

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5461409号
(P5461409)

(45) 発行日 平成26年4月2日(2014.4.2)

(24) 登録日 平成26年1月24日(2014.1.24)

(51) Int.Cl.

C08F 4/6592 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

F 1

C08F 4/6592
C08F 10/00 510

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2010-527438 (P2010-527438)
 (86) (22) 出願日 平成20年10月1日 (2008.10.1)
 (65) 公表番号 特表2010-540739 (P2010-540739A)
 (43) 公表日 平成22年12月24日 (2010.12.24)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2008/063132
 (87) 國際公開番号 WO2009/043867
 (87) 國際公開日 平成21年4月9日 (2009.4.9)
 審査請求日 平成23年9月1日 (2011.9.1)
 (31) 優先権主張番号 07117867.7
 (32) 優先日 平成19年10月4日 (2007.10.4)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁(EP)
 (31) 優先権主張番号 60/998,401
 (32) 優先日 平成19年10月10日 (2007.10.10)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 500289758
 バーゼル・ポリオレフィン・ゲーエムベー
 ハー
 ドイツ連邦共和国ヴェッセリング5038
 9, ブリューレル・シュトラーセ 60
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男
 (74) 代理人 100096013
 弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】触媒ペーストの製造法およびその生成物

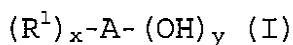
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 少なくとも、

a 1) ヒドロキシリル基を有する酸化珪素担体；
 a 2) 式 (R^a)₃A₁ (式中、R^aは、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチルまたはイソブチル基である)のトリアルキルアルミニウム；
 a 3) 式 (I) の化合物

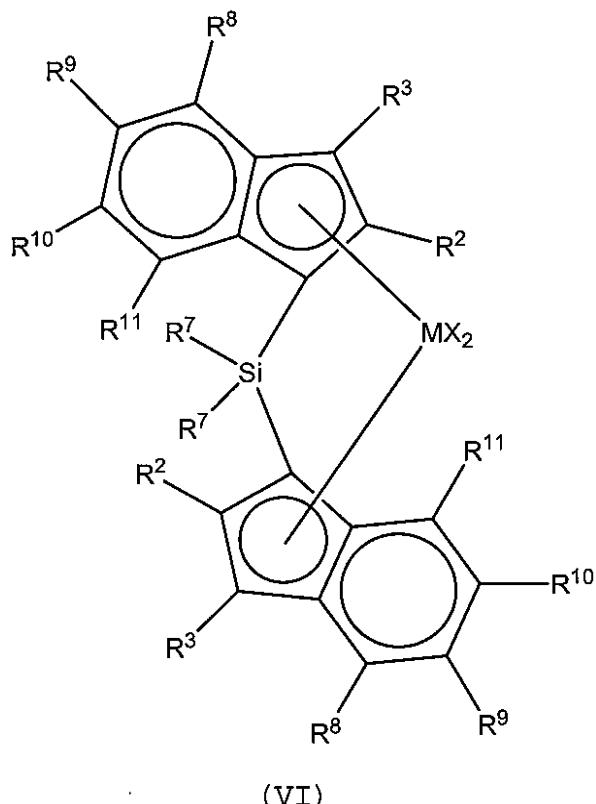
【化 1】



(式中、Aは硼素原子；R¹は互いに同一又は異なり、ペンタフルオロフェニル、ペンタクロロフェニル、テトラフルオロフェニル、ジフルオロフェニル基であり；yは2；xは1である)の化合物；

a 4) 式 (V I)

【化2】



(式中、Mはジルコニウム；Xはフッ素、塩素、臭素またはC₁-C₁₀アルキル基；R⁷は水素、メチルまたはフェニル；R³は水素であり、R²は、互いに等しいか異なり、線状若しくは分枝状C₁-C₁₀アルキル基；R⁸、R⁹、R¹⁰およびR¹¹は、互いに等しいか異なり、水素原子、C₁-C₂₀-アルキル、C₆-C₄₀-アリール、C₇-C₄₀-アルキルアリールまたはC₇-C₄₀-アリールアルキル基である)のメタロセン化合物；ここで、先ず担体a1)をトリアルキルアルミニウムa2)と反応させ、次いで、化合物a3)と反応させ、得られた反応生成物をa4)と接触させる；

30

b) 得られたスラリーをオイルで1回以上洗浄する

各工程を含むオレフィン重合用触媒ペーストの製造方法。

【請求項2】

請求項1に記載の方法を用いて得ることのできるオレフィン重合用触媒ペースト。

【請求項3】

請求項2に記載の触媒ペーストを使用するオレフィン重合方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明はオレフィン重合用担持助触媒の製造法に関し、当該方法は担体とトリエチルアルミニウム及び周期表の13族又は15族の原子を含有するヒドロキシル含有化合物とを反応させることを含む。さらに、本発明はかかる方法により得ることのできる担持助触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

担持助触媒は：

A) 官能基を有する担体、

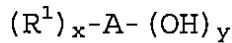
B) トリアルキルアルミニウム及び

50

C) 式(1)の化合物：

【0003】

【化1】



(I)

【0004】

(式中、R¹は炭化水素基、Aは周期表の13族又は15族の原子、Yは1又は2及びXは3マイナスYである)を含み、WO2004/007570号及びWO2005/063831号公報で知られている。これらの公報に記載されている担持助触媒は、粉末形態で工業用途に全く不安定である欠点を有する。当該触媒を安定化させるために、これをオイル混合物中に懸濁させ、その結果、反応器中でも容易に計量できる。しかし、使用する手順では、溶媒-湿潤、担持触媒粉末はオイル混合物中に懸濁し次いで真空乾燥させる。この触媒系の特殊特徴のため、この方法は、触媒系の活性を弱め、さらに触媒粉末は取り扱い難いという欠点をもたらす。

【発明の概要】

【0005】

したがって、本発明の目的は、下記の工程を含む触媒ペーストの製造方法である。すなわち、当該方法は、

a) 少なくとも、

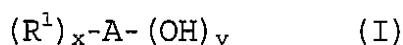
a1) 官能基を有する担体；

a2) 式(R^a)₃A1(式中、R^aは、互いに同一または異なり、C₁-C₂₀炭化水素基であり、場合により、元素の周期表の13~17族に属するヘテロ原子を含有する)のトリアルキルアルミニウム；

a3) 式(I)の化合物

【0006】

【化2】



【0007】

(式中、Aは周期表の13又は15族の原子；R¹は互いに同一又は異なり、C₁-C₄₀炭化水素基であり、場合により、元素の周期表の13~17族に属するヘテロ原子を含有する；Yは1又は2；Xは1又は2；但し、x+y=3)の化合物；

a4) 遷移金属有機金属化合物；

を含有する有機溶媒中のスラリーを得；

b) 得られたスラリーをオイルで1回以上洗浄する工程を含む触媒ペーストの製造方法である。

【0008】

官能基を有する担体a1)は、ブレンステッド酸若しくはルイス酸又は塩基、例えば、ヒドロキシル基、一級及び二級アミノ基、メルカプト基、シラノール基、カルボキシル基、アミド基若しくはイミド基等と反応できる担体であり、ヒドロキシル基と反応できる担体である。好適な官能基は活性水素を含有する。活性水素原子は、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムのようなブレンステッド塩基と反応できる。官能基の例はヒドロキシル基又はカルボン酸基であることができる。

【0009】

好適な担体は微細に分割した有機又は無機固体であり、適切な官能基を有する。例は、シート状シリケート類、無機酸化物類又は微細に分割した官能化ポリマー粉末である。

担体として適切な無機酸化物類は、元素の周期表の2、3、4、5、13、14、15及び16族の元素の酸化物の中から見出すことができる。カルシウム元素、アルミニウム元素、珪素原子、マグネシウム元素又はチタン元素の酸化物若しくは混合酸化物が好適で

10

20

30

40

50

あり、又は対応する酸化物混合物も好適である。その他の無機酸化物類は、それら自身で又は前述酸化物担体類と組み合わせて使用できるもの、例えば、 ZrO_2 又は B_2O_3 である。好適な酸化物類は二酸化珪素であり、特に、シリカゲル若しくはパイロジエンシリカ、又は酸化アルミニウムである。好適な混合酸化物は、例えば、か焼ヒドロタルサイト、又は酸化珪素である。

【0010】

好ましくは、使用される担体材料の比表面積は $10 \sim 1000 m^2/g$ 、好ましくは、 $50 \sim 500 m^2/g$ 、そして、特に、 $200 \sim 400 m^2/g$ であり、細孔容積は $0.1 \sim 5 ml/g$ 、好ましくは、 $0.5 \sim 3.5 ml/g$ であり、そして、特に、 $0.8 \sim 3.0 ml/g$ である。微細に分割した担体の平均粒径は $1 \sim 500 \mu m$ 、好ましくは、 $5 \sim 350 \mu m$ 、そして、特に、 $10 \sim 100 \mu m$ である。10

【0011】

無機担体は、例えば、吸着した水を除くために、熱処理に付すことができる。このような熱処理は、一般に、 $80 \sim 300$ 、好ましくは、 $100 \sim 200$ で行い、好ましくは、減圧下及び/又は不活性流ガス、例えば、窒素やアルゴン流中で行う。無機担体はか焼することもでき、その場合、表面上のOH基の濃度を調整し、固体の構造を、 $200 \sim 1000$ の範囲の温度で処理することにより変更できる。

【0012】

さらに可能な担体材料は官能化ポリマー担体、例えば、ポリスチレン又はポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィンに基づくポリマー担体であり、その官能基は、20 例えば、アンモニウム基又はヒドロキシル基ができる。

【0013】

トリアルキルアルミニウムでは、式(R^a)₃A₁ R^a のa2)は、互いに同一又は異なり、好ましくは、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_1 - C_{20}$ -ハロアルキル、 $C_1 - C_{20}$ -アルコキシ、 $C_6 - C_{20}$ -アリール、 $C_6 - C_{20}$ -ハロアリール、 $C_6 - C_{20}$ -アリールオキシ、 $C_7 - C_{20}$ -アリールアルキル、 $C_7 - C_{20}$ -ハロアリールアルキル、 $C_7 - C_{20}$ -アルキルアリール又は $C_7 - C_{20}$ -ハロアルキルアリールであり；より好ましくは、 R^a は $C_1 - C_{10}$ -アルキルであり；さらにより好ましくは、 R^a はメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル又はイソブチル基である。30

【0014】

好ましくは、式(I)の化合物中、Aは周期表の13族の原子であり、より好ましくは、Aは硼素原子であり； R^1 は、互いに同一又は異なり、好ましくは、 $C_1 - C_{40}$ -アルキル、 $C_1 - C_{40}$ -ハロアルキル、 $C_1 - C_{40}$ -アルコキシ、 $C_6 - C_{40}$ -アリール、 $C_6 - C_{40}$ -ハロアリール、 $C_6 - C_{40}$ -アリールオキシ、 $C_7 - C_{40}$ -アリールアルキル、 $C_7 - C_{40}$ -ハロアリールアルキル、 $C_7 - C_{40}$ -アルキルアリール又は $C_7 - C_{40}$ -ハロアルキルアリール基であり；より好ましくは、 R^1 は、 $C_6 - C_{10}$ -ハロアリール、 $C_7 - C_{20}$ -アルキルアリール又は $C_7 - C_{10}$ -ハロアルキルアリール基であり；例えば、ペンタフルオロフェニル、ペンタクロロフェニル、テトラフルオロフェニル、ジフルオロフェニル基であり；xは好ましくは1であり、yは好ましくは2である。40

【0015】

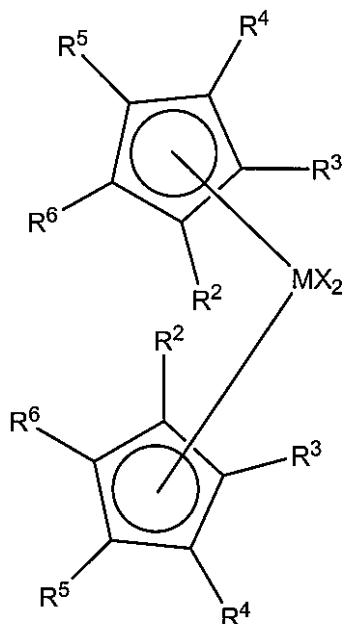
本発明の触媒系ペーストに使用するための遷移金属有機金属化合物は、少なくとも1個のリガンドが有機基である配位重合又は挿入重合によるオレフィン重合触媒として適切な化合物である。この分類には同様にメタロセン化合物及び配位重合に有用であることが知られている後遷移金属化合物(late transition metal compounds)等がある。これらは、典型的には、4~10族遷移金属化合物等があり、少なくとも1個の金属リガンドは触媒活性剤により抽出され得る。

【0016】

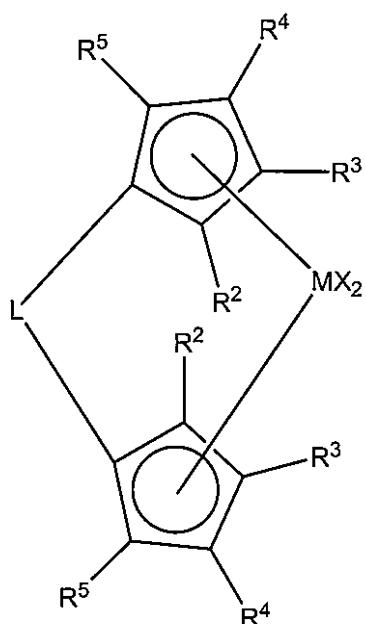
好ましくは、遷移金属有機金属化合物は、式(I I)、(I I I)、(I V)及び(I V)の1から選択されるメタロセン化合物50

【0017】

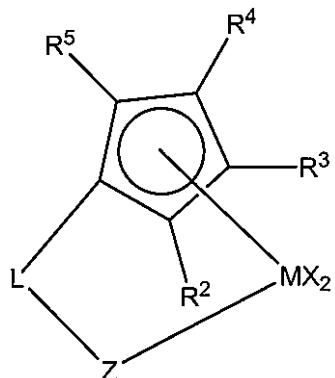
【化3】



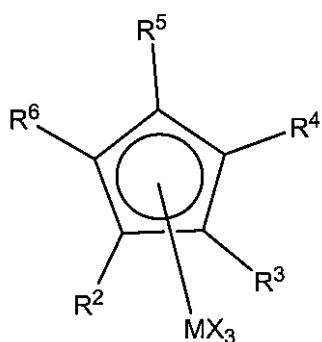
(III)



(III)



(IV)



(V)

10

20

30

【0018】

から選択され、式中、Mはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン若しくはタンゲステン、又は周期表の第3族の元素及びランタノイド元素であり、好ましくは、Mはチタン、ジルコニウム又はハフニウムであり；Xは、互いに同一又は異なり、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、水素、C₁ - C₁₀ - アルキル、C₂ - C₁₀ - アルケニル、C₆ - C₂₀ - アリール、C₇ - C₄₀ - アルキルアリール、C₇ - C₄₀ - アリールアルキル、-OR⁶又は-NR⁶₂基であり、2つのX基は互いに結合され、共に、例えば、置換若しくは非置換ジエンリガンド、特に、1,3-ジエンリガンドを形成し、又はビアリールオキシ基であり；好ましくは、Xはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素又はメチル、エチル、プロピル若しくはブチル基のようなC₁ - C₁₀ - アルキル基であり、R⁶は互いに同一又は異なり、C₁ - C₂₀ - アルキル、C₆ - C₂₀ - アリール、C₇ - C₄₀ - アリールアルキル、C₇ - C₄₀ - アルキルアリール、フルオロアルキル又はフルオロアリールであり、各々アルキル基中に1~16個の炭素原子及びアリール基中に6~21個の炭素原子を有し；Lは2個のシクロペンタジエニル成分又はZ及びシクロペンタジエニル成分を橋架けする有機基であり；Lは、好ましくは、C₁ - C₄₀ - 二価の炭化水素基であり、元素の周期表の13~17族に属するヘテロ原子を含有でき；より好ましくは、Lは(T(R⁷)₂)_mであり、式中、Tは、互いに等しいか異なり、炭素原子、ゲルマニウム原子若しくは珪素原子であり；好ましくはTは珪

40

50

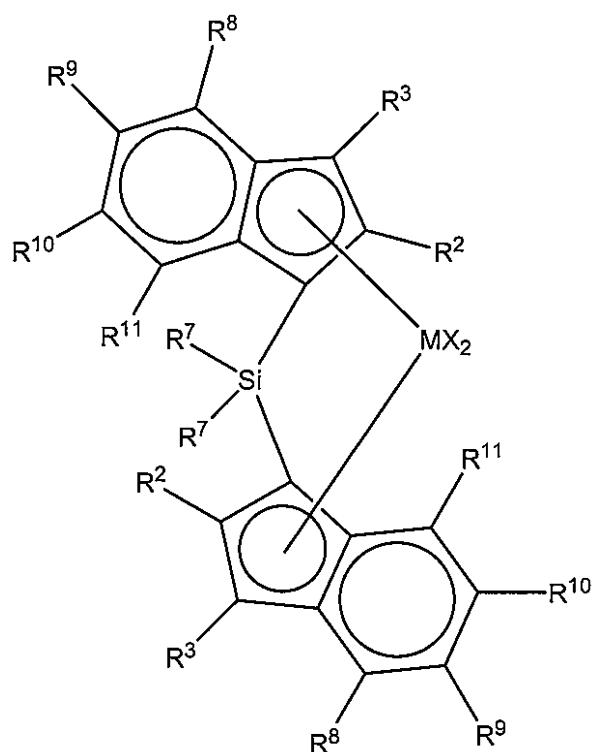
素原子であり； m は1、2若しくは3、好ましくは、 m は1であり； R^7 は、互いに等しいか異なり、水素原子又は $C_1 - C_{10}$ -アルキル、 $C_2 - C_{10}$ -アルケニル、 $C_6 - C_{20}$ -アリール、 $C_7 - C_{40}$ -アルキルアリール、 $C_7 - C_{40}$ -アリールアルキル基であり、場合により、元素の周期表の13～17族に属するヘテロ原子を含有でき；好ましくは、 R^7 は水素、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル若しくは $C_6 - C_{20}$ アリールであり；より好ましくは、 R^7 は水素、メチル若しくはフェニルであり； R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、互いに等しいか異なり、水素原子、又は線状若しくは分枝状、飽和若しくは不飽和 $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_3 - C_{20}$ -シクロアルキル、 $C_6 - C_{40}$ -アリール、 $C_7 - C_{40}$ -アルキルアリール若しくは $C_7 - C_{40}$ -アリールアルキル基であり、場合により、元素の周期表の13～17族に属するヘテロ原子を含有でき； R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 間の2以上の基が飽和若しくは不飽和の、5若しくは6員環を形成でき、該環は置換基として $C_1 - C_{20}$ アルキル基を有することができ； Z は酸素原子、硫黄原子又は $-NR^6$ 基（式中、 R^6 は上記で定義した通りである）である。
10

【0019】

好ましくは、メタロセン化合物は式（VI）

【0020】

【化4】



(VI)

【0021】

を有し、式中、 M 、 X 、 R^7 、 R^2 及び R^3 は上記で定義した通りであり； R^8 、 R^9 、 R^{10} 、及び R^{11} は、互いに等しいか又は異なり、水素原子、又は線状若しくは分枝状、飽和若しくは不飽和 $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_3 - C_{20}$ -シクロアルキル、 $C_6 - C_{40}$ -アリール、 $C_7 - C_{40}$ -アルキルアリール若しくは $C_7 - C_{40}$ -アリールアルキル基であり、場合により、元素の周期表の13～17族に属するヘテロ原子を含有でき； R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 間の2以上の基が飽和若しくは不飽和、5若しくは6員環を形成でき、該環は置換基として $C_1 - C_{20}$ アルキル基を有することができ；好ましくは、 R^3 は水素原子及び R^2 は、互いに等しいか異なり、線状又は分枝状 $C_1 - C_{10}$ アルキル基である。
40

【0022】

10

20

30

40

50

工程 b) で使用するオイルは触媒系に対して不活性化合物、すなわち、オイルは触媒成分と反応できない。オイルは炭化水素又は炭化水素混合物として定義され、室温で液体であり、相対的に低い蒸気圧を示す。工程 b) で使用するオイルは、鉱油、合成油から選択されるが、但し、触媒成分に対して不活性である。

【0023】

好適な鉱油はパラフィンホワイトオイルであり、それらのうち、ワセリン油である。ホワイトオイルは、無色、無臭、無味の飽和パラフィンおよびナフテン炭化水素の混合物である。これらの殆ど化学的に不活性のオイルは、事実上、窒素、硫黄、酸素および芳香族炭化水素を含有しない。適切な白油は O B 2 2 A T、W i n o g 7 0、F i n a V e s t a n A 3 6 0 B 及び S h e l l O n d i n a 6 4 である。

10

【0024】

合成オイルは、例えば、デセンのオリゴマー化、平均 3 0 炭素原子に生成物を分留し、続いて水素化することにより得ることができる。オイルの低粘度が、本発明の b) 工程の間、未変化で触媒粒子の粒度分布を維持するのに貢献することが観察された。結論として、2 0 におけるオイルの動粘度は、好ましくは、2 ~ 4 0 0 パスカル×秒 (P a s) 、より好ましくは、1 0 ~ 2 0 0 P a s である。

【0025】

本発明のプロセスでは、真空下触媒系を乾燥する工程を回避できる。触媒系の不安定性のため、したがって、本発明のプロセスを使用することにより、触媒ペーストの活性を増加させることが可能であり、触媒ペーストを活性の損失なく貯蔵できる時間を相当に増加させることが可能である。

20

【0026】

成分 a 1) 、 a 2) 、 a 3) 及び a 4) は、普通、有機溶媒の存在下で互いに合わせる。適切な溶媒は、芳香族若しくは脂肪族溶媒、例えば、ヘキサン、ヘプタン、トルエン若しくはキシレン、又はメチレンクロリドのようなハロゲン化炭化水素若しくは o - ジクロロベンゼンのようなハロゲン化芳香族炭化水素である。好適な溶媒はトルエン又はキシレンである。

【0027】

好ましくは、担体 a 1) を溶媒中で懸濁させ、次いで、他の成分 a 2) 、 a 3) 及び a 4) を加える。より好ましくは、担体 a 1) を先ずトリアルキルアルミニウム a 2) と反応させ、次いで、化合物 a 3) と反応させ、得られた反応生成物を a 4) と接触させることも可能である。しかし、担体 a 1) と a 2) とを反応させ、続いて、 a 3) と反応させ、得られた反応生成物を単離し、そして、さらに a 4) と接触させる。

30

【0028】

各成分は、一般に、 - 2 0 ~ 1 5 0 、好ましくは、0 ~ 8 0 の範囲の温度で合わせる。各成分を互いに反応させるための時間は、一般に、1 ~ 7 6 時間である。2 ~ 4 8 時間、特に 6 ~ 2 4 時間、そして非常に特に 1 0 ~ 1 5 時間の反応時間が好適である。担体を先ずトリアルキルアルミニウムと反応させる場合、これらの成分を互いに反応させる時間は、一般に、1 0 分 ~ 4 8 時間である。2 0 分 ~ 6 時間、特に 3 0 分 ~ 1 時間が好適である。トリアルキルアルミニウム及び担体 a 1) の反応生成物を、続いて、化合物 a 2) と反応させる時間は、一般に、1 ~ 4 8 時間である。6 ~ 2 4 時間、特に、1 0 ~ 1 5 時間の反応時間が好適である。

40

【0029】

トリアルキルアルミニウム a 2) 対担体 a 1) の官能基のモル比は、普通、0 . 0 5 : 1 ~ 1 0 0 : 1 、好ましくは、0 . 2 : 1 ~ 2 0 : 1 、特に 1 : 1 ~ 5 : 1 である。トリエチルアルミニウム a 2) 対化合物 a 3) のモル比は、一般に、0 . 0 5 : 1 ~ 2 0 : 1 、好ましくは、0 . 2 : 1 ~ 5 : 1 、特に好ましくは、0 . 5 : 1 ~ 3 : 1 、特に、0 . 5 : 1 ~ 2 : 1 である。

【0030】

化合物 a 3) 及び遷移金属有機金属化合物間のモル比は、好ましくは、1 0 : 1 ~ 2 0

50

0 : 1 であり；好ましくは、ホウ素 / ジルコニウム比は 30 : 1 ~ 150 : 1 の間；より好ましくは、40 : 1 ~ 120 : 1 の間；さらにより好ましくは (45) : 1 ~ 110 : 1 の間である。

【0031】

有機溶媒のスラリー中で成分 a1)、a2)、a3) 及び a4) を接触させた後、得られたスラリーを、好ましくは、濾過し、その結果、有機溶媒の殆どを濾過して除き、次いで、オイルで洗浄する。洗浄手順は、攪拌下、単に、スラリーに一定量のオイルを添加し、次いで、得られたスラリーを濾過することからなる。有機溶媒が除かれるまで 1 回以上洗浄を繰り返すことができる。オイルの量は、固体物質 1 kg に対して 10 ~ 0.5 kg の範囲であり；好ましくは、固体物質 1 kg に対して 4 ~ 1 kg の範囲；より好ましくは、固体物質 1 kg に対して 3.5 ~ 1.5 kg の範囲である。10

【0032】

かくして得られたペーストはそのまま使用でき、又はオイル若しくはオイル及びグリースを含有する混合物を、攪拌下、さらに加えることができる。オイル及びグリースの混合物を添加する場合、オイル / グリース比は、好ましくは、50 : 50 ~ 90 : 10 の範囲；より好ましくは、60 : 40 ~ 85 : 15 の範囲；さらにより好ましくは、70 : 30 ~ 85 : 15 の範囲であり、例えば、オイル / グリース 80 : 20 の混合物を、すぐに使用されるペーストを得るために、本発明のプロセスにしたがって得られるペーストに加えることができる。20

【0033】

本発明の別の目的は、上記方法により得ることのできる触媒ペーストである。得られた触媒ペーストは、実際、重合活性を増加するとき以外、スラリーを真空乾燥したときに得られるペーストよりもずっと損なわれていない。触媒ペーストを得る方法は、真空状態での溶媒除去を回避できるとき一層信頼性が高い。20

【0034】

当業界で慣用的に知られている手順にしたがって触媒ペーストにグリースをさらに加えることができる。

本発明の目的触媒ペーストは、オレフィン、特に、オレフィン類の重合プロセスに使用できる。この重合は、オレフィンの重合に使用される慣用反応器中で、公知の方法、すなわち、溶液中、バルク中、懸濁中、気相中で、又は超臨界媒体中で行うことができる。30 重合は回分式又は好ましくは 1 又はそれ以上の段階の連続式で行うことができる。懸濁法、攪拌気相法又は気相流動床法総てが可能である。溶媒として、又は懸濁媒体として、不活性炭化水素、例えば、イソブタン、あるいはモノマー自身を使用できる。

【0035】

本発明の触媒ペーストは、オレフィンの重合、特に - オレフィン類の重合に使用できる。したがって、本発明の別の目的は、重合条件下、式 $\text{C}_2\text{H}_2 = \text{CH}_Y$ (式中、Y は水素又は $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ アルキル基である) の 1 以上の - オレフィン類を、上述の触媒ペーストの共存下で接触させることを含む - オレフィンポリマーの製造法である。

【0036】

式 $\text{C}_2\text{H}_2 = \text{CH}_Y$ の - オレフィン類の非制限的例は：エチレン、プロピレン、1 - プテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン及び 4 - メチル - 1 - ペンテンであり、好適な - オレフィン類はエチレン、プロピレンおよび 1 - プテンである。40

【0037】

本発明の目的触媒ペーストは、プロピレンの単独重合及び共重合に特に適している。したがって、本発明の別の目的は、重合条件下、プロピレンとエチレン若しくは式 $\text{C}_2\text{H}_2 = \text{CH}_Y^1$ (式中、 Y^1 は $\text{C}_2 - \text{C}_{20}$ アルキル基である) の 1 以上の - オレフィン類とを、上述の触媒ペーストの共存下で接触させる工程を含むプロピレンコポリマーの製造法である。式 $\text{C}_2\text{H}_2 = \text{CH}_Y^1$ の - オレフィン類の例は、1 - プテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン及び 4 - メチル - 1 - ペンテンであり、好適な - オレフィン類はエチレン及び 1 - プテンであり、より好適な - オレフィンはエチレンである。50

【0038】

本発明の触媒ペーストは、エチレンとより高級 - オレフィン類と、例えば、プロピレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、1 - オクテンとのコポリマーの製造にも適している。

本発明のさらなる利点及び特徴は下記の実施例から明らかになるであろう。これらの実施例は本発明の範囲を制限することを意図していない。

【実施例】

【0039】

WO 2005 / 058916号にしたがって、ジメチルシリル - (2 - メチル、4 - フェニル - 5 , 6 - シクロプロパニル (インデニル) - 2 - i - プロピル - p - t - ブチル - 4 - フェニル (インデニル) ジルコニウムジメチルを合成し、他方、米国特許第619
1294号明細書の記述にしたがい、ジメチル誘導体を得るトランスメタル化を行った。
10

【0040】

(比較例1)

1 . 9 kg のシリカ (Grace XPO 2326、130 で 8 時間予備乾燥) を 1
0 リットルのトルエン中に懸濁させた。温度を 20 未満に維持しながら、ヘキサン中 TEA (トリエチルアルミニウム) 20 重量% 溶液 5 . 64 リットルをこの懸濁液に添加した。次いで周囲温度で 2 時間反応混合物を攪拌した。次いで、温度を 20 未満に維持しながら、10 リットルトルエン中のペンタフルオロフェニルボロン酸 806 g 懸濁液を加え、その後、反応混合物を 12 時間周囲温度で攪拌した。反応混合物を濾過し、固体残渣を 2 回 10 リットルのトルエンで洗浄した。10 リットルトルエン中に固体を懸濁させた後、10 リットルトルエン中に溶解した 27 g のジメチルシリル - (2 - メチル、4 - フェニル - 5 , 6 - シクロプロパニル (インデニル) - 2 - i - プロピル - p - t - ブチル - 4 - フェニル (インデニル) ジルコニウムジメチルを加え、周囲温度で 2 時間攪拌させた。反応混合物を濾過し、10 リットルトルエンで 2 回洗浄した。固体に 34 kg のオイル / グリース混合物 (80% Kaydol、20% Pioneer) を加え、真空にした。オイル / グリース触媒泥状物を 11 時間 40 で乾燥させた。次いで、触媒泥状物を、貯蔵のため 80 リットルスチール製ドラムに移した。
20

【0041】

重合

14 リットルのオートクレーブに 20 ml TiBa (Exxsol 中 20 重量% 溶液) 、300 mg H₂ 及び 3 . 5 kg 液体プロピレンを装填した。オートクレーブを 40 に加熱し、その時、比較例で記載した触媒泥状物 4 g (280 mg の純触媒粉末に相当) を注入した。その温度に 10 分間維持し、その後、65 に上昇させ、さらに 1 時間維持した。オートクレーブのガス抜きをすることにより重合を停止した。1680 g のポリマーを得、これは、6 . 0 kg / gh の活性に相当する。
30

【0042】

(実施例1)

本発明の触媒製造

2 . 0 kg のシリカ (Grace XPO 2326、130 で 8 時間予備乾燥) を 1
0 リットルのトルエン中に懸濁させた。温度を 20 未満に維持しながら、ヘキサン中 TEA (トリエチルアルミニウム) 50 重量% 溶液 1 . 83 kg をこの懸濁液に添加した。次いで周囲温度で 1 時間反応混合物を攪拌した。次いで、温度を 20 未満に維持しながら、10 リットルトルエン中のペンタフルオロフェニルボロン酸 848 g 懸濁液を加え、その後、反応混合物を 12 時間周囲温度で攪拌した。反応混合物を濾過し、固体残渣を 2 回 10 リットルのトルエンで洗浄した。20 リットルトルエン中に固体を懸濁させた後、3 リットルトルエン中に溶解した 30 g のジメチルシリル - (2 - メチル、4 - フェニル - 5 , 6 - シクロプロパニル (インデニル) - 2 - i - プロピル - p - t - ブチル - 4 - フェニル (インデニル) ジルコニウムジメチルを加え、周囲温度で 2 時間攪拌させた。反応混合物を濾過し、10 リットルトルエンで 1 回洗浄した。10 kg の Kaydol 鉛油を加え、懸濁液を 40 で 30 分間攪拌した。オイル / トルエン混合物を濾過し、さらに
40

5 kg の K a y d o l 鉱油を加えた。再度、懸濁液を 40 度で 30 分間攪拌し、次いで、濾過した。固体に 27 kg のオイル／グリース混合物（80% K a y d o l、20% P i o n e e r）を加え、周囲温度で 30 分間攪拌した。次いで、触媒泥状物を、貯蔵のため 80 リットルスチール製ドラムに移した。

【 0 0 4 3 】

重合

14 リットルのオートクレーブに 20 ml T i B a (E x x s o l 中 20% 溶液)、300 mg H₂ 及び 3.5 kg 液体プロピレンを装填した。オートクレーブを 40 度に加熱し、その時、実施例 1 記載した触媒泥状物 1.47 g (127 mg の純触媒粉末の相当) を注入した。その温度に 10 分間維持し、その後、65 度に上昇させ、さらに 1 時間維持した。オートクレーブのガス抜きをすることにより重合を停止した。2290 g のポリマーを得、これは、18.1 kg / gh の活性に相当する。10

【 0 0 4 4 】

実施例 1 及び比較例 1 を比較することにより、本発明にしたがって製造した触媒系の重合活性が顕著に高いことが明白である。

フロントページの続き

(74)代理人 100094008
弁理士 沖本 一暁

(74)代理人 100108899
弁理士 松本 謙

(74)代理人 100112634
弁理士 松山 美奈子

(74)代理人 100114904
弁理士 小磯 貴子

(72)発明者 リヒター, ボド
ドイツ国 65843 ズルツバッハ, アウフ・デア・クラウトワイデ 3

(72)発明者 グレゴリウス, ハイケ
ドイツ国 56075 コブレンツ, ヴィッテンベルガー・シュトラーセ 1

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特開2002-249508 (JP, A)
国際公開第2006/126610 (WO, A1)
特表2007-517960 (JP, A)
特表2004-526041 (JP, A)
特表2007-515531 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F4/60 - 4 / 70