

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5583973号
(P5583973)

(45) 発行日 平成26年9月3日(2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日(2014.7.25)

(51) Int.Cl.

C08F 4/658 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

F 1

C08F 4/658
C08F 10/00

請求項の数 6 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2009-541985 (P2009-541985)
 (86) (22) 出願日 平成19年12月11日 (2007.12.11)
 (65) 公表番号 特表2010-513629 (P2010-513629A)
 (43) 公表日 平成22年4月30日 (2010.4.30)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2007/063707
 (87) 國際公開番号 WO2008/077770
 (87) 國際公開日 平成20年7月3日 (2008.7.3)
 審査請求日 平成22年11月30日 (2010.11.30)
 (31) 優先権主張番号 06127075.7
 (32) 優先日 平成18年12月22日 (2006.12.22)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 60/876,737
 (32) 優先日 平成18年12月22日 (2006.12.22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(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・リミテ
 タ
 イタリア、I - 20127 ミラノ、ヴィ
 ア ゾベルガ 14/A
 (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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】オレフィン重合用の触媒成分及びそれから得られる触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Ti、Mg、AlCl₂ (式中、Lは、独立して、OR^I基、又は塩素である)のアルミニウム化合物からなる群から選択される塩化アルミニウム (式中、R^Iは、O . 5より低いOR^I/Tiのモル比を与えるような量以下の、場合によってはヘテロ原子を含むC₁ ~ C₂₀炭化水素基である)を含み、チタン原子の実質的に全部が4の原子価状態であり、水銀法によって測定した1 μm以下の半径を有する孔による多孔度 (P_F) が少なくとも0.4 cm³ / gであり、Cl/Tiのモル比が2.8より低く、Alの量がTiの量より少ないと特徴とする、オレフィン重合用の固体触媒成分。

【請求項 2】

0.5より高い「LA」ファクター (ここで、「LA」ファクターは、固体触媒成分中に存在するアニオンの全モル当量に応じて化合しなかった固体触媒成分中に存在するカチオンの全モル当量に応じて化合するためには不足しているアニオン種のモル当量 (ここで、アニオン及びカチオンのモル当量は全てTiのモル量に関するものである)である)を有することを更に特徴とする、請求項1に記載の固体触媒成分。

【請求項 3】

化合物: MgCl₂ · mR^IOH · tH₂O (式中、0.3 ≤ m ≤ 1.7であり、tは0.01 ~ 0.6であり、R^Iは、1 ~ 12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、又はアリール基である)を、式: Ti(OR^I)_nX_y · n (式中、nは0 ~ 0.5の範囲であり、yはチタンの原子価であり、Xはハロゲンであり、R^Iは請求項1

10

20

に定義した通りである)のチタン化合物と、式: $A_1 L_3$ (式中、Lは、独立して、OR^I基(式中、R^IはC₁~C₂₀炭化水素基である)、又はハロゲンである)のアルミニウム化合物の存在下において反応させる工程(a)を含む、請求項1又は2に記載の固体触媒成分の製造方法。

【請求項4】

工程(a)から回収される固体生成物を、50より高い温度で行う熱処理にかける第2工程(b)を更に含む、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

工程(a)又は(b)の後に得られる該固体触媒成分を、エーテル、ケトン、エステル、及びケイ素化合物の中から選択される電子ドナー化合物と接触させることを特徴とする、請求項3又は4に記載の方法。 10

【請求項6】

請求項1又は2に記載の固体触媒成分とアルキルアルミニウム化合物との反応の生成物を含む触媒系の存在下で行う、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、式: $C H_2 = C H R$ (式中、Rは、水素、又は1~12個の炭素原子を有する炭化水素基である)のオレフィンの重合用の触媒成分に関する。特に、本発明は、エチレンのホモポリマー及びコポリマーを製造するために好適な触媒成分、及びそれから得られる触媒に関する。更に、本発明は、溶融状態での高い流動性及び良好な形態特性を有するエチレンのホモ又はコポリマー、並びに球状の形状及び良好な形態を有する幅広い分子量のエチレンポリマーにも関する。 20

【0002】

特に、本発明は、チタン、マグネシウム、及びハロゲンを含み、物理特性及び化学特性の特定の組み合わせを有する固体触媒成分に関する。

更に、本発明は、ASTM-D-1238にしたがって190において測定して、21.6 kgの負荷を用いて測定したメルトイントデックス(メルトイントデックスF)と5kgの負荷を用いて測定したメルトイントデックス(メルトイントデックスP)との間の比である高いメルトフロー比(F/P)を有することを特徴とするエチレンのホモポリマー及びコポリマーを製造する方法に関する。かかるF/P比は、一般に、分子量分布(MWD)の幅の指標と考えられている。 30

【背景技術】

【0003】

MWDは、流動挙動、したがって溶融物の処理性、及び最終的な機械特性の両方に影響を与える点で、エチレン(コ)ポリマーに関する特に重要な特性である。幅広いMWDを特に比較的高い平均分子量と一緒に有するポリオレフィンは、例えばパイプを製造するためのプロー成形及び高速押出処理において好ましい。実際、幅広いMWDを有することを特徴とする生成物は、高い応力抵抗が必要な用途においてそれらを用いることを可能にする優れた機械特性を有する。これらのポリマーに関する処理条件は特異的であり、実際、これらの条件下では、狭いMWDの生成物は溶融破壊によって不良を呈するので処理することができない。 40

【0004】

入手できる触媒を正しいパターンの分子量分布及び平均分子量を与えるようにすることは困難であるので、幅広いMWDのポリマーを製造するための最も一般的な方法の1つは、それぞれの段階において異なる分子量のポリマーフラクションを製造して異なる鎖長を有する巨大分子を逐次的に形成することに基づく多段階プロセスである。

【0005】

それぞれの段階で得られる分子量の制御は、異なる方法にしたがって、例えばそれぞれの段階における重合条件又は触媒系を変化させることによるか、或いは分子量調整剤を用 50

いることによって行うことができる。懸濁液中又は気相中のいずれかで運転する水素を用いる調整が好ましい方法である。後者の種類のプロセスは、今日では、得られる生成物の高い品質及びそれに伴う低い運転コストの両方のために非常に好ましい。

【 0 0 0 6 】

触媒によってかかるプロセスを行うためには、低分子量のフラクションを製造する段階が重要な段階である。実際、触媒が有していなければならぬ重要な特徴の1つは、所謂「水素応答性」、即ち水素濃度の上昇に対する製造されるポリマーの分子量を減少させる能力の程度である。より高い水素応答性は、ある分子量を有するポリマーを製造するためにより少ない量の水素が必要であることを意味する。言い換えると、これは、触媒活性に対する低下効果を与える水素の量を比較的より低くすることができるので、通常、より高い重合活性も伴う。10

【 0 0 0 7 】

更に、重合条件及びこの段階において製造されるポリマーの特性（本来、脆性がより高い）のために、触媒／ポリマー系は、しばしば非常に小さい粒子に砕け、これによりポリマーの嵩密度が低下し、大量の微粒子が生成し、このためにプラントを特に気相重合において運転することが困難になる。この問題点を回避する方法の1つは、高分子量のフラクションを製造する第1段階の後に低分子量のフラクションを製造する段階を行うことである。このオプションはプラントの操作性を円滑にするのを助ける可能性があるが、これは確実に生成物の最終特性の悪化を引き起こし、結局はより低い均一性を招く。したがって、低分子量気相重合条件下で好適な形態抵抗を有することが、触媒の他の重要な特徴である。20

【 0 0 0 8 】

E P - A - 6 0 1 5 2 5においては、幾つかの場合において幅広いM W D (1 2 0 の F / E 比 (ここで、F / Eは、A S T M - D - 1 2 3 8 にしたがって 1 9 0 において測定して、2 1 . 6 k g の負荷を用いて測定したメルトイインデックス (メルトイインデックス F) と 2 . 1 6 k g の負荷を用いて測定したメルトイインデックス (メルトイインデックス E)との間の比を意味する)が報告されている)を有するエチレンポリマーを与えることができる触媒が開示されている。かかる触媒は、T i 化合物と、まず物理的脱アルコール化及び次にアルミニウムアルキル化合物を用いて行う化学的脱アルコール化にかけたM g C 1₂ · E t O H付加体との間の反応によって得られる。その結果、A 1 - アルキル残渣の予防的失活処理を行わない限り、最終的な触媒成分の上に固定されるT i 化合物の相当量は4より低い酸化状態を有する。予防的失活処理を行うと、触媒上に固定されるT i は非常に少なくなり、その結果、かかる触媒は非常に高いC 1 / T i のモル比及びチタン残渣より多いA 1 を有する。この特許出願では従来のスラリー重合条件下での形態抵抗（嵩密度によって表される）の観点での良好な特性が報告されているが、これらは多量の分子量調整剤（水素）を用いた場合の低分子量重合条件下での挙動を予測するものではない。本出願人は実際にこれらの厳しい条件において重合試験を行い、相当量の触媒が初期重合段階において崩壊してポリマー微粉を生成し、及び／又は不規則な形態を与え、それにより非常に低い最終的な嵩密度をもたらすことを立証した。30

【 0 0 0 9 】

W O - 0 0 / 7 8 8 2 0においては、好ましくは0 . 3 8 ~ 0 . 9 c m³ / g の範囲の全多孔度（水銀法）、及び好ましくは3 0 ~ 7 0 m² / g の範囲の表面積（B E T 法）を有することを特徴とする幅広いM W D を有するエチレンポリマーを与えることができる触媒が開示されている。孔分布も特異的であり、特に、実施例において記載されている全ての触媒において、多孔度の少なくとも4 5 % は0 . 1 μ m 以下の半径を有する孔によるものである。触媒成分は、(a) T i 化合物と、物理的脱アルコール化にかけたM g C 1₂ · E t O H付加体との間の第1の反応を行い；(b) アルミニウムアルキル化合物を用いて中間処理を行い；そして(c) チタン化合物との第2の反応を行う；ことによって得られる。またこの場合においては、触媒は、低下した酸化状態を有する相当量のチタンを含み、更に最終的な触媒においてA 1 の相当に低い残留量を示す。これは、従来の重合条件4050

下において良好な特性を示すにもかかわらず、本出願人によって用いられる厳しい試験条件下では満足できない挙動を示す。これは、また、幅広いMWDのポリエチレンを2つの逐次重合段階で製造する場合には、低分子量フラクションは常に第2の重合段階において製造されるという事実によってかかる文献において確認されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】EP-A-601525

【特許文献2】WO-00/78820

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

したがって、低分子量エチレン重合条件下において、同時に高い活性の特性を保持しながら高い形態安定性を有する触媒の必要性が未だ感じられる。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本出願人は、驚くべきことに、以下の特性の組み合わせを示す触媒成分がこの必要性を満足することができることを見出した。したがって、本発明の対象は、Ti、Mg、Al、Cl、及び場合によってはOR^I基(式中、R^Iは、0.5より低いOR^I/Tiのモル比を与えるような量以下の、場合によってはヘテロ原子を含むC₁~C₂₀炭化水素基である)を含み、チタン原子の実質的に全部が4の原子価状態であり、水銀法によって測定した1μm以下の半径を有する孔による多孔度(P_F)が少なくとも0.30cm³/gであり、Cl/Tiのモル比が2.9より低いことを特徴とする触媒成分である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

好ましくは、本発明の触媒において、Cl/Tiのモル比は、2.8より低く、より好ましくは2.5より低く、最も好ましくは1.3~2.3の範囲である。Mg/Alのモル比は、1~3.5、好ましくは3~3.0、より好ましくは4~2.0の範囲、最も好ましくは4~1.6の範囲であってよい。本出願の全体を通して、「チタン原子の実質的に全部が4の原子価状態である」という表現は、Ti原子の少なくとも95%が4の原子価状態を有することを意味する。好ましくは、4より低い原子価状態を有するTi原子の含量は0.1%未満であり、より好ましくはこれらは存在しない(特性分析の欄で記載されている適用された方法を用いて検出することができない)。Tiの量は、典型的には、1.5%より高く、好ましくは3%より高く、より好ましくは3.2重量%以上である。より好ましくは、これは3.5~8重量%の範囲である。Alの量は、典型的には、0.5重量%より高く、好ましくは1%より高く、より好ましくは1.2~3.5%の範囲である。好ましくは、Alの量はTiの量よりも少ない。

【0014】

本発明の触媒は、他の特異的な特徴も示す。固体触媒成分について特性分析の欄で記載されている方法にしたがって検出される全アニオンの量は、通常、OR基の存在の可能性を考慮しても、Mg、Ti、及びAlなど(しかしながらこれらに限定されない)のカチオンから誘導される正原子価の合計に応じて化合するのには十分ではない。言い換えれば、本発明の触媒においては、カチオンの原子価の全てに応じて化合するためには、一定量のアニオンがしばしば不足する。本発明によれば、この不足量は「LAファクター」(ここで、LAファクターとは、固体触媒成分中に存在するアニオンの全モル当量に応じて化合しなかった固体触媒成分中に存在するカチオンの全モル当量に応じて化合するためには不足しているアニオン種のモル当量(ここで、アニオン及びカチオンのモル当量は全てTiのモル量に関するものである)である)として定義される。

【0015】

「LAファクター」は、まず、分析によって検出された全てのアニオン及びカチオンの

10

20

30

40

50

モル含量を計算することによって求められる。次に、全てのアニオン (C₁⁻ 及び O²⁻ Rなど (しかしながらこれらに限定されない)) 及びカチオン (Mg²⁺, Ti⁴⁺ 及び Al³⁺など (しかしながらこれらに限定されない)) に対するモル含量を、Ti⁴⁺ のモル量に関して分割することによって Ti⁴⁺ に関するものとする。したがって、これはモル単位と考えられる。その後、例えば Mg²⁺ のモル量 (Ti⁴⁺ に関して) に 2 をかけ、Al³⁺ のモル量 (モル単位) に 4 をかけ、Al³⁺ のモル量に 3 をそれぞれかけることによって、化合するカチオンのモル当量の合計数を計算する。かくして得られた合計値を、次に、アニオン、例えば C₁⁻ 及び O²⁻ R 基から誘導されるモル当量 (常にチタンに関する) の合計と比較する。この比較から得られる差、特にアニオンのモル当量の観点で得られる負の残余量が「LA ファクター」を示す。

10

【0016】

「LA ファクター」は、通常 0.5 より高く、好ましくは 1 より高く、より好ましくは 1.5 ~ 6 の範囲である。この傾向から逸脱する例も可能であるが、一般に、Al³⁺ のモル含量がより高いと「LA ファクター」がより高いことが観察された。また、「LA / Al³⁺ + Ti⁴⁺」の比 (ここで、Al³⁺ は Ti⁴⁺ に関する Al³⁺ のモル量であり、Ti⁴⁺ はモル単位である) は 0.5 より高く、好ましくは 0.7 より高く、最も好ましくは 0.9 ~ 2 であることが見出された。本発明の限定解釈として考えるべきではないが、LA ファクターは 2 以上の金属原子が [-O-] 橋架によって結合している化合物の形成に関係する可能性がある。

20

【0017】

上記の特徴に加えて、本発明の触媒は、好ましくは、水銀法によって測定して、0.40 cm³ / g より高く、より好ましくは 0.50 cm³ / g より高く、通常は 0.50 ~ 0.80 cm³ / g の範囲の多孔度 P_F を示す。全多孔度 P_T は 0.50 ~ 1.50 cm³ / g の範囲、特に 0.60 ~ 1.20 cm³ / g の範囲であってよく、(P_T - P_F) の差は 0.10 より高く、好ましくは 0.15 ~ 0.50 の範囲であってよい。

20

【0018】

BET 法によって測定される表面積は、好ましくは 80 m² / g より低く、特に 10 ~ 70 m² / g の範囲である。BET 法によって測定される多孔度は、一般に 0.1 ~ 0.50 cm³ / g、好ましくは 0.10 ~ 0.40 cm³ / g の範囲である。

30

【0019】

好ましい態様においては、本発明の触媒成分は、少なくとも 1 つの Ti - ハロゲン結合を有する Ti 化合物、塩化マグネシウム、及び塩化アルミニウム、又はより一般的にはハロゲン化アルミニウムを含む。上述したように、触媒成分は、また、ハロゲンとは異なる基を、いずれの場合においてもチタン 1 モルあたり 0.5 モルより低く、好ましくは 0.3 モルより低い量で含んでいてもよい。本出願の全体を通して、塩化マグネシウムという用語は少なくとも 1 つの Mg - Cl 結合を有するマグネシウム化合物を意味し、塩化アルミニウムという用語は少なくとも 1 つの Al - Cl 結合を有するアルミニウム化合物を意味し、ハロゲン化アルミニウムという用語は少なくとも 1 つの Al - X 結合 (ここで、X は Cl、Br、又は I である) を有するアルミニウム化合物を意味する。

40

【0020】

本発明の触媒成分において、1 μm 以下の孔による多孔度に関する平均孔半径値は、650 ~ 1200 の範囲である。

固体成分の粒子は、実質的に球状の形態、及び 5 ~ 150 μm、好ましくは 20 ~ 100 μm、より好ましくは 30 ~ 90 μm の範囲の平均径を有する。粒子が実質的に球状の形態を有するということは、より大きな軸とより小さな軸との間の比が 1.5 以下、好ましくは 1.3 以下であることを意味する。

【0021】

塩化マグネシウムは、好ましくは二塩化マグネシウム、より好ましくは、非活性の塩化物のスペクトルにおいて現れる最大強度の回折線 (2.56 の格子距離) が、2.95 の格子距離 (d) において下降する反射線と完全か又は部分的に結合し始めるような程

50

度に強度低下し且つ拡がるX線スペクトルを有することを特徴とすることを意味する活性形態のものである。結合が完了すると、形成される単一の幅広のピークは、最大強度線のものよりも小さい角度に向かってシフトする強度の最大値を有する。

【0022】

本発明の成分は、また、例えばエーテル、エステル、アミン、及びケトンの中から選択される電子ドナー化合物（内部ドナー）を含んでいてもよい。かかる化合物は、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-ペンテン-1のようなオレフィンの立体規則性（共）重合においてこの成分を用いる場合に必要である。特に、内部電子ドナー化合物は、ポリカルボン酸のアルキル、シクロアルキル、及びアリールエーテル並びにエステル、例えばフタル酸及びマレイン酸のエステル、特に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から選択することができる。10

【0023】

有利に用いられる他の電子ドナー化合物は、特にEP-361494、EP-361493、及びEP-728769において開示されている1,3-ジエーテルである。

存在する場合には、電子ドナー化合物は、マグネシウムに対して1:4~1:20の範囲のモル比である。

【0024】

好ましいチタン化合物は、式： $Ti(OR^I)_nX_{y-n}$ （式中、nは0~0.5の範囲（両端の値を含む）の数であり、yはチタンの原子価であり、 R^I は、上記に与えた意味を有し、好ましくは1~8個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、又はアリール基であり、Xはハロゲンである）を有する。特に、 R^I は、メチル、エチル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、2-エチルヘキシリ、n-オクチル、及びフェニルであってよく；Xは好ましくは塩素である。20

【0025】

ハロゲン化アルミニウムは、式： $AlXL_2$ （式中、Xは上記で定義したようなハロゲンであり、Lは、独立して、上記で定義したような OR^I 基、又はハロゲンであってよい）のものの中から選択することができる。

【0026】

好ましくは、ハロゲン化アルミニウムは、式： $AlClL_2$ （式中、Lは、独立して、上記で定義したような OR^I 基、又は塩素であってよい）の塩化アルミニウムである。好ましくは、Lは塩素である。しかしながら、上述したように、式： $-[ML_{v-2}O^-]_p-$ （式中、Mは、独立してAl又はTiであり、vはMの原子価であり、pは少なくとも2であり、Lは上記に示す意味を有し、好ましくは塩素である）の繰り返し単位を含む環式種を存在させること、及び式： $ML_{v-1}-O-[ML_{v-2}O^-]_n-ML_{v-1}$ （式中、M、L、及びvは上記に示す意味を有し、nは0~10である）の線状種を存在させることもできる。好ましくは、後者の式において、MはAlであり、LはClである。また、式： $ROAlCl-[AlCl(O-)]AlCl_2$ の種も好ましい。30

【0027】

本発明の触媒は幾つかの方法にしたがって製造することができる。1つの好ましい方法は、式： $MgCl_2 \cdot m(R^{II}OH) \cdot tH_2O$ （式中、0.3m~1.7であり、tは0.01~0.6であり、 R^{II} は、1~12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、又はアリール基である）の化合物を、式： $Ti(OR^I)_nX_{y-n}$ （式中、nは0~0.5の範囲であり、yはチタンの原子価であり、Xはハロゲンであり、 R^I は上記で定義した意味を有し、好ましくは1~8個の炭素原子を有するアルキル基である）のチタン化合物と、式： AlL_3 （式中、Lは、独立して、上記で定義したような OR^I 基又はハロゲンであってよい）のアルミニウム化合物の存在下において反応させる工程（a）を含む。好ましくは、少なくとも1つのLは塩素であり、より好ましくは2つのLは塩素であり、最も好ましくは全てのLは塩素である。40

【0028】

この場合において、 $MgCl_2 \cdot mR^{II}OH \cdot tH_2O$ はMg二ハロゲン化物の前駆

体を示す。これらの種類の化合物は、一般に、付加体の溶融温度（100～130）において攪拌条件下で運転して、付加体と非混和性の不活性炭化水素の存在下でアルコールと塩化マグネシウムを混合することによって得ることができる。次に、エマルジョンを速やかに急冷して、それによって球状粒子の形態の付加体の固化を引き起こす。これらの球状付加体を製造するための代表的な方法は、例えば、U.S.P.-4, 469, 648、U.S.P.-4, 399, 054、及びWO-98/44009において報告されている。球化のために用いることのできる他の方法は、例えばU.S.P.-5, 100, 849及び4, 829, 034に記載されている噴霧冷却である。所望の最終アルコール含量を有する付加体は、付加体の製造中に直接選択された量のアルコールを直接用いることによって得ることができる。しかしながら、増加した多孔度を有する付加体を得る場合には、まず1モルのMgCl₂あたり1.7モルよりも多いアルコールを用いて付加体を製造し、次にこれらを熱的及び/又は化学的脱アルコール化プロセスにかけることが好都合である。熱的脱アルコール化プロセスは、50～150の範囲の温度の窒素流中において、アルコール含量が0.3～1.7の範囲の値に減少するまで行う。このタイプのプロセスはEP-395083において記載されている。

【0029】

一般に、これらの脱アルコール化付加体は、0.15～2.5cm³/g、好ましくは0.25～1.5cm³/gの範囲の、0.1μm以下の半径を有する孔による多孔度（水銀法によって測定）を有することも特徴とする。

【0030】

工程(a)の反応においては、Ti/Mgのモル比は化学量論量か又はこれよりも高く、好ましくはこの比は3より高い。更により好ましくは、大過剰のチタン化合物を用いる。好ましいチタン化合物は、四ハロゲン化チタン、特にTiCl₄である。Ti化合物との反応は、付加体を冷TiCl₄（一般に0）中に懸濁し、混合物を80～140に加熱し、この温度に0.5～5時間保持することによって行うことができる。好ましくは、上記の範囲の下限の反応温度と対応して上記の範囲の上限の反応時間を用いることが好適である。過剰のチタン化合物は、高温において、濾過又は沈降及び吸い上げによって分離することができる。上述したように、反応は、1～35、好ましくは3～30、より好ましくは4～20、最も好ましくは4～16の範囲であってよいMg/A1のモル比を有するような量で用いる上述のアルミニウム化合物、好ましくはAlCl₃の存在下で行う。従来の方法にしたがって回収し洗浄した触媒成分は、既に上記に開示した良好な特性を示すことができる。しかしながら、本方法の第2工程(b)において、工程(a)から得られる固体生成物を、50より高く、好ましくは70より高く、より好ましくは100より高く、特に120より高く、最も好ましくは130より高い温度で行う熱処理にかけると、更に改良された特性を得ることができることが見出された。式：AlCl₂OR（式中、Rは分岐アルキル基である）の化合物を用いる場合には、上記の範囲の下限の温度が特に好ましい。

【0031】

熱処理は幾つかの方法で行うことができる。その1つによれば、工程(a)から得られる固体を炭化水素のような不活性希釈剤中に懸濁し、次に系を攪拌下に保持しながら加熱にかける。

【0032】

別の方法によれば、固体をジャケット付き加熱壁を有する装置内に挿入することによって乾燥状態で加熱することができる。該装置内に配置されているメカニカルスターラーを用いて攪拌を与えることができるが、回転装置を用いることによって攪拌を起こすことが好ましい。

【0033】

更に異なる態様によれば、工程(a)から得られる固体を、好ましくは固体を流動化状態に保持して窒素のような加熱不活性ガス流にかけることによって加熱することができる。

10

20

30

40

50

【0034】

更なる態様によれば、加熱は、上述の高温において行う過剰のチタン化合物との更なる反応によって与える。

加熱時間は一定ではなく、到達する最大温度のような他の条件によっても変化させることができる。一般に、0.1～10時間、より具体的には0.5～6時間の範囲である。通常、より高い温度によって加熱時間をより短くすることができ、一方これとは逆に、より低い温度はより長い反応時間を必要とする可能性がある。

【0035】

他の態様によれば、本発明の触媒は、化合物： $MgCl_2 \cdot mR^{II}OH \cdot tH_2O$ (式中、 $0.3 \leq m \leq 1.7$ であり、 t は $0.01 \sim 0.6$ であり、 R^{II} は、1～12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、又はアリール基である) を、式： $Ti(OR^{I})_nX_y - n$ (式中、 n は $0 \sim 0.5$ の範囲であり、 y はチタンの原子価であり、 X はハロゲンであり、 R^{I} は上記に与えたものと同じ意味を有する) のチタン化合物と反応させる第1工程(a)；及び工程(a)から得られる固体生成物を、式： AlL_3 (式中、 L は、独立して、上記で定義したような OR^{I} 基又はハロゲン若しくは塩素であつてよい) のアルミニウム化合物、好ましくは $AlCl_3$ の存在下において該チタン化合物と再び反応させる第2工程(b)；によって製造することができる。

【0036】

所望の場合には、この工程(b)の後に、固体生成物を上記に記載の方法及び条件のいずれかにしたがう熱処理にかけることができる。

最後に、更に異なる方法によれば、固体触媒成分は、化合物： $MgCl_2 \cdot mR^{II}OH \cdot tH_2O$ (式中、 $0.3 \leq m \leq 1.7$ であり、 t は $0.01 \sim 0.6$ であり、 R^{II} は、1～12個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、又はアリール基である) を、式： $Ti(OR^{I})_nX_y - n$ (式中、 n は $0 \sim 0.5$ の範囲であり、 y はチタンの原子価であり、 X はハロゲンであり、 R^{I} は上記に与えた意味を有する) のチタン化合物と反応させる工程(a)；及び工程(a)から得られる固体生成物を、式： AlL_3 (式中、 L は、独立して、上記で定義したような OR^{I} 基又はハロゲンであつてよい) のアルミニウム化合物の存在下において熱処理にかける第2工程(b)；を含む方法によって得る。好ましくは、少なくとも1つの L は塩素であり、式によれば好ましくは $AlCl_3$ である。かかる熱処理は、上記に記載の方法及び条件のいずれかにしたがって行う。

【0037】

本発明の固体触媒成分を製造するためにどのような方法を用いても、かかる固体触媒成分を、好ましくはエーテル、ケトン、エステル、及びケイ素化合物の中から選択される電子ドナー化合物と接触させることを含む触媒の最終処理を行うことが有利であることが見出された。好ましくは、かかる電子ドナー化合物は、ジエーテル及びジケトンの中から、より好ましくは1,3-ジエーテルの中から選択される。

【0038】

好ましいジエーテルは、9,9-ジメトキシフルオレン及びEP-728769において言及されている1,3-ジエーテルであり、この中で9,9-ビス(メトキシメチル)フルオレンが好ましい。ジケトンの中では脂肪族ジケトンが好ましく、これらの中ではアセチルアセトンが最も好ましい。接触は、好ましくは、希釀剤として不活性炭化水素において、室温からドナーの沸点までの範囲、一般に40～150、好ましくは50～140の温度において行う。電子ドナー化合物は、5～0.01、好ましくは1～0.1、より好ましくは0.8～0.1の範囲の、工程(b)から得られる固体触媒成分中のTi化合物とのモル比で用いることができる。ドナーは、形態安定性に対する効果、即ち本出願人によって用いる厳しい試験条件下においても高い嵩密度のポリマーを製造する触媒の能力とは関係しないように思われる可変量で触媒成分上に固定されるようになる。実際、固定されたドナーの量が非常に低いか又は場合によっては存在しない場合であっても、形態安定性に対する肯定的な効果は常に存在する。特に、ドナーによる処理によって、高い量の水素の存在下でエチレンを重合し、及び非常に厳しい条件として知られている共

10

20

30

40

50

触媒としてトリエチルアルミニウムを用いることによっても、高い嵩密度を有するポリマーを得ることができるという事実によって示される更により増加した形態安定性を触媒が有することができる。

【0039】

本発明の触媒成分は、その製造方法がどのようなものであっても、A1 - アルキル化合物との反応により、式： $\text{CH}_2 = \text{CHR}^{\text{I}}\text{I}^{\text{I}}$ （式中、 $\text{R}^{\text{I}}\text{I}^{\text{I}}$ は、水素、又は1～12個の炭素原子を有する炭化水素基である）の - オレフィンの重合用の触媒を形成する。特に、A1 - トリアルキル化合物、例えばA1 - トリメチル、A1 - トリエチル、A1 - トリ - n - プチル、A1 - トリイソブチルが好ましい。A1 / Tiの比は、1より高く、一般に5～800の範囲である。

10

【0040】

例えばプロピレン及び1 - ブテンのような - オレフィンの立体規則性重合の場合には、内部ドナーとして用いる化合物と同一であっても異なっていてもよい電子ドナー化合物（外部ドナー）も、触媒の製造において一般的に用いられる。

【0041】

内部ドナーがポリカルボン酸のエステル、特にフタレートである場合には、外部ドナーは、好ましくは、少なくとも1つのSi - OR結合を含む、式： $\text{R}^{\text{I}}\text{X}_{4-n}\text{Si(OR}^{\text{X}}\text{)}_n$ （式中、 $\text{R}^{\text{I}}\text{X}$ は、1～18個の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、アリール基であり、 R^{X} は、1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、nは1～3の範囲の数である）を有するシラン化合物から選択される。これらのシランの例は、メチル - シクロヘキシリ - 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、ジシクロペンチルジメトキシシランである。

20

【0042】

上記に記載の式を有する1, 3 - ジエーテルも有利に用いることができる。内部ドナーがこれらのジエーテルの1つである場合には、触媒の立体特異性は既に十分に高いので、外部ドナーの使用を避けることができる。

【0043】

本発明の球状成分及びそれから得られる触媒は、幾つかのタイプのオレフィンポリマーを製造する方法における用途が見出される。

上述したように、本発明の触媒は、低分子量のエチレン（コ）ポリマーを製造するための高い水素濃度下において特に高い形態安定性を有する。したがって、これらは、スラリー中及び気相中の両方で幅広い分子量のエチレンポリマーを製造するためのカスケード又は逐次重合プロセスにおいて用いるのに特に好適である。一般に、本触媒を用いて、エチレンホモポリマー及びエチレンと3～12個の炭素原子を有する - オレフィンとのコポリマーを含む高密度エチレンポリマー（HDPE、0.940 g / cm³より高い密度を有する）；エチレンと3～12個の炭素原子を有する1種類以上の - オレフィンとのコポリマーから構成され、80%より高いエチレンから誘導される単位のモル含量を有する線状低密度ポリエチレン（LLDPE、0.940 g / cm³より低い密度を有する）、並びに極低密度及び超低密度（VLDPE及びULDPE、0.920 g / cm³より低く、0.880 g / cm³までの密度を有する）；約30～70%の範囲のエチレンから誘導される単位の重量含量を有する、エチレンとプロピレンとのエラストマーコポリマー、並びにエチレン及びプロピレンと少割合のジエンとのエラストマーポリマー；アイソタクチックポリプロピレン、並びに85重量%より高いプロピレンから誘導される単位の含量を有するプロピレン及びエチレン及び/又は他の - オレフィンの結晶質コポリマー；プロピレン、並びに30重量%以下のエチレンを含むプロピレンとエチレンとの混合物の逐次重合によって得られる耐衝撃性プロピレンポリマー；10～40重量%の範囲の1 - ブテンから誘導される単位の数を有するプロピレンと1 - ブテンとのコポリマー；を製造することができる。

30

【0044】

しかしながら、上記で示したように、これらは幅広いMWDのポリマー、特に、幅広い

40

50

MWDのエチレンのホモポリマー、並びに20モル%以下のプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンのようなより高級の-オレフィンを含むコポリマーの製造に特に適している。

【0045】

本出願において記載する触媒の1つの更なる有利性は、これを予備重合する必要なしに反応器中に直接導入することによってこれを重合プロセスにおいてそのまま用いることができる。これにより、プラントの構成を単純にすることができ、触媒製造プロセスをより簡単にすることができます。

【0046】

本発明の触媒成分から得られる触媒の存在下での主重合プロセスは、公知の技術にしたがって、液相又は気相中のいずれかで、例えば流動床又はポリマーを機械的に攪拌する条件下での公知の技術を用いて行うことができる。しかしながら、好ましいプロセスは気相流動床反応器内で行う。このプロセスがどんな工程を伴っていても、上記に記載した触媒は、その良好な粒子の形態安定性を考慮すると、標準的なものよりも高い、即ち80より高く、特に85～100の範囲の重合温度に耐えることができる。より高い重合温度により、より高い収率、並びに、重合温度と冷却流体との間のより大きな差のためにより効率的な熱除去を同時に得るので、本発明の触媒を用いると重合プラントの生産性が大きく向上する。

【0047】

本発明の球状成分を用いることができる気相プロセスの例は、WO-92/21706、U.S.P.-5,733,987、及びWO-93/03078に記載されている。このプロセスには、1以上の反応器内における一連の流動床又は機械攪拌床での触媒成分の予備接触工程、予備重合工程、及び気相重合工程が含まれるが、上述したようにこれらは本発明の触媒に厳密に必要なものではない。

【0048】

したがって、重合を気相中で行う場合においては、本発明方法は、好ましくは、以下の：

(a) 触媒成分を、重合性オレフィンの不存在下、又は場合によっては固体成分(A)1gあたり20g以下の量のかかるオレフィンの存在下で接触させ；

(b) (a)から得られる触媒系を用いて、1以上の流動床又は機械攪拌床反応器内で、エチレン又はそれと式： $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ （式中、Rは1～10個の炭素原子を有する炭化水素基である）の-オレフィンとの混合物を気相重合する；
工程にしたがって行う。

【0049】

上述したように、生成物のMWDを更に広くするために、本発明方法は、異なる条件下で運転する2以上の反応器内において、場合によっては第2の反応器内で形成されるポリマーを少なくとも部分的に第1の反応器に再循環することによって行うことができる。通常、2以上の反応器は、異なる濃度の分子量調整剤を用いるか、又は異なる重合温度を用いるか、或いは両方を用いて運転する。好ましくは、重合は、異なる濃度の分子量調整剤を用いて運転する2以上の工程で行う。

【0050】

既に説明したように、上記に記載の触媒の最も興味深い特徴の1つは、高いメルトイインデックス「E」値によって表される低分子量、及び高い嵩密度の値によって表される良好な形態特性を有するエチレンポリマーを製造する能力である。特に、かかるエチレンポリマーは、50より高いメルトイインデックスE、及び0.35より高い嵩密度を有する。70より高いM.I「E」及び0.37より高い嵩密度を有するものが特に好ましく、80～400の範囲のM.I「E」及び0.4～0.6の範囲の嵩密度を有するものが最も好ましい。これらの種類のポリマーを多段階プロセスの低分子量重合段階で製造すると、ASTM-D-1238にしたがって190において測定して、20を超えて、好ましくは25を超えて、より好ましくは35を超える、21.6kgの負荷を用いて測定したメルトイイン

10

20

30

40

50

デックス（メルトイントデックス F）と 5 kg の負荷を用いて測定したメルトイントデックス（メルトイントデックス P）との間の比であるメルトフロー比（F / P）値によって通常表される幅広いMWD；0.44 を超え、好ましくは 0.46 を超える嵩密度；並びに好ましくは、70 より低く、好ましくは 60 より低い、0.2 mm より大きな直径を有するゲルの数（以下に示す方法によって測定する）によって表される良好な均一性；を同時に有するエチレンポリマーを得ることができる。更に、好ましくは、フィルムは 0.5 mm より大きな直径を有するゲルを含まない。実際にフィルム又はパイプの製造において用いると、ポリマーは非常に良好な処理性を示し、一方、押出物品は非常に低いゲル数を示した。ポリマーは球状粒子の形態で得られ、これはより大きな軸とより小さな軸との間の比が、1.5 以下、好ましくは 1.3 以下であることを意味する。

10

【実施例】

【0051】

本発明を更に説明するために以下の実施例を与えるが、これらは本発明を限定しない。特性は以下の方法にしたがって測定した。
窒素を用いる多孔度及び表面積： BET 法にしたがって測定した（用いた装置は、 Carlo Erba による SORPTOMATIC 1900 であった）。

【0052】

水銀を用いる多孔度及び表面積：

Carlo Erba による「Porosimeter 2000 シリーズ」を用いて測定を行った。

加圧下での水銀の吸収によって多孔度を測定した。この測定のために、水銀貯留槽及び高真空ポンプ (1×10^{-2} mbarr) に接続した較正膨張計（直径 3 mm）CD₃ (Carlo Erba) を用いた。秤量量の試料を膨張計内に配置した。次に、装置を高真空 (< 0.1 mmHg) 下に配置し、これらの条件中に 20 分間保持した。次に、膨張計を水銀貯留槽に接続し、水銀を、10 cm の高さで膨張計上に印を付けられたレベルに到達するまでその中にゆっくりと流し入れた。膨張計を真空ポンプに接続するバルブを閉止し、次に窒素を用いて水銀の圧力を 140 kg/cm² まで徐々に上昇させた。圧力の影響下において、材料の多孔度にしたがって水銀が孔に侵入してレベルが低下した。

20

【0053】

全多孔度及び 1 μm 以下の孔による多孔度 (cm³/g)、孔分布曲線、及び平均孔径を、水銀の体積減少及び加えた圧力値（これらのデータは全て、C. Erba による「MILESTONE 200/2.04」プログラムを備えたコンピュータに接続した多孔度計によって与えられたものである）の関数である積分孔分布曲線から直接計算した。

30

【0054】

MIE フローインデックス：ASTM - D 1238、条件 E；

MIF フローインデックス：ASTM - D 1238、条件 F；

MIP フローインデックス：ASTM - D 1238、条件 P；

嵩密度：DIN - 53194；

Ti (red) の測定：

粉末形態の 0.5 g の試料を、固体の CO₂ の存在下で 100 mL の 2.7 M - HCl 中に溶解した。かくして得られた溶液を、次に、固体の CO₂ の存在下において、当量点の指示薬として NH₄ SCN (25% 水溶液) を用いて、0.1 N の FeNH₄ (SO₄)₂ · 12 H₂O の溶液を用いた容量滴定にかけた。消費された滴定剤の体積に基づく化学量論計算によって、試料中の Ti³⁺ の総重量を与えた。

40

【0055】

Mg、Ti (tot)、及び Al の測定：「I.C.P. SPECTROMETER ARL Accuris」上で の誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP) によって行った。

0.1 ~ 0.3 g の触媒及び 3 g のメタホウ酸 / テトラホウ酸リチウムの 1 / 1 混合物を「流動 (fluxy)」白金ルツボ内で分析的に秤量することによって試料を調製した。燃焼工程のためにルツボを弱いブンセンバーナーの炎の上に配置し、次に数滴の KI 溶液を加えた後に、完全燃焼のための特殊な装置である「Claisse Fluxy」内に挿入した。5% v

50

/ v の HNO₃ 溶液を用いて残渣を回収し、次に以下の波長：マグネシウム：279.08 nm；チタン：368.52 nm；アルミニウム：394.40 nm；において ICP によって分析した。

【0056】

C1 の測定：電位差滴定によって行った。

OR 基の測定：ガスクロマトグラフィー分析によった。

ゲル数の測定：

45 kg のポリマーに、Irgafos 168 (0.15 重量%)、ZnO (0.15 重量%)、ステアリン酸亜鉛 (0.05 重量%)、PPA-VITOW Z100 (0.03 重量%) を混入し、二軸押出機 WP (Werner & Pfleiderer) ZSK 40 及びギアポンプ及び水中ペレット化装置によって、全ての区域において 230 °C の温度を保持して 38 kg / 時の産出量でペレット化した。次に、220 - 225 - 225 - 220 及びダイ区域において 230 - 230 のバレル温度プロファイルで、溝型供給路をベースとする押出機 Dolci KRC 40 を用いることによって生成物をプローンフィルムに押出した。産出量は、50 rpm において 28 kg / 時であった。4 : 1 のプローアップ比 (BUR) 及び 20 ミクロンの厚さにおいて 7.5 : 1 のネック長さでフィルムを押出した。プロジェクターによって拡大スケールで壁チャート上に投影した押出フィルムの片 (25 × 7.5 cm の寸法) 上で 0.2 mm より大きな長軸の寸法を有するゲルの数を視認検出することによって、1 m²あたりのゲルの数の測定を行った。同じフィルムの 5 つの異なる片について計数を行い、式：N_o = A / S (式中、N_o は 1 m²あたりのゲルの数であり、A は 5 つのフィルム片について計数したゲルの数であり、S は試験した 5 つのフィルム片の全表面積 (m²) である) によって最終的な数を与えた。
10
20

【0057】

エチレン重合：概略手順 A：

磁気スターラー、温度計及び圧力計、ヘキサン、エチレン、及び水素のための供給ラインを取り付けた 4.5 L のステンレススチール製オートクレーブを用い、純粋窒素を 70 °C で 60 分間流すことによって清浄化した。次に、7.7 cm³ の 10% wt/vol の TiBAL / ヘキサンを含む 1550 cm³ のヘキサンの溶液を、30 °C の温度において窒素流下で導入した。別の 200 cm³ の丸底ガラスビン内に、50 cm³ の無水ヘキサン、1 cm³ の 10% wt/vol の TiBAL / ヘキサン溶液、及び 0.040 ± 0.070 g の表 1 の固体触媒を、逐次導入した。これらを一緒に混合し、室温において 10 分間熟成し、窒素流下で反応器中に導入した。オートクレーブを閉止し、次に温度を 85 °C に昇温し、水素 (分圧 9 bar) 及びエチレン (分圧 3.0 bar) を加えた。
30

【0058】

連続攪拌下において、エチレンを供給することによって全圧を 85 °C において 120 分保持した。終了時において、反応器を減圧し、温度を 30 °C に低下させた。回収されたポリマーを窒素流下 70 °C において乾燥し、分析した。得られた結果を表 2 に報告する。

【0059】

概略的なエチレン重合手順 (手順 B)：

手順 (A) に関して開示したものと同じ条件下で手順を行い、唯一の相異点はトリイソブチルアルミニウムに代えてトリエチルアルミニウムを用いたことであった。
40

【0060】

実施例：

球状担体 (MgCl₂ / EtOH 付加体) の製造：

U.S.P.-4, 399, 054 の実施例 2 に記載されている方法にしたがって、しかしながら 10000 RPM に代えて 2000 RPM で運転して、塩化マグネシウムとアルコールの付加体を調製した。約 3 モルのアルコール及び 3.1 重量% の H₂O を含む付加体は、約 70 μm の平均径を有していた。付加体を、窒素流下、50 ~ 150 °C の温度範囲において、25 % のアルコールの重量含量に到達するまで熱処理にかけた。

【0061】

実施例 1 :**固体成分の製造 :**

窒素でバージした 450 mL の 4 口丸底フラスコ中に、300 mL の TiCl₄ 及び 1.34 g の無水 AlCl₃ を 25 ℃ において導入し、0 ℃ に冷却した。次に、同じ温度において、25重量%のエタノールを含む上記に記載のようにして調製した 20.9 g の球状 MgCl₂ / EtOH 付加体を攪拌下で加えた。温度を 100 分間で 135 ℃ に昇温し、120 分間保持した。次に、温度を 130 ℃ に低下させ、攪拌を停止し、固体生成物を 30 分間沈降させ、上澄み液を吸い出した。次に、固体残渣を、ヘキサンを用いて 60 ℃ において 5 回、室温において 1 回洗浄し、次に真空下 30 ℃ において乾燥した。

【0062】

10

窒素でバージした 250 cm³ の四つ口丸底フラスコ中に、120 cm³ の Isopar-L 及び 12.0 g の従前に調製した固体成分を 25 ℃ において導入した。攪拌下において、温度を 45 分間で 130 ℃ に昇温し、5 時間保持した。次に、温度を 80 ℃ に低下させ、攪拌を停止し、固体生成物を 30 分間沈降させ、上澄み液を吸い出した。固体を、25 ℃ においてそれぞれ 100 cm³ の無水ヘキサンで 2 回洗浄した。最後に、固体を真空下で乾燥し、分析した。結果を表 1 に報告する。

【0063】**実施例 3 :**

(a) 窒素でバージした 1 L の 4 口丸底フラスコ中に、715 mL の TiCl₄ 及び 6.30 g の無水 AlCl₃ を 25 ℃ において導入し、0 ℃ に冷却した。次に、同じ温度において、25重量%のエタノールを含む上記に記載のようにして調製した 56.5 g の球状 MgCl₂ / EtOH 付加体を攪拌下で加えた。温度を 120 分間で 135 ℃ に昇温し、120 分間保持した。次に、温度を 130 ℃ に低下させ、攪拌を停止し、固体生成物を 30 分間沈降させ、上澄み液を吸い出した。次に、固体残渣を、ヘキサンを用いて 60 ℃ において 5 回、室温において 1 回洗浄し、次に真空下 30 ℃ において乾燥した。

20

【0064】

(b) 窒素でバージした 300 cm³ の四つ口丸底フラスコ中に、100 cm³ の無水ヘプタン及び 10.9 g の従前に調製した固体成分を 25 ℃ において導入した。攪拌下において、温度を 20 分間で 98 ℃ に昇温し、3 時間保持した。次に、温度を 90 ℃ に低下させ、攪拌を停止し、固体生成物を 30 分間沈降させ、上澄み液を吸い出した。固体を、25 ℃ において 100 cm³ の無水ヘキサンで 1 回洗浄し、最後に、真空下で乾燥し、分析した。結果を表 1 に報告する。

30

【0065】**実施例 3 :**

窒素でバージした 250 cm³ の四つ口丸底フラスコ中に、92 cm³ の無水ヘプタン及び 9.2 g の実施例 2 (a) の固体成分を 25 ℃ において導入した。攪拌下において、温度を 20 分間で 90 ℃ に昇温し、5 時間保持した。次に、攪拌を停止し、固体生成物を 30 分間沈降させ、上澄み液を吸い出した。固体を、25 ℃ においてそれぞれ 100 cm³ の無水ヘキサンで 1 回洗浄し、最後に、真空下で乾燥し、分析した。結果を表 1 に報告する。

40

【0066】**実施例 4 :**

窒素でバージした 450 mL の 4 口丸底フラスコ中に、310 mL の TiCl₄ 及び 2.35 g の無水 AlCl₃ を 25 ℃ において導入し、0 ℃ に冷却した。次に、同じ温度において、25重量%のエタノールを含む上記に記載のようにして調製した 21.7 g の球状 MgCl₂ / EtOH 付加体を攪拌下で加えた。温度を 100 分間で 135 ℃ に昇温し、120 分間保持した。次に、温度を 130 ℃ に低下させ、攪拌を停止し、固体生成物を 30 分間沈降させ、上澄み液を吸い出した。次に、固体残渣を、ヘキサンを用いて 60 ℃ において 5 回、室温において 1 回洗浄し、次に真空下 30 ℃ において乾燥した。

【0067】

50

窒素でバージした 250 cm^3 の四つ口丸底フラスコ中に、 135 cm^3 のIsopar-L及び 13.5 g の従前に調製した固体成分を 25 において導入した。攪拌下において、温度を 45 分間で 170 に昇温し、1時間保持した。次に、温度を 80 に低下させ、攪拌を停止し、固体生成物を 30 分間沈降させ、上澄み液を吸い出した。固体を、 25 においてそれぞれ 100 cm^3 の無水ヘキサンで 2 回洗浄し、最後に、真空下で乾燥し、分析した。結果を表1に報告する。

【0068】

実施例5：

(a) 窒素でバージした 1.5 L の4つ口ガラス反応器中に、 950 mL のTiCl₄及び 7.07 g の無水AlCl₃を 25 において導入し、 0 に冷却した。次に、同じ温度において、 25 重量%のエタノールを含む上記に記載のようにして調製した 66.8 g の球状MgCl₂/EtOH付加体を攪拌下で加えた。温度を 100 分間で 135 に昇温し、 120 分間保持した。次に、温度を 130 に低下させ、攪拌を停止し、固体生成物を 30 分間沈降させ、上澄み液を吸い出した。次に、固体残渣を、ヘキサンを用いて 60 において 5 回、室温において 1 回洗浄し、次に真空下 30 において乾燥した。
10

【0069】

(b) 窒素でバージした 200 cm^3 の四つ口丸底フラスコ中に、 110 cm^3 の無水isopar-L及び 11.1 g の従前に調製した固体成分(a)を 25 において導入した。攪拌下において、温度を 30 分間で 130 に昇温し、 5 時間保持した。次に、温度を 80 に低下させ、攪拌を停止し、固体生成物を 30 分間沈降させ、上澄み液を吸い出した。
20 固体を、 25 においてそれぞれ 100 cm^3 の無水ヘキサンで 3 回洗浄し、最後に、真空下で乾燥し、分析した。結果を表1に報告する。

【0070】

実施例6：

(a) 窒素でバージした 1.5 L の4つ口ガラス反応器中に、 1 L のTiCl₄を 25 において導入し、 0 に冷却した。次に、同じ温度において、 12.5 g の無水AlCl₃、及び 25 重量%のエタノールを含む上記に記載のようにして調製した 100 g の球状MgCl₂/EtOH付加体を攪拌下で加えた。温度を 120 分間で 135 に昇温し、 120 分間保持した。次に、温度を 130 に低下させ、攪拌を停止し、固体生成物を 60 分間沈降させ、上澄み液を吸い出した。次に、固体残渣を、ヘキサンを用いて 60 において 7 回洗浄し、次に真空下 30 において乾燥した。
30

【0071】

(b) かくして得られた固体生成物を、窒素でバージし、窒素雰囲気下に保持した「rotavapor」システムに接続した 1000 cm^3 の4つ口丸底フラスコ中に導入した。油浴の温度を 145 に設定し、rotavaporの回転速度を 70 rpm に設定した。次に、フラスコを回転状態に保持しながら油浴中に浸漬した。約 20 分間で内部温度を 140 に昇温し、 2 時間保持した。終了時において、温度を 25 に低下させ、固体を分析した。結果を表1に報告する。

【0072】

実施例7：

窒素でバージした 1.5 L の4つ口ガラス反応器中に、 1 L のTiCl₄を 25 において導入し、 0 に冷却した。次に、同じ温度において、 25 重量%のエタノールを含む上記に記載のようにして調製した 100 g の球状MgCl₂/EtOH付加体を攪拌下で加えた。温度を 90 分間で 130 に昇温し、次に 80 に低下させた。温度を 80 に保持しながら、 12.5 g の無水AlCl₃を攪拌下で加えた。温度を 40 分間で再び 135 に昇温し、連続攪拌下で 5 時間保持した。次に、温度を 90 に低下させ、攪拌を停止し、固体生成物を 30 分間沈降させ、上澄み液を吸い出した。次に、固体残渣を、ヘキサンを用いて 60 において 7 回洗浄し、次に真空下 30 において乾燥し、分析した。結果を表1に報告する。
40

【0073】

実施例 8 :

窒素でバージした 500 cm^3 の 4 つ口ガラス反応器中に、 300 cm^3 の TiCl_4 を 25 において導入し、0 に冷却した。同じ温度において、2.6 g の無水 AlCl_3 、及び、25重量%のエタノールを含む上記に記載のようにして調製した 20.8 g の球状 $\text{MgCl}_2 / \text{EtOH}$ 付加体を攪拌下で加えた。温度を 110 分間で 135 に昇温し、連続攪拌下で 2 時間保持した。次に温度を 130 に低下させ、攪拌を停止し、固体生成物を 30 分間沈降させ、上澄み液を吸い出し、固体残渣を、ヘプタンを用いて 90 において 4 回洗浄した。終了時において、 200 cm^3 のヘプタンを導入し、温度を 97 に昇温し、連続攪拌下で 5 時間保持した。次に、攪拌を停止し、固体生成物を 30 分間沈降させ、上澄み液を吸い出した。固体残渣を、ヘキサンを用いて 60 において 4 回洗浄し、次に真空下 30 において乾燥し、分析した。結果を表 1 に報告する。

【0074】**実施例 9 :**

(a) 窒素でバージした 2 L の 4 つ口丸底フラスコ中に、0 において 1 L の TiCl_4 を導入した。次に、同じ温度において、25重量%のエタノールを含む上記に記載のようにして調製した 70 g の球状 $\text{MgCl}_2 / \text{EtOH}$ 付加体を攪拌下で加えた。温度を 2 時間で 140 に昇温し、60分間保持した。次に、攪拌を停止し、固体生成物を沈降させ、上澄み液を吸い出した。次に、固体残渣を、ヘプタンを用いて 80 において 1 回、及びヘキサンを用いて 25 において 5 回洗浄し、真空下 30 において乾燥した。

【0075】

(b) 窒素でバージした 350 cm^3 の四つ口丸底フラスコ中に、 220 cm^3 の TiCl_4 及び 2.29 g の無水 AlCl_3 を 25 において導入し、0 に冷却した。次に、同じ温度において、21.5 g の従前に調製した固体成分(a)を攪拌下で加えた。温度を 45 分間で 135 に昇温し、5 時間保持した。次に、温度を 80 に低下させ、攪拌を停止し、固体生成物を 30 分間沈降させ、上澄み液を吸い出した。固体を、ヘキサンを用いて 60 において 5 回、25 において 1 回洗浄した。最後に、固体を真空下で乾燥し、分析した。結果を表 1 に報告する。

【0076】**実施例 10 :**

窒素でバージした 200 cm^3 の四つ口丸底フラスコ中に、 75 cm^3 の無水 isopar-L、1.9 g の無水 AlCl_3 、及び 15.0 g の従前に調製した実施例 9 (a) の固体成分を 25 において導入した。攪拌下において、温度を 30 分間で 150 に昇温し、1 時間保持した。次に、固体生成物を 30 分間沈降させ、上澄み液を吸い出した。固体を、90 において 100 cm^3 のヘプタンで洗浄し、25 において無水ヘキサンで 3 回洗浄し、最後に、真空下で乾燥し、分析した。結果を表 1 に報告する。

【0077】**実施例 11 :**

(a) 窒素でバージした 1.5 L の 4 つ口ガラス反応器中に、1 L の TiCl_4 を 25 において導入し、0 に冷却した。次に、同じ温度において、10.9 g の無水 AlCl_3 、及び、25重量%のエタノールを含む上記に記載のようにして調製した 100 g の球状 $\text{MgCl}_2 / \text{EtOH}$ 付加体を攪拌下で加えた。温度を 120 分間で 135 に昇温し、120 分間保持した。次に、温度を 130 に低下させ、攪拌を停止し、固体生成物を 60 分間沈降させ、上澄み液を吸い出した。次に、固体残渣を、ヘキサンを用いて 60 において 7 回洗浄し、次に真空下 30 において乾燥した。

【0078】

(b) かくして得られた 10 g の固体生成物、及び 100 mL のヘキサンを、窒素でバージした 250 cm^3 の四つ口ガラスオートクレーブ中に室温において導入した。次に、オートクレーブを閉止し、内部温度を 100 に昇温し、5.5 時間保持した。終了時において、温度を 55 に低下させ、攪拌を停止し、固体生成物を 10 分間沈降させ、上澄み液を吸い出した。固体を、25 においてヘキサンで洗浄し、次に真空下 30 におい

10

20

30

40

50

て乾燥し、分析した。結果を表1に報告する。

【0079】

実施例12：

窒素でバージした 200 cm^3 の四つ口丸底フラスコ中に、 75 cm^3 の無水ヘプタン、 14.2 ミリモル の無水 $\text{AlCl}_2\text{O}\text{iPr}$ を含む 17.2 mL のヘプタン溶液、及び 15.2 g の従前に調製した実施例9(a)の固体成分を 25°C において導入した。攪拌下において、温度を 20 分間 で 80°C に昇温し、3時間保持した。次に、固体生成物を 30 分間 沈降させ、上澄み液を吸い出した。固体を、 80°C において 100 cm^3 のヘプタンで洗浄し、 25°C において無水ヘキサンで3回洗浄し、最後に、真空下で乾燥し、分析した。結果を表1に報告する。

10

【0080】

実施例13：

実施例7に開示したものと同じ手順にしたがって触媒成分を製造し、相違点は AlCl_3 に代えて AlI_3 を 7.3 Mg / Al のモル比で用いたことであった。特性分析の結果を表1に報告する。

【0081】

実施例14：

メカニカルスターーラーを取り付け、窒素でバージした 500 mL の四つ口丸底フラスコ中に、 200 mL の無水ヘプタン、及び実施例7に開示されているようにして得られた 2 g の固体触媒成分を室温において充填した。同じ温度において、攪拌下で、 0.5 ED/Ti のモル比を達成する量のアセチルアセトンを滴加した。温度を 50°C に昇温し、混合物を3時間攪拌した。次に、攪拌を停止し、固体生成物を沈降させ、上澄み液を吸い出した。

20

【0082】

固体を、 25°C において無水ヘキサンで3回($3 \times 100\text{ mL}$)洗浄し、回収し、真空下で乾燥し、分析した。最終的なドナーの含量は 0.1% であった。これを上記に記載のエチレン重合手順A及びBにおいて用いることによって得られた重合結果を表2に報告する。

【0083】

実施例15：

30

実施例14に記載のようにして触媒成分を調製し、相異点は、処理温度が 100°C であったことであった。最終的な固体触媒成分中にドナーは見られなかった。これを上記に記載のエチレン重合手順Bにおいて用いることによって得られた重合結果を表2に報告する。

【0084】

実施例16：

実施例14に記載のようにして触媒成分を調製し、相異点は、アセチルアセトンに代えて $9,9\text{-ビス(メトキシメチル)フルオレン}$ を用いたことであった。最終的なドナーの含量は 1.2% であった。これを上記に記載のエチレン重合手順A及びBにおいて用いることによって得られた重合結果を表2に報告する。

40

【0085】

実施例17：

実施例16に記載のようにして触媒成分を調製し、相異点は、処理温度が 100°C であったことであった。最終的なドナーの含量は 1.2% であった。これを上記に記載のエチレン重合手順A及びBにおいて用いることによって得られた重合結果を表2に報告する。

【0086】

実施例18：

実施例14に記載のようにして触媒成分を調製し、相異点は、アセチルアセトンに代えて $9,9\text{-ジメトキシフルオレン}$ を用いたことであった。最終的なドナーの含量は 0.1% であった。これを上記に記載のエチレン重合手順Aにおいて用いることによって得られ

50

た重合結果を表 2 に報告する。

【0087】

比較例 1 :

実施例 1 に記載のようにして、但し AlCl_3 を用いないで触媒を調製した。結果を表 1 に報告する。

【0088】

実施例 1 9 :

カスケード重合プロセスにおける幅広い MWD の PE の製造 :

連続的に運転され、基本的に、触媒成分を混合して触媒系を形成する小さな反応器（予備接触ポット）、混合手段も取り付けられている従前の工程において形成された触媒系を受容する第 2 の容器、及びプロパンによって流動化状態に保持されている 2 つの流動床反応器（重合反応器）を備えたプラントで重合プロセスを行った。

10

【0089】

次の反応物質を予備接触ポットに供給した。

- 実施例 7 に記載のようにして調製した固体触媒成分；
- 希釀剤として液体プロパン；
- アルミニウムアルキル化合物の溶液。

【0090】

温度は 10 ~ 60 の範囲であり、滞留時間（第 1 及び第 2 の容器）は 15 分 ~ 2 時間の範囲であった。かくして得られた触媒系を、予備接触区域（第 1 及び第 2 の容器）から表 1 に報告する条件下で運転する第 1 の気相流動床反応器に直接供給した。第 1 の気相反応器内で製造されたポリマーを、次に、表 3 に報告する条件下で運転する第 2 の気相反応器に移した。

20

【0091】

最後の反応器から排出されたポリマーをまず水蒸気処理区域に移し、次に窒素流下 70 において乾燥し、秤量した。ポリマーの特性を表 4 に報告する。

実施例 2 0 :

実施例 1 9 に記載のようにして重合を行い、相違点は、実施例 1 7 の開示にしたがって調製した触媒を用いたことであった。結果及び条件を表 3 及び 4 に報告する。

【0092】

30

【表1】

表1

実施例								多孔度 (Hg 法)
	Mg	Ti	Al	Cl	ORI	LA フタ-	LA/ (Al+Ti)	
	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%			cm ³ /g
1	18.5	5.2	1.3	67.1	0.3	1.84	1.28	0.611
2	17.5	5.7	2.1	65.8	1.4	2.21	1.33	0.534
3	17.7	5.7	2.2	67.1	1.8	2.08	1.23	0.559
4	18.3	4.7	2.1	65.9	<0.1	2.77	1.53	0.566
5	17.7	5.0	2.0	65.3	0.3	2.41	1.41	0.558
6	17.4	6.4	2.3	65.0	0.4	2.83	1.72	0.555
7	17.4	6.2	2.2	66.3	0.5	2.45	1.47	0.544
8	17.1	5.5	2.5	65.5	0.9	2.37	1.31	0.526
9	18.4	4.2	2.1	68.9	<0.1	1.77	0.94	0.515
10	17.7	4.0	2.5	63.0	1.0	3.27	1.63	0.502
11	18.2	4.9	2.1	65.4	2.5	2.39	1.35	0.532
12	17.9	5.1	2.1	64.7	---			0.530
13	16.6	5.4	2.8	66.9	---	1.79	0.94	0.526
比較例 1	19.0	6.4	66.7			1.43		0.643

【0093】

10

20

30

【表2】

表2

実施例	重合手順	収量 Kg-PE/g-触媒	MI E dg/分	BDP g/cm ³	ポリマーの形態
1	A	5.5	114	0.378	球状
2	A	9.2		0.355	球状
3	A	7.6		0.342	球状
4	A	5.0	70	0.405	球状
5	A	5.2	70	0.392	球状
6	A	4.1	41	0.406	球状
7	A	5.7	162	0.376	球状
8	A	7.6		0.380	球状
9	A	5.1	106	0.346	球状
10	A	4.3		0.364	球状
11	A	6.8	139	0.347	球状
12	A	4.1	84	0.356	球状
13	A	8.8	110	0.365	球状
14	A	4.1	74	0.402	球状
	B	3.2	95	0.3	球状/破碎状
15	B	2.9	95	0.34	球状、一部が 破碎状
16	A	5.2	122	0.4	球状
	B	3.6	122	0.26	球状/破碎状
17	A	4.4	115	0.399	球状
	B	5.4	135	0.345	球状
18	A	5.8	108	0.393	球状
比較例 1	A	13.6	113	0.269	破碎状

10

20

30

【0094】

【表3】

表3

予備接触					第2容器	
第1容器					第2容器	
触媒 (g/時)	AlR ₃ のタイプ ^o	AlR ₃ /触媒 (g/g)	時間 (分)	T (°C)	時間 (分)	T (°C)
10	TiBA	5	14	50	60	50
10	TiBA	4	14	50	60	50

10

表3(続き)

第1流動床反応器					
C ₂ (モル%)	H ₂ /C ₂ (モル)	時間 (時)	P barg	T (°C)	収量 kg/時
9.3	3.8	1.6	24	75	70
7.8	3.9	2.0	24	75	66

20

表3(続き)

第2流動床反応器						
時間 (時)	T (°C)	P barg	C ₂ H ₄ (モル%)	H ₂ /C ₂ (モル)	C ₆ /C ₂ +C ₆ (モル)	収量 (kg/時)
1.6	75	24	4.4	0.061	0.070	153
1.8	85	24	6.0	0.065	0.068	145

30

【0095】

【表4】

表4：最終ポリマー

	19	20
MI P (g/10分)	0.29	0.28
MI F/MI P	37.9	29.7
嵩密度 (kg/dm ³)	0.463	0.487
ケル数		
<0.2	170	120
0.5÷0.7	3	8
0.7÷1.5	0	0
>1.5	0	0

40

フロントページの続き

(74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
(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 モリーニ, ジャンピエーロ
イタリア国 35100 パドバ, ヴィア・ジョット 36, バーゼル・ポリオレフィン・イタリ
ア・ソチエタ・ペル・アツツイオニ
(72)発明者 ダルロッコ, ティッチャーノ
イタリア国 44100 フェラーラ, ヴィア・イースト・ファロルフィ 3
(72)発明者 リグオーリ, ダリオ
イタリア国 83020 フォリーノ, ヴィーコロ・タランティーノ 2/ア-
(72)発明者 パーテル, ヨアヒム・ター・エム
イタリア国 44020 ココマロ・ディ・フォコモルト, ヴィア・デッラ・ジネストラ 168
- 11
(72)発明者 ヴィターレ, ジャンニ
イタリア国 44100 フェラーラ, ヴィア・フルヴィオ・テスティ 22

審査官 細井 龍史

(56)参考文献 特開平07-300507 (JP, A)
国際公開第2005/030817 (WO, A1)
特開平06-041217 (JP, A)
特表2003-532760 (JP, A)
特開平10-036430 (JP, A)
特開平07-238108 (JP, A)
特開昭57-036104 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 4/00 - 246/00