

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-530747

(P2007-530747A)

(43) 公表日 平成19年11月1日(2007.11.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 4/02 (2006.01)	CO8F 4/02	4H048
CO8F 4/654 (2006.01)	CO8F 4/654	4J015
CO8F 10/00 (2006.01)	CO8F 10/00 510	4J128
CO7F 3/02 (2006.01)	CO7F 3/02 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2007-505409 (P2007-505409)	(71) 出願人	501468046
(86) (22) 出願日	平成17年3月3日 (2005.3.3)		バセル ポリオレフィン イタリア エス
(85) 翻訳文提出日	平成18年9月26日 (2006.9.26)		. アール. エル.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/002371		イタリア、20124 ミラノ、ヴィア
(87) 国際公開番号	W02005/095472		ペルゴレシ 25
(87) 国際公開日	平成17年10月13日 (2005.10.13)		Via Pergolesi 25, 20
(31) 優先権主張番号	04101281.6		124 Milano, Italy
(32) 優先日	平成16年3月29日 (2004.3.29)	(74) 代理人	100065248
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 野河 信太郎
(31) 優先権主張番号	60/557,813	(72) 発明者	グレヴィッチ, ユーリ
(32) 優先日	平成16年3月30日 (2004.3.30)		イタリア、アイー44100 フェラーラ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		、コルソ ポルタ マーレ、8

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩化マグネシウムに基づく付加物およびそれから得られる触媒成分

(57) 【要約】

式： $MgCl_n(O R)_{2-n}LB_p$ （式中、 n は0.1～1.9であり、 p は0.4より大きく、そして R は C_1 ～ C_{15} の炭化水素基である）により定義される互いのモル比で、式： $MgCl_n(O R)_{2-n}$ の化合物および非プロトン性ルイス塩基（ LB ）を含むルイス塩基付加物。本発明の付加物は、オレフィン重合用のチーグラ-ナッタ触媒成分の前駆体として特に有用である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式： $MgCl_n(OR)_{2-n}LB_p$

(式中、 n は0.1～1.9であり、 p は0.4より大きく、そして R は C_1 ～ C_{15} の炭化水素基である)

により定義される互いのモル比で、式 $MgCl_n(OR)_{2-n}$ の化合物および非プロトン性ルイス塩基(LB)を含むルイス塩基付加物。

【請求項 2】

LB がエステルまたはエーテルから選択される、請求項 1 に記載の付加物。

【請求項 3】

エーテルが3～5の炭素原子を有する環状エーテルである、請求項 2 に記載の付加物。

【請求項 4】

エーテルがテトラヒドロフランである、請求項 3 に記載の付加物。

【請求項 5】

p が0.45より大きい、請求項 1 に記載の付加物。

【請求項 6】

n が0.4～1.6の範囲である、請求項 1 に記載の付加物。

【請求項 7】

非プロトン性ルイス塩基(LB)の存在下に、式： Cl_mMgR_{2-m}

(式中、 m は0～2であり、 R は C_1 ～ C_{15} の炭化水素基である)

の有機金属化合物を OR 源と接触させることを含む、請求項 1 に記載の付加物の製造方法。

【請求項 8】

OR 源が ROH アルコールおよびオルトケイ酸エステルから選択される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 9】

Cl_mMgR_{2-m} の形成、および OR 源とのさらなる交換が、一つの単一工程で行われる、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

LB 化合物の存在下に、 $MgCl_2$ と $Mg(OR)_2$ の混合物を反応させることを含む、請求項 1 に記載の付加物の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1～10のいずれか一つに記載の付加物を、元素周期律表(新表記)の4～6族の一つに属する遷移金属の化合物と接触させることにより得られる触媒成分。

【請求項 12】

遷移金属化合物が、式：

$Ti(OR)_nX_{y-n}$

(ここで、 n は0と y の間に含まれ、 y はチタンの原子価であり、 X はハロゲンであり、 R は1～10の炭素原子を有するアルキル基または COR 基である)

のチタン化合物から選択される、請求項 11 に記載の触媒成分。

【請求項 13】

エステル、エーテル、アミンおよびケトンから選択される電子供与体をさらに含む、請求項 11 に記載の触媒成分。

【請求項 14】

電子供与体が式(III)：

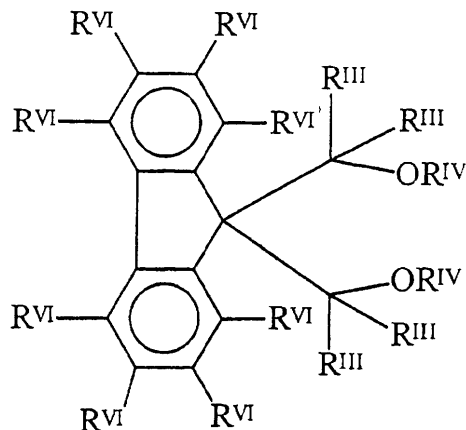
10

20

30

40

【化 1】



(III)

10

【式中、

R^{VI}基は、同一または異なって、水素；ハロゲン、好ましくは塩素およびフッ素；直鎖または分枝したC₁ - C₂₀アルキル基；炭素もしくは水素原子、または両方の置換基として、任意に、N、O、S、P、Siならびにハロゲン、特に塩素およびフッ素から選択される一つ以上のヘテロ原子を含んでいてもよい、C₃ - C₂₀シクロアルキル、C₆ - C₂₀アリール、C₇ - C₂₀アルキルアリールおよびC₇ - C₂₀アラルキル基であり、基R^{III}およびR^{IV}基は、請求項23で定義されたとおりである]

20

の1, 3 - ジエーテルから選択される、請求項18に記載の触媒成分。

【請求項15】

請求項11 ~ 14のいずれか一つに記載の触媒成分を、一つ以上の有機アルミニウム化合物と接触させて得られる、 α -オレフィンCH₂=CHR（ここで、Rは水素または1 - 12の炭素原子を有する炭化水素基である）の重合用触媒系。

30

【請求項16】

外部電子供与化合物をさらに含む、請求項15に記載の触媒系。

【請求項17】

請求項15 ~ 16のいずれか一つに記載の触媒の存在下に行われる、オレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の化学構造式の化合物から構成され、少なくとも一つのマグネシウム化合物とルイス塩基を特定量で含有するルイス塩基付加物に関する。本発明の付加物は、オレフィン重合用のチーグラ-ナッタ触媒成分の前駆体として特に有用である。

40

【背景技術】

【0002】

ハロゲン化マグネシウム上に担持されたチタン化合物を含む最近のZN触媒は、先行技術で公知である。このタイプの触媒は、米国特許第4,298,718号に記述されている。前記の触媒は、マグネシウムのハロゲン化物上に担持された四ハロゲン化チタンから構成されている。該触媒はプロピレンの如き α -オレフィンの重合で高い活性を有しているとはいえ、それらはそれほど立体特異的ではない。立体特異性の改善は、固体触媒成分に電子供与化合物を添加することで達成されている。

【0003】

実質的な改善は、固体成分中に存在する電子供与体に加えて、アルミニウムアルキル共

50

触媒成分または重合反応器のいずれかに添加される電子供与体（外部）を使用することで達成されている。

【0004】

この方法で改変された触媒は、高度に立体特異的ある（得られた重合体は、キシレン中で約94 - 95%不溶である）とはいえ、いまだ十分な高レベルの活性を示していなかった。

【0005】

活性度と立体特異性との両方での有効な改善が、米国特許第4,226,741号に記述されている技法によって固体触媒成分を調製することで達成されている。触媒活性度と同様に立体特異性における高レベルの性能が、欧州特許第045,977号に記載された触媒を用いて得られている。前記の触媒は、固体触媒成分として、ハロゲン化チタン、好ましくはTiCl₄が担持されているハロゲン化マグネシウムと（カルボン酸エステルの特定の組から選択される）電子供与化合物、および共触媒成分として、Al - トリアルキル化合物と少なくとも一つのSi - OR結合（Rは炭化水素基）を含有するシリコン化合物から形成される系から構成される。

10

それでも尚、研究活動が、前述の触媒の性能を改変および/または改善する目的で行われている。

【0006】

欧州特許EP361,494号とEP728,769号は、内部電子供与化合物として、無水塩化マグネシウムとTiCl₄に対して特徴的な、特定の構造および/または特定の反応性によって特徴付けられる1,3 - ジエーテルから構成されるオレフィン重合用の極めて活性な固体触媒成分を記載している。前記の触媒成分とAl - アルキル化合物との反応から得られた触媒は、オレフィンの重合で極めて高い活性と立体特異性を示すので、外部電子供与体の使用を避けることができる。

20

【0007】

触媒活性度は、触媒が、RがC₁ - C₁₀のアルキル基、好ましくはエチルで、そしてnが2 ~ 6である、式MgCl₂(ROH)_nの付加物を含む前駆体から出発して得られる場合、特に高い。このタイプの前駆体がチタン化合物、通常TiCl₄と反応される場合、大量の塩酸が発生し、それは中和され、除去されなければならない。更に、そのような担持体の収率は別段に高くないと考えられている。例えば、得られた最終触媒量は一般的に、n値を約3とした出発担持体量の僅か約40重量%の量のMgCl₂しか含まない。

30

該パーセントは、n値が高い程いっそう低くなる。

【0008】

塩化水素を発生させず、且つより高い比率の最終触媒を生じる前駆体は、例えば一般構造式がMgX_n(OR)_{2-n}である米国特許4,315,835号で開示されたものである。加えるに、これらの前駆体は、触媒粒子が50 μm以下の如き小さい平均直径を有する場合でさえ狭い粒子寸法分布で特徴付けられる最終触媒を製造する事ができる。この種の前駆体に結びつく一つの問題は、しかしながら、触媒成分g当たり重合体量で表現される低い重合活性度である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0009】

今回、本出願人は、Ti化合物との反応において、高重合活性を有する触媒成分を高収率で製造し、且つ該反応を通して実質的に塩化水素を発生しない新規な前駆体を発見した。

【0010】

前記の触媒前駆体は、式：MgCl_n(OR)_{2-n}LB_p（式中、nは0.1 ~ 1.9であり、pは0.4より大きく、そしてRはC₁ - C₁₅の炭化水素基である）により定義される互いのモル比で、式：MgCl_n(OR)_{2-n}の化合物および非プロトン性ルイス塩基（LB）を含むルイス塩基付加物から構成される。好ましくは、pは0.45より大きく、一層好ましくは0.5 ~ 3、特に0.5 ~ 2の範囲である。

50

本発明の特定の場合では、 n は0.4 ~ 1.6、好ましくは0.7 ~ 1.5の範囲である。

【0011】

非プロトン性ルイス塩基は、好ましくはエーテル、エステル、ケトン、シラン、アミン、ニトリルおよびアミドから選択される。好ましくは、エーテルまたはエステルから選択される。

【0012】

好ましいエーテルは、 C_2 - C_{20} の脂肪族エーテル、および殊に、好ましくはテトラヒドロフラン (THF)、ジオキサンの如き3 - 5の炭素原子を有する環状エーテルである。

10

【0013】

好ましいエステルは、 C_1 - C_{20} の脂肪族カルボン酸のアルキルエステル、および殊に、エチルアセテート、メチルフォルメート、エチルフォルメート、メチルアセテート、プロピルアセテート、イソプロピルアセテート、 n -ブチルアセテート、イソブチルアセテートの如き脂肪族モノカルボン酸の C_1 - C_8 のアルキルエステルである。

【0014】

好ましいアルコキシシランは、(a と b が0 ~ 2の間の整数、 c が1 ~ 4の間の整数で且つ和($a + b + c$)が4であり、 R^1 、 R^2 と R^3 が任意にヘテロ原子を含んでもよい1 - 18の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアリール基である)式 $R^1_a R^2_b Si(OR^3)_c$ のものである。特に好ましくは、 a が0または1、 c が2または3で、 R^2 が任意にヘテロ原子を含んでもよいアルキルまたはシクロアルキル基で、 R^3 がメチルであるシリコン化合物である。そのような好ましいシリコン化合物の例は、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシランおよび t -ブチルトリメトキシシランである。

20

【0015】

好ましいケトンは、 R^4 基が、独立に、 C_1 - C_{20} の炭化水素基である、式 R^4COR^4 のものである。特に好ましくは、少なくとも一つの R^4 が C_1 - C_{10} の炭化水素基であるケトンである。

【0016】

好ましいアミンは、 R^5 基が、独立に、 C_1 - C_{20} の炭化水素基である、式 NR^5_3 のものである。好ましくは、 R^5 が C_1 - C_{10} の炭化水素基である。具体的な例は、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミンおよびトリ- n -ブチルアミンである。

30

【0017】

好ましいアミドは、 R^6 が水素または C_1 - C_{20} の炭化水素基、および R^7 が独立に、 C_1 - C_{20} の炭化水素基である、式 $R^6CONR^7_2$ のものである。具体的な例は、 N 、 N -ジメチルフォルムアミドおよび N 、 N -ジメチルアセトアミドである。

【0018】

好ましいニトリルは、 R^8 が R^4 と同じ意味を有する式 R^8CN のものである。具体的な例は、アセトニトリルである。好ましくは、 R^8 は、 C_1 - C_{10} の炭化水素基である。具体例は、メチル、エチル、イソプロピルおよびブチルである。

40

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明の前駆体は、種々の方法によって製造することができる。一つの好ましい方法は、LB化合物の存在中に行なわれる、 $MgCl_n(OR)_{2-n}$ 化合物を形成させることから構成される。この方法で得られる担体は、実際、LB化合物を用いてあらかじめ予備形成された $MgCl_n(OR)_{2-n}$ 種を接触させることによって得られたもの以上の優れた性質を示す。

【0020】

$MgCl_n(OR)_{2-n}$ 化合物は、 m が0.1 ~ 1.9であり、 R が炭化水素基である、式 Cl_mMgR_{2-m} の有機金属化合物と適切な-OR源との間の交換反応で製造することが

50

できる。該OR源は、例えばROHアルコール、または好ましくは、 r が1~4であり、 R が上で与えられた意味を有する式 $(RO)_rSiR_{4-r}$ のシリコン化合物であり、シリコンテトラエトキサイドが好ましい。同様に、先行技術で一般的に知られている如く、式 Cl_mMgR_{2-m} の有機金属化合物は、任意に適切な促進剤の存在中、金属 Mg と R が上で定義された如き塩素化有機物 $RC1$ との間の反応によって得ることができる。好ましくは、 Cl_mMgR_{2-m} の形成と、OR源との更なる交換は、一つの単一工程で行われる。この場合、LB化合物が Cl_mMgR_{2-m} 種の形成を起こさせる反応の初期から存在することが特に好ましい。上で述べた好ましいエーテルの使用が、この方法を実施するために特に好適である。該反応は、室温で液体である炭化水素の如き不活性媒体中で行われる。通常、OR源との大部分の量の交換が起こると、式 $MgCl_n(OR)_{2-n}LB_p$ の化合物は沈殿し、容易に単離できる。

10

【0021】

他の方法によれば、式 $MgCl_n(OR)_{2-n}LB_p$ の化合物は、LB化合物の存在中、 R^9 がHまたはRである R^9Cl 化合物によって、 $Mg(OR)_2$ 化合物を塩素化させることで製造することができる。

【0022】

更なる方法によれば、式 $MgCl_n(OR)_{2-n}LB_p$ の化合物は、 $MgCl_2$ と $Mg(OR)_2$ の混合物をLB化合物の存在下に反応させることで製造することができる。

【0023】

エステルがLB化合物として使用される場合、エチルアセテートが特に好ましい。エーテルがLB化合物として使用される場合、上で述べた好ましいエーテルおよび、特にTHFが、この方法の実施で特に好適である。不活性溶剤が発見化合物を接触させるために使用されるが、これは必須ではない。清澄な反応製造物の溶液が得られるLBの量を使用する利点が発見されている。反応温度は、重要ではないが、いずれの反応物質または製造物の分解を起こさせる温度は避けなければならない。この溶液から、式 $MgCl_n(OR)_{2-n}LB_p$ の化合物は、結晶化、非溶剤での沈殿等の如き既知の技法を用いて単離される。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

上で述べた如く、これらの前駆体はオレフィン重合用の触媒成分の製造において、固体または溶液中の何れかで、有利に使用される。該触媒成分は、本発明の前駆体を、元素周期律表(新表記)の4~6族の一つに属する遷移金属の化合物と接触させることにより得られる。遷移金属化合物の中で特に好ましいものは、(n が0と y の間に含まれ、 y がチタンの原子価で、 X がハロゲンであり、 R が1-10の炭素原子を有するアルキル基またはCOR基である)式 $Ti(OR)_nX_{y-n}$ のチタン化合物である。それらの間で、特に好ましいものは、四ハロゲン化チタンまたはチタニウムハロゲンアルコレートの如き少なくとも一つのTi-ハロゲン結合を有するチタン化合物である。好ましい具体的なチタン化合物は、 $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OBu)_4$ 、 $Ti(OBu)Cl_3$ 、 $Ti(OBu)_2Cl_2$ 、 $Ti(OBu)_3Cl$ である。

30

【0025】

好ましい接触は、該前駆体を冷 $TiCl_4$ (一般的に0)中に懸濁させ、次にそのようにして得られた混合物を80-130 まで加熱し、0.5-2時間の間この温度で保持することで行われる。その後、過剰の $TiCl_4$ が除去され、固体成分が回収される。 $TiCl_4$ を使用する処理は一回以上行われる。上述の如く、立体性変調性の電子供与化合物もまた、それを立体特異性とするために固体触媒成分に添加することができる。電子供与体の導入は、遷移金属化合物と該付加物との反応で同時になされる。この接触の結果として、電子供与化合物は標準的に触媒成分上に付着したままである。前記の電子供与化合物は、上述したLB化合物と同じか、または異なって、一般的にエステル、エーテル、アミンおよびケトンから選択される。

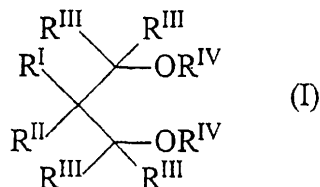
40

【0026】

特に、上述した如く、優れた結果が次式(I)

50

【化 1】



(式中、 R^I と R^{II} は、同じか異なって、水素または、一つ以上の環状構造を形成することもできる直鎖または分枝した $C_1 - C_{18}$ の炭化水素基で、 R^{III} 基は、互いに同一または異なって、水素または、 $C_1 - C_{18}$ の炭化水素基で、 R^{IV} 基は互いに同一または異なって、それらが水素でない以外では R^{III} と同じ意味を有し、各 $R^I \sim R^{IV}$ 基は、ハロゲン、N、O、SおよびSiから選択されるヘテロ原子を含むことができる)の1,3-ジエーテルを用いて得られている。

10

【0027】

好ましくは、 R^{IV} は、1-6の炭素原子のアルキル基で、一層好ましくはメチルで一方 R^{III} 基は好ましくは水素である。更に、 R^I がメチル、エチル、プロピルまたはイソプロピルである場合、 R^{II} は、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、イソペンチル、2-エチルヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、フェニルまたはベンジルで、 R^I が水素の場合、 R^{II} は、エチル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシルエチル、ジフェニルメチル、p-クロロフェニル、1-ナフチル、1-デカヒドロナフチルであり、 R^I と R^{II} はまた同じであり、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、フェニル、ベンジル、シクロヘキシル、シクロペンチルである。

20

【0028】

有利に使用することができるエーテルの具体例は、2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-sec-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-tert-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-クミル-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-フェニルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(ジフェニルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-ナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-フルオロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-デカヒドロナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジエチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジエチル-1,3-ジエトキシプロパン、2,2-ジシクロペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジプロピル-1,3-ジエトキシプロパン、2,2-ジブチル-1,3-ジエトキシプロパン、2-メチル-2-エチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-プロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-メチルシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(2-フェニルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,

30

40

50

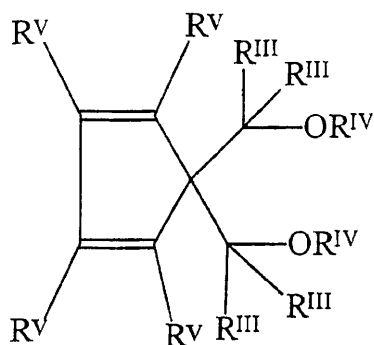
2 - ビス (p - メチルフェニル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - メチル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジイソブチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジフェニル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジベンジル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - イソプロピル - 2 - シクロペンチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ビス (シクロヘキシルメチル) - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジイソブチル - 1 , 3 - ジエトキシプロパン、2 , 2 - ジイソブチル - 1 , 3 - ジブトキシプロパン、2 - イソブチル - 2 - イソプロピル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジ-*sec* - ブチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジ-*tert* - ブチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 , 2 - ジネオペンチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - イソプロピル - 2 - イソペンチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - フェニル - 2 - ベンジル - 1 , 3 - ジメトキシプロパン、2 - シクロヘキシル - 2 - シクロヘキシルメチル - 1 , 3 - ジメトキシプロパンを含む。

10

【0029】

更に、特に好ましくは次式 (II) の 1 , 3 - ジエーテル

【化2】



20

(II)

[式中、

R^{IV}基は、上で説明した同じ意味を有し、R^{III}とR^V基は互いに同一または異なって、水素；ハロゲン、好ましくは塩素およびフッ素；直鎖または分枝したC₁ - C₂₀アルキル基；C₃ - C₂₀シクロアルキル、C₆ - C₂₀アリール、C₇ - C₂₀アルカリールおよびC₇ - C₂₀アラルキル基から構成される群から選択され、二つ以上のR^V基は互いに結合して、飽和または不飽和の[任意に、(ハロゲン、好ましくは塩素とフッ素；直鎖または分枝したC₁ - C₂₀アルキル基；C₃ - C₂₀シクロアルキル、C₆ - C₂₀アリール、C₇ - C₂₀アルカリールおよびC₇ - C₂₀アラルキル基から構成される群から選択された)R^{VI}基で置換されていてよい]縮合環状構造を形成し、前記のR^VおよびR^{VI}基は、任意に炭素もしくは水素原子、またはその両方の置換基として一つ以上のヘテロ原子を含んでいてもよい]である。

30

【0030】

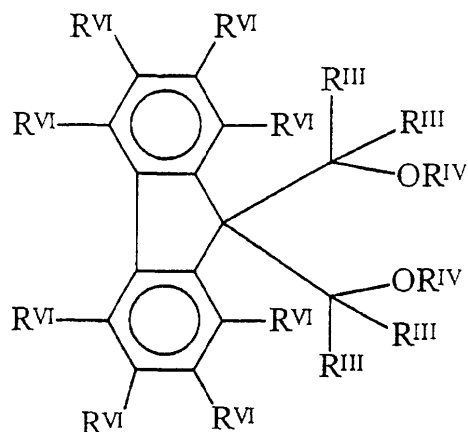
好ましくは、式 (I) と (II) の 1 , 3 - ジエーテルで、すべてのR^{III}基は水素で、すべてのR^{IV}基はメチルである。更に、特に好ましくは、二つ以上のR^V基が互いに結合して一つ以上の縮合環状構造、任意にR^{VI}基で置換されていてよく、好ましくはベンゼン系、を形成する式 (II) の 1 , 3 - ジエーテルである。

40

【0031】

特に好ましくは、式 (III) の化合物、

【化 3】



(III)

10

(式中、

R^{VI}基は、同一または異なって、水素；ハロゲン、好ましくは塩素とフッ素；直鎖または分枝したC₁ - C₂₀アルキル基；炭素もしくは水素原子、または両方の置換基として、任意に、N、O、S、P、Siならびにハロゲン、特に塩素およびフッ素から選択される一つ以上のヘテロ原子を含んでいてもよい、C₃ - C₂₀シクロアルキル、C₆ - C₂₀アリール、C₇ - C₂₀アルキルアリールおよびC₇ - C₂₀アラルキル基であり、基R^{III}およびR^V基は、式(II)に関して上で定義された如くである)である。

20

【0032】

式(II)と(III)に含まれる化合物の具体例は、1,1-ビス(メトキシメチル)-シクロペンタジエン、1,1-ビス(メトキシメチル)-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエン、1,1-ビス(メトキシメチル)-2,3,4,5-テトラフェニルシクロペンタジエン、1,1-ビス(メトキシメチル)-2,3,4,5-テトラフルオロシクロペンタジエン、1,1-ビス(メトキシメチル)-3,4-ジシクロペンチルシクロペンタジエン、1,1-ビス(メトキシメチル)-インデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-2,3-ジメチルインデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-4,5,6,7-テトラヒドロインデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-2,3,6,7-テトラフルオロインデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-4,7-ジメチルインデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-3,6-ジメチルインデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-4-フェニルインデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-4-フェニル-2-メチルインデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-4-シクロヘキシルインデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-7-(3,3,3-トリフルオロプロピル)インデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-7-トリメチシルインデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-7-トリフルオロメチルインデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-4,7-ジメチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-7-メチルインデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-7-シクロペンチルインデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-7-イソプロピルインデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-7-シクロヘキシルインデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-7-tert-ブチルインデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-7-tert-ブチル-2-メチルインデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-7-フェニルインデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-2-フェニルインデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-1H-ベンツ[e]インデン、1,1-ビス(メトキシメチル)-1H-2-メチルベンツ[e]インデン、9,9-ビス(メトキシメチル)-フルオレン、9,9-ビス(メトキシメチル)-2,3,6,7-テトラメチルフルオレン、9,9-ビス(メトキシメチル)

30

40

50

- 2, 3, 4, 5, 6, 7 - ヘキサフルオロフルオレン、9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3 - ベンゾフルオレン、9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 2, 3, 6, 7 - ジベンゾフルオレン、9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 2, 7 - ジイソプロピルフルオレン、9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 1, 8 - ジクロロフルオレン、9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 2, 7 - ジシクロペンチルフルオレン、9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 1, 8 - ジフルオロフルオレン、9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロフルオレン、9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - オクタヒドロフルオレン、9, 9 - ビス(メトキシメチル) - 4 - tert ブチルフルオレンである。

【0033】

これらのジエーテルを用いて得られる触媒成分は、実際、重合活性と立体特異性に関して、チタン化合物と1, 3 - ジエーテルを米国特許4, 315, 835号で記述されているもの如き先行技術の前駆体と接触させて得られるもの以上の、改善された特性を有している。

【0034】

好適な電子供与体はまた、モノ またはポリカルボン酸のアルキルおよびアリアルエステルで、好ましくは例えば、安息香酸、フタル酸、マロン酸、グルタル酸および琥珀酸のエステルである。そのようなエステルの具体例は、ジ n ブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジ n オクチルフタレート、ジエチル2, 3 - ジイソプロピルスクシネート、ジエチル2, 3 - ジシクロヘキシルスクシネート、エチルベンゾエートおよびエチル p エトキシベンゾエートである。

【0035】

触媒の製造で使用される電子供与化合物は、一般的に、マグネシウムに対するモル比で、1 : 2 ~ 1 : 20の範囲である。

【0036】

本発明による固体触媒成分は、一般的に10と500 m²/gの間の、好ましくは20と350 m²/gの間の表面積(B.E.T.法による)および、0.1 cm³/gより大きく、好ましくは0.2と0.6 cm³/gの間の全空隙率(B.E.T.法による)を示す。

【0037】

本発明の触媒成分は、(Rが水素または1 - 12の炭素原子を有する炭化水素基である) - オレフィンCH₂=CHRの重合用触媒を、有機-Al化合物特にAl アルキル化合物と反応または接触することで形成する。アルキル Al化合物は、好ましくは例えば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 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の如きトリアルキルアルミニウム化合物の中から選択される。任意に前記のトリアルキルアルミニウム化合物との混合で、AlEt₂ClおよびAl₂Et₃Cl₃の如き、ハロゲン化アルミニウム、水素化アルミニウムまたはアルミニウムセスキクロライドを使用することも可能である。

Al/Ti比は、1より大きく、一般的に20と800の間から構成される。

【0038】

例えばプロピレンおよび1 - ブテンの如き、 オレフィンの立体規則性重合の場合、内部供与体として使用される化合物と同じか異なっている電子供与化合物(外部供与体)は、上で開示された触媒の製造で使用することができる。内部供与体が、ポリカルボン酸のエステル、特にフタレートの場合、外部供与体は、好ましくは、(式中、aとbが0から2の間の整数で、cが1から3の間の整数で且つ和(a + b + c)が4であり、R¹、R²とR³が、1 - 18の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアリアル基である)式R_a¹R_b²Si(OR³)_cを有する、少なくとも一つのSi - OR結合を含むシラン化合物から選択される。特に好ましくは、aが1、bが1、cが2で、R¹とR²の少なくとも一つが、3 - 10の炭素原子を有する分枝したアルキル、シクロアルキルまたはアリアル基から選択され、R³がC₁ - C₁₀アルキル基、特にメチルである、シリコン化合物である。そのような好ましいシリコン化合物の例は、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチル - t - ブチルジメトキシシラン

10

20

30

40

50

およびジシクロペンチルジメトキシシランである。

【0039】

更にまた、好ましいシリコン化合物は、 a が0で、 c が3で、 R^2 が分枝したアルキルまたはシクロアルキル基で、 R^3 がメチルの化合物である。そのような好ましいシリコン化合物の例は、シクロヘキシルトリメトキシシラン、 t -ブチルトリメトキシシランおよびテキシル(thexyl)トリメトキシシランである。

【0040】

また、前述の構造式を有する1,3-ジエーテルは外部供与体として使用できる。しかしながら、1,3-ジエーテルが内部供与体として使用される場合、触媒の立体特異性が各種の用途で使用される重合体に対して既に十分高いので、外部供与体の使用は避けることができる。

10

【0041】

既に示した如く、本発明の成分とそれから得られる触媒は、 R が水素或いは1-12の炭素原子を有する炭化水素基である、式 $CH_2=C(H)R$ のオレフィンの(共)重合の工程で用途を見出す。

【0042】

本発明の触媒は、先行技術で公知の何れのオレフィン重合工程でも使用することができる。それらは例えば、不活性化炭化水素溶剤を希釈剤として使用するスラリー重合或いは反応媒体として液状モノマー(例えば、プロピレン)を使用する塊状重合で使用することができる。更に、それらはまた、一つ以上の流動或いは機械的に攪拌される床反応器中で操作される、気相で行われる重合工程で使用することが出来る。

20

【0043】

重合は一般的に、20から120の間、好ましくは40から80の間の温度で行われる。重合が気相で行われる場合、操作圧力は一般的に0.1から10MPaの間、好ましくは1から5MPaの間である。塊状重合では、操作圧力は一般的に1と6MPaの間、好ましくは1.5と4MPaの間である。

【0044】

本発明の触媒は、広い範囲のポリオレフィン製品の製造に極めて有用である。製造することが出来るオレフィン系重合体の具体例は、エチレン単独重合体およびエチレンと3-12の炭素原子を有する α -オレフィンとの共重合体を含む、高密度エチレン重合体(0.940g/ccより高い密度を有する、HDPE)、直鎖低密度ポリエチレン(0.940g/ccより低い密度を有する、LLDPE)と、80%より高いエチレンから誘導される単位体のモル含有量を有する、エチレンと3-12の炭素原子を有する一つ以上の α -オレフィンとの共重合体を含む、超低密度および極超低密度ポリエチレン(0.920g/ccより低い密度、0.880g/ccまでの密度を有する、ULDPEおよびULDPE)、イソタクチックポリプロピレンおよび、85重量%より高いプロピレンから誘導される単位体の含有量を有する、プロピレンとエチレンおよび/または他の α -オレフィンの結晶性共重合体、プロピレンと、1と40重量%の間から構成される1-ブテンから誘導される単位体の含有量を有する、1-ブテンとの共重合体、結晶性ポリプロピレンのマトリックスと、(プロピレンとエチレンおよびまたは他の α -オレフィンとの共重合体から構成される)非晶相から構成される、異相(heterophasic)共重合体である。

30

40

【実施例】

【0045】

次の例は、本発明そのものを説明するために与えられ、制限するものではない。

キャラクターゼーション

X.1.の測定

2.50gの重合体が、135で30分間攪拌下に250mlの0キシレンに溶解され、次に溶液は25に冷却され、30分後、不溶重合体は濾別された。結果として得られた溶液は窒素気流下に蒸発され、残渣は乾燥されそして、溶解重合体のパーセンテージ、次に、差により、キシレン不溶分画(%)を測定するために計量された。

50

【 0 0 4 6 】

粒子サイズ分布 (Span)

本発明による粒子サイズ分布は、式

【数 1】

$$\frac{P90 - P10}{P50}$$

(式中、粒子サイズ分布曲線中、P90は全粒子の90%がその値より小さい直径を有する如き直径の値で、P10は全粒子の10%がその値より小さい直径を有する如き直径の値で、且つP50は全粒子の50%がその値より小さい直径を有する如き直径の値である)で計算される。

10

【 0 0 4 7 】

多分散指数の測定

この特性は、試験下の重合体の分子量分布と厳密に結びついている。特に、それは熔融状態の重合体の耐クリープ性に反比例する。低弾性率値(500 Pa)で弾性率分離と呼ばれる前記の抵抗は、RHEOMETRICS社(米国)により販売されているモデルRMS-800平行板レオメーターを使用し、0.1 rad/秒から100 rad/秒の間で増加する振動周波数で操作して、200 で測定した。交差弾性率から、次式によりP・I・が誘導できる：

$$P \cdot I \cdot = 10^5 / G_c$$

式中、G_cは、G'が貯蔵弾性率でG''が損出弾性率である、G' = G''での値(Paで表される)として定義される交差弾性率である。

20

メルト指数：ASTM D 1238により条件“L”で、190 で測定。

極限粘度：テトラヒドロナフタレン中135 で測定。

【 0 0 4 8 】

実施例ジエーテルに基づく触媒の製造の基本手順(手順A)

機械式攪拌器、還流凝縮器と温度計を備え、窒素で浄化された800 mlの4頸ガラス反応器中に、300 mlのTiCl₄が導入され、0 に冷却された。攪拌の間に、12.0 gの前駆体(次の実施例の一つで記述された如く製造された付加物)が添加された。温度が0.5時間で40 に昇温され、その後、該前駆体中に存在するMgのモル当り0.167モルに相当する量の、9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレンが該懸濁物中に添加された。次に温度が1時間で110 に昇温され、反応混合物はこの温度で2時間の間攪拌された。攪拌が中断された後、固体製品が15分間沈降され、上澄み液が汲みだされた。

30

次に300 mlの新鮮なTiCl₄が、上で記述された如く得られた固体製品に添加され、該混合物は110 で1時間、攪拌下に反応された。攪拌を停止した後、固体製品は15分間沈降され、上澄み液が汲みだされた。

結果として得られた固体は、50 で5回、ヘキサンで洗浄され、室温で更に2回洗浄され、最終的に真空下40 で乾燥され、標記の触媒を与えた。

【 0 0 4 9 】

40

フタレートに基づく触媒の製造の基本手順(手順B)

機械式攪拌器、還流凝縮器と温度計を備え、窒素で浄化された800 mlの4頸ガラス反応器中に、300 mlのTiCl₄が導入され、0 に冷却された。攪拌の間に、12.0 gの前駆体(次の実施例の一つで記述された如く製造された付加物)が添加された。温度が0.5時間で40 に昇温され、その後、該前駆体中に存在するMgのモル当り0.100モルに相当する量の、ジイソブチルフタレートが該懸濁物中に添加された。次に温度が1時間で120 に昇温され、反応混合物はこの温度で2時間の間攪拌された。攪拌が中断された後、固体製品が15分間沈降され、上澄み液が汲みだされた。

次に300 mlの新鮮なTiCl₄が、上で記述された如く得られた固体製品に添加され、該混合物は120 で1時間、攪拌下に反応された。攪拌を停止した後、固体製品は

50

15分間沈降され、上澄み液が汲みだされた。

固体は、50で5回、ヘキサンで洗浄され、室温で更に2回洗浄され、最終的に真空下40で乾燥され、標記の触媒を与えた。

【0050】

外部供与体を使用するプロピレンの重合の基本手順（手順I）

70で2時間、窒素流で浄化された4Lのオートクレーブに、760mgのAlEt₃、63mgのジシクロペンチルジメトキシシランと10.0mgの上で記述された如きに製造された固体触媒を含む75mlの無水ヘキサンが、30でプロピレン流中で導入された。オートクレーブが閉じられた。同じ温度で、2.0NLの水素が添加され、次に攪拌下に1.2Kgの液体プロピレンが供給された。温度が5分間で70に昇温され、重合がこの温度で2時間の間行われた。その後、非反応プロピレンが除去され、形成した重合体が収集され、70で真空下3時間の間乾燥され、次に計量され、残渣Mgの存在量が分析され、それに基づいて触媒の活性度が計算された。

10

【0051】

外部供与体を使用しないプロピレンの重合の基本手順（手順II）

70で2時間、窒素流で浄化された4Lのオートクレーブに、600mgのAlEt₃と6.00mgの上で記述された如きに製造された固体触媒を含む75mlの無水ヘキサンが、30でプロピレン流中で導入された。オートクレーブが閉じられた。同じ温度で、1.5NLの水素が添加され、次に攪拌下に1.2Kgの液体プロピレンが供給された。温度が5分間で70に昇温され、重合がこの温度で2時間の間行われた。その後、非反応プロピレンが除去され、形成した重合体が収集され、70で真空下3時間の間乾燥され、次に計量され、残渣Mgの存在量が分析され、それに基づいて触媒の活性度が計算された。

20

【0052】

実施例 1

前駆体の製造

機械式攪拌器、還流凝縮器、温度計と添加漏斗を備えた反応フラスコが、乾燥窒素雰囲気中で、マグネシウムの小片（6.14g）、テトラエトキシシラン（85.0mL）および無水テトラヒドロフラン（20.4mL）を仕込まれた。このようにして得られた反応混合物は、300r.p.m.で回転中、室温で、0.15mLのヨードメタン中の沃素の溶液（15mLのヨードメタン当り3.0gの沃素）を用いて処理され、次に約80まで加熱された。反応混合物の脱色の後、それは70-80の範囲で混合物の温度を保って、無水ヘプタン（31.7mL）中の1-クロロブタン（31.7mL）の溶液で、90分の間で滴下処理された。添加が完了すると、攪拌は120分間75で継続された。形成した沈殿は濾過で分離され、無水ヘキサンで十分に洗浄され、次に真空中室温で乾燥されて、38.4gの白色の結晶性固体として、標記の前駆体を与えた。該付加物の組成は、Mg 15.3重量%、Cl 22.2重量%、EtO 27.8重量%、THF - 31.2重量%であった。

30

そのようにして得られた前駆体は、二つの触媒成分（手順AとB）を製造するために使用され、次に該手順を用いて重合で使用され、表1で示された結果となった。

40

【0053】

実施例 2

前駆体の製造

機械式攪拌器、還流凝縮器、温度計と添加漏斗を備えた反応フラスコが、乾燥窒素雰囲気中で、マグネシウムの小片（5.65g）、テトラエトキシシラン（70.0mL）および無水テトラヒドロフラン（56.0mL）を仕込まれた。このようにして得られた反応混合物は、300r.p.m.で回転中、室温で、0.15mLのヨードメタン中の沃素の溶液（15mLのヨードメタン当り3.0gの沃素）を用いて処理され、次に約80まで加熱された。反応混合物の脱色の後、それは70-80の範囲で混合物の温度を保って、テトラエトキシシラン（29.2mL）中の1-クロロブタン（29.2mL）

50

の溶液で、110分間で滴下処理された。添加が完了すると、攪拌は2時間75で継続された。形成した沈殿は、濾過で分離され、無水ヘキサンで十分に洗浄され、次に真空中室温で乾燥されて、白色の結晶性固体として、標記の前駆体を与えた。該付加物の組成は、Mg 13.7重量%、Cl 19.8重量%、THF - 42.7重量%であった。

そのようにして得られた前駆体は、二つの触媒成分(手順AとB)を製造するために使用され、次に該手順を用いて重合で使用され、表1で示された結果となった。

【0054】

実施例 3

前駆体の製造

機械式攪拌器、還流凝縮器、温度計と添加漏斗を備えた反応フラスコが、乾燥室素雰囲気中に、マグネシウムの小片(8.00g)とテトラエトキシシラン(111mL)を仕込まれた。このようにして得られた反応混合物は、300r.p.m.で回転中、室温で、0.20mLのヨードメタン中の沃素の溶液(15mLのヨードメタン当り3.0gの沃素)を用いて処理され、次に約70まで加熱された。反応混合物の脱色の後、それは70-80の範囲で混合物の温度を保って、無水ヘプタン(41.0mL)中の1-クロロブタン(41.0mL)の溶液で、90分間で滴下処理された。添加が完了すると、攪拌は120分間75で継続された。その後、混合物が無水テトラヒドロフラン(26.7mL)を用いて60で10分間で滴下処理され、添加の完了の後、75で120分間攪拌された。形成した沈殿は、濾過で分離され、無水ヘキサンで十分に洗浄され、次に真空中室温で乾燥されて、47.0gの白色の結晶性固体として、標記の前駆体を与えた。該付加物の組成は、Mg 17.0重量%、Cl 30.8重量%、EtO - 24.2重量%、THF - 26.9重量%であった。

そのようにして得られた前駆体は、一つの触媒成分(手順B)を製造するために使用され、次に該手順を用いて重合で使用され、表1で示された結果となった。

【0055】

実施例 4

前駆体の製造

機械式攪拌器と還流凝縮器を備えた反応フラスコが、乾燥室素雰囲気中に、無水塩化マグネシウム(8.58g)、マグネシウムエトキサイド(10.3g)および無水テトラヒドロフラン(246mL)を仕込まれた。反応混合物は、還流され、還流温度で3時間攪拌された。結果として得られた溶液は、次に0に冷却され、この温度で1時間の間結晶化された。形成した結晶が濾別された後、得られた母液は、室温に保たれた無水ヘキサン(1.23L)に窒素下、一括で素早く添加された。付加物の白い沈殿が直ちに形成された。該混合物が追加の15分間攪拌された後、得られた沈殿は濾過で分離され、無水ヘキサンで十分に洗浄され、次に真空中室温で乾燥されて、20.9gの白色の結晶性固体として、標記の前駆体を与えた。該付加物の組成は、Mg 12.5重量%、Cl 18.8重量%、EtO - 23.7重量%、THF - 40.8重量%であった。

そのようにして得られた前駆体は、二つの触媒成分(手順AとB)を製造するために使用され、次に該手順を用いて重合で使用され、表1で示された結果となった。

【0056】

実施例 5a

前駆体の製造

機械式攪拌器と還流凝縮器を備えた反応フラスコが、乾燥室素雰囲気中で、無水塩化マグネシウム(5.10g)、マグネシウムエトキサイド(6.13g)および無水テトラヒドロフラン(250mL)を仕込まれた。反応混合物は、還流され、還流温度で攪拌された。添加の完了の後、得られた沈殿は濾過で分離され、無水ヘキサンで十分に洗浄され、次に真空中室温で乾燥されて、17.9gの白色の結晶性固体として、標記の前駆体を与えた。該付加物の組成は、Mg 12.7重量%、Cl 18.9重量%、EtO - 24.3重量%、THF - 39.9重量%であった。

そのようにして得られた前駆体は、一つの触媒成分(手順A)を製造するために使用さ

10

20

30

40

50

れ、次に該手順を用いて重合で使用され、表1で示された結果となった。

【0057】

実施例 5b

前駆体の製造

機械式攪拌器と還流凝縮器を備えた反応フラスコが、乾燥室素雰囲気中で、無水塩化マグネシウム(25.6g)、マグネシウムエトキサイド(30.8g)および無水テトラヒドロフラン(720mL)を仕込まれた。反応混合物は、還流され、還流温度で2時間攪拌された。その後、結果として得られた溶液は、室温に冷却され、次にこの温度で90分の間室素下で無水ヘキサン(720mL)で滴下処理された。添加の完了の後、得られた沈殿は濾過で分離され、無水ヘキサンで十分に洗浄され、最終的に真空中室温で乾燥されて、96.59gの白色の結晶性固体として、標記の前駆体を与えた。該付加物の組成は、Mg 12.4重量%、Cl 18.6重量%、THF - 40.5重量%であった。

10

そのようにして得られた前駆体は、一つの触媒成分(手順B)を製造するために使用され、次に該手順を用いて重合で使用され、表1で示された結果となった。

【0058】

実施例 6

前駆体の製造

機械式攪拌器と還流凝縮器を備えた反応フラスコが、乾燥室素雰囲気中に、無水塩化マグネシウム(25.5g)、マグネシウムエトキサイド(30.6g)および無水テトラヒドロフラン(720mL)を仕込まれた。反応混合物は、還流され、還流温度で3.5時間攪拌された。その後、結果として得られた溶液は、室温に冷却され、次にこの温度で120分の間室素下で無水ヘキサン(720mL)で滴下処理された。添加の完了の後、得られた沈殿は濾過で分離され、無水ヘキサンで十分に洗浄され、最終的に室温で、次に真空(10mmHg)中90で乾燥されて、69.0gの白色の結晶性固体として、標記の前駆体を与えた。該付加物の組成は、Mg 17.3重量%、Cl 24.5重量%、EtO - 31.5重量%、THF - 25.6重量%であった。

20

そのようにして得られた前駆体は、一つの触媒成分(手順A)を製造するために使用され、次に該手順を用いて重合で使用され、表1で示された結果となった。

【0059】

比較(Comp.)実施例 7

前駆体の製造

機械式攪拌器と還流凝縮器を備えた反応フラスコが、乾燥室素雰囲気中に、無水塩化マグネシウム(25.5g)、マグネシウムエトキサイド(30.6g)および無水テトラヒドロフラン(720mL)を仕込まれた。反応混合物は、還流され、還流温度で3.5時間攪拌された。その後、結果として得られた溶液は、室温に冷却され、次にこの温度で120分の間室素下に無水ヘキサン(720mL)で滴下処理された。添加の完了の後、得られた沈殿は濾過で分離され、無水ヘキサンで十分に洗浄され、最終的に室温で、次に真空(1mmHg)中90で乾燥されて、60.0gの白色の結晶性固体として、標記の前駆体を与えた。該付加物の組成は、Mg 19.3重量%、Cl 27.7重量%、EtO 35.3重量%、THF 16.6重量%であった。

30

40

そのようにして得られた前駆体は、一つの触媒成分(手順A)を製造するために使用され、次に該手順を用いて重合で使用され、表1で示された結果となった。

【0060】

実施例 8

前駆体の製造

機械式攪拌器と還流凝縮器を備えた反応フラスコが、乾燥室素雰囲気中に、無水塩化マグネシウム(12.5g)、マグネシウムエトキサイド(5.00g)および無水テトラヒドロフラン(240mL)を仕込まれた。反応混合物は、還流され、還流温度で3時間攪拌された。その後、結果として得られた溶液は、室温に冷却され、次に室温で室素下に、無水ヘキサン(1.20L)に素早く添加された。添加の完了の後、得られた沈殿は濾

50

過で分離され、無水ヘキサンで十分に洗浄され、最終的に真空中室温で乾燥されて、35.3 gの白色の結晶性固体として、標記の前駆体を与えた。該付加物の組成は、Mg 11.0重量%、Cl 24.8重量%、EtO 9.7重量%、THF 52.2重量%であった。

そのようにして得られた前駆体は、二つの触媒成分(手順AとB)を製造するために使用され、次に該手順を用いて重合で使用され、表1で示された結果となった。

【0061】

実施例 9

前駆体の製造

機械式攪拌器と還流凝縮器を備えた反応フラスコが、乾燥窒素雰囲気中で、無水塩化マグネシウム(14.2 g)、マグネシウムエトキサイド(5.80 g)および無水エチルアセテート(265 mL)を仕込まれた。反応混合物は、還流され、還流温度で2時間攪拌された。その後、結果として得られた付加物の熱溶液は、室温に保たれ攪拌されている無水ヘキサン(1.33 L)に窒素下に素早く添加された(存在する少量の不溶解物質を除去するため、作り付け濾過器を有するテフロンチューブが、溶液の移送のために使用された)。添加の完了の後、混合物は室温で30分間攪拌された。次に、得られた沈殿は濾過で分離され、無水ヘキサンで十分に洗浄され、最終的に真空中室温で乾燥されて、34.8 gの白色の結晶性固体として、標記の前駆体を与えた。該付加物の組成は、Mg 13.4重量%、Cl 28.7重量%、エチルアセテート - 41.3重量%であった。

10

そのようにして得られた前駆体は、二つの触媒成分(手順AとB)を製造するために使用され、次に該手順を用いて重合で使用され、表1で示された結果となった。

20

【0062】

実施例 10

前駆体の製造

機械式攪拌器と還流凝縮器を備えた反応フラスコが、乾燥窒素雰囲気中で、無水塩化マグネシウム(10.0 g)、マグネシウムエトキサイド(6.00 g)および無水テトラヒドロフラン(215 mL)を仕込まれた。反応混合物は、還流され、還流温度で3時間攪拌された。結果として得られた溶液は次に、室温に冷却され、この温度で一夜結晶化させられた。形成した結晶は、濾過で分離され、無水テトラヒドロフラン、次に無水ヘキサンで洗浄され、最終的に真空中室温で乾燥されて、25.0 gの白色の結晶性固体として、標記の前駆体を与えた。該付加物の組成は、Mg 10.6重量%、Cl 21.4重量%、EtO - 12.9重量%、THF 53.8重量%であった。

30

そのようにして得られた前駆体は、一つの触媒成分(手順A)を製造するために使用され、次に該手順を用いて重合で使用され、表1で示された結果となった。

【0063】

実施例 11

前駆体の製造

機械式攪拌器、還流凝縮器を備えた反応フラスコが、乾燥窒素雰囲気中で、無水塩化マグネシウム(11.6 g)、マグネシウムエトキサイド(14.0 g)および無水テトラヒドロフラン(320 mL)を仕込まれた。反応混合物は、還流され、還流温度で3時間攪拌された。その後、結果として得られた溶液は、室温に冷却され、この温度で窒素下に、無水テトラエトキシシラン(150 mL)とジエチルエーテル(150 mL)との混合物で17分間で滴下処理された。形成した沈殿は濾過で分離され、無水ヘキサンで洗浄され、次に真空中室温で乾燥されて、38.5 gの白色の結晶性固体として、標記の前駆体を与えた。該付加物の組成は、Mg 11.5重量%、Cl 20.4重量%、EtO - 17.0重量%、THF - 47.5重量%であった。

40

【0064】

【表 1】

EX #	前駆体式	触媒製造										重合							
		製造方法	Mg %	Ti %	LB %	ID %	PSD P1	P5	P50	span	重合手順	收率 Kg/g Mg かわ	XI %	MFR (MIL) g/10'	IV	PI			
EX. 1	MgCl _{1.00} (OEt) _{1.00} x 0.7 THF	B	16.8	3.0	-	8.6	4.8	16.3	71.6	1.4				P-I	54.3	98.2	3.8	1.93	4.8
EX. 2	MgCl _{0.99} (OEt) _{1.01} x 1.01 THF	A	15.8	2.9	0.6	13.8	16.5	56.5	116.1	0.9				P-I	34.1	98.3	5.4	1.79	4.6
		B	18.8	2.4	0.3	5.5								P-I	72.0	97.9	3.1	2.10	4.7
EX. 3	MgCl _{1.02} (OEt) _{0.98} x 0.5 THF	A	16.1	3.9	0.6	14.7	4.6	8.2	64.6	1.6				P-II	68.2	98.6	2	1.72	3.6
		B	16.9	4.1	0.2	14.1	3.8	10.7	25.5	1.0				P-I	74.6	96.3	3.7	1.92	3.5
EX. 4	MgCl _{1.08} (OEt) _{0.92} x 1.2 THF	B	18.3	2.3	-	7.7	8.3	23.2	131.0	2.6				P-I	29.6	97.5	6.3	1.69	5.7
		A	14.9	3.3	-	13.5	9.8	23.2	116.0					P-I	73.7	98.4	3.0	nd	4.0
EX. 5a	MgCl _{1.07} (OEt) _{0.97} x 1.2 THF	A	14.4	3.4	0.7	13.5	3.5	5.4	30.9	1.2				P-I	78.3	98.6	13.1	nd	3.6
														P-II	50.9	99.3	4.2	1.81	3.5
EX. 5b	MgCl _{1.05} (OEt) _{0.95} x 1.3 THF	B												P-II	123.0	96.8	nd	1.75	3.6
		A	19.3	2.8	-	7.5	4.3	8.6	28.0	1.5				P-I	70.4	98.3	3.2	2.02	4.6
EX. 6 比較	MgCl _{0.97} (OEt) _{1.03} x 0.49 THF	A	16.9	2.9	0.8	14.2	3.6	4.4	20.9	2.5				P-I	27.6	98.5	10.3	1.45	3.8
		A	17.0	3.3	0.6	9.9	3.0	4.2	17.2	2.6				P-I	7.8	95.5	19.9	1.28	5.4
EX. 7	MgCl _{0.98} (OEt) _{1.02} x 0.17 THF	B	20.0	2.4	-	6.7	2.1	4.4	22.5	2.0				P-I	56.4	98.2	3.1	nd	4.2
		A	16.0	3.0	-	10.2	3.2	5.8	24.8	1.9				P-I	62.5	98.5	4.6	nd	3.7
EX. 8	MgCl _{1.45} (OEt) _{0.55} x 1.7 THF	B												P-II	95.6	94.8	13.4	nd	3.8
		A	13.8	4.2	-	15.3	-							P-I	26.2	98.2	1.7	nd	nd
EX. 9	MgCl _{1.45} (OEt) _{0.55} x 0.8 EtOAc	B	17.6	1.9	3.4	6.2								P-I	26.8	97.5	16	1.52	4.0
		A	16.2	3.3	-	11.7	3.9	6.4	25.6	1.8				P-I	60.0	98.3	10	nd	3.8
EX. 10	MgCl _{1.38} (OEt) _{0.62} x 1.7 THF	B	17.3	2.1	-	5.6	6	12	23	0.9				P-I	72.7	97.8	3.1	2.1	4.4
		A	12.5	3.2	-	10.2	12	14	25	1				P-I	66.5	98.7	2.5	3.2	3.2
EX. 11	MgCl _{1.21} (OEt) _{0.79} x 1.3 THF ¹	A											P-II	112	96.7	4.6		3.3	

10

20

30

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/002371

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F110/06 C08F4/651 C07F3/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F C07F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; "Polymerization catalysts for ethylene and olefins" XP002329584 retrieved from STN Database accession no. 1980:587031 abstract & JP 55 086805 A2 (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD., JAPAN) 1 July 1980 (1980-07-01) ----- -/--	1-9, 11-13, 15-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the International filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search:	Date of mailing of the international search report	
26 May 2005	06/06/2005	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Parry, J	

5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2005/002371

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; YAMAGUCHI, KAZUO ET AL YAMAGUCHI, KAZUO ET AL: "Polymerization catalysts for propylene" XP002329585 retrieved from STN Database accession no. 1979:508485 abstract & JP 54 062288 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD., JAPAN MITSUBISHI CHEMICAL IN) 19 May 1979 (1979-05-19)	1-6, 11-13, 15-17
X	US 4 168 361 A (ODA ET AL) 18 September 1979 (1979-09-18) example 77	1-8, 11-13, 15-17
X	US 4 220 554 A (BARBE, PIER C ET AL) 2 September 1980 (1980-09-02) cited in the application examples 1,2	1-9,11, 12,15-17
X	EP 0 273 693 A (TOA NENRYO KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 6 July 1988 (1988-07-06) example 2	1-7,11, 12,15-18
X	EP 0 446 801 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED; SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED) 18 September 1991 (1991-09-18) example 1	1-9, 11-13, 15-18
X	WO 01/44312 A (SAMSUNG GENERAL CHEMICALS, LTD; ROH, SUNG-GUN; CHANG, HO-SIK; HWANG, G) 21 June 2001 (2001-06-21) page 8 - page 10	1-9,11, 12,15-17
X	WO 96/32426 A (DSM N.V; BORESKOV INSTITUTE OF CATALYSIS; ZAKHAROV, VLADIMIR ALEKSANDR) 17 October 1996 (1996-10-17) page 8 - page 16	1-9, 11-13, 15-18
A	EP 0 728 769 A (MONTELL NORTH AMERICA INC) 28 August 1996 (1996-08-28) cited in the application example 1 claim 20	14
A	US 4 485 187 A (NOMURA ET AL) 27 November 1984 (1984-11-27) example 1	10

5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2005/002371

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
JP 55086805	A2	01-07-1980	JP 1303441 C	28-02-1986
			JP 55086805 A	01-07-1980
			JP 60026408 B	24-06-1985
JP 54062288	A	19-05-1979	NONE	
US 4168361	A	18-09-1979	JP 1276301 C	16-08-1985
			JP 53079984 A	14-07-1978
			JP 57011322 B	03-03-1982
			CA 1070900 A1	29-01-1980
			DE 2757863 A1	29-06-1978
			FR 2375262 A1	21-07-1978
			GB 1563977 A	02-04-1980
			IT 1089076 B	10-06-1985
			NL 7714321 A ,C	27-06-1978
			US 4220554	A
IT 1114821 B	27-01-1986			
AR 224615 A1	30-12-1981			
AT 363680 B	25-08-1981			
AT 373678 A	15-01-1981			
AU 522263 B2	27-05-1982			
AU 3637778 A	29-11-1979			
BE 867401 A1	24-11-1978			
BR 7803321 A	02-01-1979			
CA 1131201 A1	07-09-1982			
DE 2822783 A1	07-12-1978			
DK 225478 A ,B,	26-11-1978			
ES 470159 A1	16-09-1979			
FR 2392038 A1	22-12-1978			
GB 1603724 A	25-11-1981			
GR 71591 A1	17-06-1983			
HU 179736 B	28-12-1982			
IN 149940 A1	12-06-1982			
JP 1031528 B	27-06-1989			
JP 1831767 C	29-03-1994			
JP 53146292 A	20-12-1978			
MX 150818 A	26-07-1984			
NL 7805523 A ,B,	28-11-1978			
NO 781783 A ,B,	28-11-1978			
PH 15383 A	17-12-1982			
PL 207035 A1	26-02-1979			
PT 68077 A ,B	01-06-1978			
RO 76529 A1	04-11-1981			
SE 440225 B	22-07-1985			
SE 7805832 A	18-01-1979			
SU 1582989 A3	30-07-1990			
TR 20295 A	07-01-1981			
US 4315835 A	16-02-1982			
YU 124278 A1	31-10-1982			
ZA 7802994 A	30-05-1979			
TR 20158 A	29-09-1980			
EP 0273693	A	06-07-1988	EP 0273693 A1	06-07-1988
			JP 2502106 B2	29-05-1996
			JP 63264607 A	01-11-1988
			US 4814312 A	21-03-1989

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2005/002371

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date			
EP 0446801	A	18-09-1991	JP 2062668 C	24-06-1996			
			JP 3265610 A	26-11-1991			
			JP 7098842 B	25-10-1995			
			CA 2037609 A1	15-09-1991			
			DE 69132529 D1	15-03-2001			
			DE 69132529 T2	12-07-2001			
			EP 0446801 A2	18-09-1991			
			SG 43747 A1	14-11-1997			
			US 5143880 A	01-09-1992			
			US 4485187	A	27-11-1984	JP 58053906 A	30-03-1983
			CA 1193243 A1	10-09-1985			
			EP 0076164 A1	06-04-1983			
WO 0144312	A	21-06-2001	KR 2001056056 A	04-07-2001			
			AU 2029201 A	25-06-2001			
			AU 2029301 A	25-06-2001			
			WO 0144312 A1	21-06-2001			
			WO 9632426	A	17-10-1996	WO 9632426 A1	17-10-1996
						AT 181341 T	15-07-1999
						DE 69602944 D1	22-07-1999
						DE 69602944 T2	17-02-2000
						EP 0830391 A1	25-03-1998
						ES 2134604 T3	01-10-1999
JP 11504664 T	27-04-1999						
WO 9632427 A1	17-10-1996						
US 6268306 B1	31-07-2001						
US 6051666 A	18-04-2000						
EP 0728769	A	28-08-1996	IT MI950318 A1	21-08-1996			
			IT MI950317 A1	21-08-1996			
			AT 169937 T	15-09-1998			
			AU 699522 B2	03-12-1998			
			AU 4559496 A	29-08-1996			
			BR 9600767 A	23-12-1997			
			CA 2169401 A1	22-08-1996			
			CN 1143651 A ,C	26-02-1997			
			DE 69600532 D1	24-09-1998			
			DE 69600532 T2	18-03-1999			
			EP 0728769 A1	28-08-1996			
			ES 2121446 T3	16-11-1998			
			FI 960786 A	22-08-1996			
			HK 1010379 A1	07-04-2000			
			HU 9600390 A2	28-04-1997			
			IL 117114 A	17-02-2000			
			IN 186169 A1	30-06-2001			
			JP 9020803 A	21-01-1997			
			NO 960669 A	22-08-1996			
			RU 2156260 C2	20-09-2000			
US 2004235645 A1	25-11-2004						
ZA 9601292 A	27-08-1996						

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

- (72) 発明者 カムラティ, イサベラ
イタリア、アイ - 4 4 1 0 0 フェラーラ、ヴィコロ モッゾ デッラ ヴィットリア、2
- (72) 発明者 クリストフォリ, アントニオ
イタリア、オッチオベッコ、アイ - 4 5 0 3 0 エス・エム・マッダレナ、コルソ ベルリングア
ー、9
- (72) 発明者 ダロッコ, ティジアノ
イタリア、アイ - 4 4 1 0 0 フェラーラ、ヴィア イー・ファロルフィ、3
- (72) 発明者 モリーニ, ジャンピエロ
イタリア、アイ - 3 5 1 0 0 パドヴァ、ヴィア ジオット、3 6
- (72) 発明者 ピエモンテシ, ファブリツィオ
イタリア、アイ - 4 4 1 0 0 フェラーラ、ヴィコロ モッゾ デッラ ヴィットリア、2
- (72) 発明者 ヴィタレ, ジャンニ
イタリア、アイ - 4 4 1 0 0 フェラーラ、ヴィア フルヴィオ テスティ、2 2

Fターム(参考) 4H048 AA01 AA02 AA03 AB40 AC21 VA60 VB10

4J015 EA00

4J128 AA02 AB02 AC05 BA01B BA02B BB01B BC15B BC36B CA06A CA08A

CA16A CB12A CB30A CB35A CB43A CB44A CB47A DB02A EA01 EB04

EC01 FA01 GA04 GA05 GA21 GA26 GB01