及びフェネチル（アリールアルキル）であるが、これらに限定されない。

20

【0038】

用語「ヒドロカルビル」には、上に定義されるようなアルキル、アルケニル、アリール、アリールアルキル及びアルキルアリール基が含まれる。好ましいヒドロカルビル基は、1~20個、好ましくは1~10個、最も好ましくは1~6個の炭素原子を含む。例示として、メチル、エチル、プロピル及びフェニルが挙げられるが、これらに限定されない。

【0039】

用語「ハロゲン」とは、弗素、塩素、臭素及び沃素をいう。

【0040】

触媒先駆体化合物のための活性剤及び活性化方法

30

本発明の方法で使用するための触媒先駆体化合物は、典型的には、例えば、オレフィンに配位し、挿入し且つ重合させる空いた配位部位を有する化合物を生じさせるように様々な方法で活性化される。本明細書及び添付した請求の範囲の目的のために、用語「活性剤」とは、上記の触媒先駆体化合物の任意の1種を、中性の触媒先駆体化合物を触媒活性のある触媒化合物、例えば陽イオンに変換させることによって活性化させることができる任意の化合物であると定義される。活性剤の例としては、アルモキサン、アルキルアルミニウム、イオン化性活性剤が挙げられ、これらは中性又はイオン性であってよく、また慣用型の活性剤であってもよい。

【0041】

A. アルモキサン及びアルキルアルミニウム活性剤

40

一つの側面では、アルモキサンが本発明の方法に使用するための触媒組成物における活性剤（助触媒）として使用される。アルモキサンは、一般には、 $-Al(R)-O-$ サブユニット（一般には6~40）（ここで、Rはアルキル基である）を含有するオリゴマー、環式又は非環式の化合物である。アルモキサンの例示としては、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が、これらに限定されない。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製造できる。MMAOは、トリメチルアルミニウム及びそれよりも高級のトリイソブチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウム化合物の加水分解によって製造できる。MMAOは、一般に、MAOよりも脂肪族溶媒に可溶であり且つ貯蔵中に安定である。アルモキサンを製造するための様々な方法が

50



存在し、その例が米国特許第4665208号、同4952540号、同5091352号、同5206199号、同5204419号、同4874734号、同4924018号、同4908463号、同4968827号、同5308815号、同5329032号、同5248801号、同5235081号、同5157137号、同5103031号、同5391793号、同5391529号、同5693838号、同5731253号、同5731451号、同5744656号、同5847177号、同5854166号、同5856256号及び同5939346号並びに欧州特許出願第EP-A-0561476号、同EP-B1-0279586号、同EP-A-0594218号及び同EP-B1-0586665号並びにPCT公開第WO94/10180号及び同WO99/15534号に記載されている。好適なアルモキサンの別の例は、変性メチルアルモキサン(MMAO)活性剤の3A型(米国特許第5041584号に記載された、商品名「Modified Methylalumoxane type 3A」の下にアクゾケミカルズ社から商業的に入手できる)である。

10

## 【0042】

本発明の方法で使用するための触媒先駆体化合物用の活性剤として使用できるアルキルアルミニウム化合物の例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウムなどが挙げられるが、これらに限定されない。

## 【0043】

活性剤がアルミニウム化合物であるときには、触媒先駆体化合物中のAl対金属Mの比は、通常、少なくとも2:1、好ましくは少なくとも10:1、最も好ましくは少なくとも50:1である。一方では、Al:Mの比は、通常10000:1以下、好ましくは10000:1以下、最も好ましくは2000:1以下である。

20

## 【0044】

B. イオン化性活性剤

また、例えば、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)硼素、トリペルフルオルフェニル硼素のメタロイド先駆物質又はトリスペルフルオルナフチル硼素のメタロイド先駆物質、ポリハロゲン化ヘテロボラン陰イオン(例えば、WO98/43983号参照)、硼酸(例えば、米国特許第5942459号参照)及びそれらの2種以上の混合物のような中性又はイオン性のイオン化性又は化学量論活性剤を使用することも本発明の範囲内にある。また、中性又はイオン性活性剤を単独で使用する、或いはアルモキサン又は変性アルモキサン活性剤と併用することも本発明の範囲内にある。

30

## 【0045】

中性化学量論活性剤の例としては、3置換硼素、テルル、アルミニウム、ガリウム、インジウム及びこれらの2種以上の混合物が挙げられるが、これらに限定されない。この3個の置換基は、それぞれ独立して、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、アルコキシ及びハライド基から選択できる。好ましくは、この3個の基は、独立して、ハロゲン、単環又は多環式(ハロ置換を含めて)アリール、アルキル、アルコキシ及びアルケニル基並びにそれらの2種以上の組み合わせから選択される。好ましいものは、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ケニル基、1~20個の炭素原子を有するアルコキシ基、6~20個の炭素原子を有するアリール基(置換アリール基を含めて)である。より好ましくは、この3個の基は、独立して、1~4個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル及びナフチル基から選択される。さらに好ましくは、この3個の基は、ハロゲン化、好ましくは弗素化アリール基である。最も好ましくは、中性化学量論活性剤は、トリスペルフルオルフェニル硼素又はトリスペルフルオルナフチル硼素である。

40

## 【0046】

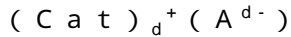
イオン性化学量論活性剤化合物は、活性なプロトン又はこのイオン化性化合物の残りのイオンと会合するがそれに配位せず若しくは単に緩く配位するにすぎないいくつかの他の

50

陽イオンを含有し得る。このような化合物は、欧州特許出願公開第 E P - A - 0 5 7 0 9 8 2 号、同 E P - A - 0 5 2 0 7 3 2 号、同 E P - A - 0 4 9 5 3 7 5 号、E P - B 1 - 0 5 0 0 9 4 4 号、同 E P - A - 0 2 7 7 0 0 3 号及び同 E P - A - 0 2 7 7 0 0 4 号並びに米国特許第 5 1 5 3 1 5 7 号、同 5 1 9 8 4 0 1 号、同 5 0 6 6 7 4 1 号、同 5 2 0 6 1 9 7 号、同 5 2 4 1 0 2 5 号、同 5 3 8 4 2 9 9 号及び同 5 5 0 2 1 2 4 号並びに 1 9 9 4 年 8 月 3 日に出願された係属する米国特許出願第 0 8 / 2 8 5 3 8 0 号に記載されている。

【 0 0 4 7 】

好ましい具体例では、化学量論活性剤は、陽イオン及び陰イオン成分を含み且つ次式：



10

(式中、

L は中性のルイス塩基であり、

H はハロゲンであり、

(C a t)<sup>+</sup> はブレンステッド酸であり

A<sup>d-</sup> は電荷 d - を有する非配位性陰イオンであり、

d は 1 ~ 3 の整数である)

で表すことができる。

【 0 0 4 8 】

陽イオン成分 (C a t)<sub>d</sub><sup>+</sup> は、触媒先駆体化合物からアルキル又はアリアル基のような部分をプロトン化し又は引き抜いて陽イオン性の遷移金属種を生じさせることのできるプロトン又はプロトン化されたルイス塩基又は還元性のルイス酸のようなブレンステッド酸を包含し得る。

20

【 0 0 4 9 】

活性化用の陽イオン (C a t)<sub>d</sub><sup>+</sup> は、触媒先駆体化合物にプロトンを与えて遷移金属陽イオンを生じさせることのできるブレンステッド酸であることができ、アンモニウム、オキシニウム、ホスホニウム、シリリウム種及びそれらの 2 種以上の混合物、好ましくは、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、N - メチルアニリン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N, N - ジメチルアニリン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p - ブロム - N, N - ジメチルアニリン及び p - ニトロ - N, N - ジメチルアニリンから誘導されるアンモニウム種、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン及びジフェニルホスフィンから誘導されるホスホニウム種、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン及びジオキサンのようなエーテルから誘導されるオキシニウム種、ジエチルチオエーテル及びテトラヒドロチオフェンのようなチオエーテルから誘導されるスルホニウム種並びにこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。最も好ましくは、(C a t)<sub>d</sub><sup>+</sup> はトリフェニルカルボニウムである。

30

【 0 0 5 0 】

陰イオン成分 A<sup>d-</sup> としては、式：[M<sup>k+</sup>Q<sub>n</sub>]<sup>d-</sup> (式中、k は 1 ~ 3 の整数であり、n は 2 ~ 6 の整数であり、n - k = d であり、M は周期律表の元素の第 1 3 族から選択される元素、好ましくは硼素又はアルミニウムであり、そして Q は、独立して、ヒドリド、架橋又は非架橋ジアルキルアミド、ハライド、アルコキシド、アリアルオキシド、ヒドロカルビル、置換ヒドロカルビル、ハロカルビル、置換ハロカルビル及びハロ置換ヒドロカルビル基から選択され、ここで該 Q は 2 0 個までの炭素原子を有するが、ただし、せいぜい 1 回の出現で Q はハライドである) を有するものが挙げられる。好ましくは、それぞれの Q は 1 ~ 2 0 個の炭素原子を有する弗素化ヒドロカルビル基であり、より好ましくは、それぞれの Q は弗素化アリアル基であり、最も好ましくは、それぞれの Q はペンタフルオルアリアル基である。また、好適な A<sup>d-</sup> 種の例としては、米国特許第 5 4 4 7 8 9 5 号に開示されるような二硼素化合物も挙げられるが、これに限定されない。

40

【 0 0 5 1 】

最も好ましくは、イオン性化学量論活性剤 (C a t)<sub>d</sub><sup>+</sup> (A<sup>d-</sup>) は、N, N - ジメチルアニリニウムテトラ(ペルフルオルフェニル)ボレート又はトリフェニルカルベニウムテ

50

トラ（ペルフルオルフェニル）ポレートである。

【0052】

一つの側面では、活性なプロトンを含むしないが触媒先駆体化合物の陽イオン及びその非配位性陰イオンを生じさせることのできるイオン化用のイオン性化合物を使用する活性化方法も意図され、これはEP-A-0426637、EP-A-0573403及び米国特許第5387568号に記載されている。

【0053】

担体、キャリアー及び一般的な担持技術

一つの側面では、本発明に従って使用される触媒組成物は、担体材料又はキャリアー又は担持活性剤を含む。例えば、触媒組成物又はその個々の成分の1種以上は、担体又はキャリアー上に付着され、それと接触され、それに蒸着され、それに結合され、その内部に取り込まれ、その中又はそれに吸収され得る。

【0054】

A. 担体材料

担持材料は、慣用される担体材料のうち任意のものであることができる。好ましくは、担体材料は、例えば、タルク、無機酸化物、無機塩化物及びそれらの2種以上の組み合わせから選択される多孔質担体材料である。その他の担体材料としては、ポリスチレンのような樹脂状担体材料、ポリスチレンジビニルベンゼンのポリオレフィン若しくは重合体化合物のような官能化若しくは架橋有機担体、ゼオライト、クレー又は任意のその他の有機若しくは無機担体材料或いはそれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0055】

好ましい担体材料は無機酸化物、より好ましくは第2、3、4、5、13及び14族元素の酸化物及びそれらの2種以上の組み合わせから選択されるものである。より好ましい担体としては、シリカ、ヒュームドシリカ、アルミナ（例えばWO99/60033参照）、シリカ-アルミナ及びそれらの2種以上の混合物が挙げられる。その他の有用な担体材料としては、マグネシア、チタニア、ジルコニア、塩化マグネシウム（例えば、米国特許第5965477号参照）、モンモリロナイト（例えば、欧州特許第EP-B1-0511665号参照）、フィロシリケート、ゼオライト、タルク、クレー（例えば、米国特許第6034187号）などが挙げられる。また、これらの担体材料の結合体、例えば、シリカ-クロム、シリカ-アルミナ、シリカ-チタニアなども使用できる。担体材料のさらなる例としては、EP0767184B1に記載された多孔質アクリル重合体、PCT公開第WO99/47598号に記載されるようなナノ複合材、WO99/48605に記載されるようなエーロゲル、米国特許第5972510号に記載されるようなスフェライト及びWO99/50311に記載されるような重合体ビーズが挙げられるが、これらに限定されない。別の好ましい担体材料は、商品名「Cabosil TS-610」の下にカボット社から入手できるヒュームドシリカである。ヒュームドシリカは、典型的には、表面ヒドロキシル基の大部分がキャップされるように二塩化ジメチルシリルで処理された7~30ナノメートルの粒度を有するシリカである。

【0056】

担体材料、最も好ましくは無機酸化物は、10~700m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積、0.1~4.0cm<sup>3</sup>/gの範囲の細孔容量及び5~500µmの範囲の平均粒度を有することが好ましい。より好ましくは、担体材料の表面積は50~500m<sup>2</sup>/gであり、細孔容量は0.5~3.5cm<sup>3</sup>/gであり、そして平均粒度は10~200µmである。最も好ましくは、担体材料の表面積は100~400m<sup>2</sup>/gであり、細孔容量は0.8~3.0cm<sup>3</sup>/gであり、そして平均粒度は5~100µmである。担体の平均細孔寸法は、典型的には、10~1000（オングストローム）であり、好ましくは50~500であり、最も好ましくは75~350である。

【0057】

担体材料は、例えば、WO00/12565に記載されるような弗化合物で化学的に処理され得る。他の担持活性剤は、例えば、固体酸錯体を含有する担持硼素に関するWO

00/13792に記載されている。

【0058】

担持された触媒組成物成分を形成させる好ましい方法では、活性剤が存在する液体の量は、担体材料の細孔容量の4倍以下、より好ましくは3倍以下、さらに好ましくは2倍以下であり、好ましい範囲は、1.1倍～3.5倍、最も好ましくは1.2～3倍である。別の具体例では、活性剤が存在する液体の量は、担持活性剤を形成させる際に使用される担体材料の細孔容量の1倍以下である。

【0059】

多孔質担体の全細孔容量を測定するための手順は斯界に周知である。これらの手順の一つの詳細は、「Experimental Method in Catalytic Research」(アカデミックプレス, 1968年), 第1巻(特に、67～96頁を参照されたい)で議論されている。この好ましい手順は、窒素吸収用の伝統的なBET器具の使用を包含する。斯界に周知の別法は、Innesの「Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration」, Analytical Chemistry, 第28巻, No. 3, 332-334(1956年3月)に記載されている。

【0060】

B. 担持活性剤

一具体例では、触媒組成物は、担持活性剤を含む。多くの担持活性剤が様々な特許文献及び刊行物に記載されており、これらの文献としては、トリアルキルアルミニウムを加水分解の前に二酸化炭素で処理することによって形成される担持オリゴマー状アルキルアルモキサンを形成させることに関する米国特許第5728855号、非加水分解方法を使用して作られた担持メチルアルモキサンを検討する米国特許第5831109号及び同5777143号、トリアルキルシロキシ部分での酸素化による担持アルモキサンの製造方法に関する米国特許第5731451号、担持補助触媒(アルモキサン又はオルガノ硼素化合物)を高温及び高圧で形成させることを検討した米国特許第5856255号、アルモキサンを熱処理し且つそれを担体上に置く方法を検討した米国特許第5739368号、メタロセンを担持アルモキサンに添加し且つさらにメチルアルモキサンを添加することに関するEP-A-0545152号、アルモキサン含浸担体と、メタロセンと、嵩高アルキルアルミニウムと、メチルアルモキサンとの触媒組成物を検討した米国特許第5756416号及び同6028151号、メタロセンとアルモキサンで処理されたシリカの触媒担体との併用を検討したEP-B1-0662979号、アルモキサンで処理された加熱担体及び固定されていないアルモキサンを除去するための洗浄に関するPCT公開WO96/16092号、メタロセンを担持活性剤に添加することに関する米国特許4912075号、同4937301号、同5008228号、同5086025号、同5147949号、同4871705号、同5229478号、同4935397号、同4937217号、同5057475号及びPCT公開WO94/26793号、シリカ粒子上でのアルモキサンの特定の分布を有する担持活性剤に関する米国特許第5902766号、担持活性剤を熟成させ且つメタロセンを添加することに関する米国特許第5468702号、ある種の固形物をアルモキサンで処理し且つメタロセンを導入することを検討した米国特許第5968864号、担持されたメチルアルモキサン及びトリメチルアルミニウム上のメタロセンを使用する方法に関するEP0747430A1、メタロセン及び担持活性剤の使用を検討したEP0969019A1、メタロセン及びトリアルキルアルミニウムを担体を含む水と反応させることによって形成されたオルガノアルミニウム化合物を使用する重合方法に関するEP-B2-0170059号、スチレンをベースとする重合体を製造するための担持アルモキサン及びメタロセンの使用を検討した米国特許第5212232号、ジルコニウム化合物及び予めアルモキサンで処理された水に不溶の多孔質無機酸化物の固形物成分を使用する重合方法を検討した米国特許第5026797号、脱水された担体材料、アルモキサン及び多官能化有機架橋剤を結合させることによって触媒用担体を製造するための方法に関する米国特許第5910463号、アルモキサン溶液の容

10

20

30

40

50

量が担体材料の細孔容量以下である担持活性剤の製造方法を検討した米国特許第5332706号、同5473028号、同5602067号及び同5420220号、アルミニウム源及びメタロセンを含有する溶液で処理されたシリカを検討したWO98/02246号、担持アルモキサン及びメタロセンの使用に関するWO99/03580、担持アルモキサン及びメタロセンの異種触媒系を開示するEP-A1-0953581号、多孔質有機又は無機吸収材料を使用してポリヒドロカルビル-アルモキサンを製造するための方法を検討した米国特許第5015749号、ある種の固形物、特に不活性担体上に固定された1種以上のアルキルアルミノキサンの製造方法に関する米国特許第5446001号及び同5534474号、並びにアルモキサンで処理された固体シリカの製造方法に関するEP-A1-0819706号が挙げられる。また、有用な担持活性剤及びそれらの製造方法を開示する次の論文も参照されたい。W. Kaminsky他、「担持半サンドイッチ錯体によるスチレンの重合」、Journal of Polymer Science, 第37巻, 2959-2968(1999年)は、メチルアルモキサンを担体に吸着させ、次いでメタロセンを吸着させる方法を記載している。Junting Xu他、「メチルアルミノキサン予備処理シリカ上に担持された二塩化ジメチルシリルビス(1-インデニル)ジルコニウムで製造されたイソタクチックポリプロピレンの特徴付け」、European Polymer Journal 35(1999年), 1289-1294は、メチルアルモキサン及びメタロセンで処理されたシリカの使用を検討している。Stephen O'Brien他、「メソ多孔質シリケートMCM-41中に取り込まれたキラルアルケン重合用触媒のEXAFS分析」、Chem. Commun. 1905-1906(1997年)は、変性メソ多孔質シリカ上の固定化アルモキサンを開示している。F. Bonini他、「担持メタロセン/MAO触媒によるプロピレン重合：動力学的分析及びモデリング」、Journal of Polymer Science, 第33巻, 2393-2402(1995)は、メチルアルモキサン担持シリカをメタロセンと共に使用することを検討している。これらの引用文献で検討された方法のいずれも本発明の触媒組成物に使用するための担持活性剤成分を製造するために好適である。

#### 【0061】

別の側面では、担持アルモキサンのような担持活性剤は、ここで使用する前に所定時間にわたって熟成される。この側面においては、米国特許第5468702号及び同5602217号を参照されたい。

#### 【0062】

一具体例では、担持活性剤は乾燥状態又は固形物である。別の具体例では、担持活性剤は、実質的に乾燥状態又はスラリー、好ましくは鉱油のスラリーである。

#### 【0063】

別の具体例では、2種以上の別々に担持された活性剤が使用され、或いは、単一の担体上の2種以上の異なる活性剤が使用される。

#### 【0064】

別の具体例では、担体材料、好ましくは部分的に又は完全に脱水された担体材料、好ましくは200 ~ 600 で脱水されたシリカをオルガノアルミニウム又はアルモキサン化合物と接触させる。好ましくは、オルガノアルミニウム化合物が使用されるときに、活性剤は、例えば、トリメチルアルミニウムと水の反応の結果として担体材料の上及びその中でその場で形成される。

#### 【0065】

別の具体例では、ルイス塩基含有担体をルイス酸性活性剤と反応させて担体結合ルイス酸化合物を形成させる。シリカのルイス塩基であるヒドロキシル基は、担体に結合させるこの方法を生起させる金属/メタロイド酸化物の典型例である。この具体例は、1998年11月13日に出版された係属する米国特許出願第09/191922号に記載されている。

#### 【0066】

活性剤を担持させるその他の例は、トリスベルフルオルフェニル硼素から誘導された担

10

20

30

40

50

持非配位性陰イオンを記載した米国特許第5427991号に記載されている。米国特許第5643847号は、第13族のルイス酸化合物をシリカのような金属酸化物と反応させることを検討しており、且つ、遷移金属の有機金属触媒化合物をプロトン化させることのできる結合陰イオンを生じさせて該結合陰イオンによって釣り合う触媒として活性な陽イオンを形成させるトリスベルフルオルフェニル硼素とシラノール基（シリカのヒドロキシル基）との反応を例示している。カルボカチオン重合のために好適な固定された第IIIA族ルイス酸触媒は、米国特許第5288677号に記載されている。James C. W. Chien, Jour. Poly. Sci.: Pt A: Poly. Chem., 第29巻, 1603-1607 (1991年)は、シリカ(SiO<sub>2</sub>)と反応したメチルアルモキサラン(MAO)及びメタロセンのオレフィン重合の有用性を記載しており且つアルミニウム原子をシリカの表面ヒドロキシル基の酸素原子を介してシリカに共有結合させることを記載している。

10

## 【0067】

好ましい具体例では、担持活性剤を、攪拌され且つ温度及び圧力が制御された容器中で活性剤及び好適な溶媒の溶液を製造し、次いで該担体材料を0 ~ 100 の温度で添加し、該担体を該活性剤溶液と24時間以内にわたって接触させ、次いで熱と圧力を併用して溶媒を除去して易流動性の粉末を製造することによって形成させる。温度は40 ~ 120 の範囲にあることができ、圧力は5 psia ~ 20 psia (34.5 ~ 138 kPa) の範囲にあることができる。不活性ガス掃引も使用して溶媒の除去を促進させることができる。好適な媒体中に担体材料をスラリーし、次いで活性剤を添加するような添加の別順序を使用することができる。

20

## 【0068】

重合方法

上記の本発明の方法は、広範囲の温度及び圧力にわたる任意の予備重合及び/又は重合方法に使用するために好適である。例えば、その温度は、-60 ~ 280、好ましくは50 ~ 200 の範囲にあることができ、使用される圧力は、1気圧 ~ 500気圧又はそれ以上の範囲にあることができる。

## 【0069】

重合方法としては、溶液、気相、スラリー相及び高压方法並びにそれらの組み合わせが挙げられる。好ましいものは、エチレン及び1種以上の追加のオレフィンの気相重合である。

30

## 【0070】

一具体例では、この方法は、エチレン及び3 ~ 30個の炭素原子、好ましくは3 ~ 12個の炭素原子、より好ましくは3 ~ 8個の炭素原子を有する1種以上のオレフィン単量体の溶液、高压、スラリー又は気相重合方法である。本発明は、特に、エチレンと、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン及び特に1-ヘキセンから選択される1種以上のオレフィン単量体との重合によく適合する。

## 【0071】

その他の有用な単量体の例としては、4 ~ 18個の炭素原子を有するジオレフィン、共役又は非共役ジエン、ポリエン及び環状オレフィンのようなエチレン性不飽和単量体、例えば、ノルボルネン、ノルボルナジエン、イソブチレン、イソプレン、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る。

40

## 【0072】

さらに別の側面では、共単量体対エチレンのモル比C<sub>x</sub>/C<sub>2</sub>(ここで、C<sub>x</sub>は共単量体の量であり、C<sub>2</sub>はエチレンの量である)は、0.001 ~ 0.2、好ましくは0.002 ~ 0.1、より好ましくは0.005 ~ 0.08である。

## 【0073】

典型的には、気相重合方法では連続循環が使用され、そしてそこでは、反応器系の循環

50

の一部分において、循環ガス流れ（さもなくば再循環流れ又は流動化用媒体として知られている）が反応器中で重合の熱によって加熱される。この熱は、該循環の別の部分で該反応器の外部にある冷却システムによって再循環組成物から取り除かれる。一般的に、重合体を製造するためのガス流動床方法では、1種以上の単量体を含有するガス状流れが反応条件下で触媒の存在下に流動床を介して連続的に循環する。このガス状流れは、流動床から抜き出され、そして反応器に再循環される。同時に、重合体生成物が該反応器から取り出され、そして新たな単量体が重合した単量体と取り替えるために添加される（例えば、米国特許第4543399号、同4588790号、同5028670号、同5317036号、同5352749号、同5405922号、同5436304号、同5453471号、同5462999号、同5616661号及び同5668228号を参照されたい）。

10

**【0074】**

気相方法における反応器の圧力は変更してよく、例として、100 psig (690 kPa) ~ 600 psig (4138 kPa)、好ましくは200 psig (1379 kPa) ~ 400 psig (2759 kPa)、より好ましくは250 psig (1724 kPa) ~ 50 psig (2414 kPa)の範囲にあるが、これらに限定されない。

**【0075】**

気相方法における反応器の温度は変更してよく、例として、30 ~ 120、好ましくは60 ~ 115、より好ましくは70 ~ 110、最も好ましくは70 ~ 95であるが、これらに限定されない。

20

**【0076】**

本発明によって意図されるその他の気相方法の例としては、連続又は多段重合方法が挙げられるが、これに限定されない。本発明によって意図されるさらなる気相方法としては、米国特許第5627242号、同5665818号及び同5677375号並びに欧州特許出願公開第EP-A-0794200号、同EP-B1-0649992号、同EP-A-0802202号及び同EP-B-634421号に記載されたものが挙げられる。

**【0077】**

また、本発明の方法は、スラリー重合方法にも適用できる。これらの方法は、一般に、1 ~ 50気圧の範囲、さらにはそれ以上の圧力及び0 ~ 120の範囲の温度を使用する。スラリー重合では、固体の粒状重合体の懸濁液が液状重合の希釈用媒体中で形成され、これに、エチレンと、共単量体と、多くの場合水素とが触媒と共に添加される。この希釈剤を含む懸濁液は、断続的に又は連続的に反応器から取り出され、そしてそこで揮発性成分が重合体から分離され、そして随意として蒸留後に反応器に再循環される。重合媒体に使用される液状希釈剤は、典型的には3 ~ 7個の炭素原子を有するアルカン、好ましくは分岐アルカンである。使用される媒体は、重合条件下では液体であるべきであり、また、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ときに、この方法は、反応希釈剤の臨界温度及び圧力以上で操作されなければならない。好ましくは、ヘキサン又はイソブタン媒体が使用される。

30

**【0078】**

好ましいスラリー重合技術は粒子型重合と呼ばれ、或いは、その温度を重合体が溶液になる温度以下に保持する場合にはスラリー方法と呼ばれる。このような技術は斯界に周知であり、例えば、米国特許第3248179号に記載されている。その他のスラリー方法としては、ループ反応器を使用するもの及び複数の攪拌南欧器を直列、並列又はそれらの組み合わせで使用するものが挙げられる。スラリー方法の例としては、連続ループ又は攪拌タンク方法が挙げられるが、これに限定されない。また、スラリー方法の他の例は、米国特許第4613484号及び同5986021号に記載されている。

40

**【0079】**

本発明の方法が適用できる溶液方法の例は、米国特許第4271060号、同5001205号、同5236998号、同5589555号及び同5977251号並びにPC

50

T公開第WO99/32525号及びPCT公開第WO99/40130号に記載されている。

【0080】

重合体生成物

本発明の方法を使用することによって製造される重合体は、様々な製品及び最終用途に使用できる。これらの重合体としては、線状低密度ポリエチレン、エラストマー、プラスチック、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンが挙げられる。

【0081】

これらのエチレンを主体とする重合体は、 $0.86 \text{ g/cm}^3 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ の範囲、好ましくは $0.88 \text{ g/cm}^3 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$ の範囲、より好ましくは $0.900 \text{ g/cm}^3 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.905 \text{ g/cm}^3 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ 、さらに好ましくは $0.910 \text{ g/cm}^3 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ 、最も好ましくは少なくとも $0.915 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する。別の具体例では、エチレンを主体とする重合体は、少なくとも $0.900 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する。最も好ましくは、この密度は、 $0.930 \text{ g/cm}^3$ 以下であり又はさらに $0.925 \text{ g/cm}^3$ 以下である。

10

【0082】

さらに、重合体は、典型的には、斯界に周知の技術を使用してGPCにより決定されるような、 $1.5 \sim 15$ 、具体的には $2 \sim 12$ 、より好ましくは $3 \sim 10$ 、最も好ましくは $2.5 \sim 8$ の分子量分布、即ち重量平均分子量対数平均分子量( $M_w/M_n$ )を有する。

20

【0083】

一具体例では、本発明の方法によって得られる重合体は、ASTM D1238、条件Eに従って、 $190$ 、 $2.16 \text{ kg}$ の負荷で測定される、測定不能の流れ $\sim 100 \text{ dg/分}$ 、より好ましくは $0.01 \text{ dg/分} \sim 50 \text{ dg/分}$ 、さらに好ましくは $0.1 \text{ dg/分} \sim 10 \text{ dg/分}$ 、最も好ましくは $0.2 \text{ dg/分} \sim 5 \text{ dg/分}$ の範囲のメルトインデックス(MI又は $I_2$ )を有する。別の具体例では、重合体は、 $0.01$ 以上のMIを有する。

【0084】

本発明の方法を使用することによって作られる重合体は、好ましくは、 $20$ 以上、好ましくは $30$ 以上、例えば $40$ 以上、さらには $50$ 以上のメルトインデックス比( $I_{21}/I_2$ )( $I_{21}$ は、ASTM D1238、条件Fに従って、 $190$ 、 $21.6 \text{ kg}$ の負荷で測定される)を有する。このMIRは、通常 $100$ 以下、好ましくは $90$ 以下、例えば $80$ 以下、さらには $70$ 以下であるが、このMIRは、 $150$ 、 $200$ 程度に高くてもよく又はさらにそれ以上であってもよい。別の具体例では、重合体は、 $20$ 以上のMIRを有する。

30

【0085】

さらに、本発明の方法を使用することによって作られた重合体の改善された熔融強度は、通常 $6.0 \text{ cN}$ 以上に保持され、そして好ましくは $8.0 \text{ cN}$ 、より好ましくは少なくとも $8.4 \text{ cN}$ 、さらに好ましくは少なくとも $8.8 \text{ cN}$ 、最も好ましくは少なくとも $8.9 \text{ cN}$ である。この熔融強度は、以下に実験の部分でさらに説明する方法に従って決定される。

40

【0086】

本発明の方法を使用することによって製造された重合体及びそれらのブレンドは、フィルム、シート、繊維の押出及び同時押出並びに吹込成形、射出成形及び回転式成形のような成形操作に有用である。フィルムとしては、収縮フィルム、ラップ、一軸延伸フィルム、シール用フィルム、延伸フィルム、菓子包装、重質袋、買い物袋、加熱及び冷凍食品用包装、医薬用包装、工業用ライナー、膜などとして食品接触及び非食品接触用途に有用な同時押出又は積層によって形成されたインフレート又はキャストフィルムが挙げられる。繊維としては、フィルター、おむつ用生地、医療用衣服、地盤用シートなどを作るために織物又は非織物の形で使用するための熔融紡糸、溶液紡糸及び熔融吹込繊維操作によって

50



作られたものが挙げられる。押出物品としては、医療用チューブ、ワイヤー及びケーブル被覆物、パイプ、ジオメンブレン及び池の中敷きが挙げられる。成形物品としては、ボトル、タンク、大きい中空物品、硬質食品用容器及び玩具などの形の単層及び多層構造物が挙げられる。

【0087】

次の例は、本発明をさらに例示するものである。

【実施例】

【0088】

試験手順

溶融強度試験法 A :

溶融強度を、インストロン細管流動計をゲッテフェルトレオテンズ溶融強度器具と共に使用して測定する。細管ダイから押し出された溶融重合体ストランドを該装置上の2個の逆回転ホイール間に把持させる。引き取り速度を  $2.4 \text{ mm} / \text{秒}^2$  の一定の加速度で増加させる（これは、加速度プログラマー（モデル 45917、12 の設定）によって制御される）。ストランドが破壊する前又は引取共振を示し始める前に達成される最大の引張力（cN の単位で表される）を溶融強度として決定する。

【0089】

流動計の温度を  $190^\circ\text{C}$  にセットする。このバレルは、 $0.375''$ （ $9.525 \text{ mm}$ ）の直径を有する。細管ダイは、 $1''$ （ $25.4 \text{ mm}$ ）の長さ及び  $0.06''$ （ $1.5 \text{ mm}$ ）の直径を有する。溶融重合体をこのダイから  $3'' / \text{分}$ （ $1.27 \text{ mm} / \text{秒}$ ）のピストン速度で押し出す。従って、このダイにおける該溶融物についての見掛けの剪断速度は  $260 \text{ 秒}^{-1}$  であり、ダイ出口での該速度は  $49.6 \text{ mm} / \text{秒}$  である。ダイ出口とホイール接触点との間の間隔は、 $3.94''$ （ $100 \text{ mm}$ ）であるべきである。

【0090】

溶融強度試験法 B :

溶融強度を、細管流動計（RHEO-TESTER 1000）をゲッテフェルトレオテンズ溶融強度器具（RHEOTENS 71.97）と共に使用して測定する。細管ダイから押し出される溶融重合体ストランドを該装置上の2個の逆回転ホイール間に把持させる。引き取り速度を  $1.2 \text{ mm} / \text{秒}^2$  の一定の加速度で増加させる（これは、ゲッテフェルト社によって提供される WinRHEO プログラムによって制御される）。ストランドが破壊する前又は引取共振を示し始める前に達成される最大の引張力（cN の単位で表される）を溶融強度として決定する。

【0091】

流動計の温度を  $190^\circ\text{C}$  にセットする。このバレルは  $1.2 \text{ mm}$  の直径を有する。細管ダイは、 $30 \text{ mm}$  の長さ及び  $2 \text{ mm}$  の直径を有する。溶融重合体をダイから  $0.49 \text{ mm} / \text{秒}$  のピストン速度で押し出す。従って、このダイにおける該溶融物についての見掛けの剪断速度は  $70 \text{ 秒}^{-1}$  であり、ダイ出口での速度は  $17.5 \text{ mm} / \text{秒}$  である。ダイ出口とホイール接触点との間の間隔は  $12.5 \text{ mm}$  であるべきである。

【0092】

メルトインデックス :

メルトインデックス（MI）の  $I_2$  を ASTM D 1238、条件 E に従う手順で、 $190^\circ\text{C}$ 、 $2.16 \text{ kg}$  の負荷で測定した。

【0093】

メルトインデックス比 :

メルトインデックス比（MIR）は、 $I_{2.1} / I_2$  比（ $I_{2.1}$  は、ASTM D 1238、条件 F に従って、 $190^\circ\text{C}$  で、 $21.6$  の負荷でもって測定される）である。

【0094】

分子量 :

分子量（例えば、 $M_n$ 、 $M_w$  及び  $M_z$ ）及び分子量分布（例えば、 $M_w / M_n$  及び  $M_z / M_w$ ）を、示差屈折率検出器を備えたウォーターズ 150 ゲル透過クロマトグラフを使

10

20

30

40

50

用するゲル透過クロマトグラフィーによって測定し且つポリスチレン標準を使用して検量した。試料を1, 2, 4-トリクロルベンゼン中で135で1.0~1.5 mg/mLの濃度でもって通した。注入容量は300  $\mu$ Lであった。カラムのセットは、3個のポリマーラボラトリーズ社製PLGEL Mixed-Aカラム(1 mL/分の流量で)又は3個のポリマーラボラトリーズ社製PLGEL Mixed-Bカラム(0.5 mL/分の流量で)のいずれかであった。この一般的な技術は、「重合体及び関連材料の液体クロマトグラフィーIII」, J. Cazes 著, Marcel Decker, 1981年, 207項で議論されている。

【0095】

密度:

密度は、ASTM D1505に従って測定した。

【0096】

#### 触媒の製造

シリカゲルは、600で焼成されたダピソン948又は600で焼成されたクロスフィールドES-70のいずれかであった。MAOは、アルバーマーレ社から30重量%トルエン溶液として購入した。無水溶媒は、アルドリッチ社から購入し、さらに精製することなく使用した。テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルクロルシラン及び1,3-ジメチルシクロペンタジエニルリチウムは、ポルダール社から購入した。気相方法におけるスクリーニングのためのメタロセン及びその担体の典型的な合成を以下に記す。

【0097】

メタロセン1の合成: 二塩化ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム

テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルクロルシラン(6.5 g)のテトラヒドロフラン溶液(100 mL)に1,3-ジメチルシクロペンタジエニルリチウム(3.0 g)を添加した。この混合物を12時間にわたって攪拌し、次いで、揮発分を真空で除去した。粗製反応混合物をペンタン(2 x 50 mL)で抽出し、濾過し、そしてこの抽出物に30 mLのジエチルエーテルを添加した。この配位子をn-BuLi(25 mL, 2.5 M)で脱プロトン化させた。このリチウム塩を中程度のガラスフリット上に集め、ペンタン(3.6 g)で洗浄した。このものをジエチルエーテル(100 mL)に溶解させ、そしてZrCl<sub>4</sub>(2.9 g)と反応させた。この反応混合物を2時間後に濾過し、この濾過液を減らし、そしてペンタンを添加した。濾過液を-35に冷却し、その翌日に生成物(標記化合物)を白色の固形物として集めた(1.3 g)。

【0098】

上記生成物(0.73 g)を攪拌棒と共にビーカー中で秤量し、そしてMAO(53.5 g, 30重量%のトルエン溶液)と反応させた。追加のトルエンを添加した(53.5 g)。この反応混合物を10分後に均質化させ、そして攪拌を停止させた。シリカゲルの増加量(40 g)を添加し、そしてスパーテルで混合した。得られた泥状物を真空内で易流動化するまで乾燥させ、そしてスクリーニングの目的のためにポンベに移した。

【0099】

メタロセン2~28の合成:

メタロセン2~28をメタロセン1を製造するために使用したのと同様の態様で合成した。メタロセン2~28を合成し、次いでMAOと反応させ、そしてシリカ上に担持させて本発明の方法で使用するための触媒組成物を製造した。以下の表1は、製造されたメタロセン触媒を掲げている。以下の表2は、相当する触媒系の製造のために使用した試薬をまとめている。

【0100】

10

20

30

40

【表 1】

表 1  
構造 (Cp<sup>1</sup>-A-Cp<sup>2</sup>)ZrCl<sub>2</sub> の合成メタロセン

メタロセン	Cp <sup>1</sup>	Cp <sup>2</sup>	A
1	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	Si Me <sub>2</sub>
2	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	2, 3, 5-Me <sub>3</sub> HC <sub>5</sub>	Si Me <sub>2</sub>
3	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	2, 4-Me <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C <sub>5</sub>	Si Me <sub>2</sub>
4	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	3-MeH <sub>2</sub> C <sub>5</sub>	Si Me <sub>2</sub>
5	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	Si Me <sub>2</sub>
6	2, 3, 5-Me <sub>3</sub> HC <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	Si Me <sub>2</sub>
7	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	1, 1-シラシクロブタンジイル
8	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	1, 1-シラシクロペンタンジイル
9	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	2, 3, 5-Me <sub>3</sub> HC <sub>5</sub>	1, 1-シラシクロブタンジイル
10	2, 3, 5-Me <sub>3</sub> HC <sub>5</sub>	2, 3, 5-Me <sub>3</sub> HC <sub>5</sub>	1, 1-シラシクロブタンジイル
11	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	GeEt <sub>2</sub>
12	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	GeMe <sub>2</sub>
13	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	Ge(n-Bu) <sub>2</sub>
14	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	Ge(n-Bu) <sub>2</sub>
15	2, 3, 5-Me <sub>3</sub> HC <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	Si(n-Hex) <sub>2</sub>
16	2, 3, 5-Me <sub>3</sub> HC <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	1, 1-シラシクロペンタンジイル
17	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	1, 1-(3, 4-ジメチル-1-ゲルマー-3-シクロペンタンジイル)
18	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	2, 3, 5-Me <sub>3</sub> HC <sub>5</sub>	1, 1-(3, 4-ジメチル-1-ゲルマー-3-シクロペンタンジイル)
19	2, 3, 5-Me <sub>3</sub> HC <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	GeEt <sub>2</sub>
20	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	1, 1-(3, 4-ベンゾ-1-ゲルマシクロペンタンジイル)
21	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	1, 1-(3, 4-ベンゾ-1-シラシクロペンタンジイル)
22	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	1, 1-ゲルマシクロペンタンジイル
23	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	1, 1-(3, 4-ベンゾ-1-ゲルマシクロペンタンジイル)
24	2, 3, 5-Me <sub>3</sub> HC <sub>5</sub>	2, 3, 5-Me <sub>3</sub> HC <sub>5</sub>	1, 1-(3, 4-ベンゾ-1-ゲルマシクロペンタンジイル)
25	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	H <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	1, 1-(3, 4-ベンゾ-1-シラシクロペンタンジイル)
26	2, 3, 5-Me <sub>3</sub> HC <sub>5</sub>	2, 3, 5-Me <sub>3</sub> HC <sub>5</sub>	GeMe <sub>2</sub>
27	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	2, 3, 5-Me <sub>3</sub> HC <sub>5</sub>	1, 1-(3, 4-ベンゾ-1-シラシクロペンタンジイル)
28	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	Me <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	1, 1-シラシクロペンタンジイル

表1中、Me = CH<sub>3</sub>, Et = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-Bu = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, n-Hex = n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> である。

【 0 1 0 1 】

【表 2】

表2

## 触媒組成物の製造用試薬

組成物	メタロセン/g	30% MAO (g)	トルエン (g)	シリカ (g)	シリカタイプ
1	0.74	53.5	53.5	40	D
2	0.75	53.5	53.5	40	D
3	0.73	53.5	53.5	40	D
4	1.62	108.1	108.1	80	D
5	1.18	53.5	54	40	D
6	0.45	34	34	25	Cr
7	0.39	53.5	53.5	40	D
8	0.71	53.5	53.5	40	D
9	0.48	33.5	33.5	25	D
10	0.51	34	34	25	Cr
11	0.79	53.5	53.5	40	D
12	0.52	34.5	34.5	25	D
13	0.6	34	34	25	Cr
14	0.62	34	34	25	Cr
15	0.42	25	25	26	D
16	0.45	25	25	26	D
17	0.6	26	26	25	D
18	0.6	24	24	25	D
19	0.51	25.8	26	25	D
20	0.78	31.9	32.7	25	D
21	0.73	32.3	33.2	25.4	D
22	1.15	51.0	52.3	40	D
23	1.13	51.0	52.3	40	D
24	1.19	51.0	52.3	40	D
25	0.65	31.4	33.1	25	D
26	0.77	37.6	39.7	30	D
27	0.84	37.6	39.7	30	D
28	0.75	35.7	37.8	28.6	D

10

20

D=ダビソン948、Cr=クロスフィールドES-70

30

ダビソン948は、ミッドランド州バルチモアのグレースダビソン社から入手できる。  
クロスフィールドES-70は英国のイネオス社から入手できる。

## 【0102】

## 重合：

全ての触媒組成物を、温度制御用デバイス、触媒供給又は注入装置、単量体及びガス供給を監視し且つ制御するためのガスクロマトグラフ分析器並びに重合体のサンプリング及び収集用装置を備えた流動床反応器中でスクリーニングした。この反応器は、該反応器の頂部で10インチ(25.4cm)に増大する6インチ(15.24cm)の直径の床区域から構成された。ガスを、床の内容物の流動化を可能にする貫通分配板を介して供給し、そして重合体試料を反応器頂部で排出させた。使用した共単量体は、1-ヘキセンであった。

40

## 【0103】

以下の表3は、重合条件及び得られたエチレン/1-ヘキセン共重合体の特性をまとめている。

## 【0104】

【表 3】

表3  
重合条件及び重合体の特性

組成物	1	2	3	4	5	6	15
温度 (F)	175	165	175	175	175	175	175
圧力 (psig)	300	300	300	300	300	300	300
C <sub>2</sub> (モル%)	35	25.1	35.2	34.5	35	35	35
H <sub>2</sub> (モル ppm)	106	94	313	306	659	771	435
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> 比	3	3.7	8.9	8.9	18.9	22	12.4
C <sub>6</sub> (モル%)	0.87	0.3	0.52	0.46	0.47	0.33	0.35
C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> 比	0.025	0.012	0.015	0.013	0.013	0.009	0.01
床重量 (g)	1930	1835	1818	1983	2399	1890	1889
滞留時間 (時間)	4.8	4.6	3.9	3.2	8.2	3.9	4.3
ガス速度 生産速度 (g/時間)	1.57 400	1.77 399	1.56 465	1.56 611	1.58 293	1.61 481	1.6 440
嵩密度	0.388	0.458	0.49	na	na	0.502	0.4365
生産性 (g/g)	3458	1532	2233	2640	271	1618	868
MI (dg/分)	1.7	1.31	2.17	2.1	2.4	0.81	3.1
MIR	31.7	37	40	44	51.1	56	30.2
MS (cN)	7.4 (6.5)	8.4	4.9	7.6	4.2	11.2 (10.8)	8.1
MS方法	A (B)	A	A	A	A	A (B)	A
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.9193	0.9196	0.9233	0.9183	0.9185	0.9153	0.9195
M <sub>w</sub>	109,000	140,000	113,600	149,700	98,000	-	-
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	5.8	6.5	7.5	7.3	5.0	-	-

10

20

【 0 1 0 5 】

【表 4】

表3(続き)

組成物	11	12	13	19	14	26
温度 (F)	175	175	175	175	175	175
圧力 (psig)	300	300	300	300	300	300
C <sub>2</sub> (モル%)	35	35	35.2	34.9	35	35
H <sub>2</sub> (モル ppm)	540	88	567	250	60	264
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> 比	15.4	2.5	16.1	7.2	1.7	7.5
C <sub>6</sub> (モル%)	0.37	1	0.43	0.53	0.77	0.42
C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> 比	0.011	0.029	0.012	0.015	0.022	0.012
床重量 (g)	1943	1951	1890	1929	1924	1953
滞留時間 (時間)	5.4	7	6	9.6	2.8	4.3
ガス速度 生産速度 (g/時間)	1.61 360	1.59 278	1.57 312	1.56 202	1.57 676	1.61 457
嵩密度	0.4063	0.2988	na	na	0.3755	na
生産性 (g/g)	1729	373	630	244	3895	1222
MI (dg/分)	3.2	1.1	1.4	1.2	1.7	2.2
MIR	46	30	51	46	27	43
MS (cN)	7.2	10.4	8.2	23.1	6.8	9.1
MS方法	A	A	A	A	A	B
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.9185	0.9186	0.9214	0.9220	0.9181	0.9230
M <sub>w</sub>						105,700
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>						11.6

30

40

【 0 1 0 6 】

## 【表 5】

表3(続き)

組成物	7	8	9	10	16	17	18
温度 (F)	175	175	175	175	175	175	175
圧力 (psig)	300	300	300	300	300	300	300
C <sub>2</sub> (モル%)	35	35.1	35	34.9	35.1	35.1	35
H <sub>2</sub> (モルppm)	1024	904	686	720	436	384	323
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> 比	29.3	25.7	19.6	20.6	12.4	10.9	9.2
C <sub>6</sub> (モル%)	0.33	0.63	0.34	0.31	0.32	0.99	0.58
C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> 比	0.009	0.018	0.01	0.009	0.009	0.028	0.017
床重量 (g)	1874	1868	1918	1881	1899	1947	1926
滞留時間 (時間)	2.6	8.1	4.4	6	4.5	5	4.8
ガス速度 生産速度 (g/時間)	1.6	1.6	1.59	1.57	1.59	1.58	1.61
嵩密度 生産性 (g/g)	0.4798	na	0.4503	0.486	na	na	0.3815
MI (dg/分)	1.6	0.7	0.54	0.4	2.1	0.64	1.3
MIR	83	90	174	123	33.3	77	56.2
MS (cN)	5.5	5.8	5.8	9.1	11.8	8.9(8.3)	8
MS方法 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	A	A	A	A	B	A (B)	B
	0.9232	0.9199	0.9235	0.9184	0.9195	0.9189	0.9196

10

20

## 【 0 1 0 7 】

【表 6】

表3(続き)

組成物	28	25	27	21	22	23	24	20	
温度 (F)	175	175	175	175	175	175	175	175	
圧力 (psig)	300	300	300	300	300	300	300	300	
C <sub>2</sub> (モル%)	35.3	35.0	35.1	35.1	35.0	35.0	35.0	35.0	
H <sub>2</sub> モルppm	454	817	565	375	271	992	396	129	
H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> 比	12.8	23.3	16.1	10.7	7.7	28.3	11.3	3.7	10
C <sub>6</sub> (モル%)	0.77	0.40	0.56	0.58	0.89	0.42	0.30	0.62	
C <sub>6</sub> /C <sub>2</sub> 比	0.022	0.011	0.016	0.017	0.025	0.012	0.009	0.018	
床重量 (g)	1961	1895	1897	1926	1920	1903	1920	1903	
滞留時間 (時間)	4.7	5.7	4.1	4.1	5.7	4.4	4.6	3.6	
ガス速度	1.66	1.64	1.59	1.64	1.64	1.59	1.61	1.57	
生産速度 (g/時間)	415	331	467	469	337	428	420	533	
嵩密度 生産性 (g/g)	0.35	na	0.43	na	na	0.44	0.48	0.36	20
MI (dg/分)	1.3	0.57	1.6	0.45	0.98	1.4	1.3	1.2	
MIR	59	97	79	85	42	61	53	37	
MS(cN)	6.9	10.0	6.3	8.7	7.6	7.2	8.9	9.5	
MS方法	B	B	B	B	B	B	B	A	
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.924	0.921	0.921	0.925	0.923	0.920	0.923	0.923	
M <sub>w</sub>	102,200	107,400	130,000	111,400	116,400	98,800	125,900	113,200	
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	3.2	5.1	4.7	4.4	3.4	5.5	9.8	3.7	

## 【0108】

表3の結果の比較は、シクロペンタジエニル配位子の一つが2, 3, 5-3置換であり、しかもその他のものが非置換である(又はそれぞれ完全には置換されていない)メタロセン触媒先駆体化合物から誘導された触媒組成物が、ほとんどの場合に、架橋性基のタイプに関わりなく、試験された残りの触媒組成物で達成された溶融強度よりも有意に高い溶融強度を有するエチレン/1-ヘキセン共重合体を与えることを示している。

## 【0109】

さらに、以上のように、例えば、組成物1~5(1個のテトラメチルシクロペンタジエニル配位子及びそれぞれ、4, 3, 2, 1及び0個のメチル基で置換された1個のシクロペンタジエニル配位子を有するメタロセン触媒先駆体化合物から誘導された)で得られたMIRデータの比較から、エチレン共重合体のMIR値は、第2シクロペンタジエニル配位子の置換基を減少させるに従って増大する。

## 【0110】

本発明を特定の具体例を参照することによって説明し且つ例示してきたが、当業者であれば、本発明がここで例示していない多くの異なる変形例に適していることを認識するであろう。これらの理由のために、本発明の正確な範囲を画定するために、添付した請求の範囲のみを参照すべきである。

---

フロントページの続き

(72)発明者 フィリップ トマス マツナガ  
アメリカ合衆国 77059 テキサス、ヒューストン、ヘザーデイル ドライブ 16403

合議体

審判長 松浦 新司

審判官 内田 靖恵

審判官 小林 均

(56)参考文献 国際公開第00/40622(WO, A1)  
国際公開第00/68279(WO, A1)  
特表2002-534536(JP, A)  
特表2002-544296(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F4/60-4/70