

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3676341号

(P3676341)

(45) 発行日 平成17年7月27日(2005.7.27)

(24) 登録日 平成17年5月13日(2005.5.13)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 4/658

C08F 10/00

F I

C08F 4/658

C08F 10/00 510

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-500956 (P2002-500956)	(73) 特許権者	502144936
(86) (22) 出願日	平成12年12月30日 (2000.12.30)		サムソン ジェネラル ケミカルズ カン
(65) 公表番号	特表2004-501239 (P2004-501239A)		パニー リミテッド
(43) 公表日	平成16年1月15日 (2004.1.15)		大韓民国 チュンナン プロヴィンス, 3
(86) 国際出願番号	PCT/KR2000/001549		56-870 ソサンーシ, デサンーウブ
(87) 国際公開番号	W02001/092345		, ドッコッーリ, サン222-2
(87) 国際公開日	平成13年12月6日 (2001.12.6)	(74) 代理人	100077931
審査請求日	平成15年1月16日 (2003.1.16)		弁理士 前田 弘
(31) 優先権主張番号	2000/29465	(74) 代理人	100094134
(32) 優先日	平成12年5月31日 (2000.5.31)		弁理士 小山 廣毅
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100110939
			弁理士 竹内 宏
		(74) 代理人	100110940
			弁理士 嶋田 高久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン重合体及び共重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) (i) ハロゲン化マグネシウム化合物とアルコールとを接触反応させマグネシウム化合物溶液を製造し、

(ii) これに少なくとも一つのヒドロキシ基を含むエステル化合物とアルコキシ基を有するシリコン化合物とを反応させた後、

(iii) チタニウム化合物とシリコン化合物の混合物を反応させて得られた固体成分とチタニウム化合物とを反応させて製造される固体チタニウム触媒と、

(2) 周期律表第II族または第II族有機金属化合物、および、

(3) アルコキシシラン化合物の存在下で重合することを特徴とするエチレン重合体又は共重合体の製造方法。 10

【請求項2】

少なくとも一つのヒドロキシ基を含むエステル化合物は2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートおよびペンタエリスリトールトリアクリレートからなる群から選ばれる少なくとも一つのヒドロキシ基を含む不飽和脂肪酸エステル；2-ヒドロキシエチルアセテート、メチル3-ヒドロキシブチレート、エチル3-ヒドロキシブチレート、メチル2-ヒドロキシイソブチレート、エチル2-ヒドロキシイソブチレート、メチル3-ヒドロキシ-2-メチルプロピオネート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネート、エチル-6-ヒドロキシヘ 20

キサノエート、ｔ-ブチル-2-ヒドロキシイソブチレート、ジエチル-3-ヒドロキシグルタレート、エチルラクテート、イソプロピルラクテート、ブチルイソブチルラクテート、イソブチルラクテート、エチルマンデレート、ジメチルエチルタルトレート、エチルタルトレート、ジブチルタルトレート、ジエチルシトレート、トリエチルシトレート、エチル2-ヒドロキシカプロエートおよびジエチルビス-（ヒドロキシメチル）マロネートからなる群から選ばれる少なくとも一つのヒドロキシ基を含む脂肪族モノエステル又はポリエステル；2-ヒドロキシエチルベンゾエート、2-ヒドロキシエチルサリチレート、メチル4-（ヒドロキシメチル）ベンゾエート、メチル4-ヒドロキシベンゾエート、エチル3-ヒドロキシベンゾエート、4-メチルサリチレート、エチルサリチレート、フェニルサリチレート、プロピル4-ヒドロキシベンゾエート、フェニル3-ヒドロキシナフタノエート、モノエチレングリコールモノベンゾエート、ジエチレングリコールモノベンゾエートおよびトリエチレングリコールモノベンゾエートからなる群から選ばれる少なくとも一つのヒドロキシ基を含む芳香族エステル；又は少なくとも一つのヒドロキシ基を含む脂環族エステルであり、アルコキシ基を有するシリコン化合物は $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$ （ここで R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素数が1～12の炭化水素、 n は0～3の整数）の一般式を有する化合物であって、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、エチルシリケート、ブチルシリケート、又はメチルトリアリーロキシシランであることを特徴とする請求項1に記載のエチレン重合体又は共重合体の製造方法。

【請求項3】

チタニウム化合物とシリコン化合物はそれぞれ一般式 $Ti(OR)_aX_{4-a}$ （ R は炭素数1～10のアルキル基、 X はハロゲン原子、 a は0～4の整数）と R_nSiCl_{4-n} （ R は水素、又は炭素数1～10のアルキル基、アルコキシ、ハローアルキル、アリール基又は炭素数1～8のハローシリル、又はハローシリルアルキル基、そして n は0～4の整数）で表示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載のエチレン重合体又は共重合体の製造方法。

【請求項4】

チタニウム化合物は $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 、 $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$ 、 $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ 、 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 又は $Ti(OC_4H_9)_4$ であり、シリコン化合物は、四塩化シリコン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、又はトリメチルクロロシランであることを特徴とする請求項3に記載のエチレン重合体又は共重合体の製造方法。

【請求項5】

チタニウム化合物は四塩化チタニウムであり、シリコン化合物は四塩化シリコンであることを特徴とする請求項3に記載のエチレン重合体又は共重合体の製造方法。

【請求項6】

アルコキシシラン化合物は、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルエチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジメトキシシラン、*t*-ブチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルメ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、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、2-ノボナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項1に記載のエチレン重合体又は共重合体の製造方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明はエチレン重合体及び共重合体の製造方法に関するものであって、より詳しくは、高活性である触媒を使用して嵩密度が高く、分子量分布が狭いエチレン重合体又は共重合体を製造する方法に関するものである。

【0002】

(背景技術)

マグネシウムを含むエチレン重合及び共重合用触媒は、非常に高い触媒活性と嵩密度を与えるものに知られており、液状及び気状重合用にも適合なものに知られている。エチレン液状重合はバルクエチレンやイソペンタン、ヘキサンのような媒質内で行われる重合工程を起こし、これに使用される触媒の工程適用性を考慮の時、重要な特性等は高活性、製造された重合体の嵩密度等である。このような触媒を使用して製造されるエチレン重合体の物性を決定する重要な変数中の一つは分子量分布であり、特に射出加工物において狭い分子量分布を有することが大変有利である。

10

【0003】

マグネシウムを含むチタニウムに基づいた多くのオレフィン重合触媒及び触媒製造工程が報告されて来た。特に上で言及した嵩密度が高いオレフィン重合用触媒を得るためにマグネシウム溶液を利用した方法が多く知られている。炭化水素溶媒存在下でマグネシウム化合物をアルコール、アミン、環状エーテル、有機カルボン酸等のような電子供与体と反応させ、マグネシウム溶液を得る方法があるが、アルコールを使用した場合は米国特許第4,330,649号及び第5,106,807号に言及されている。そして、該液状マグネシウム溶液を四塩化チタンのようなハロゲン化合物と反応させマグネシウム担持触媒を製造する方法がよく知られている。また、エステル類の化合物を添加することにより重合活性や分子量分布を調節しようとする試みがあった。このような触媒は高い嵩密度を有する重合体を提供するが、触媒の活性面や重合体の分子量分布面で改善すべき点がある。環状エーテルであるテトラヒドロフランはマグネシウム化合物の溶媒で米国特許第4,477,639号、第4,518,706号において利用されている。

20

【0004】

米国特許第4,847,227号、第4,816,433号、第4,829,037号、第4,970,186号、第5,130,284号はマグネシウムアルコキシド、ジアルキルフタレート、フタロイルクロライド等のような電子供与体と塩化チタニウム化合物を反応させ重合活性が優れており、嵩密度が向上されたオレフィン重合触媒を製造することを報告している。

30

【0005】

米国特許第5,459,116号では少なくとも一つのヒドロキシ基を有するエステル類を電子供与体として含むマグネシウム溶液とチタニウム化合物を接触反応させ担持チタニウム固体触媒を製造する方法を報告している。この方法を利用して重合活性が優れ、嵩密度が高い重合体を提供する触媒を得られるが、製造された重合体の分子量分布面では改善すべき余地がある。

【0006】

α -オレフィン重合時、特にプロピレンの重合時に立体規則性を高めるために外部電子供与体を使用する場合が通常的に知られており、商業的にも最も広く使用されている。外部電子供与体としてはアルコキシシラン化合物類が最も広く知られており、この場合に重合物の立体規則性は増加するが大概分子量分布が相対的に広くなることに知られている。大韓民国特許公告第93-665号ではプロピレン重合時に有機シランを外部電子供与体を使用することにより分子量分布を広くする方法及びこれのメリットを見せている。

40

【0007】

(発明の開示)

本発明の目的は、触媒活性が優れ、重合された重合体の嵩密度が高く、分子量分布が狭いエチレン重合体及び共重合体の製造方法を提供することである。

50

【0008】

より詳しくは重合体粒子の形態が調節され、重合活性が高く、重合体の分子量分布が狭いエチレン重合体及び共重合体の製造方法を提供することである。

【0009】

本発明の他の目的等と有益性は次の説明と本発明の請求範囲を参照すれば一層明確になるであろう。

【0010】

(発明を実施するための最良の形態)

本発明によるエチレン重合体及び共重合体の製造方法は、(1) マグネシウム、チタニウム、ハロゲン及び電子供与体を使用する簡単で効果的な次の工程によって製造される固体錯物チタニウム触媒と：(i) ハロゲン化マグネシウム化合物とアルコールとを接触反応させマグネシウム化合物溶液を製造し、(ii) これに少なくとも一つのヒドロキシ基を含むエステル化合物とアルコキシ基を有するシリコン化合物を反応させた後、(iii) チタニウム化合物とシリコン化合物の混合物を添加して固形のチタニウム触媒を製造；(2) 周期律表第II族または第III族の有機金属化合物；そして、(3) アルコキシシラン化合物の存在下でエチレン重合又は共重合を実施することを特徴とする。

【0011】

本発明に利用される触媒の製造のために使用されるハロゲン化マグネシウム化合物の種類には塩化マグネシウム、ヨード化マグネシウム、フッカマグネシウム、そしてブロム化マグネシウムのようなジハロゲン化マグネシウム；メチルマグネシウムハライド、エチルマグネシウムハライド、プロピルマグネシウムハライド、ブチルマグネシウムハライド、イソブチルマグネシウムハライド、ヘキシルマグネシウムハライド、アミルマグネシウムハライド等のようなアルキルマグネシウムハライド；メトキシマグネシウムハライド、エトキシマグネシウムハライド、イソプロポキシマグネシウムハライド、ブトキシマグネシウムハライド、そして、オクトキシマグネシウムハライドのようなアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシマグネシウムハライド、そしてメチルフェノキシマグネシウムハライドのようなアリールオキシマグネシウムハライドを例に挙げることができる。上記マグネシウム化合物中2個以上が混合物として使用されても構わない。又、上記マグネシウム化合物は他の金属との錯化合物形態で使用されても効果的である。

【0012】

上で列挙した化合物等は簡単な化学式で表すことができるが、ある場合にはマグネシウム化合物の製造方法によって簡単な式に表すことができない場合がある。このような場合には一般的に上記列挙したマグネシウム化合物の混合物に見做すことができる。例えば、マグネシウム化合物をポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、エステル、アルコール等と反応させて得た化合物；マグネシウム金属をハロシラン、五塩化リン、又は塩化チオニル存在下でアルコール、フェノール又はエーテルと反応させて得た化合物等も本発明に使用することができる。好ましきマグネシウム化合物はマグネシウムハライド、特に塩化マグネシウム、アルキルマグネシウムクロライド、好ましくは炭素数1～10のアルキル基を有するもの、アルコキシマグネシウムクロライド、好ましくは炭素数1～10のアルコキシ基を有するもの、そしてアリールオキシマグネシウムクロライド、好ましくは炭素数6～20のアリールオキシ基を有するものがよい。本発明で使用したマグネシウム溶液は前述のハロゲン化マグネシウム化合物を炭化水素溶媒の存在又は不在下でアルコール溶媒を使用して溶液に製造することができる。

【0013】

ここに使用される炭化水素溶媒の種類としてはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、そしてケロセンのような脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、そしてメチルシクロヘキサンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、そしてシメンのような芳香族炭化水素、ジクロロプロパン、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、四塩化炭素、そしてクロロベンゼンのようなハロゲン化炭化水素を例に挙げることができる。

【0014】

ハロゲン化マグネシウム化合物をマグネシウム化合物溶液に転換し、前述の炭化水素の存在または不在でアルコールが使用される。アルコールの種類としてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、デカノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、イソプロピルベンジルアルコール、クミルアルコールのような1～20個の炭素原子を含有するアルコールを挙げることができ、好ましきアルコールは1～12個の炭素原子を含有するアルコールがよい。望む触媒の平均サイズ及び粒子分布度はアルコールの種類、全体量、マグネシウム化合物の種類、マグネシウムとアルコールの比等によって変わるが、マグネシウム溶液を得るためのアルコールの総量はマグネシウム化合物1モル当り最少0.5モル、好ましくは約1.0モル～20モル、更に好ましくは約2.0モル～10モルがよい。

10

【0015】

マグネシウム化合物溶液の製造時ハロゲン化マグネシウム化合物とアルコールの反応は炭化水素媒質中で行うのが好ましく、反応温度はアルコールの種類及び量に従って異なるが、最少約-25℃、好ましくは-10～200℃、さらに好ましくは約0～150℃で約15分～5時間、好ましくは約30分～4時間実施するのがよい。

【0016】

本発明に利用される触媒の製造に使用される電子供与体中、少なくとも一つのヒドロキシ基を含むエステル化合物としては2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のような少なくとも一つのヒドロキシ基を含む不飽和脂肪酸エステル類；2-ヒドロキシエチルアセテート、メチル3-ヒドロキシブチレート、エチル3-ヒドロキシブチレート、メチル2-ヒドロキシイソブチレート、エチル2-ヒドロキシイソブチレート、メチル3-ヒドロキシ-2-メチルプロピオネート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネート、エチル6-ヒドロキシヘキサノエート、t-ブチル2-ヒドロキシイソブチレート、ジエチル3-ヒドロキシグルタレート、エチルラクテート、イソプロピルラクテート、ブチルイソブチルラクテート、イソブチルラクテート、エチルマンデレート、ジメチルエチルタルトレート、エチルタルトレート、ジブチルタルトレート、ジエチルシトレート、トリエチルシトレート、エチル2-ヒドロキシカプロエート、ジエチルビス-(ヒドロキシメチル)マロネート等のような少なくとも一つのヒドロキシ基を含む脂肪族モノエステル又はポリエステル類；2-ヒドロキシエチルベンゾエート、2-ヒドロキシエチルサリチレート、メチル4-(ヒドロキシメチル)ベンゾエート、メチル4-ヒドロキシベンゾエート、エチル3-ヒドロキシベンゾエート、4-メチルサリチレート、エチルサリチレート、フェニルサリチレート、プロピル4-ヒドロキシベンゾエート、フェニル3-ヒドロキシナフタノエート、モノエチレングリコールモノベンゾエート、ジエチレングリコールモノベンゾエート、トリエチレングリコールモノベンゾエート等のような少なくとも一つのヒドロキシ基を含む芳香族エステル類；ヒドロキシブチルラクトン等のような少なくとも一つのヒドロキシ基を含む脂環族エステル類等を使用することができる。少なくとも一つのヒドロキシ基を含むエステル化合物の量はマグネシウム1モル当り0.001～5モルであり、好ましくは1モル当り0.01～2モルが適当である。

20

30

40

【0017】

本発明に利用される触媒の製造に使用されるまた他の電子供与体であるアルコキシ基を有するシリコン化合物としては $R^1_n Si(OR^2)_{4-n}$ (ここで R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素数が1～12である炭化水素、 n は0～3の整数)の一般式を有する化合物が好ましい。具体的には、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン

50

、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、エチルシリケート、ブチルシリケート、メチルトリアリーロキシシラン等の化合物を使用することができる。これらの量はマグネシウム1モル当たり0.05～3モルが好ましく、更に好ましくは0.1～2モルである。

【0018】

液状のマグネシウム化合物溶液と少なくとも一つのヒドロキシ基を含むエステル化合物とアルコキシ基を有するシリコン化合物の接触反応温度は0～100℃が適当であり、10～70℃が更に好ましい。

【0019】

電子供与体と反応させたマグネシウム化合物溶液は液体状態の一般式 $Ti(OR)_aX_{4-a}$ チタニウム化合物(Rは炭素数1～10個のアルキル基、Xはハロゲン原子、そしてaは0～4の整数)とシリコン化合物 R_nSiCl_{4-n} (Rは水素、炭素数1～10個のアルキル基、アルコキシ、ハローアルキル、アリアル基又は炭素数1～8個のハローシリル、ハローシリルアルキル基であり、nは0～4の整数)の混合物と反応させ触媒粒子を結晶化させる。

10

【0020】

上記一般式 $Ti(OR)_aX_{4-a}$ を満足するチタニウム化合物の種類としては $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 TiI_4 のような四ハロゲン化チタニウム、 $Ti(OCH_3)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、そして $Ti(O(i-C_4H_9))Br_3$ のような三ハロゲン化アルコキシチタニウム、 $Ti(OCH_3)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(O(i-C_4H_9))_2Cl_2$ 、そして $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ のような二ハロゲン化アルコキシチタニウム、 $Ti(OCH_3)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、そして $Ti(OC_4H_9)_4$ のようなテトラアルコキシチタニウムを例に挙げることができる。又、上記のチタニウム化合物の混合物も本発明に使用することができる。好ましきなチタニウム化合物は、ハロゲン含有チタニウム化合物であり、さらに好ましきなチタニウム化合物は四塩化チタニウムである。

20

【0021】

上記一般式 R_nSiCl_{4-n} を満足するシリコン化合物の種類としては、四塩化シリコンと、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン等のようなトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン等のようなジクロロシラン、トリメチルクロロシラン等のようなモノクロロシランを例に挙げることができるし、上記のシリコン化合物の混合物も本発明に使用することができる。好ましきなシリコン化合物は四塩化シリ

30

【0022】

マグネシウム化合物溶液を結晶化させる時、使用するチタニウム化合物とシリコン化合物の混合物の量は、ハロゲン化マグネシウム化合物1モル当たり0.1～200モルが適当であり、好ましくは0.1～100モルであり、さらに好ましくは0.2～80モルである。チタニウム化合物に対するシリコン化合物の混合比はモル比で0.05～0.95が適当であり、さらに好ましくは0.1～0.8である。マグネシウム化合物の溶液とチタニウム化合物及びシリコン化合物の混合物とを反応させる時の反応条件により結晶された固体成分の形状とサイズは多く変化する。従って、マグネシウム化合物の溶液とチタニウム化合物とシリコン化合物の混合物との反応は十分に低い温度で行って、固体成分を生成させることがよい。好ましくは-70℃～70℃で接触反応を実施するのがよく、さらに好ましくは-50℃～50℃で行うことが有利である。接触反応後、徐々に反応温度を上げて50℃～150℃で0.5時間～5時間十分に反応させる。

40

【0023】

上記で得た固体触媒粒子はチタニウム化合物とさらに反応させることができる。この際、反応させるチタニウム化合物はチタニウムハライド、そしてアルコキシ官能基の炭素数が1～20個であるハロゲン化アルコキシチタニウム等が好ましい。場合によっては、これらの混合物も使用することができる。これらの中、好ましくはチタニウムハライドとアルコキシ官能基の炭素数が1～8個であるハロゲン化アルコキシチタニウムが適切であり、より好ましくはチタニウムテトラハライドが適当である。

50

【0024】

本発明で提示された方法によって製造された固体チタニウム触媒は、エチレンの重合および共重合に有益に使用される。特に該触媒はエチレンの単独重合及びエチレンとプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンのような炭素数3個以上の α -オレフィンとの共重合に使用される。

【0025】

本発明による重合反応は(1)マグネシウム、チタニウム、ハロゲン、そして電子供与体からなる上記の固体チタニウム触媒と、(2)周期律表第II族または第III族有機金属化合物、そして、(3)外部電子供与体としてアルコキシシラン化合物の存在下にエチレン重合体及び共重合体を製造することである。

10

【0026】

上記固体チタニウム触媒成分は重合反応に成分として使用される前にエチレン又は α -オレフィンで前重合して使用することができる。前重合はヘキサンのような炭化水素溶媒存在下に十分に低い温度とエチレン又は α -オレフィン圧力条件で上記の触媒成分とトリエチルアルミニウムのような有機アルミニウム化合物の存在下に行うことができる。前重合は触媒粒子をポリマーで取り囲んで触媒形状を維持させるので、重合後に重合体の形状をよくするのに助けを与える。前重合後の重合体/触媒の重さ比は大概0.1:1~20:1である。

【0027】

本発明で有益な有機金属化合物は MR_n の一般式で表記することができるが、ここで、Mはマグネシウム、カルシウム、亜鉛、ボロン、アルミニウム、ガリウムのような周期律表II族又はIII族金属成分であり、Rはメチル、エチル、ブチル、ヘキシル、オクチル、デシルのような炭素数1~20個のアルキル基を表し、nは金属成分の原子価を表す。より好ましきな有機金属化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムのような炭素数1個~6個のアルキル基を有するトリアルキルアルミニウムとこれらの混合物が有益である。場合によってはエチルアルミニウムジクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジイソブチルアルミニウムヒドリドのような一つ以上のハロゲン又はヒドリド基を有する有機アルミニウム化合物が使用できる。

20

【0028】

通常的に α -オレフィン、特にプロピレンの重合において触媒の活性及び立体規則性を最適化するために外部電子供与体が多く使用されている。このような電子供与体の種類には有機酸、有機酸無水物、有機酸エステル、アルコール、エーテル、アルデヒド、キトン、シラン、アミン、アミンオキシド、アマイド、ジオール、リン酸エステルのような酸素、珪素、窒素、硫黄、リン原子を含む有機化合物とこれらの混合物を挙げることができる。本発明による分子量分布が狭いエチレン重合体を製造するための電子供与体はアルコキシ基を有する有機珪素化合物即ち、アルコキシシラン化合物であり、これらの種類には、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルエチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシランのような芳香族シラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジメトキシシラン、*t*-ブチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルメ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、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、2-ノボナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等の脂肪族シラン、及びこれらの混合物があり、特に前述のシラン化合物中、ジイソブチルジメトキシシランのような分枝化アルキルジアルコキシシランとジシクロペンチルジメトキシシランのようなシクロアルキルジアルコキシシランが効果的なものに表れた。

30

40

【0029】

重合反応は有機溶媒不在下で気状又はバルク重合や有機溶媒存在下で液状スラリー重合方法で可能である。これらの重合方法は、酸素、水、そして触媒毒に作用され得るその他の

50

化合物の不在下で行われる。

【0030】

液状スラリー重合の場合に好ましきな固体チタニウム触媒(1)の重合反応系状の濃度は溶剤1リットルに対して触媒のチタニウム原子で約0.001~5ミリモル、好ましくは約0.001~0.5ミリモルである。溶剤としてはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンのようなアルカン又はシクロアルカン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、エチルトルエン、n-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼンのようなアルキルアロマテック、クロロベンゼン、クロロナプタレン、沃素-ジクロロベンゼンのようなハロゲン化アロマテック、そしてこれらの混合物が有益である。

10

【0031】

気状重合の場合、固体チタニウム触媒(1)の量は、重合帯域1リットルに対し触媒のチタニウム原子で約0.001~5ミリモル、好ましくは約0.001~1.0ミリモル、さらに好ましくは約0.001~0.5ミリモルにするのがよい。

【0032】

有機金属化合物(2)の好ましきな濃度は有機金属原子で計算して触媒(1)中、チタニウム原子のモル当たり約1~2000モルであり、さらに好ましくは約5~500モルが有益である。

【0033】

アルコキシシラン化合物(3)の好ましきな濃度は、シリコン原子で計算して有機金属化合物中の有機金属原子のモル当たり約0.01~40モル、さらに好ましくは約0.05~30モルである。

20

【0034】

高い重合速度を得るために重合反応は重合工程に係わりなく十分に高い温度で行う。一般的に約20~200℃が適当であり、さらに好ましくは20~95℃がよい。重合時の単量体の圧力は大気圧~100気圧が適切であり、さらに好ましくは2~50気圧の圧力が適当である。

【0035】

本発明で重合体の分子量はこの分野で通常的に広く知られた溶融指数(ASTM D 1238)で表す。溶融指数は一般的に分子量が少ない程その値が大きく表れる。そして重合体の分子量分布はGPC(ゲル透過クロマトグラフィー)で測定して得、この測定方法は該分野で通常的に知られた方法を使用した。

30

【0036】

本発明の重合方法で得られた生成物は、固体のエチレン単独重合体又はエチレンと α -オレフィンの共重合体であり、重合体の収率も十分に高いので、触媒残渣の除去が必要でなく、高い嵩密度と流動性を有している。

【0037】

本発明を次の実施例と比較例を介してさらに詳しく説明する。しかし、本発明はこれらの例に局限されない。

【0038】

40

〈実施例 1〉

触媒製造

固体チタニウム触媒成分は次の3段階の過程を通じて製造された。

【0039】

(i)段階：マグネシウム化合物溶液の製造

窒素雰囲気中に置換された機械式攪拌機が設けられた1.0L反応器にMgCl₂ 9.5g、デカン500mlを入れ500rpmで攪拌した後、2-エチルヘキサノール72mlを投入した後、温度を110℃に上げた後、3時間反応させた。反応後に得られた均一溶液を常温(25℃)で冷やした。

【0040】

(ii)段階：マグネシウム化合物溶液とヒドロキシ基を含むエステルとアルコキシ基を有

50

するシリコン化合物の接触反応

25℃で冷やしたマグネシウム化合物溶液に2-ヒドロキシエチルメタクリレート1.4ml(10ミリモル)とシリコンテトラエトキシド10.0ml(45ミリモル)を添加して1時間反応させた。

【0041】

(iii) 段階：チタニウム化合物とシリコン化合物の混合物の処理

上記溶液を常温(25℃)に調整し、四塩化チタニウム70mlと四塩化シリコン70mlの混合溶液を2時間に亘って滴下した。滴下が完了すれば攪拌しながら1時間に亘って反応器の温度を80℃に昇温させ1時間維持した。攪拌を中止した後、上層の溶液を分離した後、残りの固体層にトルエン300mlと四塩化チタニウム100mlを連続で注入し、温度を100℃に上昇させた後、2時間維持した。反応後反応器を常温で冷却して未反応遊離四塩化チタニウムが除去されるまでヘキサン400mlを注入して洗浄した。製造された固体触媒のチタニウム含量は4.7%であった。

10

【0042】

重合

容量2Lの高圧反応器をオープンで乾かした後、熱い状態で組み立てた後、窒素と真空を交代に3回操作して反応器内を窒素雰囲気にした。n-ヘキサン1000mlを反応器に注入した後、トリエチルアルミニウム2ミリモルと、ジシクロヘキシルメチルジメトキシシラン0.1ミリモルと固体触媒をチタニウム原子基準で0.03ミリモルを注入し、水素2000mlを注入した。攪拌機700rpmで攪拌させながら反応器の温度を80℃に上げエチレン圧力を120psiに調整した後、1時間に亘って重合を実施した。重合が終わった後、反応器の温度を常温に下げ、重合内容物に過量のエタノール溶液を加えた。生成された重合体は分離収集し、50℃の真空オープンで最少限6時間に亘って乾燥して白色粉末のポリエチレンを得た。

20

【0043】

重合活性(kg ポリエチレン/g 触媒)は使用した触媒量(g触媒)当たり生成された重合体の重さ(kg)比で計算した。重合結果は重合体の嵩密度(g/ml)、溶融指数(g/10分)、そして分子量分布と一緒に表1に示した。

【0044】

〈実施例 2〉

実施例1で製造された触媒を使用し、ジシクロヘキシルメチルジメトキシシランの代わりにジシクロペンチルジメトキシシラン0.1ミリモルを使用したことを除いては実施例1と同じ方法で重合を実施し、その結果は表1に示した。

30

【0045】

〈実施例 3〉

実施例1で製造された触媒を使用し、ジシクロヘキシルメチルジメトキシシランの代わりにジイソプロピルジメトキシシラン0.1ミリモルを使用したことを除いては実施例1と同じ方法で重合を実施し、その結果は表1に示した。

【0046】

〈実施例 4〉

実施例1で製造された触媒を使用し、ジシクロヘキシルメチルジメトキシシランの代わりにフェニルトリエトキシシラン0.1ミリモルを使用したことを除いては実施例1と同じ方法で重合を実施し、その結果は表1に示した。

40

【0047】

〈実施例 5〉

実施例1で製造された触媒を使用し、ジシクロヘキシルメチルジメトキシシランの代わりにプロピルトリエトキシシラン0.1ミリモルを使用したことを除いては実施例1と同じ方法で重合を実施し、その結果は表1に示した。

【0048】

〈実施例 6〉

実施例1で製造された触媒を使用し、ジシクロヘキシルメチルジメトキシシランの代わり

50

にt-ブチルトリエトキシシラン0.1ミリモルを使用したことを除いては実施例1と同じ方法で重合を実施し、その結果は表1に示した。

【0049】

〈実施例 7〉

実施例 1で製造された触媒を使用し、ジシクロヘキシルメチルジメトキシシランの代わりにジシクロペンチルジメトキシシラン0.5ミリモルを使用したことを除いては実施例1と同じ方法で重合を実施し、その結果は表1に示した。

【0050】

〈実施例 8〉

実施例 1で製造された触媒を使用し、ジシクロヘキシルメチルジメトキシシランの代わりにジシクロペンチルジメトキシシラン0.3ミリモルを使用したことを除いては実施例1と同じ方法で重合を実施し、その結果は表1に示した。 10

【0051】

〈実施例 9〉

実施例 1で製造された触媒を使用し、実施例1の重合方法中に水素を1000ml使用したことを除いては実施例1と同じ方法で重合を実施し、その結果は表1に示した。

【0052】

〈実施例 10〉

実施例 1で製造された触媒を使用し、水素を3000ml使用したことを除いては実施例1と同じ方法で重合を実施し、その結果は表1に示した。 20

【0053】

〈比較例 1〉

実施例 1で製造された触媒と、実施例1の重合方法中にジシクロヘキシルメチルジメトキシシランを使用しないことを除いては実施例1と同じ方法で重合を実施し、その結果は表1に示した。

【0054】

〈比較例 2〉

実施例 1の触媒製造過程中、(ii)段階で2-ヒドロキシエチルメタクリレートとシリコンテトラエトキシドを使用しないで触媒を製造し、製造された触媒のチタニウム含量は4.7%であった。重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は表1に示した。 30

【0055】

〈比較例 3〉

実施例 1の触媒製造過程中、(ii)段階でシリコンテトラエトキシド10.0mlを使用し、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを使用しないで触媒を製造し、製造された触媒のチタニウム含量は4.5%であった。重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は表1に示した。

【0056】

〈比較例 4〉

実施例 1の触媒製造過程中、(ii)段階で2-ヒドロキシエチルメタクリレート1.4mlを使用し、シリコンテトラエトキシドを使用しないで触媒を製造し、製造された触媒のチタニウム含量は4.4%であった。重合反応は実施例1の条件で実施し、その結果は表1に示した。 40

【0057】

【表 1】

重合結果

実施例	活性 (kg PE/g触媒)	嵩密度 (g/ml)	溶融指数 (g/10min)	分子量分布 (Mw/Mn)
1	10.9	0.39	4.2	4.1
2	11.6	0.38	4.1	3.9
3	11.2	0.37	4.3	3.7
4	10.8	0.38	3.9	4.0
5	10.6	0.39	4.4	4.3
6	10.9	0.38	4.2	4.3
7	12.7	0.37	4.6	3.9
8	10.9	0.40	3.7	3.6
9	14.7	0.37	0.7	4.1
10	7.9	0.40	15.7	3.9
比較例1	9.7	0.37	4.8	6.5
比較例2	7.7	0.32	1.7	5.8
比較例3	8.2	0.34	1.9	6.1
比較例4	9.0	0.33	2.8	5.7

【0058】

(産業上の利用可能性)

上記のとおり本発明のエチレン重合体又は共重合体の製造方法により高い重合活性を有し、重合された重合体の嵩密度が高く、分子量分布が狭いエチレン重合体及び共重合体を得ることができる。

10

20

フロントページの続き

(74)代理人 100113262

弁理士 竹内 祐二

(74)代理人 100115059

弁理士 今江 克実

(74)代理人 100115510

弁理士 手島 勝

(74)代理人 100115691

弁理士 藤田 篤史

(72)発明者 ヤン チュンビョン

大韓民国 305-390 テジョン ユソンーク ジョンミンードン セジョンアパート 11
1-208

(72)発明者 キム サンヨル

大韓民国 305-390 テジョン ユソンーク ジョンミンードン セジョンアパート 10
1-1508

(72)発明者 リ ウォン

大韓民国 305-390 テジョン ユソンーク ジョンミンードン セジョンアパート 10
8-304

審査官 小出 直也

(56)参考文献 特開平07-149813 (JP, A)

特開昭58-083006 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08F 4/60-4/70

EUROPAT(QUESTEL)

WPI/L(QUESTEL)