

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6470302号  
(P6470302)

(45) 発行日 平成31年2月13日(2019.2.13)

(24) 登録日 平成31年1月25日(2019.1.25)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 8 F 4/658 (2006.01)

C O 8 F 4/658

C O 8 F 10/00 (2006.01)

C O 8 F 10/00 5 1 0

請求項の数 6 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2016-555729 (P2016-555729)  
 (86) (22) 出願日 平成27年3月10日 (2015.3.10)  
 (65) 公表番号 特表2017-507222 (P2017-507222A)  
 (43) 公表日 平成29年3月16日 (2017.3.16)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/054900  
 (87) 国際公開番号 W02015/135903  
 (87) 国際公開日 平成27年9月17日 (2015.9.17)  
 審査請求日 平成28年9月5日 (2016.9.5)  
 (31) 優先権主張番号 14159900.1  
 (32) 優先日 平成26年3月14日 (2014.3.14)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 513076604  
 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソ  
 チエタ・ア・レスポンサビリタ・リミター  
 タ  
 イタリア 20121 ミラノ ヴィア・  
 ポンタッチョ 10  
 (74) 代理人 100100354  
 弁理士 江藤 聡明  
 (72) 発明者 シモナ・グイドッティ  
 イタリア共和国 フェラーラ アイー44  
 122 ピアッツァーレ・グイード・ドネ  
 ガニ 12 バーゼル・ポリオレフィン・  
 イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリ  
 タ・リミタータ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用触媒成分

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Ti、Mg、およびClを含み、任意選択的にエーテル、アミン、シラン、カルバメートケトン(carbamates ketones)、脂肪族酸のエステル(esters of aliphatic acids)、任意選択的に置換された芳香族ポリカルボン酸(aromatic polycarboxylic acids)のアルキルエステルおよびアリールエステル(alkyl and aryl esters)、モノエステルモノカルバメート(monoesters monocarbamates)およびモノエステルモノカーボネート(monoesters monocarbonates)から選択されるジオール(diols)誘導体、またはこれらの混合物からなる群から選択される電子供与体化合物(electron donor compound)を含む、

オレフィン( $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ) (共)重合用固形触媒成分であって、

前記化学式において、Rは水素または1～12個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカル(hydrocarbonyl radical)であり、

前記固形触媒成分は前記固形触媒成分の総重量に対して1～40重量%のBiを含み、

前記電子供与体化合物を含み、

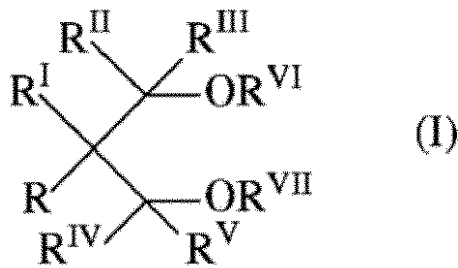
前記電子供与体化合物は任意選択的に置換された芳香族ポリカルボン酸のアルキルエステル、グルタル酸(glutaric acids)のエステル、琥珀酸(succinic acids)のエステル、および下記式で表示される1,3ジエーテルからなる群

10

20

から選択され：

【化 1】



10

前記式で、互いに同一であるか異なる R、R<sup>I</sup>、R<sup>II</sup>、R<sup>III</sup>、R<sup>IV</sup> および R<sup>V</sup> は水素または 1 ~ 18 個の炭素原子を有するハイドロカーボンラジカル (hydrocarbon radicals) であり；同一であるか異なる R<sup>VI</sup> および R<sup>VII</sup> は水素ではないということを除いては R ~ R<sup>V</sup> と同一であり；R ~ R<sup>VII</sup> 基のうち一つ以上は結合して環を形成できることを特徴とする、固形触媒成分。

【請求項 2】

B i の容量は 1 ~ 20 重量%であることを特徴とする、請求項 1 に記載の固形触媒成分。

【請求項 3】

前記 B i 原子は B i ハロゲン化物由来であることを特徴とする、請求項 1 に記載の固形触媒成分。

20

【請求項 4】

オレフィン (C H<sub>2</sub> = C H R) (共) 重合用触媒であって、前記化学式において、R は水素または 1 ~ 12 個の炭素原子を有するハイドロカルビルラジカルであり、

前記オレフィン (C H<sub>2</sub> = C H R) (共) 重合用触媒は、

( i ) 請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか一項に記載された前記固形触媒成分；

( i i ) アルキルアルミニウム化合物；および

( i i i ) 任意選択的に外部電子供与体化合物；

を接触させることによって収得される産物を含むことを特徴とする、触媒。

【請求項 5】

30

オレフィン (C H<sub>2</sub> = C H R) (共) 重合工程であって、前記化学式において、R は水素または 1 ~ 12 個の炭素原子を有するハイドロカルビルラジカルであり、前記工程は請求項 4 に記載された前記触媒の存在下で遂行されることを特徴とする、オレフィン (C H<sub>2</sub> = C H R) (共) 重合工程。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか一項に記載された前記触媒成分の製造工程であって、前記製造工程は化学式 ( T i ( O R )<sub>q - y</sub> X<sub>y</sub> ) で表示されるチタニウム化合物を化学式 ( M g C l<sub>2</sub> · p R O H ) で表示される付加物由来である塩化マグネシウムと反応させる段階を含み、

前記化学式 ( T i ( O R )<sub>q - y</sub> X<sub>y</sub> ) で q はチタニウムの原子価であり、y は 1 ~ q であり、前記化学式 ( M g C l<sub>2</sub> · p R O H ) で p は 0 . 1 ~ 6 であり、R は 1 ~ 18 個の炭素原子を有するハイドロカーボンラジカルであり、前記付加物は M g の 1 モルに対して 0 . 1 ~ 1 モルの B i 原子を含むことを特徴とする、触媒成分の製造工程。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィン (具体的にはプロピレン (propylene)) (共) 重合用触媒成分に関するもので、前記触媒成分は M g、B i、T i およびハロゲン元素および選択的に少なくとも一つの電子供与体化合物 (electron donor compound) を含む。また、本発明は前記成分から収得された触媒およびオレフィン (具体的

50

には、プロピレン) (共) 重合工程における前記触媒の用途に関するものである。

【背景技術】

【0002】

エチレン (ethylene) およびプロピレンのようなオレフィン重合用触媒成分は、当分野において広く知られたもので、チーグラー ナッタ (Ziegler - Natta) 類型に属する。当産業分野で広く使われるこのような類型の第1触媒は、アルミニウムアルキル (aluminum alkyls) を用いて  $TiCl_4$  を還元することによって収得された固形  $TiCl_3$  の使用を基本とする。前記触媒の活性および立体特異性は、重合体に対して触媒残余物を除去するための灰分除去工程 (deashing treatment) および生成された混成重合体 (ポリプロピレン) を除去するための洗浄工程段階が要求されるほど高くはない。商業的に使われるチーグラー ナッタ触媒は固形触媒成分を含み、前記固形触媒成分はチタニウム (titanium) 化合物および選択的に内部電子供与体化合物 (internal electron donor compound) が上部で支持するマグネシウムジハライド (magnesium dihalide) からなり、Al - アルキル化合物と併用される。

10

【0003】

塩化マグネシウム (magnesium chloride) 系支持体の使用により触媒活性が増加し、前記支持体生産のための多様な技術が開発された。エチレン重合において、触媒活性は特に重要である。アメリカ特許第4,330,646号において、有機マグネシウムハイドロカーボン可溶性成分 (organomagnesium hydrocarbon soluble component) をホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、錫、リン、アンチモンビスマス (antimony bismuth)、または亜鉛のハロゲン化合物と反応させて塩化マグネシウムを生産し、この後チタン化反応 (titanation reaction) される。製造工程の最後にハロゲン化合物の金属が触媒支持体上に固定されて残余するという証拠と関連した報告は存在しない。しかし、触媒活性の側面で、ハロゲン化剤 (実施例4および25) として  $SbCl_3$  および  $Sb(C_2H_5)_3Cl_2$  を使うことによって、内部供与体を含まない触媒を用いて遂行されるエチレン重合にて活性がより低い触媒が生成される。したがって、エチレン重合で向上した触媒活性を提供できる触媒に対する要求がある。

20

【0004】

プロピレン重合のためにZN触媒を用いる時、前記ZN触媒は内部供与体を含む。また、前記ZN触媒はより高い立体規則度 (isotacticity) の確保を容易にする外部供与体 (external donor、例、アルコキシシラン) とともに使われる。好ましい内部供与体種類の中の一つはフタル酸 (phthalic acid) のエステルからなり、前記フタル酸 (phthalic acid) のエステルのうちジイソブチルフタレート (diisobutylphthalate) が最も広く用いられる。前記フタレートは外部供与体であるアルキルアルコキシシラン (alkylalkoxysilanes) と併用して内部供与体として用いられる。このような触媒システムは活性の側面で優秀な性能を提供し、高い立体規則度およびキシレン (xylene) 不溶解性を有したプロピレン重合体を提供することができる。しかし、立体規則性 (stereoregular) を有する重合体を生産するために、前記固形触媒成分の (具体的には、フタレートとは異なる供与体を基盤とする固形触媒成分) 固有能力を向上させることができるかが一般的な関心事である。事実上、本質的により立体特異性である触媒成分はより少ない容量の立体規則性内部供与体および/または外部供与体が不溶解性重合体キシレンのターゲットに到達することを可能にし、工場生産性をさらに高めることができる可能性があるものと解釈され得る。

30

40

【0005】

このような事実によって、固形触媒成分の立体特異性を向上させる方法を発見することは非常に便利であり、特にこのような方法が広い適用性を有する場合、便利であろう。

【0006】

50

アメリカ特許第4,237,254号は、塩化ベンゾイル(benzoyl chloride)のようなハロゲン化剤とマグネシウムヒドロキシクロライド支持体を反応させることによってマグネシウムヒドロキシクロライド支持体が塩化マグネシウム系触媒に転換される特徴を有する触媒物質を開示する。この後、前記支持体は内部供与体のようなベンゾエート(benzoate)と混合されて $TiCl_4$ に処理される。 $BiCl_3$ のような無機化合物を含むことができる追加的なハロゲン化剤で前記触媒を追加的に処理するのが有用であることが確認された。比較実験が連続的になされなかったため、前記特許文献は追加的な塩素化剤の使用が内部供与体であるベンゾエートの使用と関連して立体特異性の側面から有用であるかの可否を明確化することができない。しかし、本発明の発明者などは触媒内の $BiCl_3$ の使用が内部供与体であるベンゾエートの存在と関連する時、活性/立体特異性は改善されないことを確認した。

10

#### 【0007】

アメリカ特許第2013/0244863号は触媒物質を説明しており、前記触媒物質で8族~11族元素(CAS方式元素周期表)の酸性塩および内部供与体を含むMg錯体がチタニウム化合物と接触して共触媒としてアルミニウムと外部供与体としてケイ素化合物も含む触媒システムで使われる触媒成分が生産される。8族~11族元素範囲の酸性塩に含まれる化合物の数が非常に多いにも関わらず、極少数の塩だけがテストされ(表1)、これらテストされた塩のうち、いずれも周期表の15族元素に属さない。取得されたテスト結果は多くの場合で議論の余地がある。表2(内部供与体としてフタレートを含む触媒)は、8族~11族元素の塩を含有しない比較触媒(comparative catalyst)が、多くの実施例(1~4、6~11、13~15および17~19)の場合において、より高い活性および立体特異性を有することを表わしている。ジエーテル(die ether)が内部供与体として使われる時、かなりの立体特異性の増加は単に $CuCl_2$ および $PdCl_2$ が使われた場合でのみ確認される。表1に表わしたように、 $ZnCl_2$ を含む触媒の性能が非常に低いという事実によって、11族元素から12族元素に行くほど性能が低下すると思われる。

20

#### 【0008】

驚くべきことに、本出願の発明者などは前記触媒が特定容量のBi原子を含む時、エチレンまたはプロピレンのようなオレフィンの重合時、活性および/または立体特異性が改善されることを見出した。

30

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

本発明の目的は、Ti、Mg、およびClを含み、選択的にエーテル、アミン、シラン、カルバメートケトン(carbamates ketones)、脂肪族酸のエステル(esters of aliphatic acids)、選択的に置換された芳香族ポリカルボン酸(aromatic polycarboxylic acids)のアルキルエステルおよびアリールエステル(alkyl and aryl esters)、モノエステルモノカルバメート(monooesters monocarbamates)およびモノエステルモノカーボネート(monooesters monocarb

40

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0010】

【図1】実施例25~実施例29(C供与体を有する)の共重合体に対するエチレン含量の関数としてキシレン可溶性分数。

#### 【0011】

好ましくは、本発明の触媒成分内に、Biの含量は0.5~40%であり、より好まし

50

くは、0.5～35であり、さらに好ましくは、0.5～20であり、特に好ましくは、1～20重量%である。他の具体例として、Biの含量は1～35であり、特に好ましくは、2～25重量%であり、非常に具体的な例として、2～20重量%である。

【0012】

固形成分の粒子は実質的に球状であり、これらの平均直径は5～150 μm、好ましくは、20～100 μm、さらに好ましくは、30～90 μmである。実質的に球状である粒子は最も大きい軸と一番小さい軸間の比率が1.5以下、好ましくは、1.3未満であることを意味する。

【0013】

一般的に、Mgの容量は前記固形触媒成分の総重量に対して好ましくは、8～30%であり、さらに好ましくは、10～25重量%である。

10

【0014】

Tiの容量は前記固形触媒成分の総重量に対して0.5～5%であり得、さらに好ましくは、0.7～3重量%であり得る。

【0015】

Biの容量が増加するほどTiの容量は減少すると観察された。したがって、本発明の具体的な様態において、Mg/Tiモル比はBiを含有しない前記触媒の場合の比率より大きい。

【0016】

前記チタニウム原子は、好ましくは、化学式 $Ti(OR)_nX_{4-n}$ と表示されるチタニウム化合物由来であり、前記化学式において、nは0～4；Xはハロゲン、Rはハイドロカーボンラジカルであり、好ましくは、1～10個の炭素原子を有するラジカルであるアルキルまたはCOR基である。前記説明されたもののうち、チタニウムテトラハロゲン化物(titanium tetrahalides)またはハロゲンアルコラート(halogen alcohols)のような少なくとも一つのTi-ハロゲン結合を有するチタニウム化合物が特に好ましい。特に好ましいチタニウム化合物は $TiCl_4$ および $Ti(OEt)Cl_3$ である。

20

【0017】

例えば、エチレン重合でのように、必要でない場合、前記触媒は電子供与体を含まないこともある。

30

【0018】

向上した立体特異性が要求される時、前記内部電子供与体は触媒成分に存在し、前記内部電子供与体はエーテル、アミン、シラン、カルバメートケトン(carbamates ketones)、脂肪族酸のエステル(esters of aliphatic acids)、選択的に置換された芳香族ポリカルボン酸(aromatic polycarboxylic acids)のアルキルエステルおよびアリールエステル(alkyl and aryl esters)、モノエステルモノカルバメート(monesters monocarbamates)およびモノエステルモノカーボネート(monesters monocarbonates)から選択されるジオール(diols)誘導体、またはこれらの混合物からなる群から選択される。

40

【0019】

前記内部供与体が前記選択的に置換された芳香族ポリカルボン酸のアルキルエステルおよびアリールエステルから選択される時、前記内部供与体は、好ましくは、フタル酸(phthalic acids)のエステルである。前記脂肪族酸のエステルは、好ましくは、マロン酸(malonic acid)、グルタル酸(glutaric acid)、マレイン酸(maleic acid)および琥珀酸(succinic acid)から選択される。このようなエステルの具体的な例は、n-ブチルフタレート(n-butylphthalate)、di-イソブチルフタレート(di-isobutylphthalate)、およびdi-n-オクチルフタレート(di-n-octylphthalate)である。

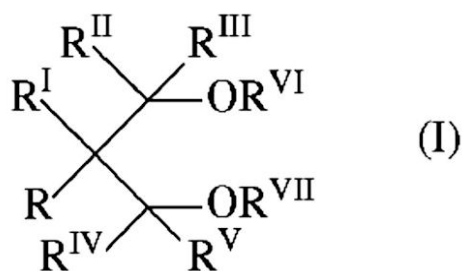
50

【 0 0 2 0 】

好ましくは、前記エーテルは下記式で表示される 1, 3 ジエーテルから選択され得る：

【 0 0 2 1 】

【 化 1 】



10

【 0 0 2 2 】

前記式において、互いに同一であるか異なる  $R$ 、 $R^I$ 、 $R^{II}$ 、 $R^{III}$ 、 $R^{IV}$  および  $R^V$  は水素または 1 ~ 18 個の炭素原子を有するハイドロカーボンラジカル (hydrocarbon radicals) であり；同一であるか異なる  $R^{VI}$  および  $R^{VII}$  は水素ではないことを除いては  $R \sim R^V$  と同一であり； $R \sim R^{VI}$  基のうち一つ以上は結合して環を形成することができる。前記 1, 3 - ジエーテルの  $R^{VI}$  および  $R^{VII}$  はより好ましくは、 $C_1 - C_4$  アルキルラジカルから選択される。

【 0 0 2 3 】

20

また、前記で言及された供与体の混合物を使うことも可能である。具体的には、国際公開公報第 WO 2011/061134 号に記載されたように、前記混合物は琥珀酸のエステルおよび 1, 3 ジエーテルからなる混合物である。

【 0 0 2 4 】

エチレン /  $\alpha$  - オレフィン共重合体を生産する場合のように、重合体チェーン内にオレフィンモノマー (co-monomer) が分布されるように前記触媒の能力を増大させることが必要な場合、前記電子供与体は、好ましくは、エーテルおよび脂肪族モノカルボン酸の  $C_1 - C_4$  アルキルエステルの中から選択される単一作用基 (monofunctional) 供与体の中から選択される。前記エーテルは、好ましくは、 $C_2 - C_2$  脂肪族エーテルである。具体的には、前記エーテルは 3 ~ 5 個の炭素原子を有する環状のエーテルであり、好ましくは、テトラヒドロフラン (tetrahydrofuran) およびジオキサン (dioxane) のような環状のエーテルである。前記エステルは、好ましくは、エチルアセテート (ethyl acetate) およびメチルホルミエート (methyl formiate) である。これらのうち、テトラヒドロフランおよびエチルアセテートが最も好ましい。

30

【 0 0 2 5 】

一般的に、前記固形触媒成分内の電子供与体化合物の最終容量は 0.5 ~ 40 重量% であり、好ましくは、1 ~ 35 重量% である。

【 0 0 2 6 】

また、前記  $Mg$  / 供与体のモル比は  $Bi$  存在によって影響を受けて、 $Bi$  を含まない触媒での比率よりも一般的に高いと観察された。

40

【 0 0 2 7 】

前記供与体が選択的に置換された芳香族ポリカルボン酸のアルキルエステルおよびアリールエステルに属する場合 (具体的には、フタレートに属する場合)、前記  $Mg$  /  $Ti$  モル比は 13 以上であり、好ましくは、14 ~ 40 であり、さらに好ましくは、15 ~ 40 である。これに相応して、前記  $Mg$  / 供与体のモル比は 16 より大きく、さらに好ましくは、17 より大きく、一般的に 18 ~ 50 である。

【 0 0 2 8 】

前記供与体が前記化学式 (I) のジエーテルに属する時、前記  $Mg$  /  $Ti$  のモル比は 6 より大きく、好ましくは、7 より大きい。反面、前記  $Mg$  / 供与体のモル比は典型的に 9

50

～ 20 であり、好ましくは、10 ～ 20 である。

【0029】

前記 Bi 原子は、好ましくは、Bi - 炭素結合を有さない一つ以上の Bi 化合物由来である。具体的には、前記 Bi 化合物は、Bi ハロゲン化物 (Bi halides)、Bi カーボネート (Bi carbonate)、Bi アセテート (Bi acetate)、Bi ニトレート (Bi nitrate)、Bi オキサイド (Bi oxide)、Bi サルフェート (Bi sulphate)、および Bi スルフィド (Bi sulfide) から選択され得る。好ましくは、前記化合物内の Bi は原子価が +3 である。Bi ハロゲン化物の中で、Bi<sub>3</sub> 塩化物 (Bi trichloride) および Bi<sub>3</sub> 臭素化物 (Bi tribromide) が好ましい。最も好ましい Bi 化合物は BiCl<sub>3</sub> である。

10

【0030】

前記固形触媒成分は様々な方法で製造され得る。

【0031】

多様な方法中のいずれか一つの方法により、無水状態にあるマグネシウム 2 塩化物 (magnesium dichloride)、前記チタニウム化合物、前記 Bi 化合物、および前記電子供与体化合物を前記マグネシウム 2 塩化物が活性化される条件下で一緒に粉砕する。このように収得された産物を 80 ～ 135 の温度で過量の TiCl<sub>4</sub> で 1 回以上処理することができる。この後、塩化イオンが消えるまでハイドロカーボン溶媒で洗浄する。さらに他の方法にしたがって、無水状態で塩化マグネシウムを共に粉砕することによって収得された産物、前記チタニウム化合物、前記 Bi 化合物、および前記電子供与体化合物を 1, 2 - ジクロロエタン (1, 2 - dichloroethane)、クロロベンゼン (chlorobenzene)、ジクロロメタンなどのようなハロゲン化ハイドロカーボンで処理する。前記処理は、1 ～ 4 時間の間 40 ～ 前記ハロゲン化 (halogenated) ハイドロカーボンの沸点で遂行される。本発明のすべての Bi 化合物は前記共 - 粉砕 (comilling) 技術で使うことができ、前記 Bi 化合物の中の BiCl<sub>3</sub> が最も好ましい。前記触媒成分を製造するために粉砕技術を使う時、前記 Bi の最終容量は、好ましくは、0.1 ～ 50 重量% である。

20

【0032】

さらに他の方法にしたがって、前記固形触媒成分は化学式 (Ti(OR)<sub>q-y</sub>X<sub>y</sub>) で表示されるチタニウム化合物 (好ましくは、TiCl<sub>4</sub>) を化学式 (MgCl<sub>2</sub> · pROH) で表示される付加物由来の塩化マグネシウムと反応させることによって製造されることができる。前記化学式 (Ti(OR)<sub>q-y</sub>X<sub>y</sub>) で q はチタニウムの原子価であり、y は 1 ～ q の間の数であり、前記化学式 (MgCl<sub>2</sub> · pROH) で p は 0.1 ～ 6 であり、好ましくは、2 ～ 3.5 であり、R は 1 ～ 18 個の炭素原子を有するハイドロカーボンラジカルである。前記付加物は前記付加物 (100 ～ 130 ) の溶融温度の攪はん条件下でアルコールおよび塩化マグネシウムを混合することによって、球状で適合に製造されることができる。この後、前記付加物は前記付加物と混合されない非活性ハイドロカーボンと混合されて速やかに急冷される乳剤を生成し、したがって球状粒子の形態で前記付加物が固化される。このような方法により生産された球状付加物の例は、アメリカ特許第 4,399,054 号およびアメリカ特許第 4,469,648 号に説明される。このように収得された付加物は Ti 化合物と直接的に反応したり、アルコールのモル数が一般的に 3 未満、好ましくは、0.1 ～ 2.5 である付加物を収得するために温度制御型脱アルコール化反応 (thermal controlled dealcoholation、80 ～ 130 ) で先処理されることができる。前記 Ti 化合物との反応は冷たい TiCl<sub>4</sub> (一般的に 0 ) 内に (脱アルコール化されるかこれと同等に処理された) 前記付加物を浮遊させることによって遂行することができ、前記混合物を最大 80 ～ 130 に加熱し、前記温度で 0.5 ～ 2 時間の間維持する。前記 TiCl<sub>4</sub> 処理は 1 回以上遂行することができる。前記電子供与体化合物が使われる場合、前記電子供与体化合物は前記 TiCl<sub>4</sub> の処置の間、所望の割合で添加されることができる。または国際公開公報第 W

30

40

50

02004/106388号に説明されたように、前記電子供与体化合物は前記付加物と前記Ti化合物間の、前記で説明された反応によって収得された前記固形の間触媒成分に新しい反応物質(fresh reactant)として添加されることができる。

【0033】

前記触媒物質内に一つ以上のBi化合物を添加することは多様な方法が可能である。好ましい選択にしたがって、前記Bi化合物は付加物製造工程の間、MgCl<sub>2</sub>・pROH付加物と直接的に混合される。具体的には、MgCl<sub>2</sub>およびアルコールとともにBi化合物を混合することによって、前記Bi化合物を付加物製造工程の初期段階に添加することができる。または前記Bi化合物は乳化段階の前に溶解された付加物として添加されることができる。添加されるBiの容量は前記付加物内の1モルのMg当り0.1~1モルである。前記MgCl<sub>2</sub>・pROH付加物と直接的に混合されるBi化合物は、好ましくは、Biハロゲン化物であり、具体的にBiCl<sub>3</sub>である。

10

【0034】

触媒成分を球状に製造する方法は、例えば、ヨーロッパ特許出願第EP-A-395083号および国際公開公報第WO98/44009号および第WO02/051544号に説明される。

【0035】

前記方法にしたがって収得される固形触媒成分は、一般的に20~500m<sup>2</sup>/g、好ましくは、50~400m<sup>2</sup>/gの表面積(surface area、B.E.T.方法による)を表わし、0.2cm<sup>3</sup>/g超過、好ましくは、0.3~0.6cm<sup>3</sup>/gの全空隙(total porosity、B.E.T.方法による)を表わす。最大10.000の半径を有する孔によって、多孔性(Hg方法による)は一般的に0.3~1.5cm<sup>3</sup>/gであり、好ましくは、0.45~1cm<sup>3</sup>/gである。

20

【0036】

前記固形触媒成分の平均粒子の大きさは5~120μmであり、さらに好ましくは、10~100μmである。

【0037】

前記で言及されたように、前記製造方法のうちいずれか一つの方法にしたがって、所望の電子供与体化合物を添加したり、または所望の電子供与体化合物は、例えば、エーテル化、アルキル化、エステル化、エステル交換反応(transesterification)などのような知られている化学反応を使って前記所望の電子供与体化合物を変換することができる適切な前駆体を使うことによって、原位置(in situ)で収得される。

30

【0038】

本発明に係る前記固形触媒成分は、知られている方法により有機アルミニウム化合物と前記固形触媒成分を反応させることによって前記オレフィン重合用触媒に変換される。

【0039】

具体的には、本発明の目的は、オレフィン(CH<sub>2</sub>=CHR)重合用触媒を提供するので、前記化学式において、Rは1~12個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルである。選択的に、前記オレフィン(CH<sub>2</sub>=CHR)重合用触媒はエチレンと混合物である。前記オレフィン(CH<sub>2</sub>=CHR)重合用触媒は、

40

(i) 前記で説明された固形触媒成分、

(ii) アルキルアルミニウム化合物、および

(iii) 外部電子供与体化合物、

を接触させることによって収得される産物を含む。

【0040】

前記アルキルアルミニウム化合物(ii)は、好ましくは、例えば、トリエチルアルミニウム(triethylaluminum)、トリイソブチルアルミニウム(triisobutylaluminum)、トリ-n-ブチルアルミニウム(tri-n-butylaluminum)、トリ-n-ヘキシルアルミニウム(tri-n-hexyl

50



aluminum)、トリ-n-オクチルアルミニウム(tri-n-octylaluminum)のようなトリアルキルアルミニウム化合物(trialkylaluminum compounds)の中から選択される。また、前記で言及されたトリアルキルアルミニウムと混合物として $AlEt_2Cl$ および $Al_2Et_3Cl_3$ のようなアルキルアルミニウムハライド(alkylaluminum halides)、アルキルアルミニウムハイドライド(alkylaluminum hydrides)またはアルキルアルミニウムセスキクロライド(alkylaluminum sesquichlorides)を使うことが可能である。

#### 【0041】

前記 $Al/Ti$ の比率は1より大きく、一般的に50~2000である。

10

#### 【0042】

適合の外部電子-供与体化合物の例はケイ素化合物、エーテル、エステル、アミン、複素環式(heterocyclic)化合物を含み、具体的に2,2,6,6-テトラメチルピペリジン(2,2,6,6-tetramethylpiperidine)およびケトンを含む。

#### 【0043】

好ましい外部供与体化合物のさらに他の群は、化学式 $(R_6)_a(R_7)_bSi(OR_8)_c$ と表示されるケイ素化合物を含み、前記化学式において、aおよびbは0~2の整数であり、cは1~4の整数であり、 $(a+b+c)$ の合計は4であり； $R_6$ 、 $R_7$ 、および $R_8$ は1~18個の炭素原子を有し、選択的にヘテロ原子を含有するアルキルラジカル、シクロアルキルラジカル、またはアリールラジカルである。特に好ましくは、前記ケイ素化合物で、aは1であり、bは1であり、cは2であり、 $R_6$ および $R_7$ 中の少なくとも一つは3~10の炭素原子を有し、選択的にヘテロ原子を含有する分枝型アルキル(branched alkyl)、シクロアルキル(cycloalkyl)、またはアリール基(aryl groups)、 $R_8$ は $C_1-C_{10}$ アルキル基であり、具体的にはメチルである。このような好ましいケイ素化合物の例は、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン(methylcyclohexyldimethoxysilane、C供与体)、ジフェニルジメトキシシラン(diphenyldimethoxysilane)、メチル-t-ブチルジメトキシシラン(methyl-t-butyl dimethoxysilane)、ジシクロペンチルジメトキシシラン(dicyclopentyl dimethoxysilane、D供与体)、ジイソプロピルジメトキシシラン(diisopropyldimethoxysilane)、(2-エチルピペリジニル)t-ブチルジメトキシシラン((2-ethylpiperidinyl)t-butyl dimethoxysilane)、(2-エチルピペリジニル)テキシルジメトキシシラン((2-ethylpiperidinyl)thexyldimethoxysilane)、(3,3,3-トリフルオロ-n-プロピル)(2-エチルピペリジニル)ジメトキシシラン((3,3,3-trifluoro-n-propyl)(2-ethylpiperidinyl)dimethoxysilane)、メチル(3,3,3-トリフルオロ-n-プロピル)ジメトキシシラン(methyl(3,3,3-trifluoro-n-propyl)dimethoxysilane)を含む。また、前記ケイ素化合物は、好ましくは、aが0であり、cが3であり、 $R_7$ は選択的にヘテロ原子を含有する分枝型アルキル基またはシクロアルキル基であり、 $R_8$ はメチルである。このような好ましいケイ素化合物の例は、シクロヘキシルトリメトキシシラン(cyclohexyltrimethoxysilane)、t-ブチルトリメトキシシラン、およびテキシルトリメトキシシラン(thexyltrimethoxysilane)を含む。

20

30

40

#### 【0044】

前記電子供与体化合物(iii)は、前記有機アルミニウム化合物と前記電子供与体化合物(iii)間のモル比が0.1~500、好ましくは、1~300、およびさらに好ましくは、3~100となる容量で使われる。

50

## 【0045】

したがって、本発明のさらに他の目的は下記の物質間の反応による産物を含む触媒の存在下で遂行される前記オレフィン ( $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ ) (共) 重合工程を提供することであり、前記化学式において、Rは水素または1～12個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルである：

- (i) 本発明の固形触媒成分；
- (ii) アルキルアルミニウム化合物；および
- (iii) 選択的に電子-供与体化合物（外部供与体）。

## 【0046】

前記重合工程は知られている方法により遂行されることができる。前記方法は、例えば、希釈剤として非活性ヒドロカーボン溶媒を使うスラリー重合 (slurry polymerization) または反応媒質として液体単量体（例えば、プロピレン）を使うバルク重合 (bulk polymerization) である。その上、一つ以上の流動床原子炉 (fluidized bed reactor) または機械的攪はん型原子炉 (mechanically agitated bed reactor) で作用する気相で前記重合工程を遂行することが可能である。

## 【0047】

前記重合の温度は一般的に20～120であり、好ましくは、40～80の温度で遂行される。前記重合が気相で遂行される時、作用圧力は0.5～5MPaであり、好ましくは、1～4MPaである。前記バルク重合の場合、作用圧力は一般的に1～8MPaであり、好ましくは、1.5～5MPaである。

## 【0048】

前記で説明されたように、プロピレン単独重合 (homopolymerization) で本発明の触媒は、具体的にBi原子を含有しないものを除いて同じ条件下で製造された触媒と比較して、向上した活性/立体特異性バランスを示している。また、重合体立体規則性の所定大きさは（キシレン不溶性物質の百分率として表示される）、Bi原子を含まない同じ触媒と比較してより少ない容量の内部供与体を使っても確保されるという利点がある。したがって、前記触媒内にさらに効率的な供与体の混合は触媒生産工程で使われる供与体をより少ない容量で使うことを可能にし、Ti化合物、Mg化合物および供与体間の反応によって副産物の生成を減少させる。

## 【0049】

実験の段落で説明される重合条件の中で、本発明の触媒成分は、キシレン不溶解性の側面を示す、少なくとも98%好ましくは、98.5%超過、さらに好ましくは、99%超過の立体規則度を有したポリプロピレンの生産を可能にする。

## 【0050】

また、本発明の触媒は最大20重量%のエチレンおよび/またはプロピレンとは異なるオレフィン ( $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ ) を含有するプロピレン共重合体製造用であるエチレンおよび/またはそれ以外のオレフィン ( $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ ) とプロピレンの共重合で特に興味深い挙動を示すことが観察された。具体的には、図1および表5で示したように、Biを含有する前記触媒成分はプロピレン-エチレン無作為共重合体 (propylene-ethylene random copolymers) を生産することができ、前記プロピレン-エチレン無作為共重合体は、前記重合体内のエチレンの広い容量範囲にわたって同じエチレン含量を有するが、Biを含有しない触媒で生産された前記プロピレン-エチレン無作為共重合体と比較して少ない容量のキシレン可溶性物質および低い溶融温度によって特徴づけられる。

## 【0051】

Biを含有する前記固形触媒成分がエチレン単独重合に使われる時、前記Biを含有する固形触媒成分は、Biを含有しないことを除いて同じ固形触媒成分で収得された各重合体と比較して、さらに高い活性およびさらに狭い分子量分布（さらに低い数値の溶融指数比 (F/EおよびF/P) で示される）を有する重合体を生産できることを見せてくれる

。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0052】

下記の各実施例は本発明をさらに詳細に説明するためのもので、本発明はこれらの実施例で限定されることを意図したものではない。

## 【実施例】

## 【0053】

## 特徴

MgおよびTiの決定

前記固形触媒成分内にMgおよびTi含量は「I.C.P Spectrometer ARL Accuris」上で誘導結合型プラズマ放出分析法(inductively coupled plasma emission spectroscopy)により決定された。

10

## 【0054】

試料は「Fluxy白金坩堝」で触媒0.1~0.3グラムおよび1/1の割合で混合されたリチウムメタボレート(lithium metaborate)/テトラボレート(tetraborate)混合物2グラムを分析的に測定することによって用意した。KI溶液の液滴(drop)を少量添加した後、前記坩堝を全焼(complete burning)用の特殊装置「Claisse Fluxy」に挿入した。残余物を5% v/v HNO<sub>3</sub>の溶液で回収した後、次の波長でICPによって分析した：マグネシウム、279.08nm；チタニウム、368.52nm。

20

## 【0055】

Biの決定

前記固形触媒成分内にBi含量は「I.C.P Spectrometer ARL Accuris」上で誘導結合型プラズマ放出分析法(inductively coupled plasma emission spectroscopy)により決定された。

## 【0056】

試料は200cm<sup>3</sup>の体積測定フラスコ(volumetric flask)内で0.1~0.3グラムの触媒を分析的に測定することによって用意した。約10ミリリットルの65% v/v HNO<sub>3</sub>溶液および約50cm<sup>3</sup>の蒸留水をゆっくり添加した後、試料を4~6時間の間浸漬(digestion)した。この後、前記体積測定フラスコの表示された部分まで脱イオン水を添加して希釈した。取得された溶液は下記の波長ですぐにICPによって分析した：ビスマス(bismuth)、223.06nm。

30

## 【0057】

内部供与体含量決定

固形触媒化合物内の内部供与体の含量はガスクロマトグラフィー(gas chromatography)により決定した。出発触媒化合物に存在する供与体の容量を確認するために、前記固体成分をアセトンに溶解し、内部標準(internal standard)を添加し、有機上の試料をガスクロマトグラフ(gas chromatograph)で分析した。

40

## 【0058】

X.I.の決定

2.5gの重合体および250mlのo-キシレンを冷却機および還流凝縮器が装着された丸底フラスコに投与して窒素大気雰囲気下で維持した。取得された混合物を135に加熱し、約60分間攪はんした。取得された最終溶液を連続的に攪はんしながら25に冷却し、不溶性重合体は濾過した。この後、濾過液の重量が一定になるように140、窒素大気の流れ下で蒸発させた。キシレン-可溶性分類(fraction)の含量は最初の2.5グラムに対する百分率で示し、この後、差分法によって(by difference)X.I.%で表わした。

50

## 【0059】

分子量分布 (Mw / Mn)

分子量および分子量分布は13  $\mu\text{m}$ の粒子の大きさを有する4個の混床コラム (mixed-bed columns) PL gel Olexisが装着されたWaters Alliance GPCV/2000装置を使って150 で測定した。前記コラムの大きさは300  $\times$  7.8 mmであった。使われた移動床 (mobile phase) は1, 2, 4 - トリクロロベンゼン (1, 2, 4 - trichlorobenzene、TCB) であり、流速は1.0 ml / 分で維持した。試料溶液は1 ~ 4 時間の間TCB内で150 で攪はんしながら試料を加熱することによって用意した。濃度は1 mg / mlであった。分解を防止するために、0.1 g / lの2, 6 - ジターシャリ - ブチル - p - クレゾール (2, 6 - di - tert - butyl - p - cresol) を添加した。300  $\mu\text{l}$  (少量) の溶液を前記コラムセットに注入した。580 ~ 7,500, 000の分子量を有する10個のポリスチレン標準試料 (Agilent社のEasiCal kit) を使って検量線 (calibration curve) を確保した。マーク - ホーウィंक関係 (Mark - Houwink relationship) のK値を想定した:

$K = \text{ポリスチレン標準に対して } 1.21 \times 10^{-4} \text{ dl / g および } = 0.706、$

$K = \text{実験試料に対して } 1.90 \times 10^{-4} \text{ dl / g および } = 0.725。$

## 【0060】

実験データを保管して検量線を得るために3次ポリノミアル適合 (third order polynomial fit) を使った。データ習得および処理はGPCオプションがあるWaters Empowers 3クロマトグラフィーデータソフトウェアを使って遂行した。

## 【0061】

溶融流れ速度 (melt flow rate、MIL)

前記重合体の溶融流れ速度 (MIL) はISO 1133 (230、2.16 kg) により決定した。

## 【0062】

溶融指数 (MI E、ME F、MI P) の決定

溶融指数はASTM D - 1238条件「E」(2.16 kgの荷重)、「P」(5.0 kgの荷重)、および「F」(21.6 kgの荷重) に沿って190 で測定した。

## 【0063】

MI FとMI E間の比率はF / Eで表わし、MI FとMI P間の比率はF / Pで表わした。

## 【0064】

プロピレン / エチレン共重合体の<sup>13</sup>C NMR

<sup>13</sup>C NMRスペクトルは冷凍探針機 (cryoprobe) が装着されたBruker AV - 600スペクトロメーターを120、Fourier変換モードで160.91 MHzで作動させて確認した。

## 【0065】

S 炭素 (「Monomer Sequence Distribution in Ethylene - Propylene Rubber Measured by <sup>13</sup>C NMR. 3. Use of Reaction Probability Mode、C. J. Carman、R. A. HarringtonおよびC. E. Wilkes、Macromolecules、1977、10、536」により命名される) のピークは29.9 ppmで内部基準として使用した。試料を8 % wt / v濃度で120 で1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタン - d2 (1, 1, 2, 2 - tetrachloroethane - d2) に溶解した。それぞれのスペクトルは<sup>1</sup>H - <sup>13</sup>Cカップリングを除去するために、90°パルス (pulse)、パルス間15秒の遅延、およびCPDを使って収得した。512個のトランジェント (transients)

を 9000 Hz のスペクトラルウインドウ ( spectral window ) を使って 32 K データポイント ( data points ) で貯蔵した。

【 0066 】

スペクトルの配置、3重分布の評価および組成は下記の式を使って Kakugo (「Carbon-13 NMR determination of monomer sequence distribution in ethylene-propylene copolymers prepared with -titanium trichloride-diethylaluminum chloride」M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma および T. Miyatake、Macromolecules、1982、15、1150) によりなされた：

$$\begin{aligned} & PPP = 100 \quad T \quad / S \quad PPE = 100 \quad T \quad / S \quad EPE = 100 \quad T \\ & / S \\ & PEP = 100 \quad S \quad / S \quad PEE = 100 \quad S \quad / S \quad EEE = 100 (0. \\ & 25 \quad S \quad + 0.5 \quad S \quad) / S \\ & S = T \quad + T \quad + T \quad + S \quad + S \quad + 0.25 \quad S \quad + 0.5 \quad S \end{aligned}$$

エチレン含量のモル百分率は下記の式を使って評価した：

$$E \text{ モル \% } = 100 * [ PEP + PEE + EEE ]$$

エチレン含量の重量百分率は下記の式を使って評価した：

【 0067 】

【 数 1 】

$$100 * E \text{ モル \% } * MW_E$$

$$E \text{ 重量 \% } = \frac{\quad}{\quad}$$

$$E \text{ モル \% } * MW_E + P \text{ モル \% } * MW_P$$

【 0068 】

前記式で、Pモル%はプロピレン含量のモル百分率であり、MW<sub>E</sub> および MW<sub>P</sub> はそれぞれエチレンおよびプロピレンの分子量である。

【 0069 】

時差走査熱量測定法 ( differential scanning calorimetry、DSC ) による熔融温度

前記重合体の融点は ( T<sub>m</sub> ) インジウム ( indium ) の融点にあらかじめ補正された Perkin Elmer DSC - 1 熱量計を使って時差走査熱量測定法 ( Differential Scanning Calorimetry、D. S. C. ) により測定した。すべての DSC 坩堝内の試料の重量は 6.0 ± 0.5 mg に維持した。

【 0070 】

融点を得るために、測定された試料をアルミニウムパン内に密封し、20 / 分の速度で 200 で加熱した。前記試料をすべての結晶子 ( crystallite ) が完全に熔融するように 200 で 2 分間維持した後、20 / 分の速度で 5 に冷却した。5 で 2 分間維持した後、前記試料を再び 20 / 分速度で 200 で加熱した。前記二回目の加熱時に、ピーク温度を熔融温度として使った。

【 0071 】

球状付加物の生産手続き

マイクロ球状体である ( microspheroidal ) MgCl<sub>2</sub> · pC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O H 付加物を、粉末形態である BiCl<sub>3</sub> を表 1 ~ 6 に記載された容量でオイル投入前に添加したことを除いては、国際公開公報第 WO 98 / 44009 号の比較例 5 に説明された方法により製造した。

【 0072 】

フタレート ( phthalate ) 系固形触媒成分の生産手続き

室温、窒素大気下で、300 mlのTiCl<sub>4</sub>を機械式攪はん機、冷却機、および温度計が装着された500 ml丸底フラスコ内に投入した。0 に冷却した後、攪はんしながらジイソブチルフタレートおよび9.0 gの球状付加物（前記で説明されたように製造される）を前記フラスコに連続的に添加した。電荷を帯びた内部供与体の容量はMg / 供与体モル比が8となるように決定された。温度を100 に上昇させ、前記温度を2時間の間維持した。この後、攪はんを中止し、固体産物が沈むようにして、100 で液体上層物をサイフォン（siphon）で抜き取った。上層物を除去した後、新しいTiCl<sub>4</sub>を最初の液体体積になるまで再び追加的に添加した。この後、取得された混合物を120 に加熱し、前記温度を1時間の間維持した。攪はんを中止し、再び固体が沈むようにして、上層液をサイフォンで抜き取った。取得された固体を無水ヘキサン（anhydrous hexane）で60 に落ちる温度勾配で6回、室温で1回洗浄した。この後、取得された固体を真空下で乾燥して分析した。

10

## 【0073】

ジエテル（diether）系固形触媒成分の生産手続き

室温、窒素大気下で、300 mlのTiCl<sub>4</sub>を機械式攪はん機、冷却機、および温度計が装着された500 ml丸底フラスコ内に投入した。0 に冷却した後、攪はんしながら9,9-ビス（メトキシメチル）フルオレン（9,9-bis(methoxymethyl)fluorene）および9.0 gの球状付加物（前記で説明されたように製造される）を前記フラスコに連続的に添加した。電荷を帯びた内部供与体の容量はMg / 供与体モル比が6となるように決定された。温度を100 に上昇させ、前記温度を2時間の間維持した。この後、攪はんを中止し、固体産物が沈むようにして、100 で液体上層物をサイフォン（siphon）で抜き取った。上層物を除去した後、新しいTiCl<sub>4</sub>を最初の液体体積となるまで再び追加的に添加した。この後、取得された混合物を110 の温度範囲で加熱し、前記温度を1時間の間維持した。攪はんを中止し、再び固体が沈むようにして、上層液をサイフォンで抜き取った。取得された固体を無水ヘキサンで60 に落ちる温度勾配で6回、室温で1回洗浄した。この後、取得された固体を真空下で乾燥して分析した。

20

## 【0074】

琥珀酸（succinate）系固形触媒成分の生産手続き

室温、窒素大気下で、300 mlのTiCl<sub>4</sub>を機械式攪はん機、冷却機、および温度計が装着された500 ml丸底フラスコ内に投入した。0 に冷却した後、攪はんしながらジエチル2,3-ジイソプロピルサクシネート（diethyl 2,3-diisopropylsuccinate）および9.0 gの球状付加物（前記で説明されたように製造される）を前記フラスコに連続的に添加した。電荷を帯びた内部供与体の容量はMg / 供与体モル比が8となるように決定された。温度を100 に上昇させ、前記温度を2時間の間維持した。この後、攪はんを中止し、固体産物が沈むようにして、100 で液体上層物をサイフォンで抜き取った。上層物を除去した後、新しいTiCl<sub>4</sub>を最初の液体体積となるまで再び追加的に添加した。この後、取得された混合物を120 で加熱し、前記温度を1時間の間維持した。攪はんを中止し、再び固体が沈むようにして、上層液をサイフォンで抜き取った。取得された固体を無水ヘキサンで60 に落ちる温度勾配で6回、室温で1回洗浄した。この後、取得された固体を真空下で乾燥して分析した。

30

40

## 【0075】

グルタレート（glutarate）系固形触媒成分の生産手続き

室温、窒素大気下で、300 mlのTiCl<sub>4</sub>を機械式攪はん機、冷却機、および温度計が装着された500 ml丸底フラスコ内に投入した。0 に冷却した後、攪はんしながらジエチル3,3-ジプロピルグルタレート（diethyl 3,3-dipropylglutarate）および12.0 gの球状付加物（前記で説明されたように製造される）を前記フラスコに連続的に添加した。電荷を帯びた内部供与体の容量はMg / 供与体モル比が7となるように決定された。温度を120 に上昇させ、前記温度を2時間の間維持した。この後、攪はんを中止し、固体産物が沈むようにして、120 で液体上層

50

物をサイフォンで抜き取った。上層物を除去した後、新しいTiCl<sub>4</sub>を最初の液体体積となるまで再び追加的に添加した。この後、取得された混合物を120℃で加熱し、前記温度を1時間の間維持した。撹はんを中止し、再び固体が沈むようにして、上層液をサイフォンで抜き取った。前記上層物を除去した後、最初の液体体積となるように新しいTiCl<sub>4</sub>を再び追加的に添加した。この後、取得された混合物を120℃で加熱し、前記温度で0.5時間の間維持した。取得された固体を無水ヘキサンで60℃に落ちる温度勾配で6回、室温で1回洗浄した。この後、取得された固体を真空下で乾燥して分析した。

#### 【0076】

#### エチルベンゾエート系 (ethyl benzoate-based) 固形触媒成分の生産手続き

室温、窒素大気下で、350mlのTiCl<sub>4</sub>を機械式撹はん機、冷却機、および温度計が装着された500ml丸底フラスコ内に投入した。0℃に冷却した後、撹はんしながらエチルベンゾエート (ethyl benzoate) および17.5gの球状付加物 (前記で説明されたように製造される) を前記フラスコに連続的に添加した。電荷を帯びた内部供与体の容量はMg / 供与体モル比が1.5となるように決定された。温度を85℃に上昇させ、前記温度を1時間の間維持した。この後、撹はんを中止し、固体産物が沈むようにして、85℃で液体上層物をサイフォンで抜き取った。上層物を除去した後、新しいTiCl<sub>4</sub>を最初の液体体積となるまで再び追加的に添加した。この後、取得された混合物を95℃で加熱し、前記温度を1時間の間維持した。この後、撹はんを中止し、固体産物が沈むようにして、上層液を95℃でサイフォンで抜き取った。前記上層物を除去した後、最初の液体体積となるように新しいTiCl<sub>4</sub>を再び追加的に添加した。この後、取得された混合物を100℃で加熱し、前記温度で0.5時間の間維持した。撹はんを中止し、再び固体が沈むようにして、上層液をサイフォンで抜き取った。取得された固体を無水ヘキサンで60℃に落ちる温度勾配で6回、室温で1回洗浄した。この後、取得された固体を真空下で乾燥して分析した。

#### 【0077】

#### エチレン重合用固形触媒成分の生産手続き (A)

窒素でバージされた (purged) 1.5リットルの四口丸底フラスコ内に、800mlのTiCl<sub>4</sub>を0℃で注入した。この後、前記と同じ温度で、約40gの前記球状付加物 (前記で説明されたように製造されて表6に要約されたBi / Mgモル比を有する) を撹はんしながら添加した。前記温度を2時間内に130℃に昇温させ、昇温された温度を60分の間維持した。この後、撹はんを中止し、固体産物が沈むようにして、上層液をサイフォンで抜き取った。新しいTiCl<sub>4</sub>を前記最初の液体体積となるように前記フラスコに添加した。温度を110℃で15分間維持した。再び、固体が沈むようにして、液体をサイフォンで抜き取った。この後、固体を無水イソヘキサン (iso-hexane、各洗浄段階で300mlの容量を使う) で60℃で2回洗浄し、25℃で1回洗浄し、回収し、真空下で乾燥し、分析した。

#### 【0078】

#### エチレン重合用固形触媒成分の生産手続き (B)

窒素でバージされた0.25リットルの四口丸底フラスコ内に、前記で説明されたように製造された約9gの前記固形触媒成分 (A) および140mlの乾燥n-ヘプタン (dry n-heptane) を25℃で注入した。前記と同じ温度で、撹はんしながら4mlの無水THFを滴下で添加した。

#### 【0079】

温度を95℃に昇温させ、取得された混合物を2時間の間撹はんした。この後、撹はんを中止し、固体産物が沈むようにして、上層液をサイフォンで抜き取った。この後、前記固体を無水n-ヘプタン (2 x 100ml) で90℃で2回、25℃で1回洗浄し、回収し、真空下で乾燥し、分析した。

#### 【0080】

#### プロピレン重合のための一般的な手続き

攪はん機、圧力計、温度計、触媒投与システム、単量体投与ライン、および温度調節ジャケット (thermostating jacket) が装着された 4 - リットル鋼鉄オートクレーブ (steel autoclave) を 70 で一時間の間窒素気流でバージした。5 分の間事前接触された 75 ml の無水ヘキサン、0.76 g の  $\text{AlEt}_3$  (6.66 mmol)、0.33 mmol の外部供与体、および 0.006 ~ 0.010 g の固形触媒成分を含有する懸濁液を帯電させた (charged)。D 供与体であるジシクロペンチルジメトキシシラン、または C 供与体であるシクロヘキシルメチルジメトキシシランを表 1 ~ 4 に要約されたように外部供与体として使った。

#### 【0081】

前記オートクレーブを閉じ、所望の容量の水素を注入した (具体的には、D 供与体テストでは 2 NL、C 供与体テストでは 1.5 NL、および外部供与体がないテストでは 1.25 NL を使う)。この後、攪はんしながら 1.2 kg の液体プロピレンを投入した。温度を約 10 分以内に 70 に昇温させ、昇温された温度で 2 時間の間重合を遂行した。前記重合の最後の段階で、未反応プロピレンを除去し、重合体を回収し、70 で 3 時間の間真空下で乾燥した。この後、前記重合体の重量を測定して特性を確認した。

#### 【0082】

表 1 の実施例 10 に説明された重合テストは 70 の代わりに 80 で遂行した。

#### 【0083】

エチルベンゾエート系固形触媒成分および外部供与体としてパラ - エトキシエチルベンゾエート (para - ethoxy ethyl benzoate、PEEB) を使う  
プロピレン重合手続き

攪はん機、圧力計、温度計、触媒投与システム、単量体投与ライン、および温度調節ジャケット (thermostating jacket) が装着された 4 リットル鋼鉄オートクレーブ (steel autoclave) を 80 で一時間の間窒素気流でバージした。5 分の間事前接触された 40 ml の無水ヘキサン、0.108 g の  $\text{AlEt}_3$  (0.95 mmol)、0.032 g の  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  (0.26 mmol)、外部供与体である 0.078 g (0.40 mmol) の PEEB、および 0.014 ~ 0.016 g の固形触媒成分を含有する懸濁液を帯電させた。

#### 【0084】

前記オートクレーブを閉じ、所望の容量の水素 (1.5 NL) を注入した。この後、攪はんしながら 1.2 kg の液体プロピレンを投入した。温度を約 10 分以内に 67 に昇温させ、昇温された温度で 1 時間の間重合を遂行した。前記重合の最後の段階で、未反応プロピレンを除去し、重合体を回収し、70 で 3 時間の間真空下で乾燥した。この後、前記重合体の重量を測定して特性を確認した。

#### 【0085】

##### 実施例 1 ~ 13 および比較例 C1 ~ C2 : プロピレン重合

フタレート系固形触媒成分は前記で説明された一般的な方法を用いて球状付加物である  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{pC}_2\text{H}_5\text{OH}$  から製造した。前記一般的な手続きで説明されたように遂行されたプロピレン重合に関連した前記フタレート系固形触媒成分の組成および関連した性能は表 1 に表わした。

#### 【0086】

##### 実施例 14 ~ 18 および比較例 C3 ~ C4 : プロピレン重合

ジエテル系固形触媒成分は前記で説明された一般的な方法を用いて球状付加物である  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{pC}_2\text{H}_5\text{OH}$  から製造した。前記一般的な手続きで説明されたように遂行されたプロピレン重合に関連した前記フタレート系固形触媒成分の組成および関連した性能は表 2 に表わした。

#### 【0087】

##### 実施例 19 ~ 20 および比較例 C5 ~ C6 : プロピレン重合

琥珀酸系固形触媒成分は前記で説明された一般的な方法を用いて球状付加物である  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{pC}_2\text{H}_5\text{OH}$  から製造した。前記一般的な手続きで説明されたように遂行され

10

20

30

40

50



たプロピレン重合に関連した前記フタレート系固形触媒成分の組成および関連した性能は表3に表わした。

#### 【0088】

##### 実施例21～24および比較例C7～C8：プロピレン重合

グルタレート系固形触媒成分は前記で説明された一般的な方法を用いて球状付加物である  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{pC}_2\text{H}_5\text{OH}$  から製造した。実施例21および22の固形触媒成分は1Lの  $\text{TiCl}_4$  当たり60gの前記球状付加物の濃度を使用し、第1および第2チタン化 (titanation) 段階 (それぞれの段階で  $\text{Mg}$  / 供与体のモル比はそれぞれ21および10.5である) の間、二つの分取 (aliquots) で前記内部供与体を添加し、すべてのチタン化段階の間125 で作業して製造した。グルタレート系固形触媒成分の組成および関連したプロピレン重合性能は表4に表わした。

#### 【0089】

##### 実施例25～29：プロピレン/エチレン共重合

撹はん機、圧力計、温度計、触媒投与システム、単量体投与ライン、および温度調節ジャケットが装着された4-リットル鋼鉄オートクレーブを1時間の間70 で窒素気流でパージした。この後、プロピレン気流 (0.5 bar) 下で30 で、5分の間あらかじめ接触した75mlの無水ヘキサン、0.76gの  $\text{AlEt}_3$ 、3.3mmolのシクロヘキシルメチルジメトキシシラン (C 供与体)、および0.004～0.010gの固形触媒成分を含有する懸濁液を帯電させた。前記オートクレーブを閉じ；この後、表5に表わしたように、所望のMILをターゲットするために水素を添加した (具体的には、D 供与体テストでは3.2NL、C 供与体テストでは1.6NLである)。この後、撹はんしながら必要な容量のエチレン (4g) とともに1.2kgの液体プロピレンを30 ～最大70 で温度を昇温する間投入した。温度は約10～15分内に70 に昇温させ、重合は前記昇温された温度で2時間の間遂行し、一定の圧力を維持するために前記重合の間エチレンを投入した。前記重合の最後の段階に、反応されない単量体を除去し；重合体を回収し、3時間の間70 で真空下で乾燥した。この後、前記重合体の重量を測定して特徴を確認した。プロピレン/エチレン共重合と関連した実験データは表5に記録した。

#### 【0090】

##### 実施例30～35、比較例C9～C10：エチレン重合

磁石撹はん機、温度圧力表示器、ヘキサン、エチレン、および水素投入用ラインが装着された4-リットルステンレススチール (stainless-steel) オトクルレイブを70 で60分の間窒素で精製した。この後、3.5mmolのトリアルキルアルミニウム (TEALまたはTiBAL) を含有する1550  $\text{cm}^3$  のヘキサン溶液を窒素気流下で30 で注入した。50  $\text{cm}^3$  の無水ヘキサン、0.9mmolのトリアルキルアルミニウム、および0.020～0.030グラムの前記固形触媒成分を前記実験手続き (A) により200  $\text{cm}^3$  の丸底フラスコに連続的に注入した。室温で10分の間撹はんした後、窒素大気下でスラリーを反応器に投入した。前記オートクレーブを閉じ、撹はんを開始し、温度を75 に昇温させ；最終的に水素 (4 barの分圧) およびエチレン (7.0 barの分圧) を添加した。重合はエチレン投入によって総圧力を一定に維持しながら75 で120分の間遂行した。最後に、前記反応器を減圧し、温度を30 に下げた。回収された重合体を真空下で40 で乾燥し、分析した。

#### 【0091】

##### 実施例36～37および比較例C11：エチレン重合

下記の内容を異ならせて、実施例30～35および比較例C9およびC10と同じ実験手続きを遂行した：

- 最初に、3.5mmoleの代わりに1.75mmoleのトリアルキルアルミニウムを前記オートクレーブに投入した；

- 前記実験手続き (B) により製造された前記触媒成分およびアルミニウムトリアルキルを含むヘキサンスラリーを窒素超過圧力を使って  $\text{H}_2$  (4.0 bar) およびエチレン (7.0 bar) で与圧 (pressurization) した後、75 で反応器に

投入した。

【 0 0 9 2 】

比較例 C 1 1 ~ C 1 6

エチルベンゾエート系固形触媒成分は前記で説明された一般的な方法を用いて球状付加物である  $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  から製造した。前記エチルベンゾエート系固形触媒成分の組成および関連したプロピレン重合性能は表 6 に表わした。

【 0 0 9 3 】

【 表 1 】

表 1：フタレート系固形触媒成分を使うプロピレン重合

	支持体合成	支持体組成			固形触媒成分				重合			
	Bi/Mg モル%	Mg 重量%	Bi 重量%	EtOH /Mg m. r.	Mg 重量%	Ti 重量%	Bi 重量%	DIBP 重量%	ED 種類	マイルー (mileage) P P t o n s / g T i	X I 重量%	Mw/ Mn
実施例 1	1. 0	10. 1	0.8 7	3. 0	19. 9	2.3	1.3 7	8. 7	D	4. 2	98. 9	—
実施例 2									C	3. 6	98. 1	—
実施例 3	2. 0	10. 3	1.7 7	2. 8	18. 7	2.1	2.6 5	10. 5	D	4. 6	99. 1	6. 9
実施例 4									C	3. 9	98. 4	5. 7
実施例 5	5. 0	9. 8	3. 9 5	2. 8	19. 4	1.0	4.2 0	9. 0	D	7. 2	99. 1	—
実施例 6									C	6. 1	99. 2	—
実施例 7	10. 0	9. 4	7.5 5	2. 8	17. 6	1.8	8.3 5	8. 8	D	4. 9	99. 5	6. 2
実施例 8									C	3. 7	98. 6	5. 3
実施例 9	15. 0	8. 4	11. 0	3. 0	16. 3	1.1	15.6	5. 9	D	6. 2	99. 2	6. 1
実施例 10									D	9. 5	99. 6	—
実施例 11									C	4. 7	98. 9	5. 0
実施例 12	25. 0	6. 8	14.7	3. 5	15. 4	0.9	21.3	4. 3	D	5. 0	99. 0	—
実施例 13									C	5. 1	98. 9	—
比較例 C 1	・	10. 3	・	2. 9	18. 8	2.9	・	13. 6	D	3. 3	98. 3	8. 2
比較例 C 2									C	2. 9	97. 6	6. 0

D I B P = ジイソブチルフタレート (d i i s o b u t y l p h t h a l a t e)

【 0 0 9 4 】

10

20

30

【表 2】

表 2：ジエーテル系固形触媒成分を使うプロピレン重合

	支持体合成	支持体組成			固形触媒成分				重合		
	Bi/Mg モル%	Mg 重量%	Bi 重量%	EtOH/ Mg m. r.	Mg 重量%	Ti 重量%	Bi 重量%	ジエーテル 重量%	ED 種類	マイレージ P P t o n s / g T i	X I 重量%
実施例 14	1.9	10.8	1.75	2.6	15.3	3.8	2.40	14.9	D	2.8	98.9
実施例 15									none	4.0	97.6
実施例 16	3.0	10.1	2.61	2.9	15.1	3.6	3.05	15.9	none	3.0	97.2
実施例 17	10.0	9.4	7.55	2.8	14.1	2.4	10.0	9.8	D	3.6	98.7
実施例 18	15.0	8.4	11.0	3.0	13.5	2.2	13.5	9.7	D	4.1	98.5
比較例 C3	.	10.2	.	3.0	14.3	5.5	.	16.4	D	1.6	98.2
比較例 C4									none	2.6	96.0

10

ジエーテル = 9, 9-ビス (メトキシメチル) フルオリン (9, 9-bis (methoxymethyl) fluorine)

20

【0095】

【表 3】

表 3：琥珀酸系固形触媒成分を使うプロピレン重合

	支持体合成	支持体組成			固形触媒成分				重合		
	Bi/Mg モル%	Mg 重量%	Bi 重量%	EtOH/Mg m. r.	Mg 重量%	Ti 重量%	Bi 重量%	琥珀酸 重量%	ED 種類	マイレージ P P t o n s / g T i	X I 重量%
実施例 19	1.9	10.8	1.75	2.6	17.6	2.8	2.40	13.7	D	2.4	98.5
実施例 20									C	2.1	98.3
比較例 C5	.	10.3	.	3.0	16.6	4.2	.	15.9	D	1.8	98.0
比較例 C6									C	1.4	97.9

30

琥珀酸 = ジエチル 2, 3-ジイソプロピル琥珀酸 (diethyl 2, 3-diisopropylsuccinate)

【0096】

【表 4】

表 4：グルタレート系固形触媒成分を使うプロピレン重合

	支持体合成	支持体組成			固形触媒成分				重合		
	Bi/Mg	Mg	Bi	EtOH/Mg	Mg	Ti	Bi	グルタレート	ED	マイレージ	XI
	モル%	重量%	重量%	m.r.	重量%	重量%	重量%	重量%	種類	Pptons/gTi	重量%
実施例21	3.5	11.2	2.6	2.3	20.4	1.2	1.30	8.4	C	3.2	98.7
実施例22									D	4.8	99.1
実施例23	5.0	9.8	3.95	2.8	20.5	1.3	4.10	7.5	C	3.6	98.1
実施例24	10.0	9.4	7.55	2.8	19.6	0.7	8.27	6.5	C	3.3	98.3
比較例C7	-	3.5	-	2.8	17.2	3.2	-	17.2	C	1.8	97.6
比較例C8	-								D	2.4	98.7

10

グルタレート＝ジエチル 3，3－ジプロピルグルタレート（d i e t h y l 3，3－d i

p r o p y l g l u t a r a t e）

【 0 0 9 7 】

20

【表 5】

表 5：フタレート系固形触媒成分を使うプロピレン－エチレン共重合

	支持体合成	重合					
	Bi/Mg	ED	マイレージ	MIL	XS	C2	Tm2
	モル%	種類	Copontons/gTi	g/10'	重量%	重量%	°C
実施例25	2.0	C	4.2	2.7	3.2	2.6	146.1
実施例26	5.0	C	9.1	2.7	5.1	3.4	141.8
実施例27	10.0	C	6.2	3.2	4.1	2.9	142.9
実施例28	15.0	C	10.9	2.7	4.8	3.3	142.5
実施例29	25.0	C	9.8	2.8	6.2	3.9	135.2

30

【 0 0 9 8 】

【表 6 - 1】

表 6：球状付加物由来のエチルベンゾエート系固形触媒成分

	支持体合成	支持体組成			固形触媒成分				重合		
	Bi/Mg	Mg	Bi	EtOH/Mg	Mg	Ti	Bi	EB	ED	マイルージ	Xi
	モル%	重量%	重量%	m. r.	重量%	重量%	重量%	重量%	種類	tons/gTi	重量%
比較例 C 1 1	3, 5	11.2	2.6	2, 3	18.4	2.2	3.00	9, 1	PEEB	1, 2	92.9
比較例 C 1 2									C	1, 2	92.4
比較例 C 1 3									D	1, 6 5	94.0
比較例 C 1 4	-	13.0	-	1, 9	18.6	3.1	-	8, 0	PEEB	0, 8	95.5
比較例 C 1 5									C	1, 2	94.8
比較例 C 1 6									D	1, 4 5	95.6

EB = エチルベンゾエート (e t h y l b e n z o a t e)

【 0 0 9 9 】

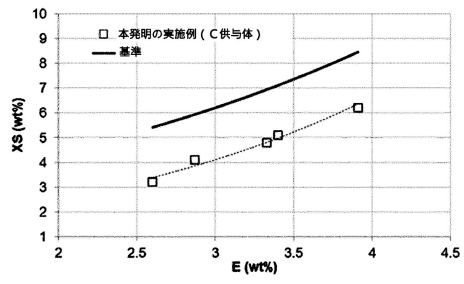
【表 6 - 2】

表 6：手続き（A）および（B）により生産された固形触媒成分を使うエチレン重合

	支持体種類	支持体組成			固形触媒成分				重合				
	Bi/Mg	Mg	Bi	EtOH/Mg	Mg	Ti	Bi	THF	AIR3	マイルージ	MIE	F/E	F/P
	%mol	重量%	重量%	m. r.	重量%	重量%	重量%	重量%	種類	PEK g / g Ti	g / 10'		
実施例 3 0	4, 4	9, 7	3, 7	2, 9	16, 6	5, 3	5, 1	・	TiBAL	490	0, 77	49, 4	12, 7
実施例 3 1									TEAL	250	0, 18	45, 3	12, 0
実施例 3 2	10, 1	9, 0	7, 8	2, 9	16, 4	3, 3	11, 4	・	TiBAL	400	0, 72	47, 2	13, 1
実施例 3 3									TEAL	240	0, 82	40, 2	12, 8
実施例 3 4	25, 1	6, 8	14, 7	3, 5	13, 7	2, 1	17, 4	・	TiBAL	340	0, 92	37, 8	13, 1
実施例 3 5									TEAL	310	0, 50	39, 6	12, 4
比較例 C 9	・	10, 6	・	2, 8	15, 6	9, 0	・	・	TiBAL	300	0, 62	55, 9	15, 9
比較例 C 1 0									TEAL	190	0, 21	44, 7	13, 0
実施例 3 6	10, 1	9, 0	7, 8	2, 9	12, 8	0, 9	8, 7	28, 18	TEAL	300	0, 70	29, 6	9, 8
実施例 3 7	25, 1	6, 8	14, 7	3, 5	10, 3	0, 8	18, 5	23, 5	TEAL	290	0, 49	30, 2	10, 1
比較例 C 1 1	・	10, 6	・	2, 8	13, 8	4, 3	・	25	TEAL	190	1, 42	32, 4	11, 2

## 【図 1】

実施例 25 ~ 実施例 29 (C 供与体を有する) の共重合体に対する  
エチレン含量の関数としてキシレン可溶性分数。



## フロントページの続き

- (72)発明者 ティジアナ・ダロッコ  
イタリア共和国 フェラーラ アイ - 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2  
バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内
- (72)発明者 ダリオ・リグオーリ  
イタリア共和国 フェラーラ アイ - 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2  
バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内
- (72)発明者 ジャンピエロ・モリーニ  
イタリア共和国 フェラーラ アイ - 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2  
バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内
- (72)発明者 ファブリッツィオ・ピエモンテージ  
イタリア共和国 フェラーラ アイ - 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2  
バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内
- (72)発明者 ジアンニ・ヴィタール  
イタリア共和国 フェラーラ アイ - 4 4 1 2 2 ピアッツァーレ・グイード・ドネガニ 1 2  
バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特開昭53 - 134888 (JP, A)  
特開昭54 - 090382 (JP, A)  
特表2014 - 504327 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 8 F 4