

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4088158号
(P4088158)

(45) 発行日 平成20年5月21日(2008.5.21)

(24) 登録日 平成20年2月29日(2008.2.29)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 F 2/00 (2006.01) C O 8 F 2/00 A
C O 8 F 4/60 (2006.01) C O 8 F 4/60
C O 8 F 10/00 (2006.01) C O 8 F 10/00 5 1 0

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-570605 (P2002-570605)
(86) (22) 出願日 平成14年2月28日(2002.2.28)
(65) 公表番号 特表2004-527607 (P2004-527607A)
(43) 公表日 平成16年9月9日(2004.9.9)
(86) 国際出願番号 PCT/EP2002/002159
(87) 国際公開番号 W02002/070568
(87) 国際公開日 平成14年9月12日(2002.9.12)
審査請求日 平成16年12月8日(2004.12.8)
(31) 優先権主張番号 101 10 551.7
(32) 優先日 平成13年3月5日(2001.3.5)
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 500585878
バーゼル、ポリオレフィン、ゲゼルシャフ
ト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツン
グ
ドイツ国、D-50389、ヴェセリング
、ブリューラー、シュトラーセ、60
(74) 代理人 100100354
弁理士 江藤 聡明
(72) 発明者 ドレ、フォルカー
ドイツ、64625、ベンスハイム、ヴォ
ルフスガルテンシュトラーセ、23
(72) 発明者 チコテ カリオン、エドゥアルド
スペイン、E-433、タラゴナ、ウルブ
、モリ、デル、マルク、サロックス、28

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒の添加法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C₂ ~ C₂₀ オレフィン重合のために重合反応器にチーグラ - ナッタ触媒組成物 [但し、
該触媒は、チタン含有固体成分 a) と、助触媒としての有機アルミニウム化合物 b) 及び
電子供与体化合物 c) とを含む。] を添加する方法であって、

溶剤を含まない固体成分 a) を、溶剤を含まない容器 A に導入し、
使用される助触媒を容器 B 中で不活性溶剤と混合し、
容器 B の内容物を容器 A に導入して、容器 A で固体成分 a) と混合し、そこから容器 A
の内容物を実際の重合反応器に導入することを特徴とする触媒の添加法。

【請求項 2】

使用される助触媒を容器 B 中において 10 ~ 50 で混合する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

容器 B の内容物を 10 ~ 50 で容器 A に導入し、そこで触媒と混合する請求項 1 又は
2 に記載の方法。

【請求項 4】

容器 B 中で使用される不活性溶剤が不活性炭化水素である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記
載の方法。

【請求項 5】

容器 B 中で使用される不活性溶剤が 80 ~ 120 の沸騰範囲の炭化水素を含む石油留
分である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

10

20

【請求項 6】

エチレン、プロピレン又は 1 - ブテンの重合におけるチーグラ - ナッタ触媒組成物の添加に使用される請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 $C_2 \sim C_{20}$ オレフィンの重合用触媒の添加法であって、最初に触媒を容器 A に導入し、次いで、使用される助触媒を容器 B 中で不活性溶剤と混合し、そして容器 B の内容物を容器 A に導入して、容器 A で触媒と混合し、容器 A から混合物を実際の重合反応器に導入することを特徴とする触媒の添加法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

$C_2 \sim C_{20}$ オレフィンのポリマーは、スラリーにおける液相重合若しくはモノマー中での重合（塊状重合）により、又は気相重合により製造され得る。これにより形成される固体のポリマーを気体の反応混合物から容易に分離可能であるため、重合は、益々気相により行われる。重合は、チタン含有固体成分、有機アルミニウム化合物及び有機シラン化合物を含むのが一般的であるチーグラ - ナッタ触媒組成物を用いて行われる（EP - B 4 5 9 7 7、EP - A 1 7 1 2 0 0、US - A 4 8 5 7 6 1 3、US - A 5 2 8 8 8 2 4）。しかしながら、 $C_2 \sim C_{20}$ オレフィンのポリマーを、メタロセン化合物又は重合活性の金属錯体の存在下に重合することによっても得ることができる。両方の場合において、使用される触媒を有効な方法で重合反応器に導入するのが重要である。

20

【0003】

$C_2 \sim C_{20}$ オレフィンのポリマー製造用の微粒子状触媒を添加する多くの公知技術は、何十年間にも亘って確立されてきた（EP - A 0 2 5 1 3 7、DE - A 2 2 5 7 6 6 9、US - A 3 8 2 7 8 3 0、US - A 4 1 2 3 6 0 1、US - A 4 6 9 0 8 0 4）。触媒を添加する一般的な技術は、主として、特定体積の材料を適当な輸送装置を介して重合反応器に配送する位置決め装置（positioning apparatus）に基づいている。

【0004】

$C_2 \sim C_{20}$ オレフィン重合用のより効率的で且つより選択性の高い触媒を開発に伴い、触媒を重合反応器に高い信頼性で且つ支障のない方法で益々導入する必要がある。更に、経済上の理由により、かかる触媒を重合反応器に、この触媒がその反応器で最大の生産性を示すことができるように導入するのが益々重要となる。

30

【発明の開示】

【0005】

従って、本発明の目的は、上述した不都合を改善し、 $C_2 \sim C_{20}$ オレフィンの重合用の触媒を添加する新規な方法を開発して、これにより触媒を重合反応器に極めて信頼性高く且つ均一に導入可能とすることにある。更に、新規な方法は、触媒の生産性に対してプラスの影響を有していることが重要である。

【0006】

本発明者等は、上記目的が $C_2 \sim C_{20}$ オレフィン重合のために重合反応器にチーグラ - ナッタ触媒組成物 [但し、該触媒は、チタン含有固体成分 a) と、助触媒としての有機アルミニウム化合物 b) 及び電子供与体化合物 c) とを含む。] を添加する新規で、十分に改良された方法であって、最初に溶剤を含まない固体成分 a) を、溶剤を含まない容器 A に導入し、次いで、使用される助触媒を容器 B 中で不活性溶剤と混合し、そして容器 B の内容物を容器 A に導入して、容器 A で固体成分 a) と混合し、容器 A から混合物を実際の重合反応器に導入することを特徴とする方法により達成されることを見出した。

40

【0007】

本発明の方法は、 $C_2 \sim C_{20}$ オレフィンの重合において触媒を添加する場合に特に適当である。

【0008】

50

本発明の方法により重合され得る $C_2 \sim C_{20}$ オレフィン、特に $C_2 \sim C_{20}$ アルカ - 1 - エン、例えばエチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン又は1 - オクテンであり、エチレン、プロピレン又は1 - ブテンを使用するのが好ましい。本発明の目的に使用される $C_2 \sim C_{20}$ オレフィンという用語は、特に、内部 $C_4 \sim C_{20}$ オレフィン、例えば2 - ブテン又はイソブレン、 $C_4 \sim C_{20}$ ジエン、例えば1, 4 - ブタジエン、1, 5 - ヘキサジエン、1, 9 - デカジエン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、5 - メチリデン - 2 - ノルボルネン、更に環式オレフィン、例えばノルボルネン又は - ピネン、トリエン、例えば1, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - ヘキサトリエン、1, 6 - ジ - *tert* - ブチル - 1, 3, 5 - ヘキサトリエン、1, 5, 9 - シクロデカトリエン又は *trans*、*trans* - ファルネソール及びポリ不飽和脂肪酸又は脂肪酸エステルを包含する。本発明の方法を、 $C_2 \sim C_{20}$ オレフィンの単独重合体、又は $C_2 \sim C_{20}$ オレフィンと、好ましくは30質量%以下の、炭素原子数20個以下の他の共重合化オレフィンとの共重合体の製造で用いることができる。本発明の目的のために、共重合体には、ランダム共重合体とブロック又は耐衝撃性共重合体の両方が含まれる。

10

【0009】

一般に、触媒を添加する新規な方法は、少なくとも1種の反応領域、屢々、2種以上の反応領域、すなわち重合条件が反応領域間で、異なる性質を有するポリマーが製造される程度に異なっている反応領域で行われる重合において用いられる。単独重合体又はランダム共重合体の場合、これは、例えばモル質量であって良く、すなわち異なるモル質量のポリマーを種々の反応領域で製造して、モル質量分布を拡げる。異なるモノマー又はモノマー組成物を種々の反応領域で重合するのが好ましい。その後、これにより、ブロック共重合体又は耐衝撃性共重合体を得るのが一般的である。

20

【0010】

本発明の方法は、プロピレンの単独重合体又はプロピレンと、30質量%以下の、炭素原子数10個以下の他の共重合化（共重合される）オレフィンとの共重合体の製造で特に有用である。プロピレンの共重合体は、ランダム共重合体又はブロック若しくは耐衝撃性共重合体である。プロピレンの共重合体がランダム構造を有する場合、一般に15質量%以下、好ましくは6質量%以下の、炭素原子数10個以下の他のオレフィン、特にエチレン、1 - ブテン又はエチレンと1 - ブテンとの混合物を含んでいる。

30

【0011】

プロピレンのブロック共重合体又は耐衝撃性共重合体は、プロピレンの単独重合体又はプロピレンと、15質量%以下、好ましくは6質量%以下の、炭素原子数10個以下の他のオレフィンとのランダム共重合体を第1段階（第1工程）で製造し、そして第2段階（第2工程）で、15～99質量%のエチレン含有量を有し、且つ更に他の $C_4 \sim C_{10}$ オレフィンを含んでも良いプロピレン - エチレン共重合体を単独重合体又はランダム共重合体で重合する。一般に、重合されるべきプロピレン - エチレン共重合体の量は、第2段階で製造される共重合体により、3～90質量%の最終生成物が作製されるようにする。

。

40

【0012】

本発明の方法を用いて重合反応器に導入される触媒として、特にチーグラ触媒を使用することができる。重合は、例えばチーグラ - ナッタ触媒系（チーグラ - ナッタ触媒組成物）を用いても行われ得る。特に、チタン含有固体成分 a）を有機アルミニウム化合物 b）及び電子供与体化合物 c）の形態の助触媒と共に含む触媒組成物を使用することができる。

【0013】

しかしながら、本発明の方法を、メタロセン化合物又は重合活性の金属錯体を基礎とする触媒組成物に用いることも可能である。

【0014】

チタン含有固体成分 a）を製造するために、チタン化合物として、3価又は4価のチタ

50

ンのハロゲン化物又はアルコキシドを使用するのが一般的であり、チタンのアルコキシドハライド化合物又は種々のチタン化合物の混合物を用いることも可能である。ハロゲンとして塩素を含むチタン化合物を使用するのが好ましい。チタンとハロゲンのみを含むチタンのハロゲン化物、特にチタンの塩化物、特に好ましくは四塩化チタンも同様に好ましい。

【 0 0 1 5 】

チタン含有固体成分 a) は、少なくとも 1 種のハロゲン含有マグネシウム化合物を含んでいるのが好ましい。これに関して、ハロゲンは塩素、臭素、ヨウ素又はフッ素であり、臭素が好ましく、塩素が特に好ましい。ハロゲン含有マグネシウム化合物を、チタン含有固体成分 a) の製造に直接使用するか、又はその調製中に形成する。チタン含有固体成分 a) の製造に適当なマグネシウム化合物は、特に、ハロゲン化マグネシウム、好ましくは二塩化マグネシウム若しくは二臭化マグネシウムか、又は例えばハロゲン化剤との反応により一般的な方法で得ることができるマグネシウム化合物であり、例えばアルキルマグネシウム、アリールマグネシウム、マグネシウムのアルコキシド又はマグネシウムのアリールオキシド化合物又はグリニャール化合物である。チタン含有固体成分 a) の製造に適当なマグネシウムのハロゲン非含有化合物の好ましい例示は、n - ブチルエチルマグネシウム又は n - ブチルオクチルマグネシウムである。好ましいハロゲン化剤は、塩素及び塩化水素である。しかしながら、チタンのハロゲン化物は、ハロゲン化剤としても働くことも可能である。

【 0 0 1 6 】

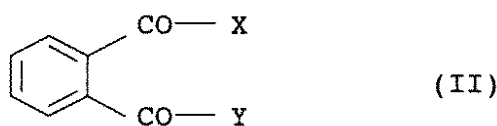
更に、チタン含有固体成分 a) は、電子供与体化合物、例えば単官能性又は多官能性カルボン酸、無水カルボン酸又はカルボン酸エステル、又はケトン、エーテル、アルコール、ラクトン又は有機リン化合物若しくは有機ケイ素化合物を更に含むのが有効である。

【 0 0 1 7 】

チタン含有固体成分の範囲内での電子供与体化合物として、カルボン酸誘導体及び特に以下の式 (I I) :

【 0 0 1 8 】

【 化 1 】



【 0 0 1 9 】

[但し、X 及び Y がそれぞれ塩素若しくは臭素か、又は C₁ ~ C₁₀ アルコキシ基を表すか、又は無水物基中の酸素と合体する。]

で表されるフタル酸誘導体を使用するのが好ましい。特に好ましい電子供与体化合物は、X 及び Y が C₁ ~ C₈ アルコキシ基を表すフタル酸エステルである。好ましいフタル酸エステルの例示は、ジエチルフタレート、ジ - n - ブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジ - n - ペンチルフタレート、ジ - n - ヘキシルフタレート、ジ - n - ヘプチルフタレート、ジ - n - オクチルフタレート及びジ - 2 - エチルヘキシルフタレートである。

【 0 0 2 0 】

チタン含有固体成分の範囲内で更に好ましい電子供与体化合物は、3 員又は 4 員で、置換又は無置換のシクロアルキル - 1 , 2 - ジカルボン酸のジエステル、更に置換ベンゾフェノン - 2 - カルボン酸のモノエステル又は置換ベンゾフェノン - 2 - カルボン酸である。これらのエステルの製造に使用されるヒドロキシ化合物として、エステル化反応で一般的なアルカノール、例えば C₁ ~ C₁₅ アルカノール又は C₅ ~ C₇ シクロアルカノール (それぞれ 1 個以上の C₁ ~ C₁₀ アルキルを有していても良い。) 、及び C₆ ~ C₁₀ フェノールを使用することができる。

【0021】

種々の電子供与体化合物の混合物を使用することも可能である。

【0022】

チタン含有固体成分 a) の製造において、マグネシウム化合物 1 モルに対して、一般に 0.05 ~ 2.0 モル、好ましくは 0.2 ~ 1.0 モルの電子供与体化合物を使用することができる。

【0023】

更に、チタン含有化合物 a) は、担体として無機酸化物を更に含むことができる。担体として、平均粒径 5 ~ 200 μm 、好ましくは 20 ~ 70 μm の微粒子状の無機酸化物を使用するのが一般的である。本発明の目的のために、平均粒径は、クーラーカウンター分析により測定される粒径分布の体積基礎平均（メジアン）である。

10

【0024】

微細な無機酸化物の粒子は、平均粒径 1 ~ 20 μm 、特に 1 ~ 5 μm を有する一次粒子から構成されているのが好ましい。この一次粒子は、無機酸化物のヒドロゲルを磨砕することにより一般的に得られる多孔質で、顆粒状の酸化物粒子である。一次粒子を篩い分けした後に更に加工することも可能である。

【0025】

更に、使用される無機酸化物は、平均直径 0.1 ~ 20 μm 、特に 1 ~ 15 μm の空孔又は溝を有していることも好ましく、空孔又は溝の粒子全体に対する体積換算による巨視的な割合が、5 ~ 30 % の範囲、特に 10 ~ 30 % の範囲である。

20

【0026】

無機酸化物中の一次粒子の平均粒径並びに空孔及び溝の体積換算による巨視的割合は、それぞれ無機酸化物の粒子表面及び粒子の断面において、走査型電子顕微鏡又は電子線マイクロアナライザーを用いた画像分析により有効に測定される。これにより得られる顕微鏡写真を評価し、これにより一次粒子の平均粒径並びに空孔及び溝の体積換算による巨視的割合を測定する。画像分析は、通常、電子顕微鏡のデータをハーフトーンのバイナリーイメージに変換し、そして適当な EDP プログラム、例えば S I S 社のソフトウェアパッケージのアナリシス (Analysis) を用いてデジタル評価することによって行われる。

【0027】

好ましい無機酸化物は、例えば、水又は脂肪族アルコールと混合される磨砕化ヒドロゲルを噴霧乾燥することにより得ることが可能である。かかる微粒子状の無機酸化物は市販されてもいる。

30

【0028】

微粒子状の無機酸化物は、通常、0.1 ~ 10 cm^3 / g 、好ましくは 1.0 ~ 4.0 cm^3 / g の細孔容積、及び 10 ~ 1000 m^2 / g 、好ましくは 100 ~ 500 m^2 / g の比表面積を有しており、その際、本明細書で引用される数値は、ドイツ工業規格 66133 (DIN 66133) を準拠する水銀多孔度及びドイツ工業規格 66131 を準拠する窒素吸着により測定される。

【0029】

pH、すなわちプロトン濃度の 10 底に対するマイナスの対数は、1 ~ 6.5 の範囲であり、特に 2 ~ 6 の範囲である。

40

【0030】

好適な無機酸化物は、特に、ケイ素、アルミニウム、チタン、又は周期表第 I 主族及び第 II 主族の金属の一方による酸化物である。特に好ましい酸化物は、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム及びシート状シリケート、更に酸化ケイ素（シリカゲル）である。アルミニウムシリケート又はマグネシウムシリケート等の混合酸化物を使用することも可能である。

【0031】

担体として使用される無機酸化物は、その表面上に水を含んでいる。この水の一部を吸着により物理的に結合させ、その一部をヒドロキシル基の形態で化学結合させる。無機酸

50

化物の水含有量を、熱処理又は化学処理によって低減又は完全に除去することができる。化学処理の場合、 SiCl_4 、クロロシラン又はアルキルアルミニウム等の従来の乾燥剤を使用するのが一般的である。好適な無機酸化物の水含有量は、0～6質量％である。無機酸化物を、これが市販されている形態で更に処理することなく使用するのが好ましい。

【0032】

マグネシウム化合物及び無機酸化物は、チタン含有固体成分a)中において、無機酸化物1モルに対して、0.1～1.0モル、特に0.2～0.5モルのマグネシウムの化合物が存在するような量で含まれるのが好ましい。

【0033】

チタン含有固体成分a)の製造において、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルカノール、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、イソブタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-ヘプタノール、*n*-オクタノール又は2-エチルヘキサノール又はこれらの混合物を使用するのが一般的である。エタノールを使用するのが好ましい。

【0034】

チタン含有固体成分は、それ自体公知の方法で製造可能である。例としては、EP-A 45975、EP-A 45977、EP-A 86473、EP-A 171200、GB-A 2111066、US-A 4857613及びUS-A 5288824に記載されている。DE-A 19529240により公知の方法を用いるのが好ましい。

【0035】

助触媒として好適なアルミニウム化合物b)には、トリアルキルアルミニウム、更にアルキル基がアルコキシ基又はハロゲン原子、例えば塩素若しくは臭素で置き換えられている化合物が含まれる。アルキル基は同一又は異なっても良い。直鎖又は分岐のアルキル基が可能である。アルキル基の炭素原子数が1～8個のトリアルキルアルミニウム化合物、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム又はメチルジエチルアルミニウム又はこれらの混合物を使用するのが好ましい。

【0036】

アルミニウム化合物b)の他に、電子供与体化合物c)、例えば単官能性若しくは多官能性のカルボン酸、カルボン酸無水物又はカルボン酸エステル、又はケトン、エーテル、アルコール、ラクトン又は有機リン化合物若しくは有機ケイ素化合物を他の助触媒として使用するのが一般的であり、その際、電子供与体化合物c)は、チタン含有固体成分a)の製造に使用される電子供与体化合物と同一又は異なっても良い。本明細書において好ましい電子供与体化合物は、式(I)：

【0037】

【化2】



【0038】

[但し、 R^1 が同一又は異なっても良く、それぞれ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基、置換基として $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基を有していても良い5員～7員のシクロアルキル基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール基又は $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ アリール- $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキル基を表し、 R^2 が同一又は異なっても良く、それぞれ $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基を表し、 n が1、2又は3を表す。]

で表される有機ケイ素化合物である。 R^1 が $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル基又は5員～7員のシクロアルキル基を表し、 R^2 が $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基を表し、 n が1又は2を表す化合物を使用するのが好ましい。

【0039】

これらの化合物の中で、ジメトキシジイソプロピルシラン、ジメトキシイソブチルイソ

10

20

30

40

50

プロピルシラン、ジメトキシジイソブチルシラン、ジメトキシジシクロペンチルシラン、ジメトキシイソプロピル - t e r t - ブチルシラン、ジメトキシイソブチル - s e c - ブチルシラン及びジメトキシイソプロピル - s e c - ブチルシランが特記に値する。

【 0 0 4 0 】

助触媒 b) 及び c) は、アルミニウム化合物 b) におけるアルミニウムの、チタン含有固体成分 a) におけるチタンに対する原子比が 1 0 : 1 ~ 8 0 0 : 1 の範囲、特に 2 0 : 1 ~ 2 0 0 : 1 の範囲、そしてアルミニウム化合物 b) の電子供与体化合物 c) に対するモル比が 1 : 1 ~ 2 5 0 : 1 の範囲、特に 1 0 : 1 ~ 8 0 : 1 の範囲となるような量で使用されるのが好ましい。

【 0 0 4 1 】

チタン含有固体成分 a) 及び助触媒、すなわちアルミニウム化合物 b) の電子供与体化合物 c) (通常、一緒に使用される) は、チーグラ - ナッタ触媒組成物 (チーグラ - ナッタ触媒系) を形成する。

【 0 0 4 2 】

本発明の方法は、メタロセン化合物又は重合活性の金属錯体を基礎とする触媒組成物を重合反応器に導入する場合についても使用され得る。

【 0 0 4 3 】

本発明の目的のために、メタロセンは、周期表の遷移金属と、メタロセニウムイオンを形成可能な化合物と合体して有効な触媒組成物を形成する有機配位子との錯体である。本発明の方法を使用する場合、メタロセン錯体は、触媒組成物中に担持された状態で含まれるのが一般的である。担体として、無機酸化物が屢々使用される。チタン含有固体成分 a) の製造にも使用される上述した無機酸化物を使用するのが好ましい。

【 0 0 4 4 】

一般的に使用されるメタロセンは、チタン、ジルコニウム又はハフニウムを中心原子として含んでおり、ジルコニウムを含んでいるのが好ましい。一般に、中心原子を、結合を介して、少なくとも 1 種の、通常置換されているシクロペンタジエニル基及び他の置換基に結合させる。他の置換基としては、ハロゲン、水素又は有機基が可能であり、フッ素、塩素、臭素若しくはヨウ素又は C₁ ~ C₁₀ アルキル基が好ましい。

【 0 0 4 5 】

好ましいメタロセンは、2 個の結合を介して 2 個の置換シクロペンタジエニル基に結合されている中心原子を含んでおり、シクロペンタジエニル基の置換基を両方のシクロペンタジエニル基に結合させているメタロセンが特に好ましい。このシクロペンタジエニル基が 2 個の隣接する炭素原子で環式基によって更に置換されている錯体が極めて好ましい。

【 0 0 4 6 】

好ましいメタロセンには、シクロペンタジエニル基を 1 個だけ含んでいるが、中心原子にも結合される基によって置換されているシクロペンタジエニル基を含むメタロセンが包含される。

【 0 0 4 7 】

好適なメタロセン化合物の例は、
エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、
エチレンビス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、
ジフェニルメチレン - 9 - フルオレニルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス (2 - メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス (2 - メチルベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシランジイルビス (2 - メチル - 4 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、

10

20

30

40

50

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、又は

ジメチルシランジイルビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロリド、及び

これに対応するジメチルジルコニウム化合物である。

【0048】

メタロセン化合物は公知であり、又はそれ自体公知の方法で得ることができる。

【0049】

更に、メタロセン触媒組成物は、メタロセニウムイオンを形成可能な化合物を助触媒として含んでいる。好適な助触媒は、強酸の非荷電ルイス酸、ルイス酸カチオンを有するイオン性化合物、又はカチオンとしてブレンステット酸を有するイオン性化合物である。例としては、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート又はN,N-ジメチルアニリニウムの塩である。メタロセニウムイオンを形成可能であるため、助触媒として適当である別の化合物は、鎖状又は環式のアルミノキサン化合物である。これらは、通常、トリアルキルアルミニウムを水と反応させることにより製造され、一般に、種々の長さである直線状及び環式の鎖状分子の両方による混合物の形態である。

【0050】

更に、メタロセン触媒組成物は、周期表第I主族、第II主族又は第III主族の金属による有機金属化合物、例えばn-ブチルリチウム、n-ブチル-n-オクチルマグネシウム、又はトリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム若しくはトリメチルアルミニウムを含んでいても良い。

【0051】

本発明の方法は、 $C_2 \sim C_{20}$ オレフィンの重合で使用される触媒の添加に用いることができる。重合は、少なくとも1種の反応領域、屢々、連続して接続される2種以上の反応領域(反応器カスケード)において、気相、液相、スラリー又はバルクで行われ得る。実際の重合中の反応条件は、それぞれのモノマーが2相の異なる相、例えば一部が液体の状態で、一部が気体の状態(凝縮型)で含まれるように選択可能である。

【0052】

$C_2 \sim C_{20}$ オレフィンの重合に用いられる通常の実験室反応器を使用することが可能である。好適な反応器は、特に、連続的に操作される水平又は鉛直攪拌器付き容器、循環反応器、ループ式反応器、多段階反応器又は流動床反応器である。反応器の寸法は、本発明の方法に関する限り、重要ではない。寸法は、反応領域又は個々の反応領域で達成される効果に応じて異なる。

【0053】

反応器として、流動床反応器及び水平又は鉛直攪拌器付き粉末床反応器を使用するのが特に好ましい。反応床は、本発明の目的の場合、当該反応器で重合される $C_2 \sim C_{20}$ オレフィンのポリマーを含んでいるのが一般的である。

【0054】

本発明の方法による特に好ましい実施の形態において、重合は、反応器か、又は連続して接続される反応器カスケードにおいて行われ、これにおいて微粒子反応床が鉛直攪拌器により運転状態に保持される。この場合、独立したらせん型攪拌器が特に適当である。かかる攪拌器は、例えばEP-B000512及びEP-B031417により公知である。これらの攪拌器では、微粒子反応床を極めて均一に配置している。かかる微粒子反応床の例示は、EP-B038478に記載されている。反応器カスケードは、連続して接続され、それぞれ攪拌器を具備し、そしてそれぞれ $0.1 \sim 100 m^3$ 、例えば $12.5 m^3$ 、 $25 m^3$ 、 $50 m^3$ 又は $75 m^3$ の容量を有する2種類のタンク型反応器を含んでいるのが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

$C_2 \sim C_{20}$ オレフィン重合用触媒を添加する新規な方法において、触媒、すなわちチーグラ - ナッタ触媒の場合にチタン含有固体成分 a) 又はメタロセン触媒の場合にメタロセン化合物を、最初に容器 A に導入する。後者は、工業で一般的な任意の貯蔵容器、例えば攪拌器付き容器又は攪拌器無しの容器が可能である。

【 0 0 5 6 】

本発明の方法によると、使用される助触媒、すなわちチーグラ - ナッタ触媒の場合に有機アルミニウム化合物 b) 及び電子供与体化合物 c) 又はメタロセン触媒組成物の場合にメタロセニウムイオンを形成可能な化合物を、次いで、容器 B 中において不活性溶剤と混合する。容器 B も同様に工業で一般的な貯蔵容器、例えば攪拌器付き容器又は攪拌器無しの容器である。使用される助触媒と不活性溶剤との混合は、通常、 $10 \sim 50$ 、特に $15 \sim 40$ で $2 \sim 120$ 分間、特に $3 \sim 100$ 分間に亘って行われる。好適な不活性溶剤は、例えば石油留分、例えばエクソール (Exxol) 又はバルソール (Varsol) (両方共にエクソン (Exxon) 社の市販品)、又は他の不活性炭化水素である。特に有用な不活性炭化水素は、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ノナン及びデカン、更に $80 \sim 120$ 又は $140 \sim 170$ の沸騰範囲の炭化水素を含む石油留分である。

10

【 0 0 5 7 】

触媒を添加する新規な方法において、容器 B の内容物 (助触媒を含む) を触媒が含まれる容器 A に導入し、そこで触媒と混合する。これは、 $10 \sim 50$ 、特に $15 \sim 35$ で $2 \sim 120$ 分間、特に $3 \sim 100$ 分間行われるのが一般的である。その後、そこから、容器 A の内容物、すなわち触媒、助触媒及び不活性溶剤を実際の重合反応器に導入する。これは、ポンプ輸送又は圧力勾配によって行われるのが一般的である。その後、 $C_2 \sim C_{20}$ オレフィンの実際の重合が重合反応器中で行われる。

20

【 0 0 5 8 】

実際の重合は、 $40 \sim 150$ 及び $1 \sim 100$ バール ($10^5 \sim 10^7$ Pa) の圧力の一般的な反応条件下で行われ得る。温度は $40 \sim 120$ 、特に $60 \sim 100$ とするのが好ましく、圧力は $10 \sim 50$ バール、特に $20 \sim 40$ バールとするのが好ましい。これにより形成される $C_2 \sim C_{20}$ オレフィンポリマーのモル質量を、重合技術で一般的な調節剤、例えば水素の添加により制御し、そして設定可能である。モル質量調節剤の他に、触媒活性調節剤、すなわち触媒の活性に対して影響を及ぼす化合物、又は帯電防止剤を使用することも可能である。後者の帯電防止剤により、静電荷電の結果、反応器の壁部において析出物の形成を防止する。 $C_2 \sim C_{20}$ オレフィンのポリマーは、 2.16 kg の加重下、 230 で $0.05 \sim 3000$ g / 10 分、特に $0.1 \sim 100$ g / 10 分の溶融流量を有しているのが一般的である。溶融流量は、 2.16 kg の加重下、 230 で ISO 1133 に準拠して標準化された試験装置から 10 分間に亘って絞り出されるポリマーの量に相当する。

30

【 0 0 5 9 】

$C_2 \sim C_{20}$ オレフィンの実際の重合における平均滞留時間は、 $0.1 \sim 10$ 時間の範囲であり、 $0.2 \sim 5$ 時間の範囲が好ましく、特に $0.3 \sim 4$ 時間の範囲である。

【 0 0 6 0 】

触媒を添加する新規な方法により、触媒を高い信頼性で且つ均一に重合反応器に導入可能となり、そこで生産性の向上を示すことが可能となる。本発明の方法は、技術的に簡易で且つ安価に用いられる。

40

【 実施例 】

【 0 0 6 1 】

実施例 1 及び 2 並びに比較実施例 A、B 及び C の実験において、以下の方法により製造されるチタン含有固体成分 a) を含むチーグラ - ナッタ触媒組成物を使用することができた。

【 0 0 6 2 】

第 1 段階において、平均粒径 $30 \mu m$ 、細孔容積 $1.5 \text{ cm}^3 / g$ 及び比表面積 260

50

m^2/g を有する微粒子状のシリカゲルを、 SiO_2 1モルあたり0.3モルのマグネシウム化合物を用い、 n -ブチルオクチルマグネシウムを n -ヘプタンに溶解した溶液と混合した。微粒子状のシリカゲルは、 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ の一次粒子の平均粒径並びに直径 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ の空孔及び溝を有しており、その際、粒子全体に対する空孔及び溝の体積換算による巨視的割合は約15%であった。混合物を95℃で45分間攪拌し、次いで25℃に冷却し、その後、これに、有機金属化合物のモル量の10倍に相当する量の塩化水素を通過させた。60分後、反応生成物を、マグネシウム1モルに対して3モルのエタノールと連続的に攪拌しながら混合した。この混合物を80℃で30分間攪拌し、次いで、それぞれ1モルのマグネシウムに対して、7.2モルの四塩化チタン及び0.5モルのジ- n -ブチルフタレートと混合した。次いで、混合物を100℃で1時間攪拌し、このようにして得られた固体をろ別し、エチルベンゼンで何回も洗浄した。

10

【0063】

これにより得られた固体生成物を、四塩化チタンをエチルベンゼンに溶解した10容量%濃度の溶液を用いて、125℃で3時間抽出した。その後、固体生成物をろ過により抽出剤から分離し、そして洗浄液が僅か0.3質量%の四塩化チタンを含むまで n -ペンタンで洗浄した。

【0064】

チタン含有固体成分a)は、

3.5質量%のTi、

7.4質量%のMg、

28.2質量%のCl、

を含んでいた。

20

【0065】

チタン含有固体成分a)の他に、トリエチルアルミニウム及び有機シラン化合物を、US-A4857613及びUS-A5288824の教示に類似の方法で助触媒として用いた。

【0066】

[実施例1]

2000gのチタン含有固体成分a)(PTK4触媒)を、容量700L(リットル)のステンレススチール製の容器Aに導入した。

30

【0067】

500Lの石油留分、すなわちバルソール140/170(エクソンケミカル社の商標名)を、30℃で窒素にて一面を覆われた(ガスシール)別の容器Bに導入し、次いで、15モルのトリエチルアルミニウム及び0.15モルのイソブチルイソプロピルジメトキシシランを別々に添加した。この混合物を5分間攪拌し、次いで容器Aに輸送した。その後、容器Aの内容物は、2000gのチタン含有固体成分、500Lのバルソール140/170、15モルのトリエチルアルミニウム及び0.15モルのイソブチルイソプロピルジメトキシシラン(=供与体)から構成されていた。これらの内容物を40℃で10分間攪拌した。

【0068】

50モルのトリエチルアルミニウム及び1000kgのプロピレンを溶解させた2000Lのバルソールを、容量4000Lの大型の反応器に導入した。この溶液を10分間攪拌した。

40

【0069】

容器Aの内容物の全部を重合反応器Cに輸送した。同時に、10バールの圧力が確立されるまでプロピレンを給送し、その後、温度を70℃まで昇温させた。気相における水素濃度が0.8容量%となるような量で水素を添加した。圧力は、プロピレンを更に導入することにより10バールで一定に保持された。温度は冷却することによって一定に保持された。合計1000kgのプロピレンを2時間に亘って給送した。

【0070】

50

次いで、反応器を減圧し、これにより得られたバルソール及びポリプロピレンをろ過及び遠心分離により分離した。ポリプロピレンを乾燥した。

【 0 0 7 1 】

これにより得られたポリプロピレンに対して、8 g / 10 分の M F R 2 3 0 / 5 及び冷たいキシレン中における材料溶解性の割合 1 . 6 質量 % を測定した。触媒の生産性は、触媒 1 g に対して 5 . 9 k g の P P と計算された。1 % の残留灰分を測定した。

【 0 0 7 2 】

[比較実施例 A]

バルソールのみを容器 B に導入した以外、実施例 1 の手順を繰り返した。トリエチルアルミニウム及び供与体を、実施例 1 に示されている量で反応器 C に直接導入した。重合は、反応器 C 中で観察されなかった。

【 0 0 7 3 】

[比較実施例 B]

バルソール及び実施例 1 で規定されている量の供与体を容器 B に導入した以外、実施例 1 の手順を繰り返した。

【 0 0 7 4 】

トリエチルアルミニウムを実施例 1 に示されている量で反応器 C に直接導入した。重合は、反応器 C 中で観察されなかった。

【 0 0 7 5 】

[比較実施例 C]

バルソール及び実施例 1 で規定されている量のトリエチルアルミニウムを容器 B に導入した以外、実施例 1 の手順を繰り返した。これにより得られたポリプロピレンに対して、11 g / 10 分の M F R 2 3 0 / 5 及び冷たいキシレン中における材料溶解性の割合 5 . 6 質量 % を測定した。触媒の生産性は、触媒 1 g に対して 2 . 5 k g の P P と計算された。

【 0 0 7 6 】

[実施例 2]

1700 g のチタン含有固体成分 a) (P T K 4 触媒) を、容量 1000 L のステンレススチール製の容器に導入した。500 L のバルソール 140 / 170 を、30 で窒素にて一面を覆われた (ガスシール) 別の容器 B に導入し、次いで、1 . 5 モルのトリエチルアルミニウム及び 0 . 15 モルのイソブチルイソプロピルジメトキシシランを別々に添加した。この混合物を 5 分間攪拌し、次いで容器 A に輸送した。その後、容器 A の内容物は、1700 g のチタン含有固体成分 a) 、500 L のバルソール 140 / 170 、1 . 5 モルのトリエチルアルミニウム及び 0 . 15 モルのイソブチルイソプロピルジメトキシシラン (= 供与体) から構成されていた。これらの内容物を 30 で 10 分間攪拌した。

【 0 0 7 7 】

60 モルのトリエチルアルミニウム及び 1000 k g のプロピレンを溶解させた 2000 L のバルソールを、容量 40000 L の大型の反応器に導入した。この溶液を 10 分間攪拌した。

【 0 0 7 8 】

容器 A の内容物の全部を重合反応器 C に輸送した。同時に、10 バールの圧力が確立されるまでプロピレンを給送し、その後、温度を 70 °C まで昇温させた。水素濃度が 0 . 8 容量 % となるような量で水素を添加した。重合が開始した。圧力は、プロピレンを更に導入することにより 10 バールで一定に保持された。温度は冷却することによって一定に保持された。合計 10000 k g のプロピレンを 2 時間に亘って給送した。2 時間後、反応器を 1 バールに減圧し、そして 500 k g のエチレンを 12 分間に亘ってゆっくりと給送した。反応器中の液相より上側の気相の組成は、ガスクロマトグラフィーによってモニターされていた。

【 0 0 7 9 】

次いで、反応器を減圧し、これにより得られたバルソール及びプロピレン - エチレン共

10

20

30

40

50

重合体をろ過及び遠心分離により分離した。これにより得られたプロピレン - エチレン共重合体を乾燥した。

【 0 0 8 0 】

プロピレン - エチレン共重合体に対して、12 g / 10 分の MFR 230 / 5 及び冷たいキシレン中における材料溶解性の割合 10 . 4 質量 % を測定した。触媒の生産性は、触媒 1 g に対して 7 . 9 k g の P P と計算された。

【 0 0 8 1 】

熔融流量 (MFR) の測定 : 2 . 1 6 k g 下の 230 での ISO 1133 を準拠して行われた。

【 0 0 8 2 】

冷たいキシレン中における材料溶解性の割合の測定 (質量 % 単位) : ポリマーのサンプルを煮沸キシレンに完全に溶解させ、その後、混合物を 20 に冷却した。不溶性材料を分離し、一定の質量に乾燥し、そして計量した。計量されたポリマーの量の、使用されるポリマーの量に対する割合は、百分率として計算された。

【 0 0 8 3 】

触媒の生産性の測定 (触媒 1 g に対して k g 単位の P P) : k g 単位で製造されるポリプロピレン (P P) の量の、g 単位で使用される触媒の量に対する割合によって行われる。

フロントページの続き

審査官 吉 澤 英一

- (56)参考文献 特開昭58-111806(JP,A)
特開昭64-069609(JP,A)
特開平06-192328(JP,A)
特開平10-176008(JP,A)
特開平08-151406(JP,A)
特開平05-194640(JP,A)
特表平11-504957(JP,A)
特表平07-504218(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00-2/60

C08F 4/60